

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA LUCIANE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇO CARBONO FRENTE À CORROSÃO E
EROSÃO-CORROSÃO QUANDO SUBMETIDOS AO H₂S**

CURITIBA

2008

VANESSA LUCIANE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇO CARBONO FRENTE À CORROSÃO E
EROSÃO-CORROSÃO QUANDO SUBMETIDOS AO H₂S**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar 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 parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezessete dias do mês de dezembro de 2008, na Sala de Reuniões do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima sexagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Cláudia E. Bruno Marino (UFPR), Nerilso Bocchi (UFsCar). Às 15:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **VANESSA LUCIANE OLIVEIRA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE AÇO CARBONO FRENTE À COORROSÃO E EROSÃO-CORROSÃO QUANDO SUBMETIDOS AO H₂S**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVADA do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

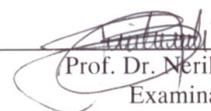
Curitiba, 17 de dezembro de 2008.



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Orientador



Prof. Dr. Cláudia Eliana Bruno Marino
Examinador



Prof. Dr. Nerilso Bocchi
Examinador

Dedico este trabalho com todo meu carinho e admiração aos meus pais Regina e Orlando e aos meus irmãos Letícia e Wagner, pelo apoio incondicional e pelos inestimáveis incentivos que permitiram manter o foco em meu objetivo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Haroldo A. Ponte, pela habilidade com que orientou meu trabalho, por me abrir as portas aos desafios.

À PETROBRAS/ UN-SIX, pela concessão de bolsa de mestrado e apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.

A meus pais Regina e Orlando, exemplos de coragem, determinação, retidão e perseverança, pessoas as quais admiro muito, pela dedicação e amor durante toda a minha vida, pelo constante incentivo para prosseguir na busca do meu ideal.

A minha irmã Letícia pelos momentos de descontração e apoio constante.

A meu irmão Wagner, uma pessoa convicta, de visão e motivadora pela força, cumplicidade, carinho, por sempre me apontar o caminho e acreditar que sou capaz.

A meus entes ausentes, que mesmo não estando ao meu lado agora, acredito que de algum lugar ainda me guiam.

A todos os integrantes do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), dos quais jamais me esquecerei, pelos preciosos laços de amizade, por todo apoio recebido. Artem e Patrícia pela ajuda na montagem do sistema experimental e auxílio na obtenção das medidas iniciais.

Aos amigos, Denize, Daniel, Daniella, Elise, Jaqueline, Jeferson, Simone, fontes de amizade e força, estando presentes em diversas situações da minha vida.

A todos aqueles que por ventura não tenham sido acima citados, mas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

E principalmente a Deus, por todas as bênçãos que me concedeu, o que muitas pessoas chamam de sorte ou coincidência.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Atualmente podem ser observadas estruturas de ligas expostas a mistura de enxofre e água em importantes áreas da indústria, especialmente sobre produção de gás e óleo e transporte do sistema. O estudo e entendimento dos fenômenos corrosão e erosão-corrosão representam um desafio face suas características de aplicação, principalmente quando relacionados aos mecanismos de danos atribuídos a problemas relacionados aos mesmos. O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia capaz de avaliar o processo de corrosão e erosão-corrosão, bem como a influência das condições de fluxo na superfície metálica de aços comuns quando submetidos ao H₂S por meio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica. Utilizou-se de um sistema com eletrodo rotatório. O meio corrosivo foi uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na₂S) 0,05 M, pH igual a 9, sem contato com oxigênio. Medidas de cronoamperometria e voltametria cíclica foram realizadas, com taxas de rotação: 0, 200, 400, 600 e 800 RPM, utilizando o eletrodo de trabalho com diferentes rugosidades. Verificou-se que a análise de parâmetros de corrosão deveria ser realizada com uma lixa de granulometria 1200 e uma taxa de rotação de 400 RPM. Como eletrodo de referência (ER) utilizou-se Lazaran (Ag/AgCl) e eletrodo auxiliar (EA) platina. Parâmetros como declive de Tafel (β_a e β_c), densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização (R_p) foram obtidos por análises de resistência de polarização linear (RPL) e curvas de Tafel. Com o conhecimento prévio destes parâmetros e através da equação de Stern-Geary pode-se obter as taxas de corrosão. Informações do processo de erosão-corrosão foram obtidas somente quando se adicionou material abrasivo (alumina) no sistema, verificando que este processo é mais agressivo (taxas de corrosão maiores) do que quando apenas o processo corrosivo é observado.

Palavras-chave: Corrosão. Erosão-corrosão. H₂S. Eletrodo rotatório. Aço carbono.

ABSTRACT

A mixture of sulfur and water can currently be observed in structures of exposed alloys in important parts of the industry, especially in the production of gas and oil and in system transport. The study and understanding of corrosion and corrosion-erosion phenomena represents a challenge due to its application characteristics, especially when related to the damage mechanisms attributed to such problems. This study's objective is develop a methodology capable of evaluate the corrosion and erosion-corrosion processes, and the influence of flow conditions in the metallic surface steel when submitted in H₂S through electrochemical voltammetry cyclic technique. It was used a system with a electrode rotation, where the corrosive environment was an aqueous solution of sodium sulfide (Na₂S) 0.05 M, pH equal 9. There wasn't a contact with oxygen. Measures of chronoamperometry, potential of abert circuit and cyclic voltammetry were performed, with rates of rotation: 0, 200, 400, 600 and 800 rpm. For a improve analysis of corrosion parameters, the sample should be rubbed with a sandpaper with grain size 1200 and a turnover rate of 400 RPM. The reference electrode used was Lazaran (Ag/AgCl) and auxiliary electrode platinum. Slope Tafel (β_a and β_b), current density and polarization resistance parameters were obtained by analyses of Linear Polarization Resistance and Tafel curves. With prior knowledge of these parameters and Stern – Geary equation the rates of corrosion were get. Information about the erosion – corrosion were obtained only added abrasive material (Alumina) in the system. Observe that this process is more aggressive (highest corrosion rates) when only the corrosive process is considered.

Keywords: Corrosion. Erosion-corrosion. H₂S. Rotating electrode. Carbon steel.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CICLO TOTAL DOS MATERIAIS.....	16
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO PETROSIX.....	21
FIGURA 3 - UNIDADE DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE XISTO (RETORTA).....	22
FIGURA 4 - PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES H_2S , HS^- E S^{2-} EM FUNÇÃO DO pH EM MEIO AQUOSO.....	24
FIGURA 5 - SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS INTER-RELAÇÕES ENTRE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	26
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA $Fe - S - H_2O$	27
FIGURA 7 - POTENCIAL DE CORROSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE SULFETO EM FUNÇÃO DO pH.....	28
FIGURA 8 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA A 25 °C E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE, $CT, H_2S = 4 \times 10^{-2} M$	29
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EROÇÃO..	31
FIGURA 10 - ELETRODOS ROTATÓRIOS DE LABORATÓRIO MAIS COMUNS..	34
FIGURA 11 – TENSÃO DE CISALHAMENTO EM UM FLUIDO.....	37
FIGURA 12 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A $10 mV.s^{-1}$ (PRIMEIRO CICLO) PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE OH^- E HS^-	39
FIGURA 13 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A $10 mV.s^{-1}$	40
FIGURA 14 - SISTEMA EXPERIMENTAL.....	45
FIGURA 15 - MATERIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO. (A) CÉLULA ELETROQUÍMICA A SER UTILIZADA NAS ANÁLISES (B) CORPOS DE PROVA A SEREM UTILIZADOS NAS ANÁLISES.....	46
FIGURA 16 - VARIAÇÃO DE UM POTENCIAL APLICADO COM O TEMPO EM UMA VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	49
FIGURA 17 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO, CONFORME PREVISTO ATRAVÉS DA TEORIA DE NICHOLSON E SHAIN.....	49
FIGURA 18 – CURVA DE TAFEL.....	52
FIGURA 19 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, $ER=$ LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $10 mV.s^{-1}$, DURANTE 5 CICLOS; Na_2S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	56

FIGURA 20 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; V. V. 1 mV.s ⁻¹ , DURANTE 6 CICLOS; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	58
FIGURA 21 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s ⁻¹ , DURANTE 40 CICLOS; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	59
FIGURA 22 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s ⁻¹ , APÓS AS 30 PRIMEIRAS CICLAGENS DURANTE 10 CICLOS; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	59
FIGURA 23 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 1mV.s ⁻¹ , APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (40 CICLOS); DURANTE 5 CICLOS. Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	60
FIGURA 24 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 1mV.s ⁻¹ , APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	61
FIGURA 25 - CRONOAMPEROMETRIA DO AÇO CARBONO, POTENCIAL -1,4 V(ER= LAZARAN); Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 200 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	62
FIGURA 26 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s ⁻¹ , DURANTE 40 CICLOS; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 200 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	63
FIGURA 27 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s ⁻¹ , APÓS AS 30 PRIMEIRAS CICLAGENS DURANTE 10 CICLOS; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 200 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	63
FIGURA 28 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS EFETUADOS COM E SEM FLUXO. AÇO CARBONO; ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA	

10 mV.s⁻¹; Na₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....64

FIGURA 29 - VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE E_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; NA₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....65

FIGURA 30 - VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE I_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S⁻¹, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; NA₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....65

FIGURA 31 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹; NA₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.....67

FIGURA 32 - VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE E_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S⁻¹, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; NA₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....68

FIGURA 33 - VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE I_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S⁻¹, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; NA₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.....68

FIGURA 34 - COMPARAÇÃO DO PERFIL DE I_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; NA₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, SEM ALUMINA.....69

FIGURA 35 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA ALUMINA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS PARA ANÁLISE DA EROSIÃO.....70

FIGURA 36 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s ⁻¹ , DURANTE 35 CICLOS; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 400rpm, COM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	71
FIGURA 37 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO AISI 1020, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 1mV.s ⁻¹ , APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 400rpm, COM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	71
FIGURA 38 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS EFETUADOS COM E SEM ALUMINA. AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s ⁻¹ , APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na ₂ S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.....	72
FIGURA 39 - CURVAS DE TAFEL PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS, A 1mV.s ⁻¹ , 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, SEM ALUMINA.....	73
FIGURA 40 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL) ±20MV EM RELAÇÃO AO E _{i=0} , A 1mV.s ⁻¹ , 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, SEM ALUMINA.....	73
FIGURA 41 - CURVAS DE TAFEL PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS, A 1mV.s ⁻¹ , 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, COM ALUMINA.....	74
FIGURA 42 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL) ±20MV EM RELAÇÃO AO E _{i=0} , A 1mV.s ⁻¹ , 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, COM ALUMINA.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - SULFETOS DE FERRO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES.....	25
TABELA 2 - RELAÇÃO ENTRE A RAZÃO FERRO: ENXOFRE E A CORROSIVIDADE DE SULFETO DE FERRO QUIMICAMENTE PREPARADOS, COM RELAÇÃO AO FERRO.....	30
TABELA 3 - TAXAS DE CORROSÃO TÍPICA PARA AÇO CARBONO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO DO FLUIDO.....	32
TABELA 4 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CORROSÃO, ADIÇÃO DE PARTICULADO.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[]$	Concentração molar de uma espécie química (ex: $[HS^-]$, $[OH^-]$, $[Na_2S]$)
RPM	Rotações por Minuto
RPL	Resistência de Polarização Linear
ECR	Eletrodo Cilíndrico Rotatório
EDR	Eletrodo de Disco Rotatório
ECnR	Eletrodo Cônico Rotatório
EHR	Eletrodo Hemisférico Rotatório
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
EA	Eletrodo Auxiliar
E	Potencial
I	Corrente
VV	Velocidade de Varredura
TC	Taxa de Corrosão
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
I_{pico}	Densidade de corrente de pico
E_{pico}	Potencial de pico
R_p	Resistência de Polarização
β_a e β_c	coeficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente
Eq	Equivalente eletroquímico
ρ	Densidade do metal
ΔE	variação no potencial
Δi	variação na densidade de corrente
B	Coeficiente de Stern-Geary
F	Constante de Faraday
D	coeficiente de difusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO.....	16
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	18
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
2.1. PROCESSOS CORROSIVOS.....	22
2.2. MECANISMO DE CORROSÃO.....	23
2.3. SULFETOS DE FERRO.....	25
2.3.1. Natureza e Propriedade dos Filmes de Sulfeto de Ferro.....	25
2.3.2. Estabilidade das Espécies	26
2.3.3. Diagrama de POURBAIX.....	27
2.3.4. pH.....	29
2.3.5. Corrosão por sulfeto de ferro sólido.....	30
2.4. EROSÃO.....	30
2.5. MECANISMO DO CRESCIMENTO DE ÓXIDO.....	32
2.6. ELETRODOS ROTATÓRIOS.....	33
2.6.1. Eletrodo Cilíndrico Rotatório.....	35
2.6.2. Efeitos de Fluxo.....	36
2.7. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	44
3.2. SOLUÇÕES.....	44
3.3. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	46
3.3.1. Instrumentos eletroquímicos	45
3.3.2. Acessórios	47
3.4. MÉTODOS	48
3.4.1 Voltametria Cíclica (CV).....	48
3.4.2. Resistência de Polarização Linear (RPL).....	50
3.4.3. Curvas de Tafel.....	51
3.5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56

4.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA.....	56
4.2. PERFIS VOLTAMÉTRICOS.....	61
4.2.1. Influência do Fluxo.....	61
4.2.2. Influência da Rugosidade.....	66
4.2.3. Adição de Particulado.....	70
4.3. CURVAS DE TAFEL E RPL.....	73
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
5.1. CONCLUSÕES.....	77
5.2. SUGESTÕES.....	78
REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICES.....	88

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Um material passa, ao longo de sua vida, por diversos estágios e fases como representados na FIGURA 1, que algumas vezes é chamado de “ciclo total dos materiais”, ou simplesmente “ciclo dos materiais”, e representa o circuito de vida do mesmo.

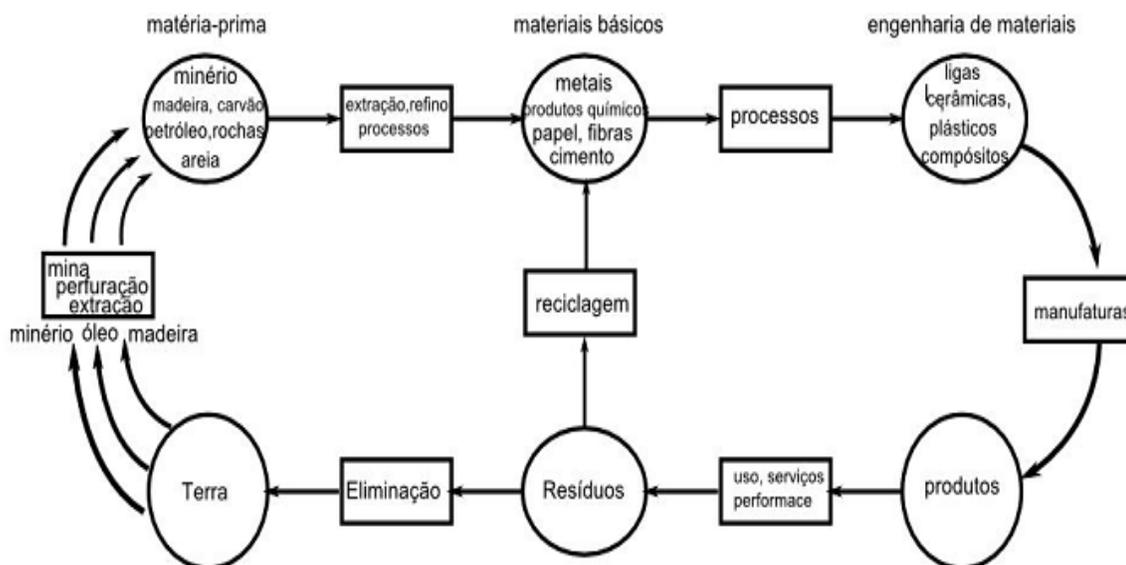


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CICLO TOTAL DOS MATERIAIS. FONTE: CALLISTER, W. D. (2003).

Entretanto, alguns processos podem determinar o “fim” destes materiais, tais quais: Corrosão e degradação – corrosão de metais, corrosão de materiais cerâmicos e corrosão de polímeros e/ou desgastes mecânicos-desgaste abrasivo, erosão e cavitação^[1].

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Além disso, existem processos de deterioração de materiais que ocorrem durante a sua vida em serviço, que não se enquadram na definição de corrosão. Um deles é o

desgaste devido à erosão, que remove mecanicamente partículas do material. Embora esta perda de material, seja gradual e decorrente da ação do meio, tem-se um processo eminentemente físico e não químico ou eletroquímico ^[2-4]. Entretanto, pode ocorrer, em certos casos, ação combinada da erosão mecânica com ação simultânea da corrosão, constituindo o fenômeno da erosão-corrosão, considerado como corrosão acelerada por erosão mecânica do filme de corrosão protetor, sendo mais severo em meios bi ou multifásicos ^[5], onde a ação simultânea da erosão e ataque químico são maiores do que estes agindo isoladamente, ou ainda, a perda de massa resultante normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras ^[6].

Os processos resultantes deste fenômeno são freqüentemente não equilibrados e podem variar no grau de agressividade indo desde vazamento de oleodutos; insalubridade: umidade causada por vazamentos, vazamento de produtos tóxicos (gás); até a economia popular: produtos de consumo de durabilidade comprometida pela deterioração.

Entre os fatores importantes associados com a corrosão e erosão estão: a temperatura, a composição do gás e sua pressão, estabilidade do óxido formado, fluxo, geometria das partículas relacionadas, temperatura diferencial entre a superfície componente ^[7-8].

O processo PETROSIX, que contempla um conjunto de soluções tecnológicas desenvolvidas pela PETROBRAS, o qual objetiva a obtenção de hidrocarbonetos a partir do xisto para aplicação similar à dos produtos do petróleo, não está livre dos problemas mencionados acima e vem sofrendo danos conseqüentes do ataque corrosivo e de erosão-corrosão provocados por sulfetos presentes nas correntes do processo.

A etapa mais crítica - e onde os maiores investimentos tecnológicos foram feitos - é a extração da matéria orgânica da rocha, sob a forma de óleo e gás, por aquecimento (pirólise) em um equipamento denominado retorta a qual é submetida a severas condições de carregamento térmico em atmosfera redutora sulfurosa ^[9].

O estudo e entendimento dos fenômenos corrosão e erosão-corrosão representam um desafio de desenvolvimento face suas características de aplicação, principalmente quando relacionada aos mecanismos de danos atribuídos a problemas referentes aos mesmos. Considerando-se que os problemas encontrados na entrada da retorta, temperaturas de 70°-130° C, não se encontram solucionados,

é oportuno o desenvolvimento do mesmo. No presente trabalho adotamos como abordagem inicial avaliar o aço carbono frente à corrosão e erosão-corrosão e sua correlação com as condições de fluxo do fluído na superfície metálica, através de uso de eletrodo cilíndrico rotatório e técnicas eletroquímicas.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo final deste trabalho é desenvolver uma metodologia capaz de avaliar o aço carbono frente à corrosão e erosão-corrosão e sua correlação com as condições de fluxo do fluído na superfície metálica quando submetidos ao H₂S por meio das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, Resistência de Polarização Linear (RPL) e Curvas de Tafel. Dessa forma, podem-se encontrar meios de solucionar os problemas encontrados no topo de Retorta industrial.

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

- Analisar os processos corrosivos e de erosão - corrosão para material do topo da Retorta Industrial;
- Verificar o comportamento da corrosão e erosão-corrosão em função do tempo de exposição do metal e do fluxo do fluído na superfície metálica, através do uso de eletrodo cilíndrico rotatório;
- Adquirir características da região estudada, variando os parâmetros: pH, condição de fluxo, área exposta aos processos (rugosidade);
- Obter parâmetros como taxa de corrosão, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização, através das análises de curvas de Tafel e Resistência de Polarização Linear (RPL);
- Maior investigação e compreensão das reações que ocorrem durante a voltametria cíclica.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

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

Capítulo 2 – “Fundamentação teórica”

Fornece uma breve descrição dos mecanismos predominantes do processo de corrosão. Em seguida, são discutidos tópicos como: o comportamento eletroquímico do aço ou ferro em soluções de sulfetos, os tipos possíveis de filmes de sulfeto formados em tais meios, a erosão, o mecanismo de crescimento do óxido, além de um breve tratamento matemático para o Eletrodo Cilíndrico Rotatório (ECR) e Tensão de Cisalhamento.

Capítulo 3 – “Materiais e Métodos”

Neste capítulo descrevem-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 Discussão”

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

Capítulo 5 – “Considerações Finais”

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

CAPÍTULO 2

- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA -

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A principal característica da tecnologia desenvolvida pela PETROBRAS é a simplicidade operacional, como pode ser observado na Figura 2, que ilustra simplificada o processo PETROSIX^[9].

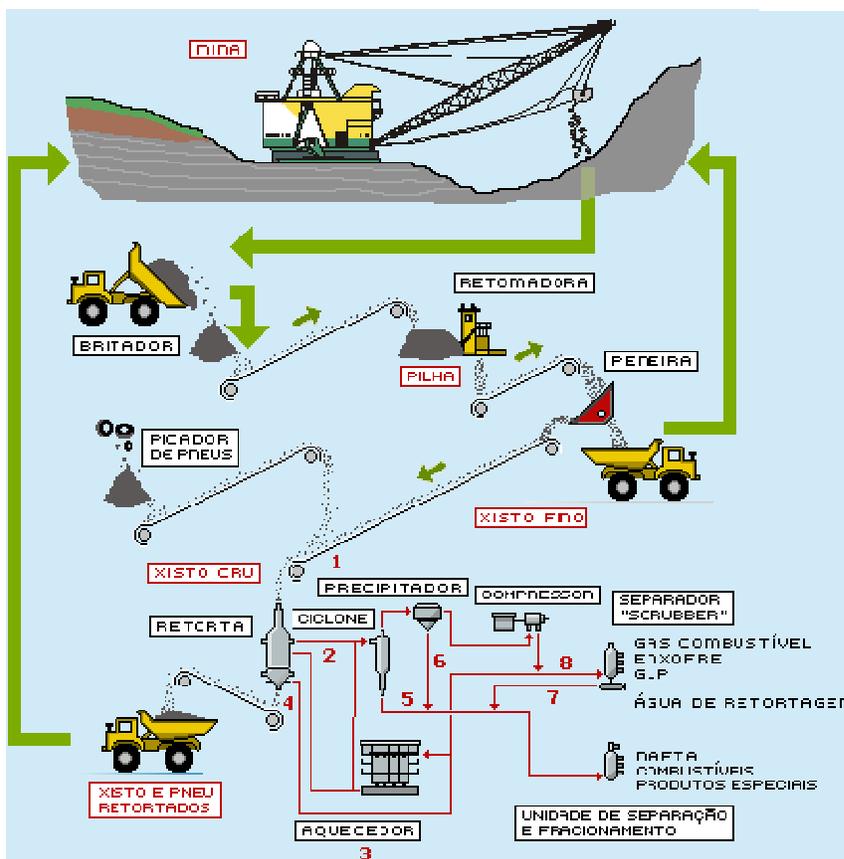


FIGURA 2 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO PETROSIX. FONTE: www.six.petrobras.com.br (2008).

Depois de minerado a céu aberto, o xisto é britado, de modo a adequar sua granulometria às condições ideais de processamento e então transportadas a uma retorta, onde são pirolisadas a uma temperatura de aproximadamente 500 °C, quando ocorre a liberação da matéria orgânica nelas contida sob a forma de óleo e gás^[9].

A retorta torna-se o principal objeto de estudos (Figura 3), ou ainda, é nessa parte do processamento que devem ser obtidas as informações sobre os mecanismos de danos esperados nas condições de uso^[10].



FIGURA 3 - UNIDADE DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE XISTO (RETORTA). FONTE: GENENA, S. K. (2004).

2.1. PROCESSOS CORROSIVOS

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais experimenta algum tipo de interação com grande número de ambientes. Com frequência, tais interações comprometem a utilidade de um material como o resultado da deterioração das suas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), de outras propriedades físicas, ou da sua aparência ^[1,3].

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos ^[3]:

- Mecanismo eletroquímico: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;
- Mecanismo químico: onde ocorrem reações químicas diretas, entre o material metálico ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual alguns fatores - tais como: i) separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução, ii) interação entre os íons da - solução e moléculas de água, iii) adsorção de íons no eletrodo e iv) processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo [11].

Um requerimento essencial para a aplicação de materiais metálicos está na resistência de oxidação e corrosão. Isto é alcançado se formas protetoras de camadas óxidas estão sobre a superfície, ou ainda sulfetos. Essa camada, evidentemente, é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade do processo de corrosão prosseguir. Sendo assim, é importante estudar como essa película se forma e cresce em função das variáveis, meio corrosivo e tempo de exposição [1].

2.2. MECANISMO DE CORROSÃO

Um severo ataque corrosivo ocorre no processamento de xisto betuminoso em virtude, sobretudo, da presença de H_2S . Este por sua vez é originado na corrente do processo caracterizando uma etapa eletroquímica.

Em ambientes contendo H_2S , o potencial hidrogeniônico (pH) é uma variável crucial para determinação do tipo de filme formado e para a estabilidade das espécies em equilíbrio na solução, dentre outros efeitos. Ele pode se apresentar na forma de H_2S , HS^- e S^{2-} (Figura 4).

Em valores baixos de pH ($pH < 6$) a maior parte do H_2S está presente como uma espécie dissolvida em soluções aquosas. Os íons HS^- começam a aparecer em concentrações importantes na solução somente num $pH > 6$. Já, os íons S^{2-} aparecem somente em soluções fortemente alcalinas $pH > 12$ [12,13].

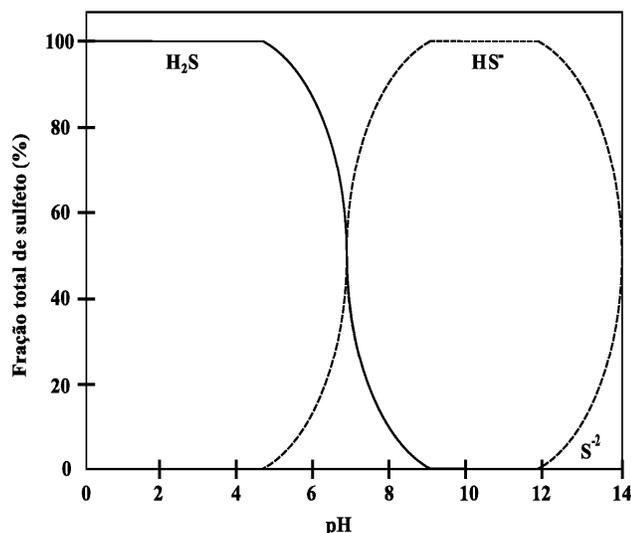
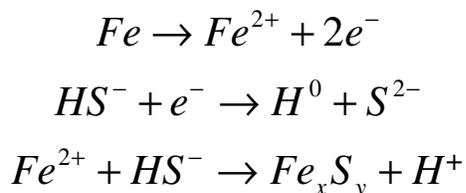


FIGURA 4 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES H₂S, HS⁻ E S²⁻ EM FUNÇÃO DO PH EM MEIO AQUOSO ^[14]. FONTE: BOUCHER, (1969) In ZAMANZADEH (1990).

Uma vez formado o íon bissulfeto (HS⁻), a corrosão generalizada do aço carbono dos equipamentos se processa conforme as reações descritas a seguir [13,15].



Deve-se atentar para a formação de hidrogênio atômico (H⁰) e de sulfeto de ferro não-estequiométrico (Fe_xS_y).

O sulfeto de ferro, por sua vez, deposita-se sobre a superfície do aço e atua como barreira física entre o aço e o meio, atenuando a corrosão e, conseqüentemente, a geração de hidrogênio ^[13,15-16]. A camada de sulfeto formada varia muito em composição, estequiometria e, conseqüentemente, no poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, composição da solução, tempo de formação, fase – líquida ou gasosa - em que foram formados, etc.), podendo haver interconversão entre os diferentes tipos de estruturas ^[17]. Pode-se dizer ainda, que o processo corrosivo nestas condições é autocontrolado, ou seja, o próprio filme de sulfeto de ferro formado interrompe ou reduz a corrosão a níveis aceitáveis ^[18].

2.3. SULFETOS DE FERRO

2.3.1. Natureza e Propriedade dos Filmes de Sulfeto de Ferro

Os filmes de sulfeto de ferro formados durante a corrosão do aço em meio de sulfetos afetam diretamente a corrosão e a tendência de trincamento por H_2S aquoso. 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 ao aparecimento de novos mecanismos de corrosão no sistema ^[17].

Por isso, é fundamental conhecer os tipos de sulfeto de ferro comumente encontrados, suas características e ocorrências. Na Tabela 1 são mostradas as principais espécies de sulfeto de ferro: mackinawita, pirrotita, greigita, smitita, marcassita, pirita e FeS cúbico, sendo que somente este último não ocorre naturalmente na natureza ^[17].

TABELA 1 – SULFETOS DE FERRO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES ^[17].

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
Varição de energia livre padrão de formação. kcal.mol ⁻¹ (kJmol ⁻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).

2.3.2. Estabilidade das Espécies

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 ^[19], como pode ser visto na Figura 5.

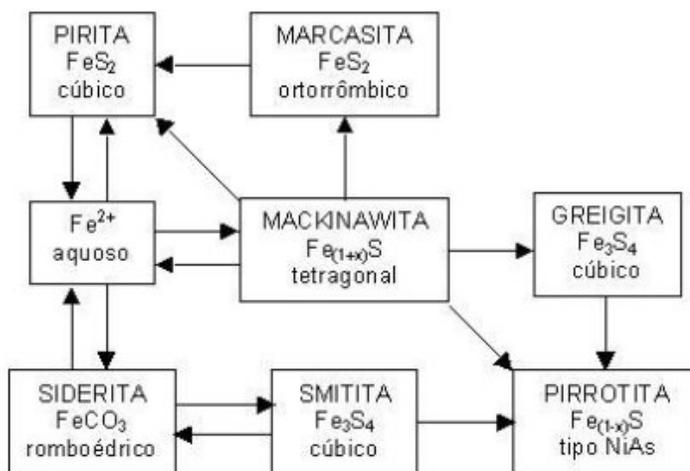


FIGURA 5 - SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS INTER-RELAÇÕES ENTRE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÕES AQUOSAS. FONTE: SMITH E MILLER, 1975.

Acredita-se que a corrosão inicial do aço por sulfeto de hidrogênio aquoso a baixas temperaturas (temperatura ambiente) deve envolver a formação de até três tipos de monossulfetos de ferro: mackinawita, sulfeto ferroso cúbico e troilita (FeS hexagonal estequiométrica). Medidas de solubilidade e estudos de inter-conversão indicam a seguinte ordem de estabilidade: troilita > mackinawita > FeS cúbico. A troilita parece ser uma fase estável no sistema Fe – S, mas se apresentou metaestável com relação à pirita ou à pirrotita em soluções usadas em alguns estudos. A mackinawita, por sua vez, mostra-se metaestável em todas as condições, apesar de ocorrer extensivamente ^[20,21].

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 ^[21-23]. Em certas condições de reação, 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 [22].

2.3.3. DIAGRAMA de POURBAIX

Diversos trabalhos já foram realizados, entretanto não foram estabelecidas as condições exatas em que cada tipo de sulfeto é formado, tendo em vista a grande complexidade química das soluções aquosas de sulfetos e a influência de diversos parâmetros (sendo os principais: pH e concentração de sulfetos) [24].

Uma idéia das possíveis reações e produtos de corrosão pode ser obtida a partir dos diagramas de equilíbrio de potencial e pH (chamados diagramas de Pourbaix), os quais mostram as regiões de estabilidade termodinâmica de diferentes espécies do sistema, como representado na Figura 6.

Na faixa de pH de 0 até cerca de 4 e a potenciais mais positivos do que a região de imunidade, região em que o ferro tende a permanecer protegido, encontra-se a faixa de corrosão ativa do metal, gerando íons Fe^{2+} . 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.

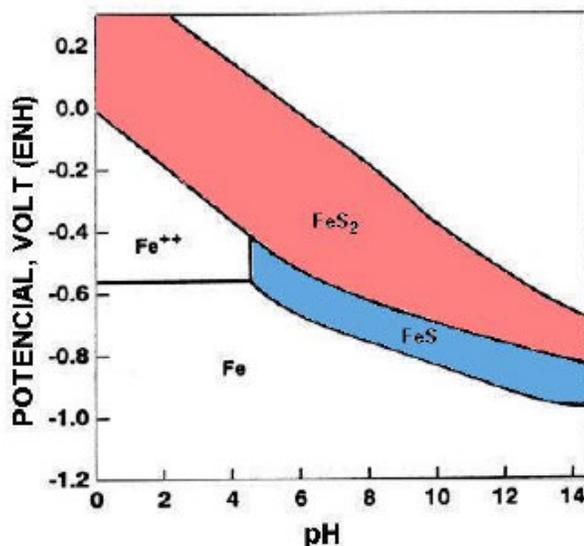


FIGURA 6 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA FE – S – H₂O [24]. FONTE: FOROULIS (1993).

Pode-se então tentar prever o produto de corrosão em meios aquosos de H_2S . Medidas de potencial de corrosão do aço carbono nestes meios a diferentes valores de pH apresentam-se na Figura 7. Com base nestes valores de potencial de corrosão, a espécie termodinamicamente estável no diagrama da Figura 6 seria FeS_2 . Entretanto, os filmes obtidos experimentalmente nesta faixa de pH tendem a ser FeS e misturas de FeS e FeS_2 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 [24-25].

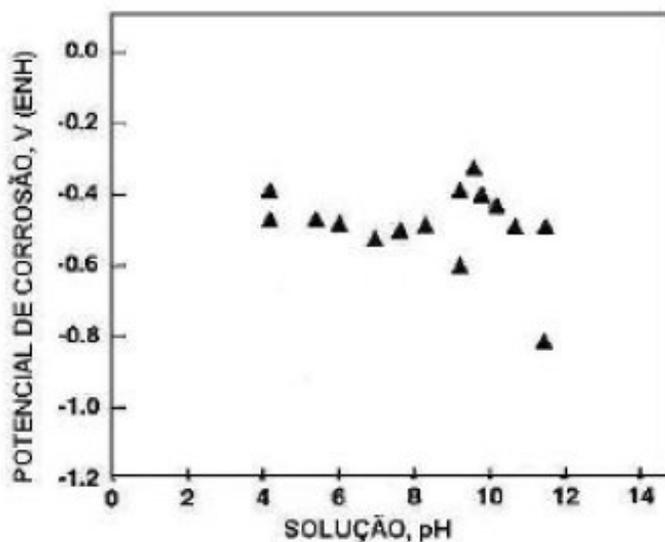


FIGURA 7 - POTENCIAL DE CORROSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE SULFETO EM FUNÇÃO DO pH [24]. FONTE: FOROULIS (1993).

Na Figura 8 é apresentado outro exemplo de diagrama, identificando além das espécies já mencionadas também as espécies estáveis de enxofre em cada região (H_2S , HS^- e S^{2-} e a potenciais extremamente positivos, HSO_4^- e SO_4^{2-}) e os óxidos de ferro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) que, segundo o diagrama, podem ser formados a potenciais mais positivos do que os sulfetos de ferro. É importante ressaltar, no entanto, que os limites do diagrama e as espécies envolvidas variam conforme as condições do meio, sobretudo, composição [25].

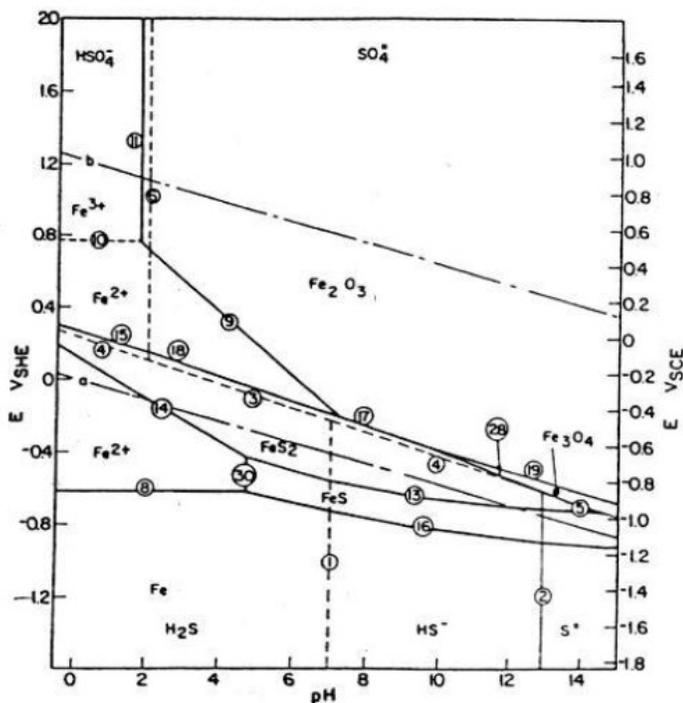


FIGURA 8 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA A 25 °C E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE, CT, $H_2S = 4 \times 10^{-2} M$ (OS NÚMEROS IDENTIFICAM OS LIMITES DE EQUILÍBRIO)^[25]. FONTE: OGUNDELE e WHITE (1986).

2.3.4. pH

Muitos pesquisadores relataram que a composição e o grau de proteção dos sulfetos de ferro eram afetados pelo pH inicial do sistema: o menos protetor, predominantemente filme de mackinawita, era formado preferencialmente quando o pH inicial situava-se entre 6,5 e 8,8, enquanto que um filme mais protetor de pirrotita – pirita formava-se fora desta faixa^[26].

Além disso, sabe-se que utilizando concentrações de sulfeto acima de 515ppm no sistema óleo - salmoura - sulfeto de hidrogênio, observa-se a formação de películas duras e aderentes de sulfeto de ferro sobre a superfície do aço. Tais filmes conferiram um grau de proteção razoável ao metal subjacente. Já os sulfetos de ferro gerados em meios com concentrações mais baixas de sulfetos mostraram-se não-aderentes e gelatinosos, resultando em pouca ou nenhuma proteção ao metal^[17].

2.3.5. Corrosão por sulfeto de ferro sólido

Alguns sulfetos, assim como o enxofre elementar, são altamente corrosivos quando colocados sobre uma superfície de aço em ambiente aquoso. A corrosividade de sulfetos de ferro preparados quimicamente esta diretamente relacionada ao conteúdo de enxofre das espécies^[17], conforme mostrado na Tabela2.

TABELA 2. RELAÇÃO ENTRE A RAZÃO FERRO: ENXOFRE E A CORROSIVIDADE DE SULFETO DE FERRO QUIMICAMENTE PREPARADOS, COM RELAÇÃO AO FERRO^[17].

Tipo de Sulfeto de Ferro	Razão ferro : enxofre	Perda total de massa provocada por 1mmol de sulfeto de ferro (mg)
Pirita	1 : 2	67,5
Smitita	3 : 4	19,5
Greigita	3 : 4	12,9
Mackinawita	>1 : 1	10,5
Pirrotita	≤1 : 1	7,7

FONTE: SMITH (1972 In SMITH e MILLER, 1975)

As razões mais freqüentemente levantadas para explicar a corrosividade de sulfetos de ferro estão baseadas em sua boa condutividade eletrônica, baixo sobrepotencial para desprendimento de hidrogênio, potencial de eletrodo nobre e estrutura defeituosa. Essas propriedades são todas compatíveis com o fato de os sulfetos de ferro serem excelentes cátodos em uma célula de corrosão galvânica com o ferro^[17].

2.4. EROSÃO

Outro fator importante a se considerar refere-se à erosão, a qual pode ocorrer:

- por escoamento de fluidos

- por partículas sólidas contidas em líquidos ou gases
- por partículas líquidas contidas em líquidos ou gases
- por jatos de líquidos ou de gases.

Quatro possíveis mecanismos de erosão especificamente, metal, óxido, oxidação afetada e oxidação controlando a erosão foram identificadas [1,3,27]. As características essenciais destes mecanismos de erosão são apresentadas na Figura 9.



FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EROSIÃO [1]. FONTE: PMT 2100 - INTRODUÇÃO À CIÊNCIA DOS MATERIAIS PARA ENGENHARIA (2005).

Deve-se observar que a erosão-corrosão é resultado da ação combinada da erosão mecânica com a corrosão, podendo ser considerado como corrosão acelerada por erosão mecânica do filme de corrosão protetor, sendo mais severo em meios bi ou multifásicos [27]. Esse processo é verificado no topo de Retorta Industrial do xisto (PETROSIX) e verifica-se que a perda de massa resultante normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras. Esta diferença é considerada como efeito de sinergia dos dois processos [28].

A velocidade tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um ataque mais acentuado (Tabela 3). O processo de erosão-corrosão pode levar facilmente ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, levando à rápida falha do material. Ele se manifesta em forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e em um sentido direcional de ataque [1,3,29].

TABELA 3. TAXAS DE CORROSÃO TÍPICA PARA AÇO CARBONO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE FLUXO DO FLUIDO ^[29].

Velocidade de Fluxo (cm/s)	30	122	823
Taxa de corrosão (mg/dm ² .dia)	34	72	524

FONTE: GOMES, A. C. T. (2005)

2.5. MECANISMO DO CRESCIMENTO DE ÓXIDO

Os fenômenos de cristalização, que integram os processos de nucleação e de crescimento de cristais, constituem um segmento relativamente pequeno, entretanto, extremamente importante, na ciência de crescimento e preparação de materiais.

Foram apresentadas em literatura diversas teorias com o intuito de explicar a cinética de crescimento de filmes de passivação, não havendo uma teoria conclusiva. Segundo D'ALKAINE (2002) há sistemas onde mais de uma teoria explica o crescimento do filme nas mesmas condições ^[30]. Além disso, as diversas teorias de formação de filmes de passivação não são necessariamente conflitantes, visto que, em condições experimentais diferentes, um mesmo metal pode apresentar mecanismos diferentes de crescimento do filme de passivação, gerando filmes diferentes ^[30-33].

O conjunto das principais teorias de passivação existentes atualmente pode ser dividido em teorias de formação indireta e direta do filme. As teorias de formação indireta, tendo como mecanismo fundamental a teoria clássica de dissolução – precipitação, consideram que a nucleação do filme acontece em solução, sendo o núcleo posteriormente depositado sobre o metal para formar o filme. O modelo afirma que inicialmente o mecanismo cinético é descrito pela dissolução metálica originando íons metálicos em solução. A concentração desses íons metálicos próxima ao eletrodo aumenta na medida em que se aumenta a polarização anódica, de maneira que, atingindo-se a concentração de saturação, ocorre a precipitação de uma nova fase (hidróxido ou óxido) sobre a superfície do eletrodo. Essa nova fase impossibilita (filme sem poros) ou dificulta (filme com poros) o processo posterior de dissolução metálica. Como a teoria prevê a ocorrência da nucleação inicialmente a

partir do eletrólito, deve ser fundamentalmente aplicada aos casos em que o metal não forma filme ao ar, o meio é fortemente ácido ou fortemente alcalino, gerando grande tendência à dissolução [30-36].

As teorias de formação direta do filme são aquelas que consideram que a nucleação do filme acontece diretamente na superfície do sólido metálico. A passivação acontece a partir de um mecanismo de reação em fase adsorvida à superfície do eletrodo, sem a passagem de espécies metálicas à solução [34,36]. Nessa situação, podem ser analisados dois casos extremos: teorias de formação de filmes não-contínuos (que fundamentalmente descrevem o fenômeno de transição ativo-passivo) e teorias de formação de filmes contínuos (que fundamentalmente descrevem as regiões de passividade e transpassividade) [33-35,37].

As teorias de formação de filmes contínuos estão relacionadas com a região de passividade. Essas teorias consideram que o filme de óxido está sempre presente na superfície do metal, mesmo quando este é submetido à polarização catódica [36] e incluem os modelos de baixo campo elétrico, onde o gradiente de potencial através do filme é desprezível quando comparado ao gradiente de concentrações, o crescimento do filme acontece em condições quase-estacionárias e os modelos de alto campo elétrico, onde o gradiente de potencial através do filme é muito mais importante que o gradiente de concentrações e este último pode ser desprezado [35-36].

2.6. ELETRODOS ROTATÓRIOS

Os eletrodos rotatórios são sistemas úteis de simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados. Diversos trabalhos têm estudado as distribuições de corrente e potencial, assim como as condições para transporte de massa, em diversas condições [38].

Desde 1905 os eletrodos rotatórios têm sido utilizados para o controle quantitativo da convecção em soluções. A teoria hidrodinâmica para este controle foi originada por Levich [39], porém é limitada ao eletrodo de disco rotatório (EDR), o qual atualmente permanece como a melhor geometria aplicada. Diversos estudos têm explorado um número de outras geometrias, como eletrodo cilíndrico rotatório (ECR), eletrodo cônico rotatório (ECnR), eletrodo hemisférico rotatório (EHR), mas

somente o ECR tem sido aceito e amplamente utilizado, embora atualmente já estejam sendo estudados o ECR e o EHR (ver Figura 10). Os EDR, ECnR e EHR são caracterizados por reproduzirem fluxo predominantemente laminar, enquanto o ECR caracteriza-se pelo fluxo turbulento ^[29,39].

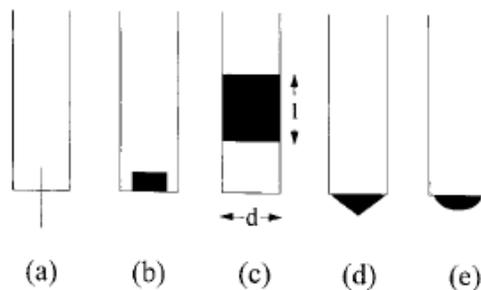


FIGURA 10: ELETRODOS ROTATÓRIOS DE LABORATÓRIO MAIS COMUNS: (A) ELETRODO DE ARAME ROTATÓRIO, (B) ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO, (C) ELETRODO DE CILINDRO ROTATÓRIO, (D) ELETRODO CÔNICO ROTATÓRIO E (E) ELETRODO HEMISFÉRICO ROTATÓRIO^[29]. FONTE: GOMES, A. C. T. (2005)

O EDR tem sido popular para estudos de reações moderadamente rápidas, uma vez que seu fluxo hidrodinâmico é bem definido, as variações de concentrações podem ser calculadas e a superfície está uniformemente acessível no ponto de vista da difusão e convecção. Porém, a distribuição da corrente primária não é uniforme e este problema se torna mais sério para as reações mais rápidas, densidades de corrente e discos maiores ^[40].

Outras variantes têm sido estudadas, como o eletrodo de disco anelar rotatório e as superposições de fluxos externos, como o impingimento, uma vez que as correlações de transferência de massa estejam estabelecidas ^[39].

2.6.1. Eletrodo Cilíndrico Rotatório

O eletrodo cilíndrico rotatório é uma das ferramentas aplicadas com sucesso para o estudo das cinéticas do eletrodo, da transferência de massa iônica e de taxas de corrosão. Os aparatos usados para o EDR podem ser facilmente adaptados para o ECR. Usualmente, são utilizados para as medidas, um cilindro interno de 1 a 3cm de diâmetro (eletrodo de trabalho) com um contra-eletrodo externo na ordem de 10cm de diâmetro. A escolha do ECR ao invés do EDR deve ser feita quando se deseja estudar fluxo turbulento. Com uma configuração adequada, pode-se obter uma distribuição de corrente uniforme^[38].

É possível rotacionar o cilindro externo e manter maior estabilidade de fluxo, mas esta configuração causa algumas dificuldades operacionais. Quando o cilindro interno é rotacionado vagarosamente, é mantido um fluxo laminar, onde o fluido se move em círculos ao redor do eixo do eletrodo, sem componente radial. Assim, não há convecção na direção radial, nem um aumento do transporte de massa devido ao fluxo. Conseqüentemente, raramente o ECR é utilizado em regime de fluxo laminar para estudos eletroquímicos.

Critérios diferentes têm sido propostos para caracterização do regime de fluxo. Entre eles estão incluídos os números de Reynolds com dimensões diferentes de comprimentos (diâmetro do eletrodo interno e espaço inter-eletrodos) e de Taylor. O número de Reynolds usando o diâmetro do eletrodo interno como parâmetro de comprimento fornece uma medida efetiva das características do fluido em muitos sistemas^[38-39].

$$\text{Re} = \frac{dU}{\mu_{\text{cin}}} \quad \text{[Equação 1]}$$

onde d é o diâmetro do cilindro, U é a velocidade superficial e μ_{cin} é a viscosidade cinemática. Se a taxa de rotação é expressa em rpm, então a velocidade superficial é:

$$U = \frac{\pi d}{60} \text{rpm} = \omega \pi d \quad \text{[Equação 2]}$$

Embora existam diversos tipos de eletrodos rotatórios, o ECR fornece características experimentais únicas que não podem ser encontradas em outros sistemas, como:

- Geração de convecção turbulenta para $Re > 100$, simulando as condições deste tipo de convecção em taxas de rotação relativamente baixas.

- O potencial e a densidade de corrente são uniformes, o que leva a taxas de reação uniformes sobre a superfície do eletrodo.

- O transporte de massa é elevado e pode ser realçado com o uso de superfícies rugosas.

- As equações de transporte de massa estão bem estabelecidas.

- O fluxo axial superposto normalmente não altera o controle de transferência de massa ^[39,41].

No ECR, as distribuições das correntes primárias e limitadas pela transferência de massa são distribuídas uniformemente no eletrodo e tanto a queda de potencial ôhmico quanto a mudança de concentração podem ser calculadas, mesmo que o fluxo seja turbulento.

Um número significativo de estudos tem sido realizado em relação à utilização do ECR para estudo de corrosão ^[38,39].

O sistema para teste com eletrodo cilíndrico rotatório (ECR) é compacto, relativamente barato e de fácil controle. Fornece fluxo turbulento estável e reproduzível e requer volume de fluido relativamente pequeno ^[41].

2.6.2. Efeitos de Fluxo

Uma descrição completa dos efeitos de fluxo na corrosão para um sistema requer uma definição acurada das características de transferência de calor (térmica), transferência de massa (química) e transferência de momento (física). A maioria dos efeitos destes fenômenos na corrosão não é independente. Mudanças na tensão de cisalhamento (quantidade de momento) afetam o coeficiente de difusão (transferência de massa), assim como modificam o gradiente térmico (transferência de calor). Estes efeitos de interação devem ser considerados quando é avaliada a corrosão acelerada por fluxo ^[29].

Quando um fluido se move sobre uma superfície sólida, o fluxo é caracterizado como laminar ou turbulento. Praticamente em todas as situações onde ocorre a corrosão acelerada por fluxo, o fluxo é turbulento. A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Conseqüentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da interface do sólido-fluido e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com o fluxo no seio do fluido e parâmetros do fluido desenvolvidos para definir propriedades de fluxo (ver Figura 11). A tensão de cisalhamento é um parâmetro hidrodinâmico fundamental, geometricamente independente e o mesmo pode ser calculado para muitas situações em campo ^[41].

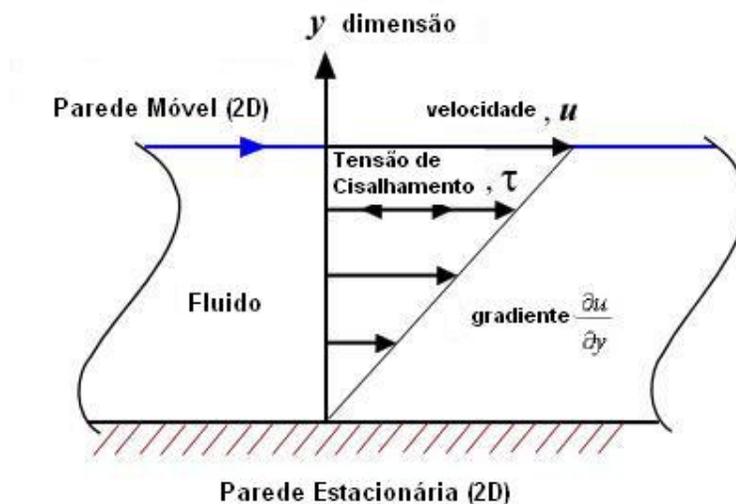


FIGURA 11. TENSÃO DE CISALHAMENTO EM UM FLUIDO. EXTRAÍDO DE FISHER, F.L., *et al*, 2007.

A tensão de cisalhamento é a perda de pressão isotérmica no fluxo turbulento em uma extensão devido à fricção do fluido resultante do contato com a parede estacionária. A definição matemática para a tensão de cisalhamento de um fluido se movendo sobre uma parede fixa é expressa por ^[42-43]:

$$\tau_w = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right) \quad \text{[Equação 3]}$$

onde: “U” é a velocidade do fluido, em m/s, e “μ” é a viscosidade dinâmica do fluido, em kg/ms.

A tensão de cisalhamento e a transferência de massa para o fluxo turbulento estão intimamente ligados. Estas variáveis não podem ser separadas experimentalmente ou matematicamente para a avaliação da corrosão por fluxo acelerado. Assim, mudanças nos parâmetros de fluxo que afetam um resultado irão modificar também o outro.

No teste com cilindro rotatório, a amostra cilíndrica metálica é rotacionada com uma taxa controlada em um meio corrosivo em investigação. A transição do fluxo laminar ao turbulento ocorre em taxas de rotação muito baixas e as condições hidrodinâmicas matematicamente definidas são obtidas na superfície do eletrodo. A maioria dos trabalhos baseados em testes com cilindros rotatórios se concentra nos efeitos de transferência de massa ^[41-44].

A equação para cálculo de τ_w para um cilindro rotatório em fluxo turbulento foi desenvolvida por Silverman ^[41,45]:

$$\tau_w = 0,0791 \text{Re}^{-0,3} \rho r^2 \omega^2 \quad [\text{Equação 4}]$$

sendo: “ τ_w ” a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro, em N/m², “Re” o número de Reynolds, “r” o raio do cilindro, em m, e “ ω ” a velocidade angular, em rad/s.

A performance do ECR, conseqüentemente, depende do tamanho do eletrodo (comprimento e diâmetro), da velocidade periférica do ECR, a qual está relacionada com a velocidade de rotação e o diâmetro, da viscosidade cinemática e do coeficiente de difusão, os quais dependem da composição e da temperatura da solução, além da natureza e extensão da rugosidade da superfície do ECR ^[39].

2.7. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS

BOUET (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. Evidências de raios-X mostraram que o filme formado a potenciais mais anódicos do que o segundo pico era principalmente constituído de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e algum Fe_3O_4 [46].

Um pico a $E \approx -0,368$ V pode ser atribuído à deposição de enxofre sobre uma camada dupla de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, quando utiliza-se soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH = 12,6) adicionadas de Na_2S . A valores de pH menores do que 12, é observada a formação de um filme preto não-protetor de sulfeto de ferro sobre o eletrodo, porém sua natureza não foi determinada [47].

O efeito da presença de sulfetos em soluções de NaOH pode ser analisado com o emprego de voltametria cíclica, dentre outras técnicas [46]. Na FIGURA 12 podem ser visualizadas algumas das curvas obtidas, com e sem sulfeto em solução.

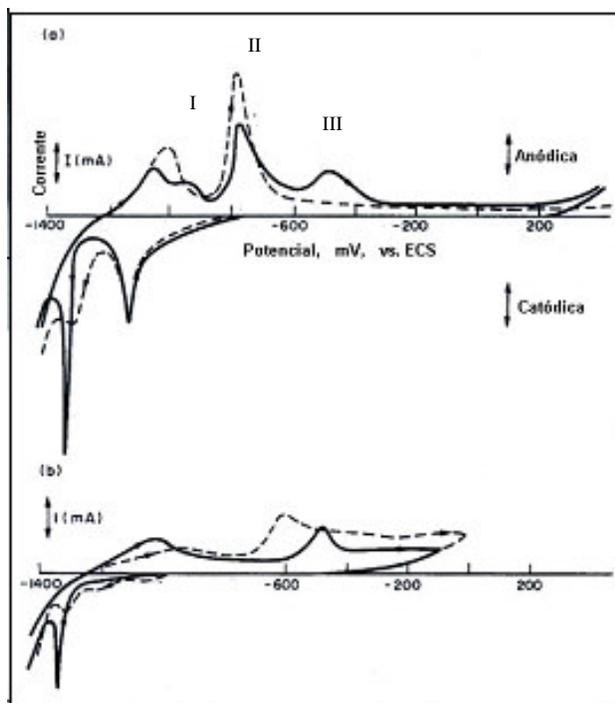


FIGURA 12 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (PRIMEIRO CICLO) PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE OH^- E HS^- . EXTRAÍDO DE SHOESMITH *et al.*, 1978a.

- (1A) - - - - - 0,05 M NaOH
 ——— 0,05 M NaOH + 0,01 M NaHS
- (1B) ——— 0,05 M NaOH + 0,05 M NaHS
 - - - - - 0,2 M NaOH + 0,5 M NaHS

Na ausência de sulfeto (curva A tracejada), dois picos de formação de óxido foram identificados. Os picos (I) e (II) foram atribuídos, respectivamente, à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e posterior formação de uma mistura de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a partir do filme formado no 1º pico ^[46]).

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 $\text{pH} \geq 12$ ^[48].

Na FIGURA 13 são mostrados voltamogramas registrados para duas razões distintas de $[\text{HS}^-] / [\text{OH}^-]$.

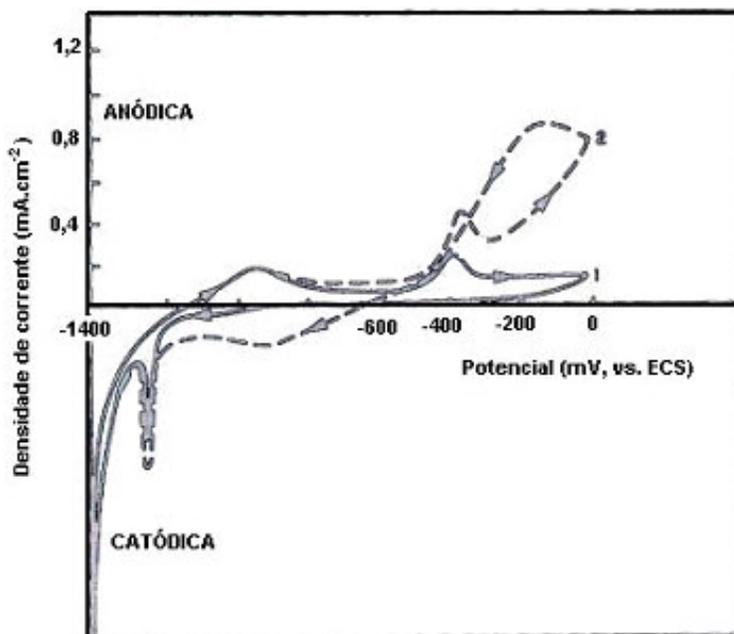


FIGURA 13 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A 10 mV.s^{-1} . EXTRAÍDO DE SHOESMITH *et al.*, 1978b.

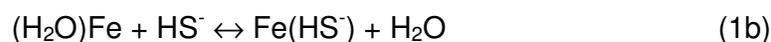
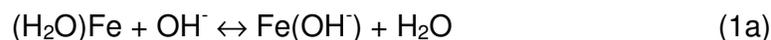
(1) $[\text{OH}^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{HS}^-] = 0,05 \text{ M}$

(2) $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$; $[\text{HS}^-] = 0,05 \text{ M}$

Um pico largo de redução pode ser identificado em torno de $-0,9 \text{ V}$, provavelmente relacionado à redução do sulfeto. Este processo, no entanto, não é suficiente para reduzir totalmente o sulfeto formado ^[48].

Outras pesquisas foram desenvolvidas 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.*(1978), originando espécies de sulfeto e de óxido, respectivamente. O processo global foi explicado como se segue ^[49]:

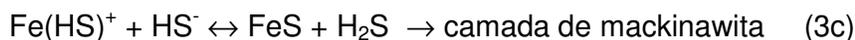
1) Reações de adsorção competitiva, envolvendo H_2O , OH^- e HS^- :



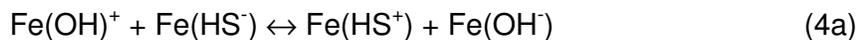
2) Dissolução do ferro e formação do filme de óxido:



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



4) Equilíbrio da espécie $\text{Fe}(\text{HS}^+)$, possivelmente a responsável pela dissolução do metal, formada na reação (3b):



(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. Este filme pode ser formado por um mecanismo de dissolução-precipitação envolvendo em parte a reação (4b) ^[49].

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 ^[49].

CAPÍTULO 3

- MATERIAIS E MÉTODOS -

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

No presente trabalho, adotamos como abordagem inicial avaliar o aço carbono frente à corrosão e erosão-corrosão e sua correlação com as condições de fluxo do fluido na superfície metálica, através de uso de eletrodo cilíndrico rotatório e técnicas eletroquímicas.

Assim sendo, como o foco foi estudar a técnica propriamente dita, não se teve a pretensão inicial de simular as condições *in situ*, o que seria extremamente difícil considerando a complexidade e diversidade de tais ambientes e a infra-estrutura difícil de simular em um laboratório de pesquisa. No entanto quanto mais próximas da situação real forem as condições laboratoriais, maiores as possibilidades das pesquisas realizadas se aplicarem ao ambiente industrial. Considerando este fato, a seguir encontra-se a descrição e justificativa das principais variáveis experimentais selecionadas para o estudo.

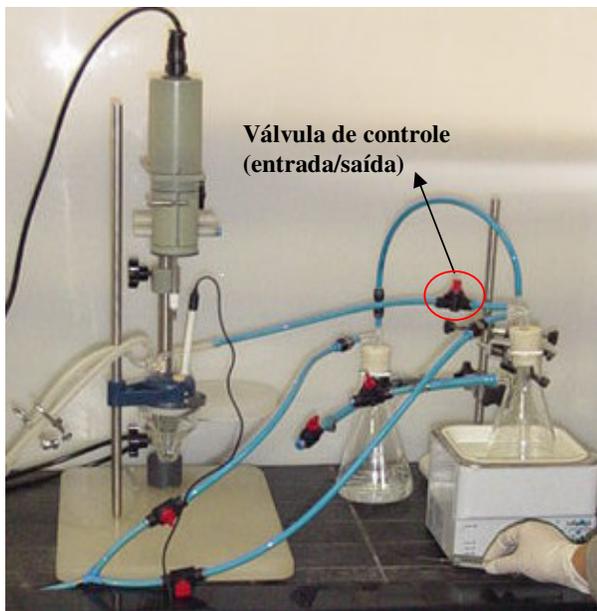
3.2. SOLUÇÕES

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 dos perfis. Outra motivação para a escolha deste meio diz respeito à segurança operacional: evitou-se a utilização direta do gás H_2S devido à sua alta toxicidade.

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 (espécie estável HS^-) para estudo de corrosão e de filmes de sulfeto^[50].

As soluções aquosas de sulfeto de sódio (Na_2S) 0,05 M foram preparadas a partir de sulfeto de sódio nona-hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) e água destilada através de um sistema (Figura 14A) com o intuito de eliminar, o contato com o oxigênio. Dessa

forma, tanto a água destilada quanto o sulfeto, foram submetidos à desaeração com borbulhamento de gás nitrogênio (N_2) por cerca de trinta minutos, depois se dissolveu o sólido com a ajuda de um aparelho ultra-som.



(A)



(B)

FIGURA 14 – SISTEMA EXPERIMENTAL. (A) SISTEMA PARA PREPARO DE SOLUÇÃO SEM CONTATO COM OXIGÊNIO (B) VISÃO GERAL DO LOCAL DE TESTES.

Foram utilizados aproximadamente 80 mL da solução preparada no sistema eletroquímico. Um colchão de nitrogênio foi mantido sobre a solução para evitar a entrada de oxigênio no sistema. Antes do ensaio o pH foi corrigido de aproximadamente 12 para 9 por meio da adição de ácido sulfúrico diluído (reagente H_2SO_4 96%, P.A.), pois a intenção era trabalhar na faixa em que a espécie estável fosse HS^- , como mencionado anteriormente (Figura 4).

3.3 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

3.3.1 Instrumentos Eletroquímicos

Para realização e aquisição dos dados das medidas eletroquímicas foi empregado um potenciostato VoltaLab 10 da Radiometer Analytical, modelo PGZ 100, 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 (Figura 15A).



(A)



(B)

FIGURA 15 - MATERIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO. (A) CÉLULA ELETROQUÍMICA A SER UTILIZADA NAS ANÁLISES (B) CORPOS DE PROVA A SEREM UTILIZADOS NAS ANÁLISES.

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 de solução previamente preparada.

Para eletrodo de trabalho foram confeccionados cilindros em aço carbono, os quais possuem aproximadamente 12 mm de diâmetro e 8 mm de altura, na tentativa de totalizar uma área geométrica, exposta aos processos eletroquímicos, de 3,014 cm². Para cada bateria de análises utilizou-se um corpo de prova diferente (Figura 15b). Optou-se por este procedimento devido à possibilidade de mudança de área superficial com o polimento mecânico, ou o ataque químico do material através da limpeza química.

Antes do experimento o eletrodo de trabalho foi polido com lixa d'água de granulometria 320, 400, 600 e 1200, adotando sempre o mesmo procedimento. Após, a superfície do eletrodo foi lavada abundantemente com água e, para secagem, utilizou-se papel absorvente macio. Antes de cada medida eletroquímica, programou-se uma polarização catódica no limite de potencial mais negativo para redução de óxidos formados na superfície do eletrodo.

Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma rede de platina em forma espiral e para eletrodo de referência empregou-se Lazaran (Ag/AgCl)/KCl saturado, cujo potencial é de + 0,199 V em relação ao do eletrodo normal de hidrogênio, na temperatura de 25 °C. O eletrodo consiste em Ag/AgCl em KCl saturado, recoberto com teflon, possuindo teflon poroso na extremidade. Todos os valores de potencial mencionados nos Resultados e Discussão serão relativos a este eletrodo.

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. Dissolveu-se o sal Na₂S.9 H₂O, com a ajuda de um ultra-som da UltraSonic Cleaner, modelo USC 700.

Considerando a possibilidade de liberação de substâncias tóxicas como H₂S e para garantir maior segurança operacional no laboratório, os testes foram sempre conduzidos em ambiente com exaustor de gases.

3.4 MÉTODOS

3.4.1. Voltametria Cíclica (VC)

O princípio básico da Voltametria Cíclica consiste em estudar a corrente em função do potencial aplicado. Ela é uma técnica sensível para investigação da cinética química, pois a corrente contém informações quantitativas dos mecanismos e o procedimento do experimento é relativamente simples e econômico ^[52].

Entre os métodos disponíveis para estudar os processos no eletrodo, os métodos de varredura de potencial são provavelmente os mais utilizados. Eles consistem na aplicação de um potencial contínuo que varia linearmente com o tempo ao eletrodo de trabalho. Como resultado tem-se as reações da oxidação ou da redução das espécies eletroativas da solução. Seu principal uso é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação das espécies na solução e para a análise semiquantitativa da reação. Esse processo de varredura pode ser realizado de duas formas: voltametria linear de varredura (LSV - linear sweep voltammetry) e voltametria cíclica (CV – cyclic voltammetry), onde o sentido da varredura é invertido em um potencial escolhido. A Figura 16 mostra a variação de potencial com o tempo aplicado em experimentos de voltametria cíclica, definindo os parâmetros importantes para este experimento ^[52-55].

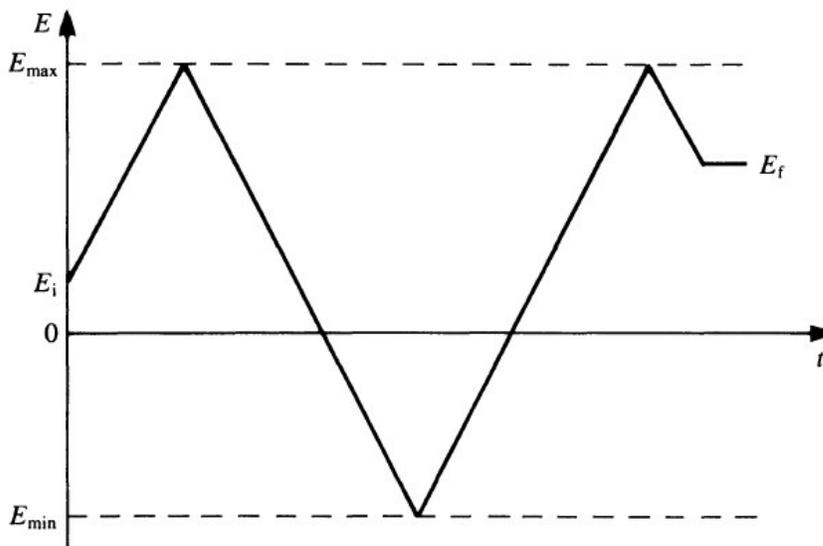


FIGURA 16 - VARIAÇÃO DE UM POTENCIAL APLICADO COM O TEMPO EM UMA VOLTAMETRIA CÍCLICA, ONDE E_i É O POTENCIAL INICIAL, E_f POTENCIAL FINAL, E_{\min} E E_{\max} POTENCIAIS DE MÍNIMO E MÁXIMO RESPECTIVAMENTE E v A VELOCIDADE DE VARREDURA EQUIVALE A DE/DT . FONTE: BRETT, 1996.

O formato típico do voltamograma cíclico teórico (i versus ΔE) está representado na Figura 17. O pico de corrente catódico pode ser associado à corrente resultante da redução da espécie O para a espécie R, enquanto que o pico da varredura reversa refere-se à oxidação do R ^[56].

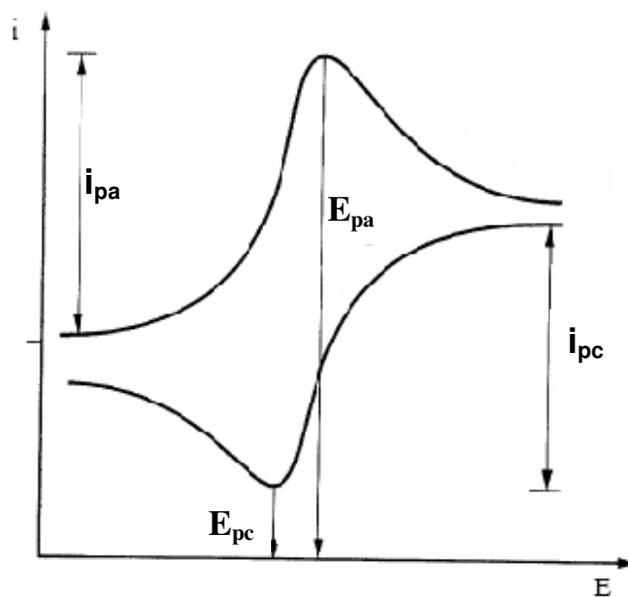


FIGURA 17 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO, CONFORME PREVISTO ATRAVÉS DA TEORIA DE NICHOLSON E SHAIN. FONTE: TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R, (2005).

Os seguintes critérios de diagnóstico podem ser aplicados para caracterizar um processo reversível:

- $E_{pico,a} - E_{pico,c} = 0,059 \text{ V}$.
- $i_{pico,a}/i_{pico,c} = 1$.
- $E_{pico,a}$, $E_{pico,c}$ independem da velocidade de varredura.
- $E_{pico,a}$, $E_{pico,c}$ independem da concentração inicial do agente redutor (O).

Parâmetros típicos: $E_{pico,c}$ = potencial de pico catódico; $E_{pico,a}$ = potencial de pico anódico; $i_{pico,c}$ = corrente de pico catódico; $i_{pico,a}$ = corrente de pico anódico.

As células utilizadas em voltametria são consideradas eletroquímica e podem ter dois ou três eletrodos. Estas por sua vez estão presentes num eletrólito, o solvente e o sal com as espécies eletroativas, o potencial do eletrodo de trabalho (ET) com relação ao eletrodo de referência (ER) é varrido entre dois valores fixos, um máximo e um mínimo, com velocidade de varredura v constante. A resposta, corrente, é coletada entre o ET e o contra-eletrodo (CE) ^[54-56].

3.4.2. Resistência de Polarização Linear (RPL)

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 da curva de polarização (potencial (E) *versus* corrente (i)), obtida a baixa velocidade de varredura (VV), no ponto em que $i = 0$. Esta técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial em torno do potencial de corrosão (até cerca de aproximadamente 20 mV) para determinar a chamada “resistência de polarização” (R_p) e, assim, poder calcular a taxa de corrosão (TC).

Para tal finalidade é importante descrever algumas equações que serão úteis ao se analisar a resistência de polarização Linear.

Stern e Geary determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a Equação 5 em relação a ΔE , no potencial de corrosão:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003 (\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p} \quad \text{[Equação 5]}$$

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad \text{[Equação 6]}$$

onde i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, R_p a resistência de polarização, β_a e β_c coeficientes de Tafel anódico e catódico respectivamente, ΔE é a variação no potencial e Δi a variação na densidade de corrente.

Esta equação é conhecida como equação de Stern-Geary e R_p é designado como resistência de polarização. A Equação [5] pode ser escrita em uma forma simplificada:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{[Equação 7]}$$

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,3003(\beta_a + |\beta_c|)} \quad \text{[Equação 8]}$$

onde B é o coeficiente de Stern-Geary.

Esta equação é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel (β_a e β_c) e, para o cálculo da taxa de corrosão, i_{corr} , é necessário o valor de R_p [55-58].

3.4.3. Curvas de Tafel

Para um sistema genérico de corrosão, cuja curva de polarização experimental é semelhante à da Figura 17, a representação num gráfico de E *versus* $\log|i|$ das curvas de polarização das reações anódica e catódica leva à curva exemplificada pela Figura 18.

Assim, pode ser medido experimentalmente, o valor do potencial de corrosão (E_{corr}) e, para um dado valor E diferente de E_{corr} , o valor da corrente (Δi), que equivale a diferença entre a densidade de corrente anódica i_a e a densidade de corrente catódica i_c [59].

Numa mesma solução, e, portanto para um mesmo valor do potencial de equilíbrio E_0 , as duas retas (eventualmente extrapoladas) relativas, respectivamente, a uma reação que se dá no sentido de oxidação e à mesma reação que ocorre no sentido de redução, cortam-se num ponto correspondente a um potencial. Este é o potencial de equilíbrio E_0 da reação e uma corrente que é a corrente de troca i_0 (ou densidade de corrente de troca) da reação [56-57,59].

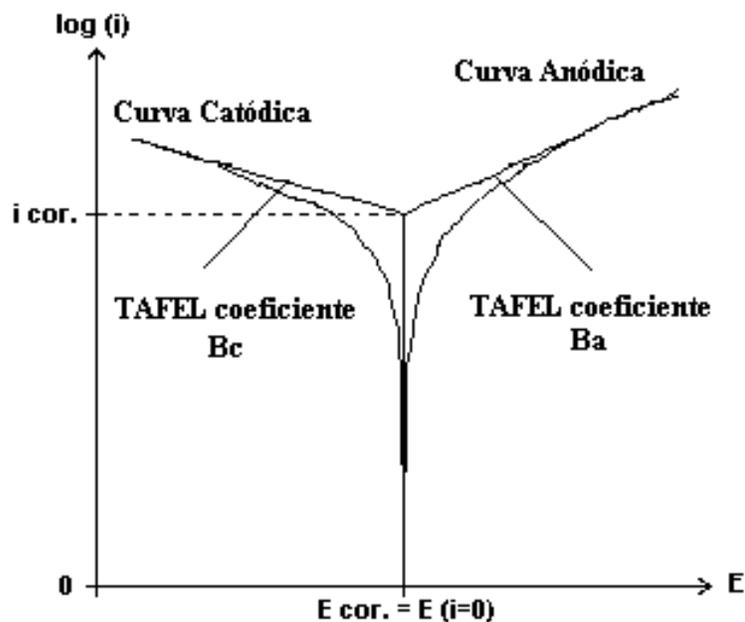


FIGURA 18 – CURVA DE TAFEL. EXTRAÍDO DE KAEFER, L. F, 2004.

3.5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente devem ser feitas diversas voltametrias cíclicas de potencial, para identificar as regiões em que ocorrem os fenômenos no sistema aço-solução de sulfeto.

- Influência da velocidade de varredura.
- Influência do tempo de espera no potencial de redução.
- Análise do efeito de um tempo de espera no potencial de redução
- Influência de processos de erosão - corrosão, através do eletrodo cilíndrico rotatório.
- Destruição do filme formado, por remoção mecânica (utiliza-se alumina).

As principais técnicas eletroquímicas utilizadas foram: o Potencial de Circuito Aberto, Cronoamperometria, Voltametrias Cíclicas, Curvas de Tafel e Resistência à Polarização Linear.

Antes de cada medida eletroquímica, programou-se uma cronoamperometria no limite de potencial mais negativo (-1,4 V) para redução de óxidos formados na superfície do eletrodo.

A voltametria cíclica é utilizada com a finalidade de investigar o comportamento eletroquímico do sistema estudado (aço carbono em meio de sulfetos): A partir de resultados anteriores (SILVA, 2002) e consulta à bibliografia relativa ao comportamento eletroquímico para sistemas contendo sulfetos, tinha-se idéia da provável faixa de trabalho da voltametria, -1,4 (E₁) a -0,4 V (E₂), velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, para iniciar os testes eletroquímicos^[51] (valores em relação ao eletrodo Lazaran).

Os voltamogramas foram realizados inicialmente a velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ até estabilização do filme formado, que ocorre depois de 35 ciclos (sobreposição de ciclos). Posteriormente, diminui-se a velocidade de varredura para 1mV.s⁻¹ com o intuito de trabalhar na região de equilíbrio e conseqüentemente obter os parâmetros relacionados a taxa de corrosão, primeiramente por RPL e depois pelas curvas de Tafel.

Para observar a influência do fluxo no sistema considerado, partiu-se do mesmo procedimento, adicionando no sistema uma velocidade de rotação de 200, 400, 600 e 800 rpm no eletrodo de trabalho. Utilizou-se uma lixa de granulometria 1200 para preparação da amostra.

O perfil de um diagrama de densidade de corrente de pico *versus* velocidade de rotação foi analisado ($i_{pico} \times \text{velocidade de rotação}$), para verificação da região considerada como a mais sensível aos processos corrosivos. É neste ponto que se estudou a erosão do sistema, com adição do particulado (alumina). O mesmo procedimento foi efetuado, entretanto, usando-se lixa 320 para preparação do eletrodo de trabalho na tentativa de obter a influência da rugosidade superficial das amostras sob a i_{pico} observada.

Vale ressaltar que a situação mais próxima da encontrada na unidade de processo seria a formação espontânea do filme, 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 ao tempo e provável diminuição de concentração de bissulfeto. 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.

CAPÍTULO 4

(RESULTADOS E DISCUSSÃO)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA

Antes de iniciar os testes de avaliação dos materiais frente a corrosão e erosão-corrosão, como proposto, realizou-se uma investigação das reações envolvidas através da 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, foi selecionada a faixa de $-1,4$ (E_1) a $-0,4$ V (E_2) para iniciar os testes eletroquímicos (valores em relação ao eletrodo Lazaran) ^[50-51]. Na FIGURA 19, pode-se ver uma voltametria cíclica típica obtida nesta região de potencial, a $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, durante 5 ciclos.

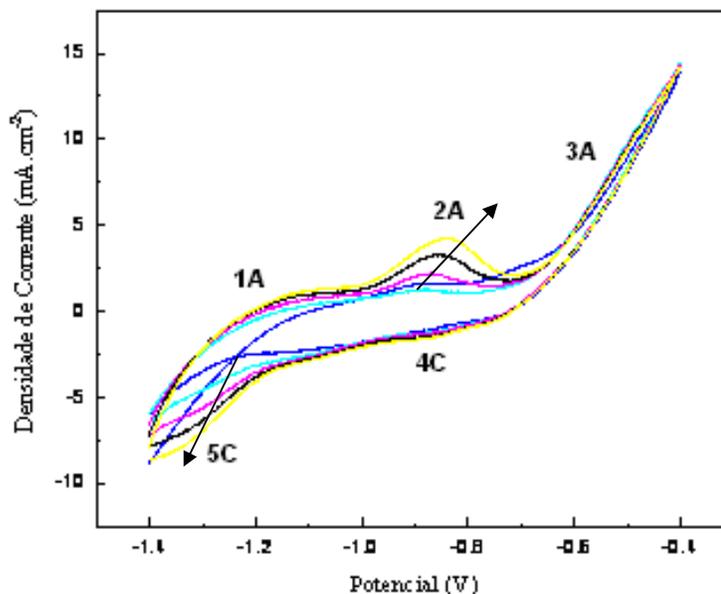


FIGURA 19 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, DURANTE 5 CICLOS; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

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 -0,85 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, como mencionado anteriormente.

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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [46,48]. Além disso, a presença simultânea de sulfeto de ferro no pico anódico próximo de -0,85V foi sugerida por alguns pesquisadores (CARAM *et al.*, 1993; OTERO e ACHUCARRO, 1993)^[60].

Na região de rápido aumento de corrente (3A) ocorre a formação progressiva de um filme preto sobre a superfície do eletrodo, possivelmente mackinawita. 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;
- transformação do FeS na superfície para Fe_2O_3 e S (enxofre elementar);
- oxidação direta dos íons HS^- [61].

Quanto ao ramo catódico, na região (4C) poderia estar ocorrendo a redução do enxofre elementar depositado em (3A).

Nesta mesma região (em torno de -0,9 V) estaria ocorrendo ainda, redução do sulfeto de ferro formado na região de rápido aumento de corrente. Tal processo não seria totalmente eficiente já que não se nota o desaparecimento total do filme preto formado [46,48].

A região (5C) de rápido aumento de corrente pode estar associada à redução dos íons bissulfeto da solução sobre a superfície do filme. Além disso, devem estar compreendidos nesta região fenômenos de redução do óxido, os quais foram identificados em outros trabalhos, já mencionados [46-48].

É importante lembrar que, nas condições de pH do teste, a espécie mais estável de sulfeto seria o bissulfeto (HS^-) – vide Figura 4.

Para melhor investigação, experimentos com uma velocidade de varredura equivalente a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, foram realizados, obtendo-se o voltamograma da Figura 20.

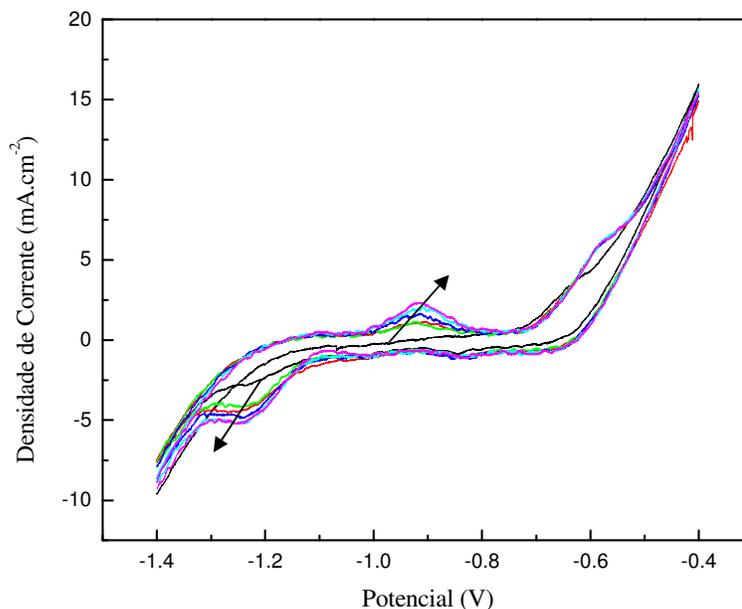


FIGURA 20 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, DURANTE 6 CICLOS; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Considera-se que a esta velocidade a perturbação no sistema é mais lenta e dessa forma mais próxima do equilíbrio. A estabilidade do filme formado é verificada, visto que as últimas ciclagens se sobrepõem.

Visando obter os mesmos resultados, entretanto, em um tempo relativamente menor, optou-se por ciclagens em uma velocidade de $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (FIGURA 21), até verificação de estabilização do filme, observada quando houve sobreposição dos ciclos (FIGURA 22), condicionando dessa forma a superfície antes de verificar os processos corrosivo e de erosão-corrosão. Posteriormente diminuiu-se a velocidade de varredura para $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com a finalidade de aproximar-se do estado de equilíbrio (Figura 23).

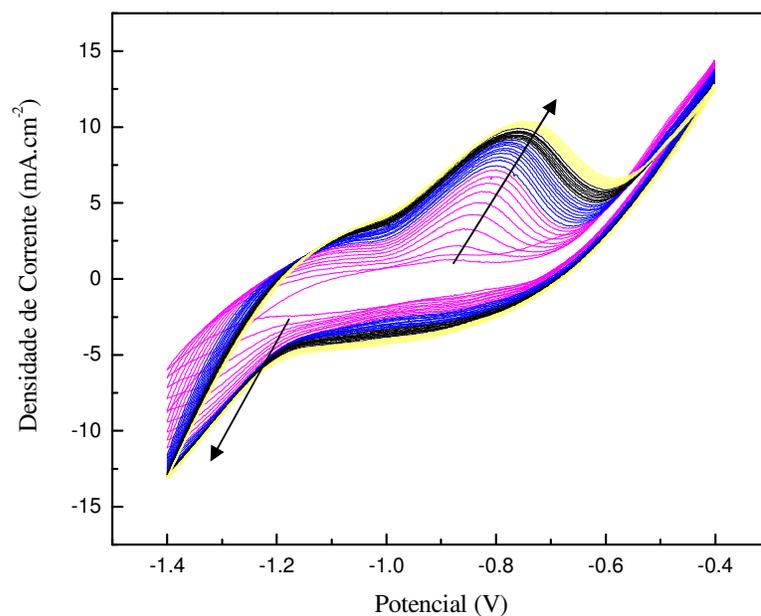


FIGURA 21 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s^{-1} , DURANTE 40 CICLOS; Na_2S $0,05 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

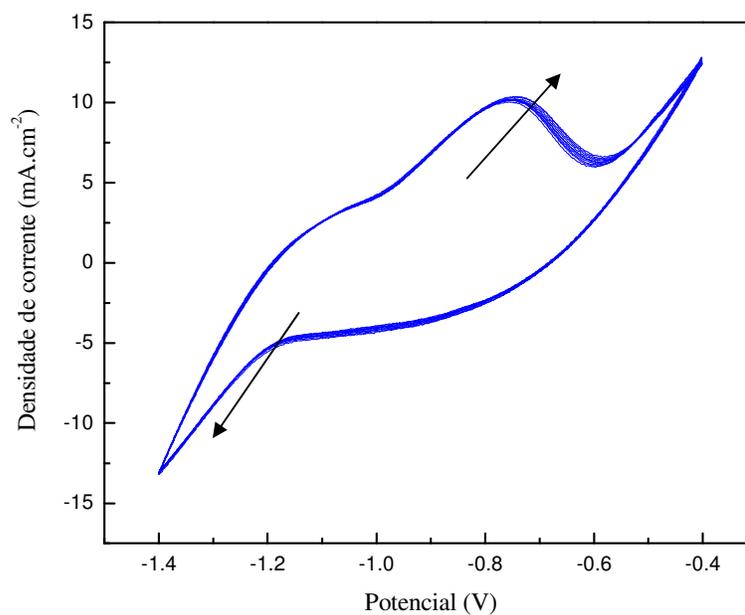


FIGURA 22 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s^{-1} , APÓS AS 30 PRIMEIRAS CICLAGENS DURANTE 10 CICLOS; Na_2S $0,05 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

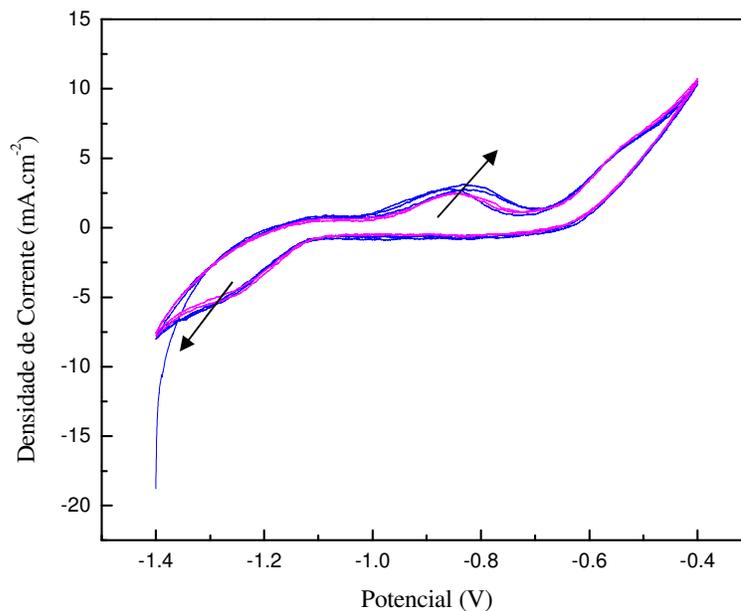


FIGURA 23 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (40 CICLOS); DURANTE 5 CICLOS. Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

É importante ressaltar que os valores obtidos são aproximadamente equivalentes ao voltamograma representado anteriormente (FIGURA 20), onde durante todo o processo utilizou-se velocidade de varredura $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dessa forma podem-se obter os dados necessários para análise em um intervalo de tempo menor.

A obtenção dos parâmetros referentes à taxa de corrosão foi realizada a partir do perfil voltamétrico apresentado na FIGURA 24.

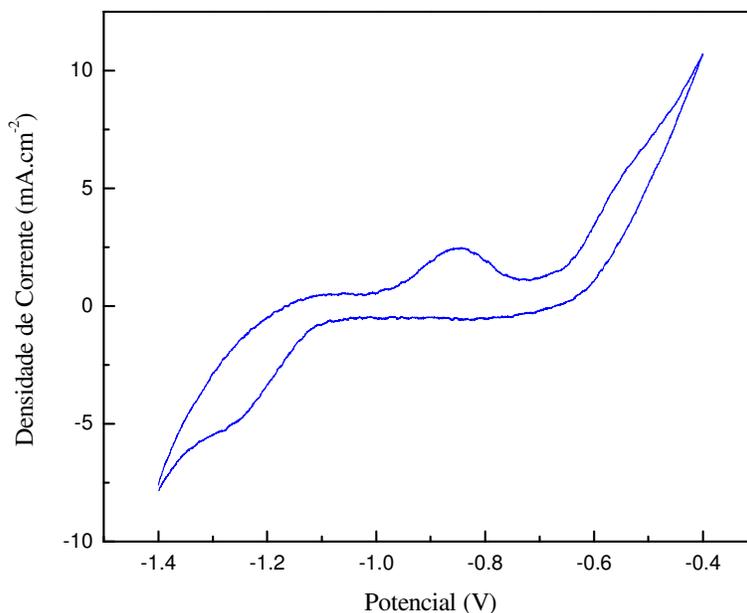


FIGURA 24 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Verificou-se que quando os ciclos começam a se sobrepor, o eletrodo de trabalho está com a superfície totalmente coberta por um filme preto (sulfeto). Além disso, há uma variação no pH, para valores mais alcalinos ($\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$), entretanto o valor não ultrapassa da faixa onde a espécie mais estável é o bissulfeto (HS^-).

4.2. PERFIS VOLTAMÉTRICOS

4.2.1. Influência do fluxo

Com o intuito de verificar a influência do fluxo no sistema considerado, seguiu-se o procedimento conforme descrito no item 4.1., submetendo o sistema a uma determinada velocidade de rotação no eletrodo de trabalho.

Antes de cada medida eletroquímica, programou-se uma cronoamperometria no limite de potencial mais negativo (-1,4 V) para uma possível redução de óxidos

formados na superfície do eletrodo, e tentativa de manter que a mesma condição inicial é obtida. Nesta técnica fixa-se um valor de potencial de forma instantânea e observa-se o comportamento da corrente em função do tempo (Figura 25).

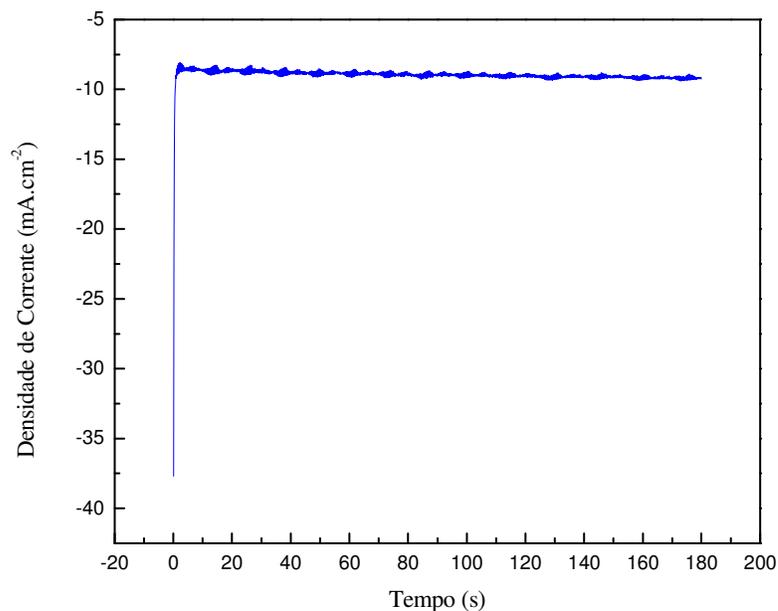


FIGURA 25 - CRONOAMPEROMETRIA DO AÇO CARBONO, POTENCIAL -1,4 V(ER= LAZARAN); NA_2S 0,05 M, pH=9, 200 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Iniciou-se os experimentos com uma velocidade de rotação de 200 rpm (FIGURA 26), para análises dos perfis apresentados. Para verificação da estabilização do filme, observou-se a sobreposição das últimas 10 curvas (FIGURA 27).

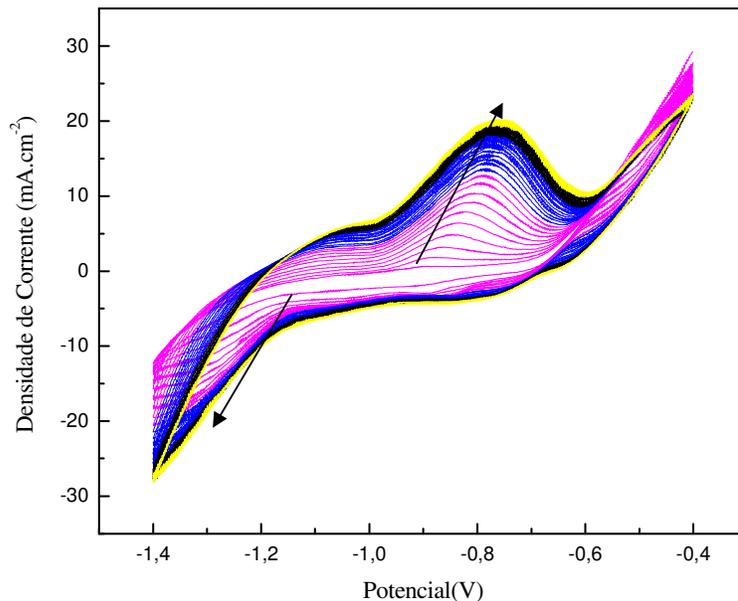


FIGURA 26 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, DURANTE 40 CICLOS; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, 200 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

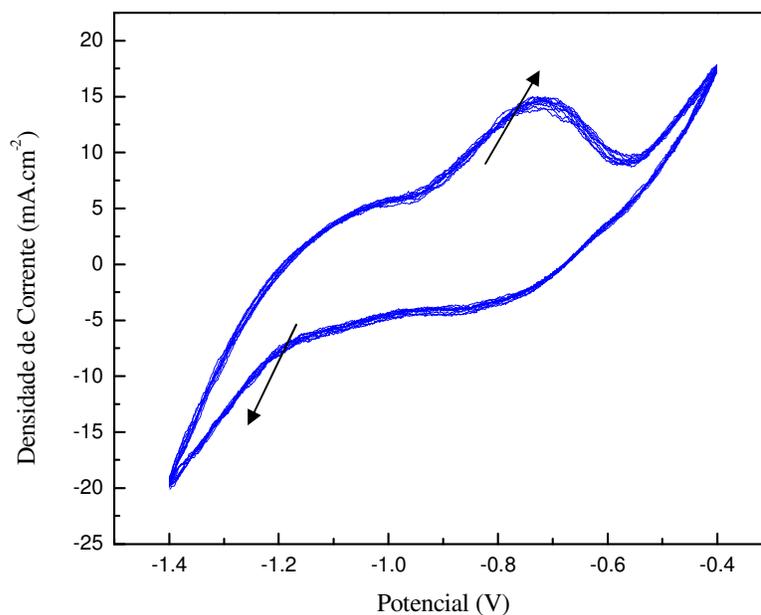


FIGURA 27 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS AS 30 PRIMEIRAS CICLAGENS DURANTE 10 CICLOS; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, 200 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

O procedimento experimental anterior foi repetido, entretanto aumentando-se a rotação para 400 rpm, 600 rpm e 800 rpm (ver APÊNDICES). Para melhor visualização e para efeito de comparação, os perfis dos voltamogramas obtidos, a várias velocidades de rotação, foram apresentados em um mesmo gráfico na Figura 28.

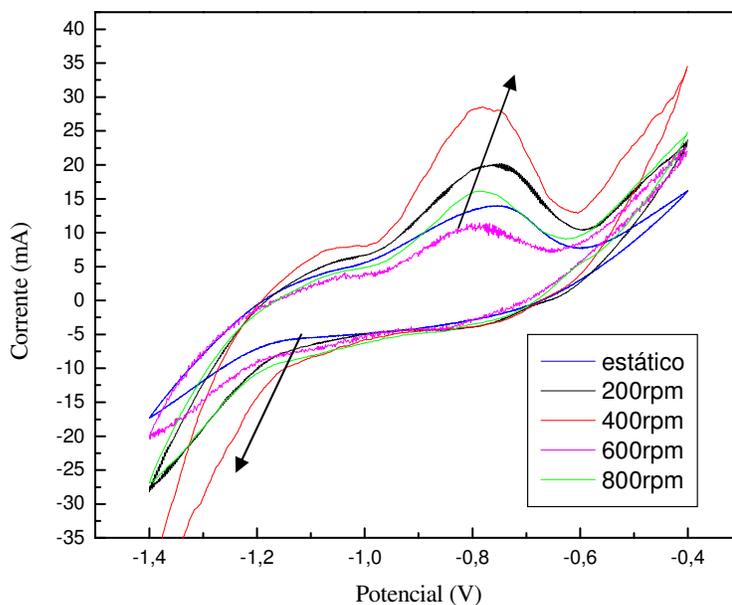


FIGURA 28 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS EFETUADOS COM E SEM FLUXO. AÇO CARBONO; ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Analisando a variação do E_{pico} versus Velocidade de Rotação (Figura 29), verifica-se que o mesmo permanece constante, e dessa forma, não há mudança significativa na estequiometria do produto de reação formado durante o procedimento de ciclagem do aço carbono no meio de 0,05 M Na_2S .

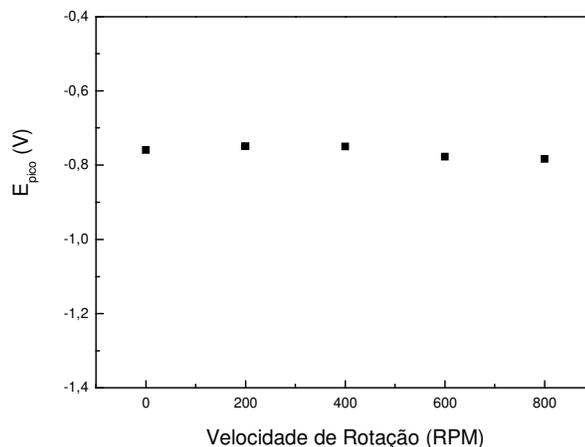


FIGURA 29. VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE E_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S^{-1} , APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Com o objetivo de verificar a região que sofre maiores alterações com os processos corrosivos (maior corrente e pico de formação do sulfeto mais definido) a qual foi considerada como a mais sensível aos processos corrosivos, o perfil de um diagrama de densidade de corrente de pico *versus* Velocidade de Rotação ($i_{pico} \times$ Velocidade de Rotação), foi analisado. (FIGURA 30)

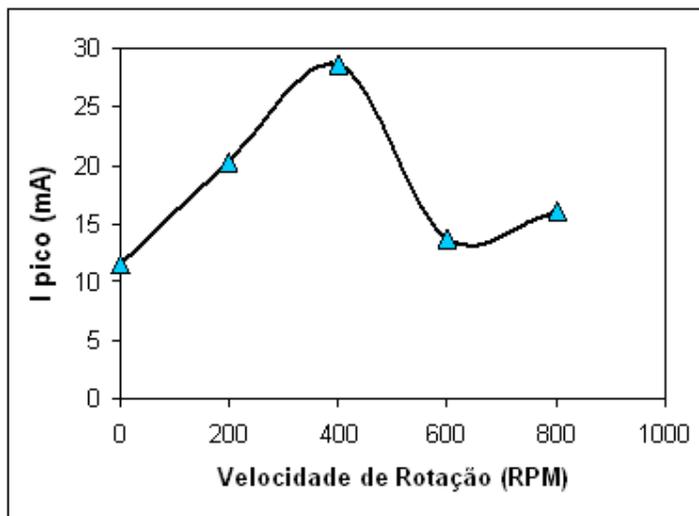


FIGURA 30. VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE I_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S^{-1} , APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Observa-se grande variação na densidade de corrente com a rotação do eletrodo. Esta variação atinge um máximo que será considerado o ponto em que ocorre o cisalhamento do fluxo na superfície do eletrodo, o qual provavelmente dificulta a dispersão das espécies HS^- , diminuindo a cinética do processo de dissolução do ferro e conseqüentemente diminuindo a densidade de corrente, como se observou.

O aumento da densidade de corrente de dissolução é conseqüência, provavelmente, da diminuição da espessura da camada de difusão, causada pelo aumento de fluxo, conforme a equação abaixo ^[55]:

$$i_{\text{lim}} = nFD \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{[Equação 9]}$$

onde n e F são o número de elétrons e a constante de Faraday, respectivamente, D é o coeficiente de difusão e C a concentração da espécie HS^- .

4.2.2. Influência da rugosidade

Para verificar a influência da rugosidade, partiu-se da metodologia empregada anteriormente, utilizando-se uma lixa com granulometria 320 para preparação da amostra. Os perfis foram obtidos para as condições: estática e com rotação de 200 rpm, 400rpm e 800rpm (ver APÊNDICES). Para verificação da tendência do perfil dos voltamogramas cíclicos a diferentes rotações, as curvas obtidas, no momento em que se considera o filme formado como estável, foram colocadas sobrepostas na Figura 31.

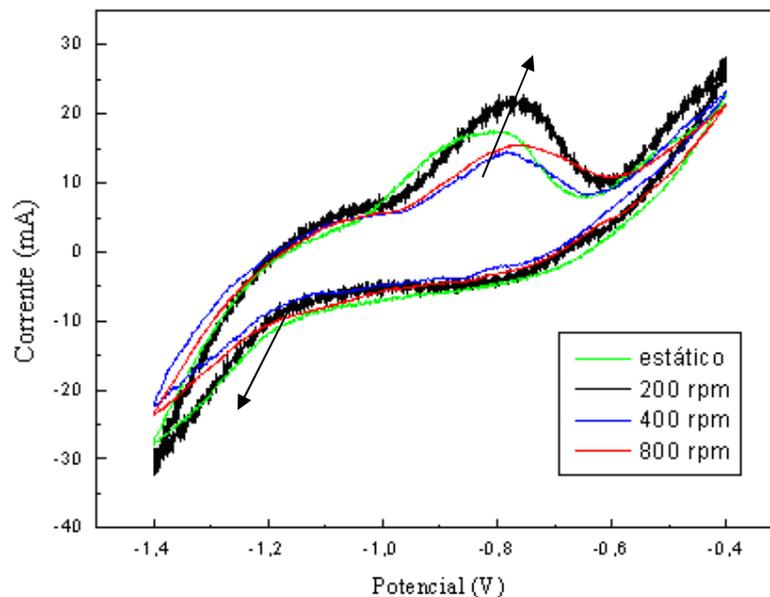


FIGURA 31. COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s^{-1} , APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$; SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.

Novamente não se observa variações significativas no E_{pico} como descrito anteriormente (FIGURA 32). Na análise da curva (densidade de corrente *versus* Potencial) há um aumento de densidade de corrente de pico até 200rpm. Posteriormente observa-se uma diminuição da mesma. Esta região pode estar associada a área mais sensível aos processos corrosivos e difere da encontrada quando utilizou-se uma lixa de granulometria 1200 para preparação da amostra. Isto fica mais explícito através da análise da FIGURA 33, onde podem ser retiradas informações sobre o comportamento do I_{pico} com a rotação. Comparando-se este perfil com o obtido anteriormente, onde se utilizou uma lixa de granulometria 1200, para uma melhor análise (FIGURA 34).

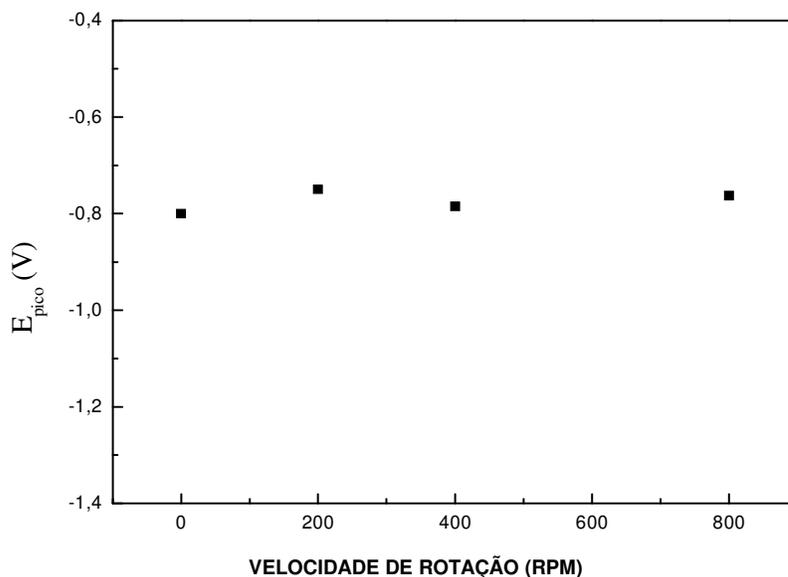


FIGURA 32. VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE E_{pico} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S^{-1} , APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA1200.

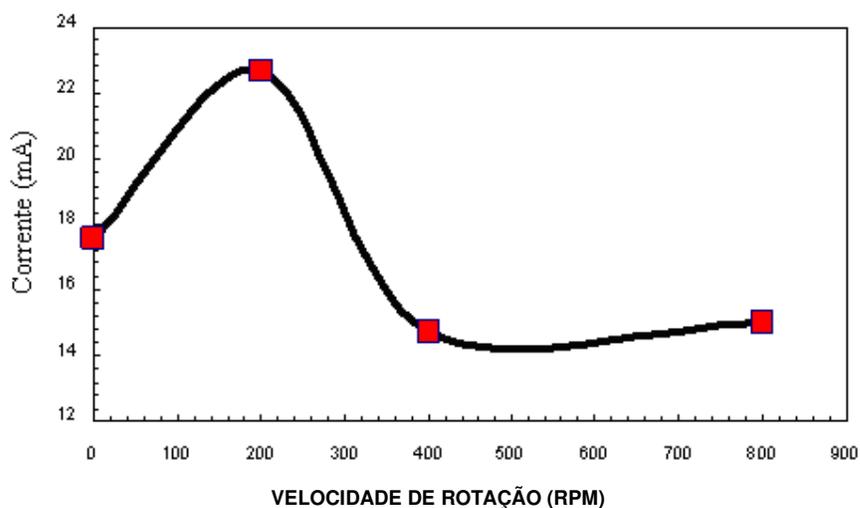


FIGURA 33. VERIFICAÇÃO DO PERFIL DE I_{pico} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 MV.S^{-1} , APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.

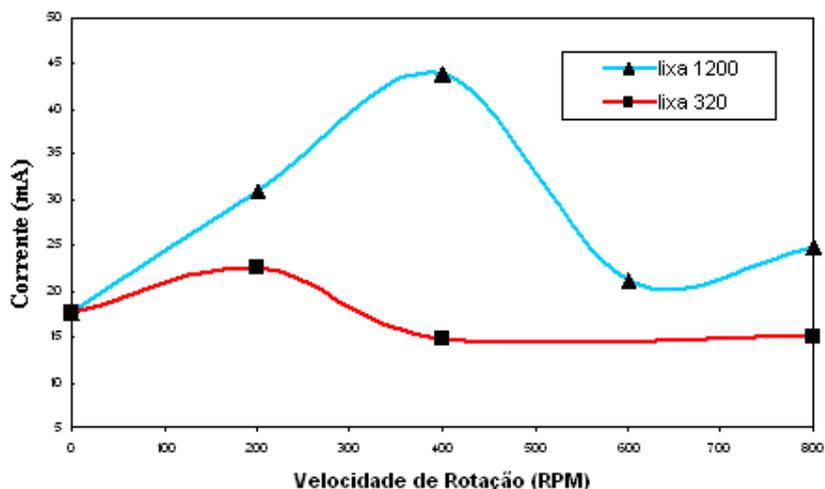


FIGURA 34. COMPARAÇÃO DO PERFIL DE I_{PICO} E RPM EFETUADOS COM E SEM FLUXO DE AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE $-1,4$ À $-0,4$ (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S $0,05$ M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, SEM ALUMINA.

É possível verificar que, ao aumentar a rugosidade do eletrodo há um deslocamento do I_{pico} máximo para valores de baixa rotação. Conforme já mencionado, este comportamento pode estar relacionado com o cisalhamento do fluido, o qual é dependente da rugosidade superficial^[39]. Também é observada uma diminuição da corrente com o aumento da rugosidade, que pode ser relacionada com a passivação do filme formado.

Supõe-se que os picos apresentados na Figura 34, sejam a região mais sensível, dessa forma, onde os processos corrosivos e erosivos devem ser estudados. Como as rotações indicadas seriam 200rpm, lixa 320 ou 400rpm, lixa 1200, optou-se por estudar o processo de erosão-corrosão através da maior rotação, visando a suspensão do material abrasivo, o que não seria possibilitado para 200rpm.

Outro fato que pode ser observado é a influência do fluxo na formação do filme de sulfeto, que evidencia a teoria de formação indireta de filme^[34], tendo como mecanismo fundamental a teoria clássica de dissolução-precipitação onde a nucleação do filme ocorre inicialmente a partir do eletrólito. Experimentos anteriores, SHOESMITH *et al.*(1978), sugeriram o mesmo mecanismo^[46,48].

4.2.3 Adição de Particulado (Alumina)

Com a finalidade de verificar a influência da erosão no sistema considerado, partiu-se da mesma metodologia, entretanto com adição de particulado, alumina, com granulometria média de 92,29 μm (conforme distribuição representada na Figura 35), na concentração de aproximadamente 50 g/L.

Durante o tempo de exposição antecedente às análises, a alumina foi suspensa pela rotação do eletrodo, com auxílio do borbulhamento de N_2 . Porém, durante os experimentos foi mantida somente a suspensão pela rotação do eletrodo de trabalho.

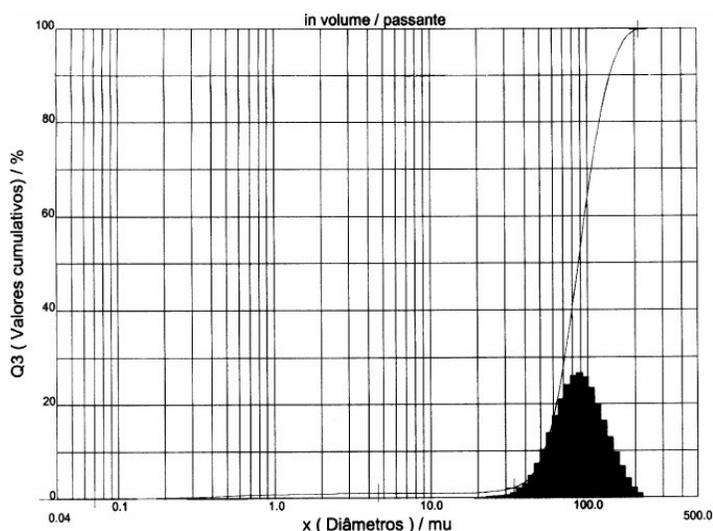


FIGURA 35 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA ALUMINA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS PARA ANÁLISE DA EROSÃO.

A condição escolhida para comparação com o fluxo monofásico foi a de 400rpm de rotação como já mencionado acima. O procedimento utilizado é o mesmo descrito anteriormente. Primeiro verifica-se a estabilização do filme (FIGURA 36), reduz-se a velocidade de varredura de modo a ficar mais próxima ao equilíbrio (FIGURA 37) para assim poder analisar os parâmetros de corrosão através das técnicas de Tafel e RPL.

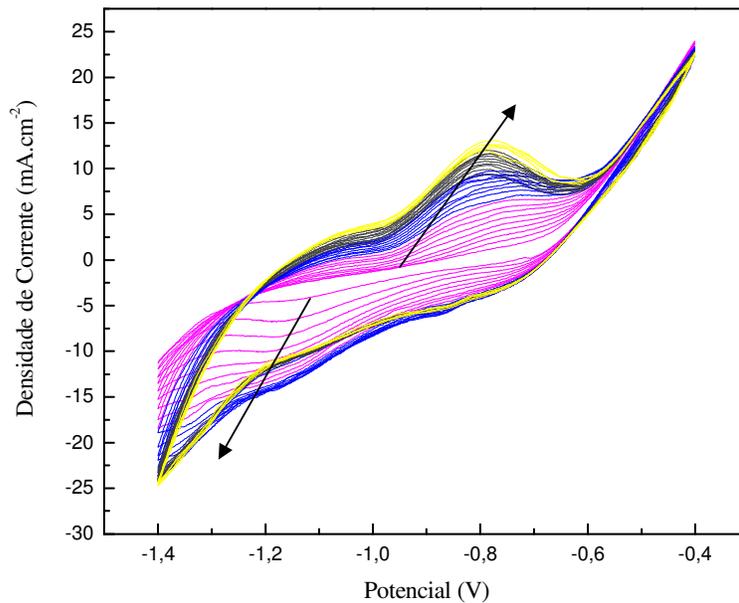


FIGURA 36 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹, DURANTE 35 CICLOS; Na₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, 400rpm, COM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

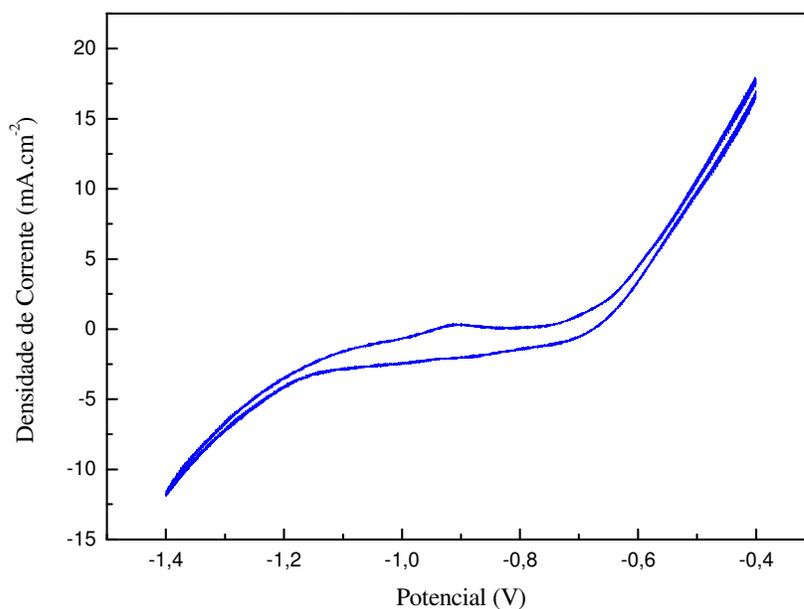


FIGURA 37 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO AISI 1020, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA 1mV.s⁻¹, APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE; Na₂S 0,05 M, pH_{INICIAL}=9; pH_{FINAL}=11, 400rpm, COM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Para efeito de comparação os voltamogramas obtidos, com e sem adição de particulado, foram sobrepostos (FIGURA 38) verificando que o comportamento sem o particulado a 400rpm apresenta uma densidade de corrente maior que quando o mesmo é adicionado.

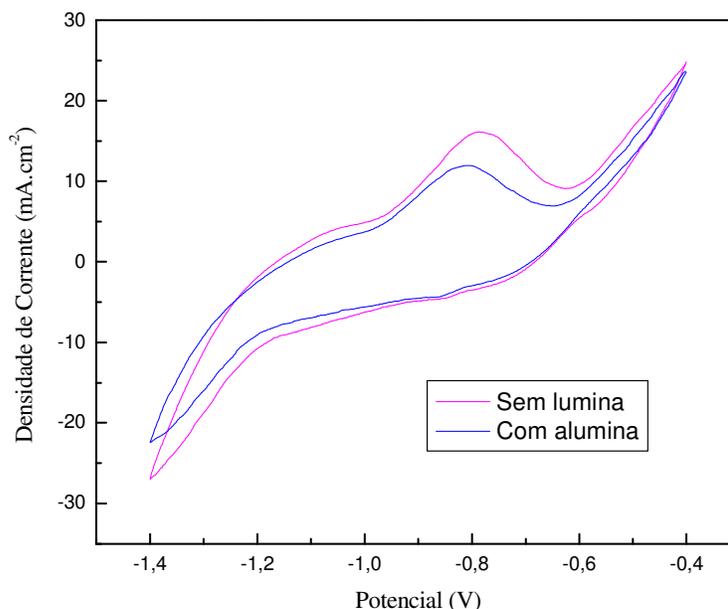


FIGURA 38- COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLTAMOGRAMAS EFETUADOS COM E SEM ALUMINA. AÇO CARBONO, ER= LAZARAN; VELOCIDADE DE VARREDURA $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO FILME; Na_2S $0,05 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

A diminuição da carga do pico após a adição de particulado pode ser explicada da seguinte maneira: se a alumina atua como agente promotor de agitação na superfície em um meio bifásico, diminuindo a concentração superficial de íons HS^- , haveria menor ataque do HS^- e, portanto, menor densidade de carga de formação do filme de sulfeto. Outro fato que pode estar ocorrendo é a absorção de uma certa quantidade de alumina no eletrodo de trabalho, dificultando o ataque do HS^- .

4.3. Curvas de Tafel e Resistência de Polarização Linear (RPL)

Quando o sistema está próximo ao equilíbrio, considera-se possível a obtenção de alguns parâmetros de corrosão, efetuada a partir das curvas de Tafel (Figura 39), comparadas posteriormente com a análise da RPL (Figura 40). O procedimento é efetuado com e sem adição de particulado.

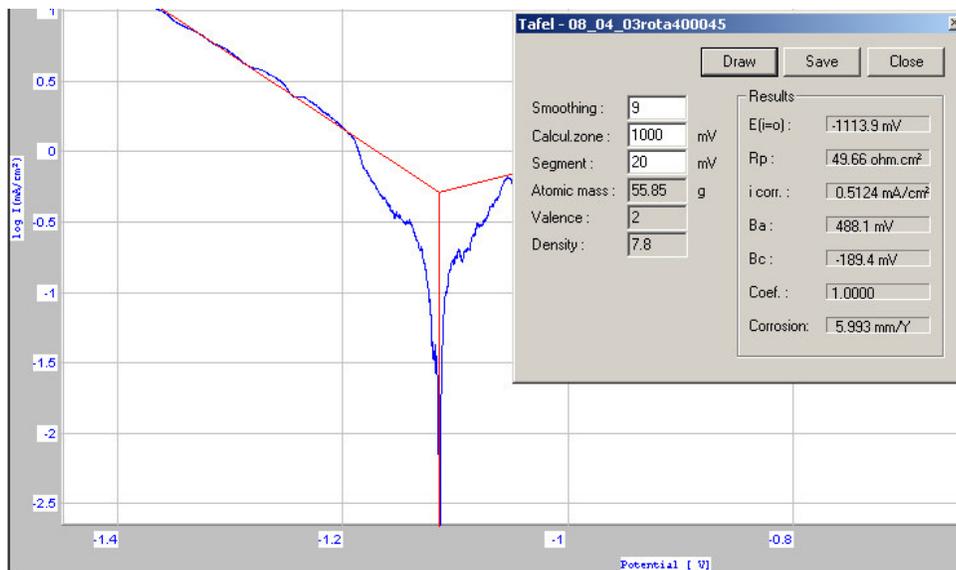


FIGURA 39 - CURVAS DE TAFEL PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS, A $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, SEM ALUMINA.



FIGURA 40 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL) $\pm 20\text{mV}$ EM RELAÇÃO AO $E_{i=0}$, A $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, SEM ALUMINA.

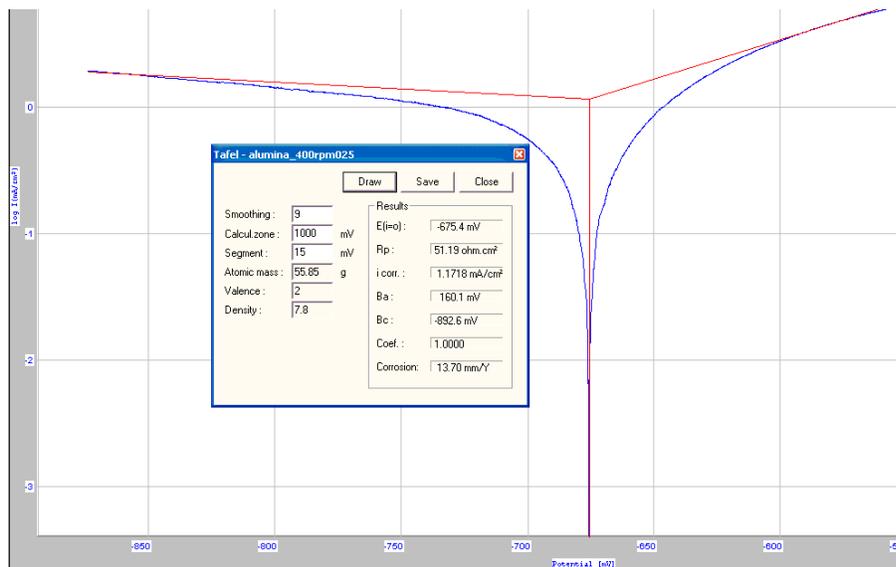


FIGURA 41 - CURVAS DE TAFEL PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS, A $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, COM ALUMINA.

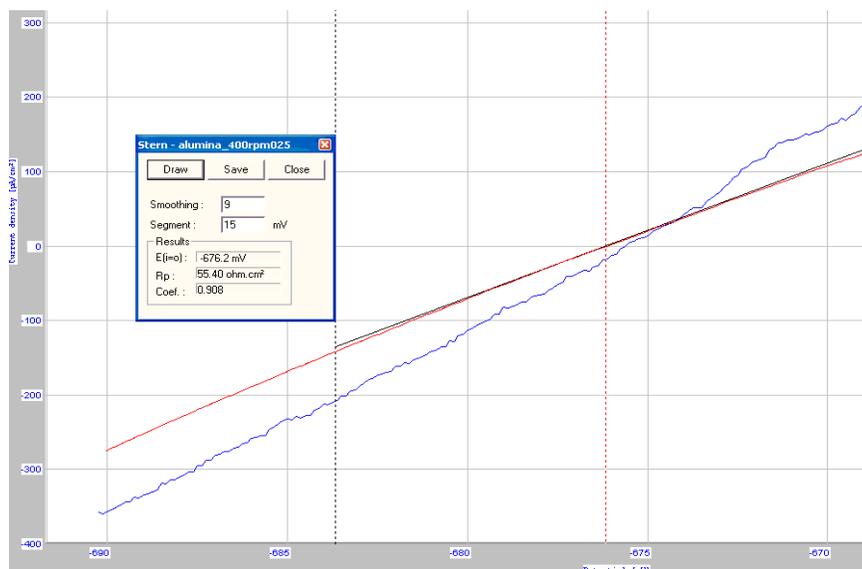


FIGURA 42 - RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR (RPL) $\pm 20\text{mV}$ EM RELAÇÃO AO $E_{I=0}$, A $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 400rpm, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, COM ALUMINA.

Utiliza-se da equação de Stern-Gearry^[56] para a medida da taxa de corrosão, partindo-se da RPL (FIGURA 41). Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel (β_a e β_c) Figura 42 e, para o cálculo da taxa de corrosão, i_{corr} , é

necessário o valor de R_p . Além disso, é possibilitada a comparação dos parâmetros de dois métodos distintos, RPL e Tafel, para obtenção de i_{corr} e dessa forma a taxa de corrosão. Esses valores são mostrados na TABELA 4 e comparados com os mesmos obtidos na condição sem particulado.

TABELA 4: COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CORROSÃO. AÇO CARBONO, COM POTENCIAL VARIANDO NA FAIXA DE -1,4 À -0,4 (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 1 mV.s⁻¹, Na₂S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

Eletrodo de Trabalho	400 rpm			
	Sem alumina		Com alumina	
	RPL	TAFEL	RPL	TAFEL
$E_{i=0}$ (mV)	-1115,7	-1113,9	-676,2	-676,4
R_p (Ωcm^2)	68,36	49,66	55,40	51,19
I_{corr} (mA)	0,37	0,51	1,08	1,17
Coeficiente de Correlação	0,993	1,00	0,91	1,00

Verifica-se que a resistência à polarização para a condição sem abrasivo é superior à com abrasivo, demonstrando que o filme formado sob erosão é menos protetor, expondo o metal a uma maior taxa de corrosão. Além disso, observa-se uma mudança significativa nos potenciais ($\Delta E \approx 450$ mV), indicando a influência do processo erosivo.

Através da tabela observa-se que a adição de alumina implica no aumento do I_{corr} , pode-se ainda calcular as taxas de corrosão utilizando-se a seguinte relação^[29]:

$$TC = 3,27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} E_q}{\rho} \quad \text{[Equação 10]}$$

sendo: "TC" a taxa de corrosão em mm/ano, " i_{corr} " a densidade de corrente de corrosão, em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, " E_q " o equivalente eletroquímico, em g, e " ρ " a densidade do metal, em g/cm^3 .

Comparando os dois processos tem-se um valor de 1,99 mm/ano sem abrasivo e 4,54 mm/ano para o processo com erosão. O abrasivo influencia o processo corrosivo acelerando o mesmo. Além disso, valores obtidos no topo da retorta indicam um processo mais agressivo quando ocorre a erosão-corrosão simultaneamente.

CAPÍTULO V

- CONSIDERAÇÕES FINAIS -

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. CONCLUSÕES

A metodologia empregada possibilitou a análise do aço carbono frente a corrosão e erosão-corrosão em meio de Na_2S . Verificou-se que o abrasivo influencia a corrosão acelerando-a, ou ainda, o processo é mais agressivo quando ocorre a erosão-corrosão simultaneamente. O resultado corresponde com o que ocorre no topo da Retorta Industrial (PETROSIX).

O voltamograma apresentado para obtenção dos parâmetros de corrosão é equivalente para as situações onde durante todo tempo utilizou-se velocidade de varredura $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e a situação de velocidade de varredura $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até estabilização do filme formado, com diminuição da velocidade para $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Utiliza-se essa velocidade, pois tem-se o intuito de ficar mais próximo ao equilíbrio.

Os ensaios de voltametria forneceram informações sobre a densidade de carga envolvida nos processos eletroquímicos, assim como a sua densidade de corrente máxima, de forma a facilitar a compreensão da influência das variáveis (tempo e fluxo). Os perfis dos voltamogramas apresentados não são equivalentes para as diferentes velocidades de rotação empregadas, evidenciando a influência do fluxo na formação de filme de sulfeto. Isso pode ser um indício de que o filme é formado pelo mecanismo de dissolução-precipitação.

Com relação a influência da rugosidade no sistema, verifica-se que ao diminuir a rugosidade tem-se um deslocamento no I_{pico} máximo, além de uma diminuição na densidade de corrente. Considerou-se que essas alterações ocorrem devido ao cisalhamento do fluido. Vale enfatizar, que para qualquer material este teste pode ser realizado, para a obtenção da região mais sensível aos processos corrosivos, ponto onde a erosão do sistema deverá ser estudada.

No processo erosivo observa-se a diminuição da carga do pico quando relacionado a mesma condição, entretanto sem o abrasivo. Como complemento, a resistência à polarização linear, juntamente com a técnica de extrapolação de Tafel, forneceram parâmetros de corrosão, permitindo verificar que a i_{corr} aumenta quando

o abrasivo é adicionado ao sistema. O filme formado sob erosão é menos protetor, expondo o metal a uma maior taxa de corrosão.

O conjunto de dados obtidos fornece apenas uma primeira aproximação ao problema de previsão de vida desse aço carbono, o mesmo pode ser efetuado para novos materiais para eventuais comparações.

A comparação por meio das duas técnicas representa a confiabilidade dos resultados, visto que são aproximados. O sistema de eletrodo cilíndrico rotatório mostra-se eficaz para o estudo do processo corrosivo em condições de fluxo. Além de que, a técnica de voltametria apresentaria vantagens tais como: simplicidade de operação e interpretação e menor tempo de análise. Diante disso, até o determinado momento a metodologia empregada mostra-se coerente e promissora.

5.2. SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Testar outros materiais, aço carbono de baixa liga. Para validação da metodologia empregada.
- Obter a influência i_{pico} versus RPM em condições com alumina para comprovação da área mais sensível aos processos de erosão-corrosão.
- Conferir a rugosidade obtida após lixamento por técnica de perfilometria, assim pode-se fazer uma análise quantitativa do cisalhamento esperado.
- Verificar a influência da variação de granulometria da alumina nos testes eletroquímicos.
- Estudo de mais pontos, para esclarecer o comportamento do cisalhamento do fluido estudado.
- Realizar análises *in situ*, para melhor acompanhamento dos processos envolvidos.
- Teste em campo, para correlação com os dados obtidos em laboratório.

- REFERÊNCIAS -

REFERÊNCIAS

1. CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 6^aed. John Wiley & Sons:University of Utah, 2003.
2. EFIRD, K. D., *et al.* **Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests**, *Corrosion*, v. 19, n. 12, p. 992-1003, 1993.
3. GENTIL, V. **Corrosão**, 2ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1983.
4. Disponível em <http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm>. Acesso dia 13 de Junho de 2007.
5. SHADLEY, J.R., *et al.* **Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment**, *Corrosion*, v. 52, n. 9, p. 714-723, 1996.
6. GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. **Interaction of Mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel**, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 315-323, 2005.
7. GLEESON, B. **High-Temperature Oxidation-Sulfidation: An Abridged Overview And Application To Alloy Selection For Hot-Gas Filtration**, Iowa State University, Ames, IA USA.
8. SCHÜTZE, M. **Protective Oxide Scales and Their Breakdown**. Gebrüder Borntraeger Berlin: Stuttgart, 1991.
9. PETROBRAS, Informações sobre o processo PETROSIX, www.six.petrobras.com.br, PETROBRAS, 2002.

10. GEE, R., CHEN, Z. Y. **Hydrogen Embrittlement During the Corrosion of Steel by Wet Elemental Sulphur**. School of Materials, University of Leeds, 1995.
11. MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction**, ASM Handbook, 4^a ed.: Corrosion, v. 13, 1992.
12. SOSA, E.; CABERRA-SIERRA,R.; RINCÓN, M. E.; OROPEZA, M. T.; GONZÁLEZ, 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.
13. BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. e FERREIRA, L. A. Wet H₂S and CN⁻ corrosion control through on-site polysulfide generation. **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 257-270. 1999a.
14. ZAMANZADEH, M. Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron – a mechanistic study. **Corrosion**, v. 46, n. 6, p. 460-468. 1990.
15. 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.
16. MILLER, R. F. et al. Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units **in CORROSION/94**, (Houston, TX: NACE), paper n. 525, 1994.
17. 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.
18. SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook – Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**. Gulf Publishing Company: Houston, 2000. p.369.

19. RICKARD, D.; MORSE, J. W.; MILLERO, F. J.; CORNWELL, J. C. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. **Earth-Science Reviews**, v. 24, p. 1-42. 1987.
20. MEYER, F. H.; RIGGS, O. L.; McGLASSON, R. L.; SUDBURY, J. D. Corrosion products of mild steel in hydrogen sulfide environments. **Corrosion**, v. 14, p. 109t-115t. 1958.
21. 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. **Journal Electrochemistry Society** , v. 127, n. 5, p. 1007- 1015. 1980.
22. 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, 1979.
23. BERNER, R. A. Tetragonal iron sulfide. **Science**, v. 137, p. 669. 1962.
24. FOROULIS, Z. A. Role of Solution pH on Wet H₂S cracking in hydrocarbon production. **Corrosion Prevention & Control**, p. 84-89. 1993.
25. OGUNDELE, G. I.; WHITE, W. W. Some Observations on the Corrosion of Carbon Steel in Sour Gas Environments: Effects of H₂S/CO₂/ CH₄,/ C₃H₈ Mixtures. **Corrosion-NACE** , v. 42, n. 7, p. 398-408. 1986.
26. SARDISCO, J. B.; PITTS, R. E.. Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System Composition and Protectiveness of the Sulfide Filme as a Function of pH. **Corrosion-NACE**, v. 21, p. 350-354. 1965b.
27. SHADLEY, J.R., *et al.* Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment, **Corrosion** , v. 52, n. 9, p. 714-723, 1996.

28. GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. Interaction of Mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 315-323, 2005.
29. GOMES, A. C. T. **Análise Da Corrosão E Da Erosão-Corrosão Do Aço Carbono Em Meio Com NaHCO₃ E CO₂**. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
30. D'ALKAINE, C.V. Passivity and dynamic systems. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 15., 2002, Granada – Espanha. **Anais**.Granada, 2002. 1CD-ROM.
31. MOTTA, H.N. **Crescimento de óxido de cádmio sobre cádmio em meio alcalino**. Curitiba, 2000. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
32. CARDOSO, R. **Estudo do crescimento do filme de passivação do nióbio em sulfato de sódio**. São Carlos, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
33. TULIO, P.C. **Crescimentos galvanostáticos transientes nos filmes de passivação: análise quantitativa e interpretação**. São Carlos, 2001. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
34. D'ALKAINE, C.V.; NART, F.C. The passivity film theories. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 14., 1987, São Paulo. **Anais**. São Paulo, 1987. p.693.
35. OGURA, K. A dissolution – precipitation model for metal passivation. **ElectrochimicaActa**, Great Britain, v. 25, p. 335-339, 1980.
36. DUHIREL, Y. et al. Passivation du cadmium en milieu basique: étude mecanistique par voltammétrie cyclique. **Electrochimica Acta**, Great Britain, v. 37, n. 4, p. 665-671, 1992.

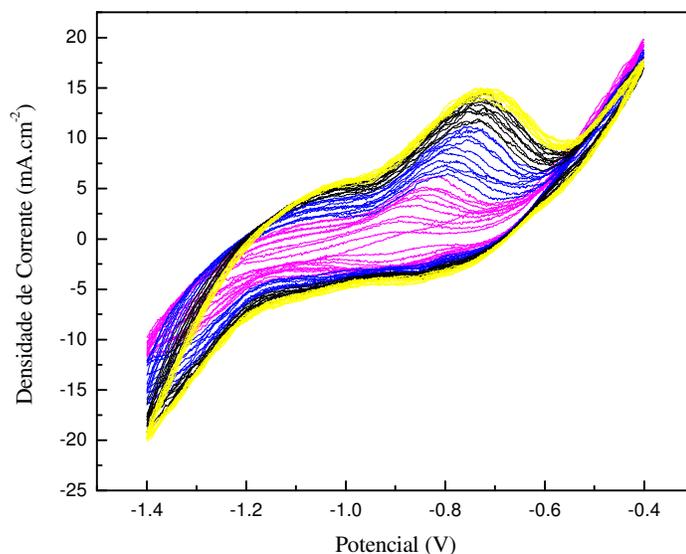
37. AMARAL, S.T.; MARTINI, E.M.A.; MÜLLER, I.L. An attempt of experimental separation of the potentiodynamic anodic peaks of iron in alkaline solutions and application of the ohmic model for passive film growth. **Corrosion Science**, v. 43, p. 853-879, 2001.
38. PRENTICE, G. **Electrochemical Engineering Principles**, EUA, Prentice-Hall International Editions, 1991.
39. GABE, D. R., *et al.* The rotating cylinder electrode: its continued development and application, **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 28, p. 759-780, 1998.
40. NEWMAN, John. **Electrochemical Systems**, EUA, Prentice-Hall, 1973.
41. DENPO, K.; OGAWA, H. Fluid Flow Effects on CO₂ Corrosion Resistance of Oil Well Materials, **Corrosion**, v. 49, n. 6, p. 442-449, 1993.
42. FISHER, F. L. *et al.* **Reologia : Viscosidade dos Líquidos**. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, 2007.
43. DETRY, J. G., JENSEN, B.B.B., SINDIC, M., DEROANNE, C. Flow rate dependency of critical wall shear stress in a radial-flow cell, **Journal of Food Engineering**, p. 86-99, 2008.
44. BLEL, W. *et al.* Application of turbulent pulsating flows to the bacterial removal during a cleaning in place procedure. Part 1: Experimental analysis of wall shear stress in a cylindrical pipe, **Journal of Food Engineering**, p. 422-432, 2008.
45. EFIRD, K. D., *et al.* Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests, **Corrosion**, v. 19, n. 12, p. 992-1003, 1993.

46. 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.
47. KAESCHE, H. Elektrochemische Untersuchungen über die Korrosion des Eisens in sulfidhaltigen Lösungen.. **Werkstoffe und Korrosion**, v. 21, p. 185-195. 1970.
48. SHOESMITH, D.W.; BAILEY, M.G.; IKEDA, B. Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 1329-1339. 1978b.
49. 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.
50. 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.
51. SILVA, P. R. **Estudo Da Estabilidade De Filmes De Sulfeto De Ferro Para Monitoramento Da Corrosão Em Unidades De Craqueamento Catalítico Fluido** Curitiba, 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
52. ALDEN, J. **Computation Electrochemistry**. Oxford University, Disponível em <<http://physchem.ox.ac.uk/~rgc/john/Thesis/index.html>>. Acesso em 24 de Maio de 2006.
53. CRUZ, T.G.S., **Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: Microscopia de força atômica e voltametria cíclica**. Campinas-SP, 2000.
54. ALEIXO, L.M., **Voltametria: Conceitos e técnicas**. Campinas-SP, 2000.40p.

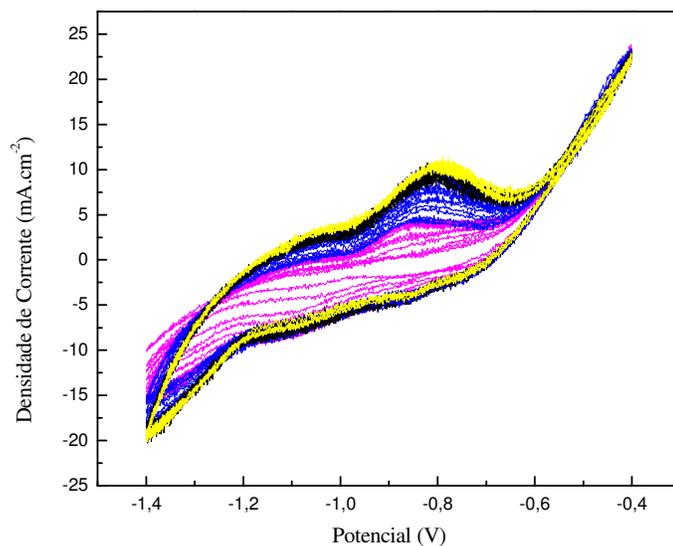
55. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
56. TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 2ed, São Paulo, Edusp, 2005.
57. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, Edusp, 2003.
58. MANFELD, F., *et al.* The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater, **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 2063-2095, 1994.
59. KAEFER, L. F. **Análise do Comportamento Eletroquímico de Revestimentos de Carbetos de Tungstênio Cimentados Obtidos por Aspersão Térmica**. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2004.
60. 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.
61. 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.

APÊNDICES

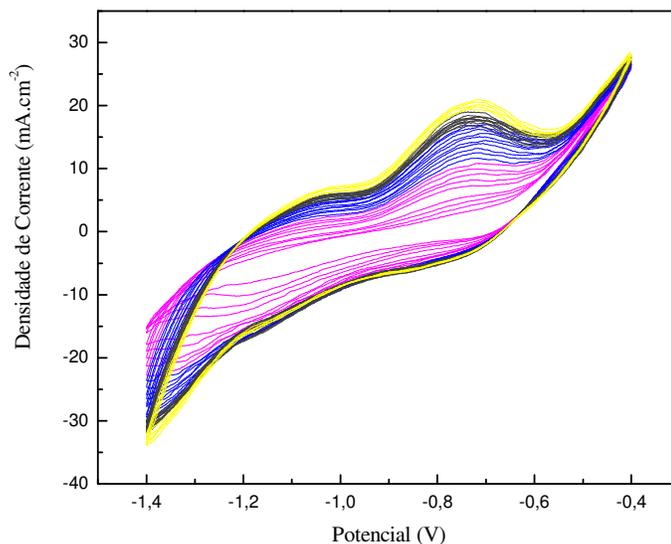
1. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REALIZADOS PARA LIXA COM GRANULOMETRIA 1200, EM VÁRIAS ROTAÇÕES.



VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, (E_R = LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, 400 RPM. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

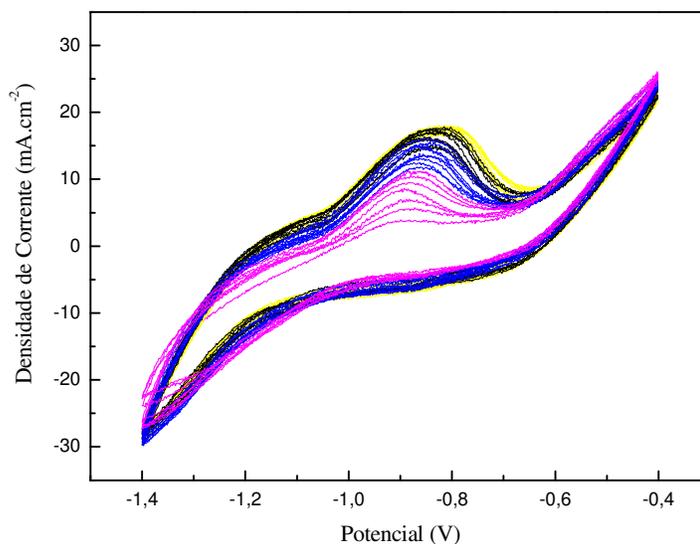


VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, (E_R = LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, APÓS ESTABILIZAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE; Na_2S 0,05 M, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, 600 RPM. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

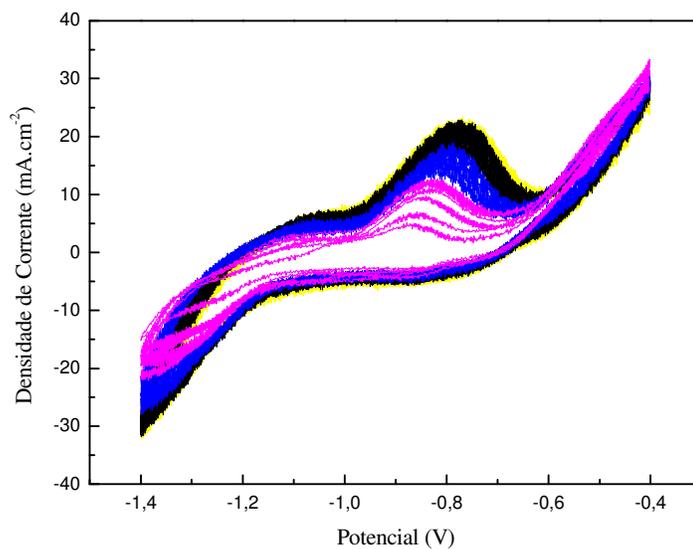


VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO, (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s^{-1} , DURANTE 35 CICLOS; Na_2S $0,05 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, 800 RPM, SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 1200.

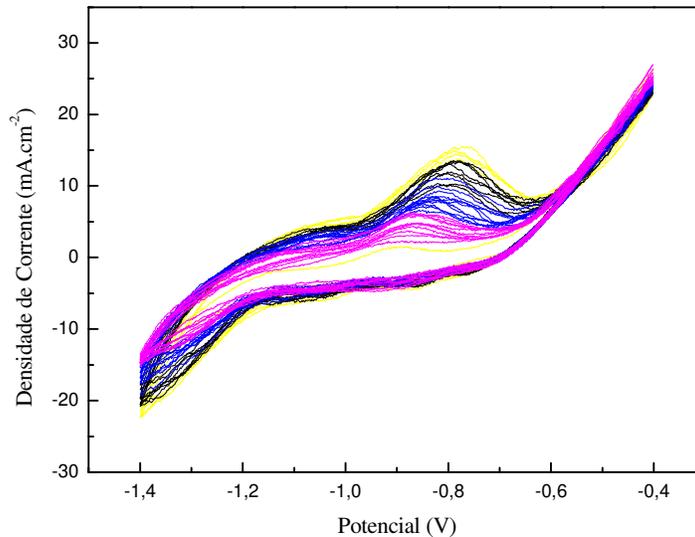
2. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REALIZADOS PARA LIXA COM GRANULOMETRIA 320, EM VÁRIAS ROTAÇÕES.



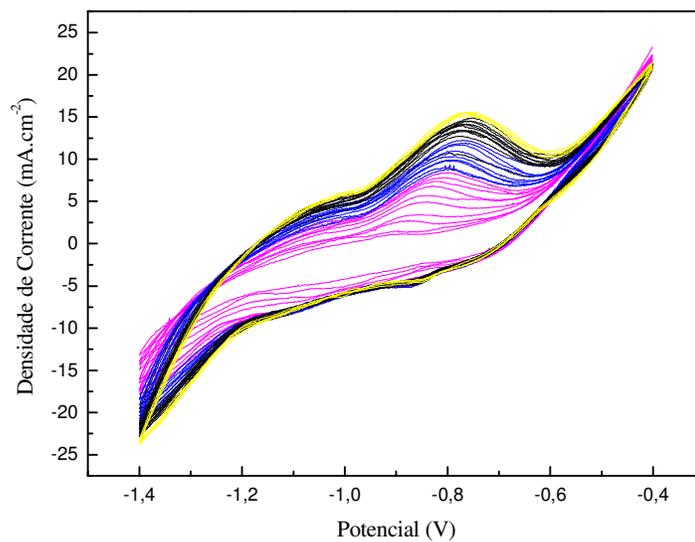
VOLTAMETRIA CÍCLICA DE AÇO CARBONO, (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s^{-1} , DURANTE 35 CICLOS; Na_2S $0,05 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{INICIAL}}=9$; $\text{pH}_{\text{FINAL}}=11$, SEM ROTAÇÃO. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.



VOLTAMETRIA CÍCLICA DE AÇO CARBONO, (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹, DURANTE 35 CICLOS; NA₂S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 200 RPM. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.



VOLTAMETRIA CÍCLICA DE AÇO CARBONO, (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹, DURANTE 35 CICLOS; NA₂S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 400 RPM. LIXA 320. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.



VOLTAMETRIA CÍCLICA DE AÇO CARBONO, (ER= LAZARAN); VELOCIDADE DE VARREDURA 10 mV.s⁻¹, DURANTE 35 CICLOS; NA₂S 0,05 M, pH INICIAL=9; pH FINAL=11, 800 RPM. LIXA 320. SEM ALUMINA, LIXA COM GRANULOMETRIA 320.