

CAPÍTULO 4

- SULFETOS DE FERRO -

4. SULFETOS DE FERRO

4.1. NATUREZA E PROPRIEDADES DOS FILMES DE SULFETO DE FERRO

Como foi visto, os filmes de sulfeto de ferro formados durante a corrosão do aço em meio de sulfetos afetam diretamente a corrosão, a absorção de hidrogênio e a tendência de trincamento 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 (SMITH e MILLER, 1975).

Por isso, é fundamental conhecer os tipos de sulfeto de ferro comumente encontrados, suas características e ocorrências; tópicos que serão tratados ao longo deste capítulo.

A Tabela 2 mostra 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 (SMITH e MILLER, 1975).

TABELA 2 – SULFETOS DE FERRO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES

Substância	Mackinawita	FeS cúbico*	Pirrotita	Greigita	Smitita	Marcassita	Pirita
Fórmula	$Fe_{(1+x)}S$	FeS	$Fe_{(1-x)}S$	Fe_3S_4	$Fe_{(3+x)}S_4$	FeS_2	FeS_2
Varição estequiométrica	x = 0,057 a 0,064	---	x = 0,14 a 0,00	--	x = 0 a 0,25	deficiente em S	deficiente em S ou Fe
Varição de energia livre padrão de formação $kcal.mol^{-1}$ ($kJ.mol^{-1}$)	-22,3 (-93,2)	---	-32,5 (-135,8)	- 69,4 (-290,2)	---	-35,6 (-148,8)	-38,3 (-160,1)
E^0 calculado (V)	0,043	---	0,264	0,0614	---	0,36	0,39

FONTE: SMITH e MILLER (1975).

NOTA: O FeS cúbico não ocorre na natureza.

4.1.1. Mackinawita

A mackinawita possui estrutura cristalina tetragonal (Figura 31) e sua composição é representada pela fórmula $Fe_{(1+x)}S$, onde $x = 0,057$ a $0,064$ (CLARK e CLARK, 1968 In SMITH e MILLER, 1975). RICKARD et al. (1987), no entanto, consideraram mais adequada a representação $FeS_{(1-x)}$, para indicar que este composto é deficiente em enxofre.

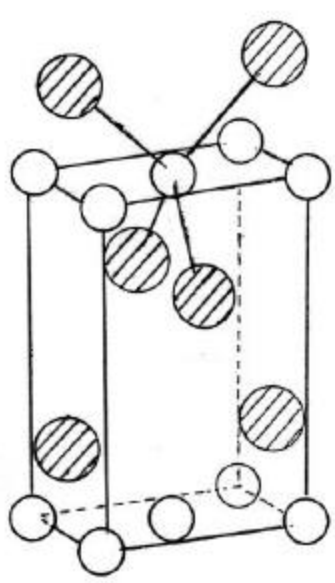


FIGURA 31 – ESTRUTURA DA MACKINAWITA
(JELLINEK, 1968 **In** SMITH e MILLER, 1975)

Os átomos metálicos (listrados) encontram-se na metade dos vazios tetraédricos de uma rede cúbica densamente empacotada de enxofre.

Tal composto foi definido como “mackinawita” por EVANS et al. (1964, **In** RICKARD et al., 1987). Esta espécie era idêntica a diversas fases naturais e sintéticas de sulfeto de ferro (II) que haviam sido anteriormente descritas. BERNER (1962), por exemplo, identificou como sulfeto de ferro tetragonal o produto de corrosão obtido pela imersão de um fio de ferro metálico em uma solução aquosa saturada de H_2S , durante aproximadamente 18 horas, na ausência de ar.

Em um trabalho anteriormente publicado por MEYER (1958), este havia caracterizado o produto inicial da corrosão do aço em soluções aquosas de H_2S como sendo Fe_9S_8 cúbico. Esta nova fase tinha sido designada por PRANGE (1953 **In** MEYER, 1958) como “kansita”, para representar o produto de corrosão por H_2S encontrado em tubos de aço de poços de petróleo no Kansas. Mais tarde, comparando o padrão de difração de raios-X atribuído à kansita por MEYER com o padrão do sulfeto tetragonal (mackinawita) obtido por BERNER, a similaridade observada foi tão grande que os

pesquisadores concluíram que se tratava da mesma substância. Portanto, o composto denominado “kansita” era, na verdade, sulfeto de ferro tetragonal – a mackinawita (MILTON, 1966). Para evitar confusão, definiu-se “mackinawita” como nome oficial, porém pode ser encontrado em algumas publicações o termo “kansita” (MILTON, 1966).

BERNER (1962) citou algumas propriedades do sulfeto tetragonal sintetizado por ele: tinha coloração preta, era solúvel em HCl concentrado (liberando H_2S), não era atraído por um ímã comum, era opaco, sofria rápida oxidação em contato com o ar, formando γ -FeOOH (lepidocrocita – “*lepidocrocite*”) e enxofre ortorrômbico. MEYER (1958) também havia listado outras propriedades da “kansita” (na verdade, mackinawita): aparentemente ferromagnética, provavelmente semicondutora, solúvel em óleo e não em água e pirofórica (ou seja, pode sofrer auto-ignição em contato com o ar).

A mackinawita ocorre extensivamente na natureza, tanto em condições laboratoriais, como em produtos de corrosão (SHOESMITH et al., 1980). Sabe-se que é também o produto inicial da redução bacteriana de sulfato na presença de íons ferrosos, além de ser o primeiro produto da reação entre sulfato ferroso e sulfeto de sódio (RICKARD, 1969 In SMITH e MILLER, 1975). Em sistemas de solução de sulfeto de sódio – ferro, observou-se que o principal tipo de sulfeto de ferro formado sobre a superfície do ferro era mackinawita e a proporção dos outros constituintes era dependente do tempo e do pH (AL-AWADI, 1974 In SMITH, 1975).

Nos estudos de corrosão realizados tem-se relatado que este tipo de sulfeto apresenta características pouco protetoras, fato atribuído sobretudo aos defeitos existentes em sua estrutura (MEYER, 1958).

4.1.2. Pirrotita

Este é um sulfeto de ferro deficiente em ferro, com composição variando de Fe_7S_8 a FeS (troilita, que é a pirrotita estequiométrica) (WADSLEY, 1964; LOTGERING,

1956 e ARNOLD, 1962 **In** SMITH e MILLER, 1975). Sua estrutura cristalina (Figura 32) é do tipo arseneto de níquel (WELLS, 1962 **In** SMITH e MILLER, 1975).

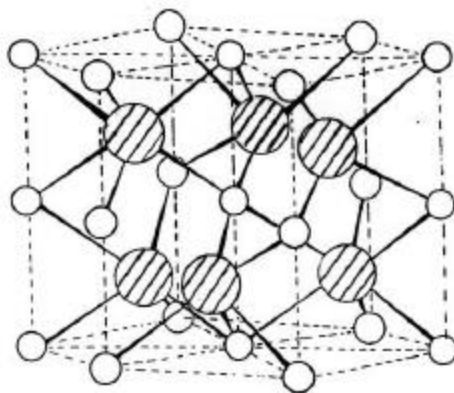


FIGURA 32 - ESTRUTURA DA PIRROTITA – TIPO ARSENETO DE NÍQUEL
(WELLS, 1962 **In** SMITH e MILLER, 1975)

Os círculos listrados representam os átomos de ferro.

BERTAUT (1953 **In** SMITH e MILLER, 1975) reportou que a pirrotita monoclinica, Fe_7S_8 , é uma estrutura ordenada de defeitos, com uma vacância em cada quatro posições de metal, limitados a cada segunda camada.

A pirrotita também ocorre na forma hexagonal, na faixa de composição de $Fe_{0,90}S$ a $Fe_{0,94}S$. Suas propriedades magnéticas dependem da temperatura e da composição: a temperaturas maiores que $200^{\circ}C$, a pirrotita tende ao ferrimagnetismo com o aumento da deficiência de cátion, porém, abaixo de $200^{\circ}C$, a pirrotita hexagonal é anti-ferromagnética (JELLINEK, 1968 e SUBBARAO, 1964 **In** SMITH e MILLER, 1975). Além disso, a pirrotita apresenta propriedades de um semicondutor do tipo-p (ZELOUF e SIMKOVITCH, 1969 **In** SMITH e MILLER, 1975) e possui coloração marrom ou, no caso da troilita, preta (MEYER, 1958).

4.1.3. Greigita

Quem primeiro definiu este minério foi SKINNER et al., em 1964, na Califórnia, embora outros autores tenham anteriormente descoberto este mesmo composto, ao qual haviam chamado de “melnikovita” (RICKARD et al., 1987).

A greigita é um tio-espínélio de ferro, Fe_3S_4 , que consiste de enxofre em arranjo cúbico densamente empacotado com oito íons de ferro em coordenação tetraédrica e dezesseis íons de ferro em coordenação octaédrica - Figura 33 (JELLINEK, 1968 In SMITH e MILLER, 1975).

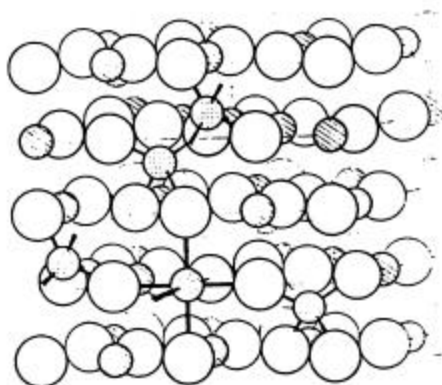


FIGURA 33 – ESTRUTURA DA GREIGITA
(JELLINEK, 1968 In SMITH e MILLER, 1975)

Os átomos de ferro marcados com pontos ocupam espaços tetraédricos e os listrados ocupam os vazios octaédricos.

Tem sido relatado que esta espécie de sulfeto é ferromagnética (BERNER, 1967; MORICE et al., 1969 e SKINNER, 1964 In SMITH e MILLER, 1975) e apresenta propriedades semicondutoras (RICKARD, 1987).

YAMAGUCHI & MOORI (1972 In SMITH e MILLER, 1975) relataram a produção de greigita como produto de corrosão de aço em um eletrólito aquoso de sulfeto de hidrogênio.

BERNER (1967 In SMITH e MILLER, 1975) verificou que a greigita é

termodinamicamente instável em relação à troilita e à pirita.

4.1.4. Smitita

A estrutura cristalina da smitita consiste de camadas de estrutura tipo-pirrotita amontoadas de tal maneira que a constante de rede da smitita perpendicular ao eixo hexagonal c (a_c) é igual a constante a_c da pirrotita; contudo, a constante de rede para a smitita paralela ao eixo hexagonal c (a_{c0}) é igual a $6a_{c0}$ para a pirrotita (EVANS et al., 1957 In SMITH e MILLER, 1975).

A estrutura da smitita está mostrada na Figura 34 e apresenta uma super-rede romboédrica, provavelmente devido a um ordenamento de vacâncias de ferro (EVANS et al., 1957 In SMITH e MILLER, 1975).

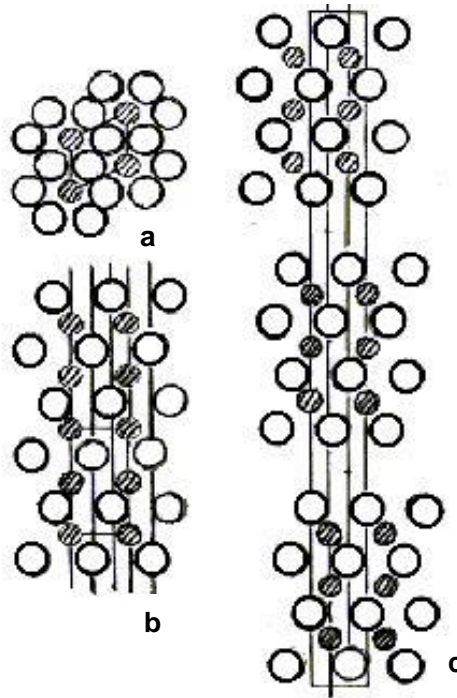


FIGURA 34 – ESTRUTURAS DA SMITITA E DA PIRROTITA
(EVANS et al., 1957 In SMITH e MILLER, 1975)

- (a) Estrutura da pirrotita projetada ao longo do eixo hexagonal "c";
- (b) Pirrotita projetada ao longo do eixo hexagonal "a";
- (c) Estrutura da smitita projetada ao longo do eixo hexagonal "a";
Os círculos riscados representam átomos de ferro.

A smitita apresenta coloração marrom (MEYER, 1958) e, assim como a greigita, tem sido considerada fortemente ferromagnética (EVANS et al., 1957 In SMITH e MILLER, 1975)

A similaridade de densidades entre a greigita ($4,06 \text{ g.cm}^{-3}$) e a smitita ($4,07 \text{ g.cm}^{-3}$) refletem a semelhança de composição e de arranjo de enxofre: a greigita apresenta empacotamento cúbico denso e a smitita possui uma mistura de empacotamento cúbico e hexagonal denso (RICKARD et al., 1987).

4.1.5. Marcassita

A marcassita é um dissulfeto ferroso com estrutura ortorrômbica (Figura 35), na qual o enxofre apresenta-se sob a forma de polissulfeto (S_2^{2-}) (PHILLIPS e WILLIAMS, 1966 In SMITH e MILLER, 1975).

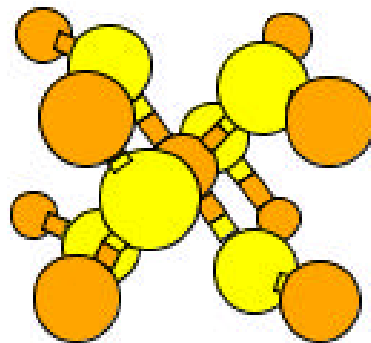


FIGURA 35 – ESTRUTURA DA MARCASSITA
(WELLS, 1962 In SMITH e MILLER, 1975)

Os círculos listrados representam os átomos de ferro

Foi reportado que a marcassita é deficiente em enxofre com não-estequiometria variável (BUERGER, 1934 In SMITH e MILLER, 1975). Apresenta coloração amarela e quanto à susceptibilidade magnética, foi considerada como sendo paramagnética (MEYER, 1958).

4.1.6. Pirita

Certamente esta espécie de sulfeto de ferro é a mais comumente encontrada na natureza (RICKARD et al., 1987).

Trata-se de um polissulfeto de ferro (II) que possui estrutura cristalina cúbica (Figura 36) (RICKARD et al., 1987). Aliás, esta foi uma das primeiras estruturas analisadas pelo modelo de difração de raios-X (BRAGG, 1914 In RICKARD et al., 1987). Os átomos metálicos estão arranjados nos vértices e centrados nas faces do cubo e os ânions polissulfeto (S_2^{2-}) na forma de halteres encontram-se no centro do cubo e nas metades de suas arestas (RICKARD et al., 1987).

Espectroscopias Mossbauer mostraram que a ligação ferro-enxofre na pirita é mais forte do que na marcassita, o que torna a pirita mais iônica (MORICE et al., 1969 In SMITH e MILLER, 1975).

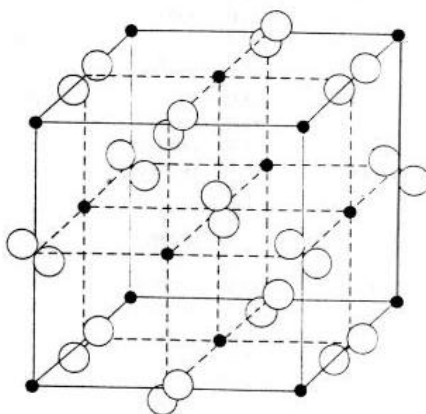


FIGURA 36 – ESTRUTURA DA PIRITA
(RICKARD et al., 1987)

As esferas pretas representam os átomos de ferro e as brancas, os átomos de enxofre

A variação de estequiometria da pirita é pequena, podendo este sulfeto ser deficiente tanto em ferro quanto em enxofre, resultando, portanto, em propriedades de semicondutor tipo p ou n, respectivamente (SMITH e MILLER, 1975).

Assim como a marcassita, a pirita apresenta cor amarelada e comporta-se de forma paramagnética (MEYER, 1958).

4.1.7. Outros Sulfetos de Ferro

De Medicis (1970 *In* SMITH e MILLER, 1975) observou a formação de um **FeS cúbico** metaestável formado sobre ferro de alta pureza em soluções de sulfeto de hidrogênio de concentração maior do que 0,1 M. Aparentemente constitui-se em um composto intermediário entre o FeS tetragonal (mackinawita) e o FeS hexagonal (pirrotita).

Também já foi produzido um **sulfeto férrico, Fe₂S₃**, sob condições não-aquosas, mas a ligação íon férrico-sulfeto é instável (BOEHME e FLAIG, 1966 *In* SMITH e MILLER, 1975).

Outro sulfeto é produzido a partir da reação entre sulfeto de hidrogênio e íon ferroso em soluções aquosas de pH neutro: o **FeS amorfo** (RICKARD et al., 1987). Sua exata composição e suas características têm sido fonte de divergências ao longo dos anos. BERNER (1964a *In* RICKARD et al.) observou que este sulfeto era amorfo por difração de raios-X e que era mais solúvel do que a mackinawita (BERNER, 1967 *In* SMITH e MILLER, 1975). O mesmo autor sugeriu que poderia ser simplesmente uma mistura finamente granulada de mackinawita e greigita. RICKARD (1969 *In* RICKARD et al., 1987) obteve picos de difração de raios-X característicos de mackinawita e questionou se realmente este sulfeto era distinto da mackinawita. KORNICKER (1985, *In* RICKARD, 1987) notou que o FeS amorfo se transformava em mackinawita em uma solução agitada com excesso de H₂S em poucos dias e à temperatura ambiente. Ele também reportou que a secagem pode mudar muitas de suas propriedades, indicando que esta espécie deve existir primeiramente como um hidrato. Acredita-se que a greigita Fe₃S₄ possa ser produzida pela oxidação de FeS (SWEENEY e KAPLAN, 1973 *In*

RICKARD, 1987), assim como a smitita Fe_3S_4 é derivada da oxidação da pirrotita (TAYLOR, 1970 In RICKARD, 1987). É provável ainda que o sulfeto de ferro amorfo seja precursor da mackinawita (RICKARD, 1987).

4.2. 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, como pode ser visto na Figura 37 (RICKARD, 1969 In SMITH e MILLER, 1975; BERNER, 1964).

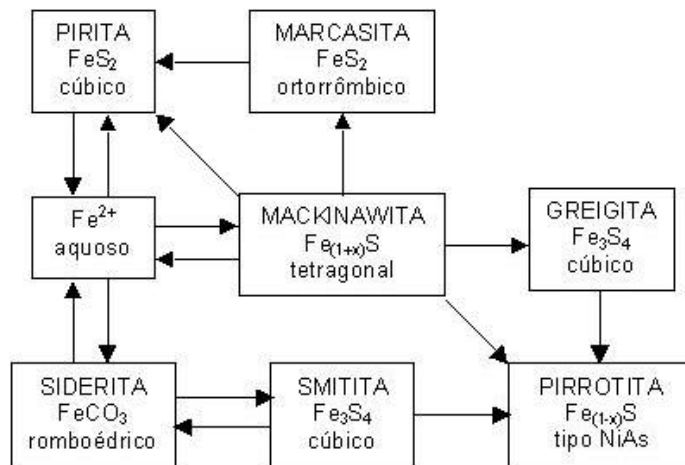


FIGURA 37 – SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS INTER-RELAÇÕES ENTRE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÕES AQUOSAS (após RICKARD, 1969 In SMITH e MILLER, 1975)

Com base nos experimentos conduzidos até o momento, acredita-se que a corrosão inicial do aço por sulfeto de hidrogênio aquoso a baixas temperaturas deve envolver a formação de até três tipos de monossulfetos de ferro: mackinawita, sulfeto ferroso cúbico e troilita (FeS hexagonal estequiométrica) (TAKENO et al., 1970 e DE

MÉDICIS, 1970 In SHOESMITH et al., 1980; BERNER, 1962; WIKJORD et al., 1980). Medidas de solubilidade e estudos de inter-conversão indicam a seguinte ordem de estabilidade: troilita > mackinawita > FeS cúbico. A troilita parece ser uma fase estável no sistema Fe – S (WARD, 1970 In SHOESMITH et al., 1980), mas se apresentou metaestável com relação à pirita ou à pirrotita em soluções usadas em alguns estudos (BIERNAT e ROBINS, 1972 In SHOESMITH et al., 1980). A mackinawita, por sua vez, mostra-se metaestável em todas as condições, apesar de ocorrer extensivamente. Quanto ao sulfeto de ferro cúbico, poucas informações existem além do fato de ocorrer como produto de corrosão e de facilmente ser convertido à mackinawita (TAKENO et al., 1970 e DE MÉDICIS, 1970 In SHOESMITH et al., 1980).

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

4.3. DIAGRAMA DE POURBAIX

Diversos trabalhos já foram realizados, mas ainda não foram estabelecidas exatamente as condições 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).

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 de diferentes espécies do sistema. Um exemplo de diagrama simplificado é mostrado na Figura 38, envolvendo espécies

estáveis num sistema Fe – S – H₂O. A potenciais mais negativos apresenta-se a região de imunidade, em que o ferro tende a permanecer protegido, sob a forma de Fe metálico. Na faixa de pH de 0 até cerca de 4 e a potenciais mais positivos do que a região de imunidade, encontra-se a região de corrosão ativa do metal, gerando íons Fe²⁺. Já as duas áreas sombreadas perfazem a região de passivação, sendo a eficiência da proteção ao metal dependente do tipo de sulfeto de ferro formado.

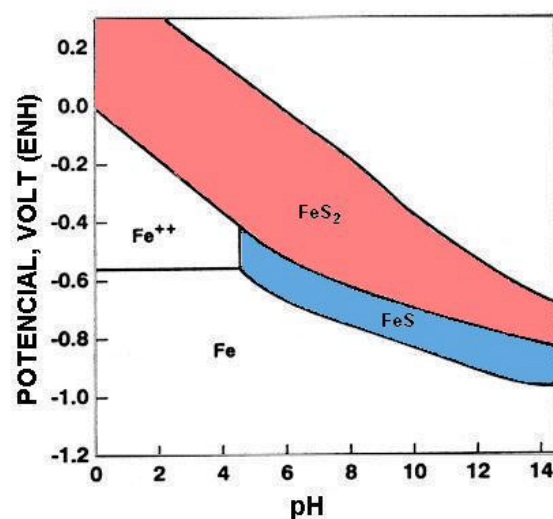


FIGURA 38 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA FE – S – H₂O
(FOROULIS, 1980 In FOROULIS, 1993)

Pode-se então tentar prever o produto de corrosão em meios aquosos de H₂S. Medidas de potencial de corrosão do aço carbono nestes meios a diferentes valores de pH apresentam-se na Figura 39. Com base nestes valores de potencial de corrosão, a espécie termodinamicamente estável no diagrama da Figura 38 seria FeS₂. Entretanto, os filmes obtidos experimentalmente nesta faixa de pH tendem a ser FeS e misturas de FeS e FeS₂ de diferentes estruturas cristalográficas. Isto acontece porque o diagrama é construído com base em informações termodinâmicas, não levando em conta os aspectos cinéticos das reações e nem sempre se atinge um equilíbrio termodinâmico

completo (FOROULIS, 1993).

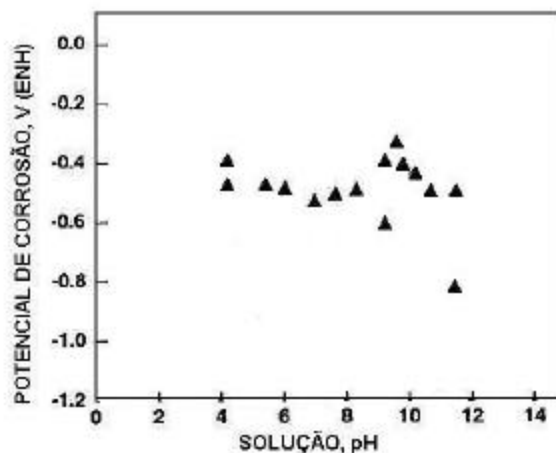


FIGURA 39 – POTENCIAL DE CORROSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE SULFETO EM FUNÇÃO DO PH (FOROULIS, 1980 In FOROULIS, 1993)

Na Figura 40 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.

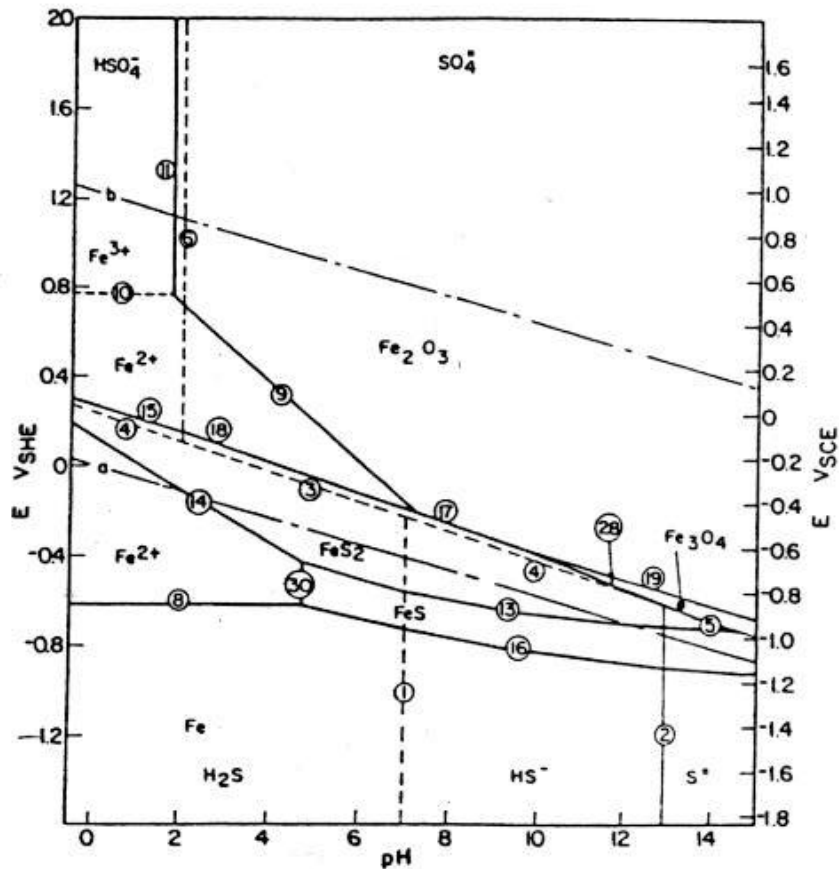


FIGURA 40 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA A 25 °C E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE, $C_{T,H_2S} = 4 \times 10^{-2}$ M (OS NÚMEROS IDENTIFICAM OS LIMITES DE EQUILÍBRIO) (OGUNDELE e WHITE, 1986)

A Figura 41 permite comparar as regiões de um sistema Fe – S – H₂O com as de um sistema Fe – H₂O. Como pode ser visto, a região de passividade assumida na presença de sulfeto estende-se por uma faixa maior de potencial e pH do que aquela para a passivação por oxigênio. Seria de se esperar, portanto, que a corrosão fosse menos provável em presença de sulfeto; no entanto, os filmes passivantes de sulfeto não são uma barreira tão efetiva quanto os filmes de óxido. A presença de íons sulfeto no ambiente de uma estrutura metálica pode não só acarretar maior corrosão do metal desprotegido, mas também pode tornar mais difícil a aplicação de proteção contra a

corrosão (HORVATH e NOVAK, 1964 In SMITH e MILLER, 1975).

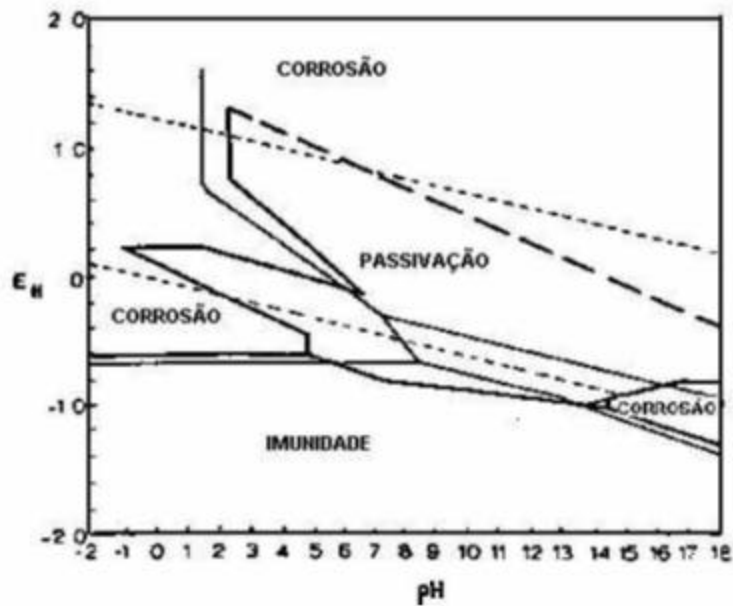


FIGURA 41 – REGIÕES DE IMUNIDADE, CORROSÃO E PASSIVAÇÃO PARA O SISTEMA $Fe-H_2O$ (LINHAS FINAS) E PARA O SISTEMA $Fe-S-H_2O$ (LINHAS GROSSAS) (POURBAIX, 1974 e BOUET e BRENET, 1963 In SMITH e MILLER, 1975)

4.4. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO

4.4.1. Composição da Solução

4.4.1.1. H_2S

Utilizando concentrações de sulfeto acima de 515 ppm no sistema óleo - salmoura - sulfeto de hidrogênio, SHANNON & BOGGS (1959 In SMITH e MILLER,

1975) observaram 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.

SARDISDO et al. (1963) e GRECO e SARDISCO (1966 In SMITH e MILLER, 1975), estudando um sistema $H_2S-CO_2-H_2O-Fe$, descobriram que camadas protetoras compostas principalmente por pirrotita e pirita eram produzidas a concentrações baixas de sulfeto (15 – 1700 ppm), enquanto que uma película não-protetora de mackinawita era formada a mais altas concentrações de sulfeto (1700 – 66000 ppm).

Foi observado neste estudo que a área superficial efetiva do filme de mackinawita era consideravelmente maior do que a dos filmes protetores, para iguais áreas de metal base. Esta diferença na área efetiva superficial poderia ser devido à descontinuidade do filme de mackinawita, como foi observado por MEYER et al. (1958).

4.4.1.2. CO_2

MEYER et al. (1958) realizaram alguns experimentos com aço imerso em salmouras ácidas, ora saturadas somente com H_2S , ora com H_2S e CO_2 . Em ambos os casos, foi observada a formação de uma camada fina de mackinawita, seguida de uma camada mais espessa de mackinawita. Em presença de CO_2 , no entanto, não foi observado aumento de corrosão, fato que foi constatado nas soluções livres de CO_2 , após a formação do filme de mackinawita (vide Figura 42).

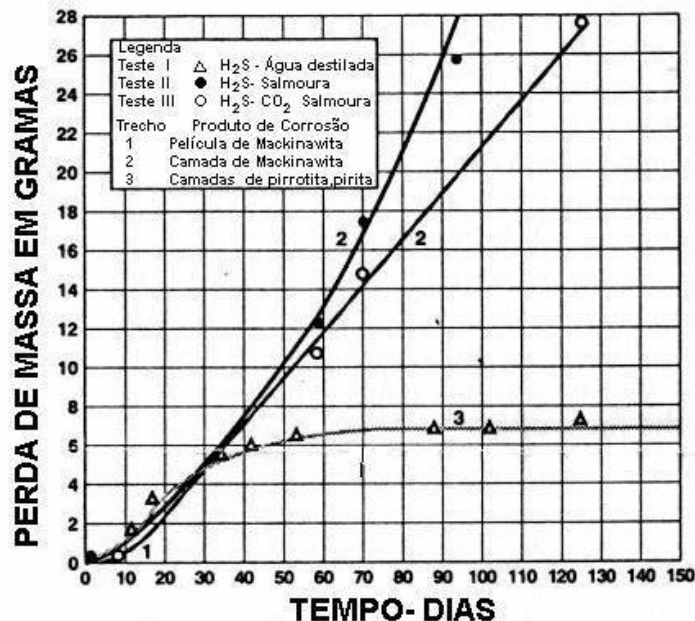


FIGURA 42 – VARIAÇÃO COM O TEMPO DA PERDA DE MASSA DE AÇO CARBONO EXPOSTO A DIFERENTES MEIOS AQUOSOS DE H_2S (MEYER et al., 1958)

Considerando uma mistura de CO_2 e H_2S em solução salina, o sulfeto de ferro irá precipitar preferencialmente ao carbonato, a menos que a pressão parcial de H_2S seja muito baixa (EWING, 1955).

4.4.1.3. Cloretos

Em seus experimentos, MEYER et al. (1958) também comparou o comportamento do aço em água destilada com H_2S e em salmouras (5 % de NaCl) com H_2S . Quando o eletrólito era sulfeto de hidrogênio em água formava-se inicialmente uma película fina de mackinawita, que era convertida para um filme mais espesso de mackinawita e posteriormente tornava-se coberta por camadas protetoras de pirrotita e pirita (Figura 43). Já no caso das salmouras, formou-se a película de mackinawita e, em

seguida, o filme de mackinawita, porém não foi detectado nenhum filme de pirrotita – pirita, mesmo após vinte semanas de experimento. Quanto à perda de massa registrada, até cerca de 30 dias de experimento, não há muita diferença entre os dois meios (Figura 42). No entanto, a partir do momento em que se forma o filme protetor de pirrotita e pirita no caso da solução com água, nota-se uma diminuição drástica da taxa de corrosão, o que não ocorre nos experimentos em salmouras.



FIGURA 43 – SEQÜÊNCIA DE FORMAÇÃO DE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÃO DE ÁGUA DESTILADA COM H_2S NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO DE MEYER (1958)

Segundo FOROULIS (1993), a presença de íons cloreto enfraquece o filme de sulfeto de ferro e acelera a corrosão (Figura 44), sobretudo na forma de pite.

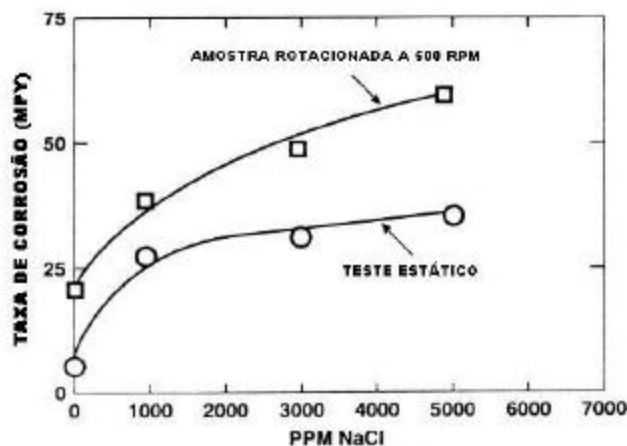


FIGURA 44 – EFEITO DE ÍONS CLORETO NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE SULFETO DE AMÔNIO (0,5 M), PH 9,5, A 25 °C (FOROULIS, 1993)

Na Figura 45 também pode ser visto o efeito acelerador dos cloretos sobre a corrosão do aço carbono em soluções de água destilada – H₂S, a 25°C e pH = 4,2. Este gráfico mostra um aumento muito mais pronunciado da corrosão, com a adição de quantidades de cloretos em um teste estático (FOROULIS, 1993).

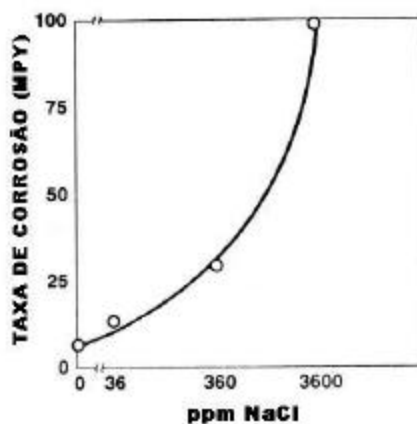


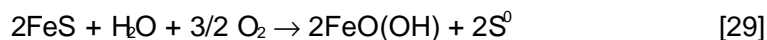
FIGURA 45 – EFEITO DE CLORETOS NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS DE SULFETO (PH 4,2); ÁGUA DESTILADA SATURADA COM H₂S A 25 °C; TESTE ESTÁTICO (FOROULIS, 1993)

4.4.1.4. Presença de oxigênio ou outros agentes oxidantes

Foi observado que a presença de agentes oxidantes promovem a formação do íon dissulfeto (S₂²⁻) requerido para a formação de FeS₂ (WIKJORD et al., 1980).

Em experimentos realizados por BERNER (1964) sobre as condições de formação dos sulfetos de ferro, somente foi observada a formação de pirita, marcassita e enxofre elementar quando houve oxidação pelo ar ou quando outro agente oxidante estava presente. A formação de pirita e marcassita por oxidação devido ao ar somente ocorreu a baixos valores de pH (< 4). Em valores de pH mais altos, somente enxofre elementar foi formado. Nestes mesmos testes o autor verificou também que o sulfeto de ferro cúbico não ocorreu em nenhuma corrida em que houve exclusão total do ar.

CRAIG (1979) conduziu trabalhos para examinar os tipos de sulfetos de ferro formados sobre aço carbono em ambientes de H_2S com teores de oxigênio variáveis (de 0 até 7,4 ppm), durante períodos de exposição diferentes (de 1 até 7 dias), à temperatura de 25 °C e $pH \approx 5,5$. Em todas as condições, o produto de corrosão formado foi FeS tetragonal (mackinawita). Foram realizados testes com algumas amostras para avaliar a estabilidade dos filmes em contato com o ar. Neste caso duas situações foram observadas: ou ocorria oxidação para enxofre elementar e óxido de ferro ou as amostras permaneciam como mackinawita. Os produtos de corrosão formados em soluções sem oxigênio durante 5 e 7 dias, quando expostos à atmosfera, foram oxidados a enxofre- α (ortorrômbico) e γ -FeO(OH) (lepidocrocita) por meio da reação [29]. Este óxido é posteriormente transformado em Fe_3O_4 (magnetita). Após 20 horas, no entanto, ainda havia quantidade residual de mackinawita.



Já as amostras formadas na solução com 7,4 ppm de oxigênio (que é o valor correspondente à saturação sob pressão atmosférica) por períodos de 1, 3 e 7 dias, não apresentaram indícios de oxidação depois de 20 horas de exposição ao ar, permanecendo o FeS tetragonal.

4.4.2. pH

Muitos pesquisadores (BARTONICEK, 1966 In SMITH e MILLER; EWING, 1955; SARDISCO e PITTS, 1965) 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 (SARDISCO e PITTS, 1965).

A Figura 46 mostra a variação do inverso do poder de proteção ($1/P$) de filmes superficiais de sulfeto formados sobre aço carbono, em função do pH da solução em meios úmidos de H_2S (SARDISCO e PITTS, 1965).

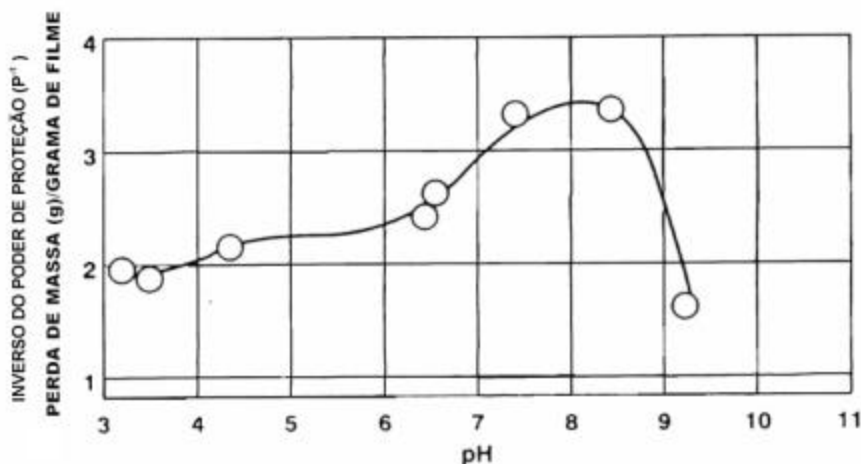


FIGURA 46— INVERSO DO PODER DE PROTEÇÃO (P^{-1}) DE FILMES DE SULFETO DE FERRO EM FUNÇÃO DO PH DE MEIOS AQUOSOS DE H_2S (SARDISCO e PITTS, 1965)

Os dados apresentados mostram que o filme de sulfeto de ferro é menos protetor na região de 6,5 a 8,8 e se torna mais protetor a $pH < 5,0$ ou $pH \geq 9,2$. Análises de difração de elétrons dos filmes produzidos revelaram que, na faixa de pH de 6,5 – 8,4, a mackinawita (FeS) era o único componente. Já nas faixas de pH 4,0 – 6,3 e 8,8 – 11, além da mackinawita (principal componente), foram encontrados também FeS_2 (pirita ou marcassita) e troilita. Foi mostrado que a espécie mackinawita era responsável pela não-proteção dos filmes de sulfeto. Por esta razão, o filme superficial deveria ser mais protetor quando o pH da solução fosse menor do que 6 e maior do que 9,5, situação em que os filmes contêm outras espécies, como troilita, pirrotita e pirita, além da mackinawita. Na faixa intermediária de pH (entre 6 e 9,5), onde o bissulfeto é a espécie de enxofre predominante na solução, este íon parece suprimir a formação das espécies

mais protetoras (pirita, pirrotita e troilita). Entretanto, cabe ressaltar que os limites de pH em que os diferentes filmes de sulfeto de ferro são estáveis dependem da composição química da solução, da concentração de espécies de enxofre em solução, de outras impurezas presentes, temperatura e outros fatores (FOROULIS, 1993).

A Figura 47 mostra um gráfico da influência do pH de soluções $H_2O - H_2S$ em relação a: corrosão, atividade de hidrogênio e porcentagem de redução da ductilidade de um aço carbono A-515-70. As soluções de teste contêm soluções tampão e soluções de sulfeto de amônio saturadas com H_2S à pressão atmosférica e $25^\circ C$. A porcentagem de redução da área foi obtida por testes de lenta taxa de alongação, a atividade de hidrogênio foi avaliada por uma sonda de hidrogênio intrusiva e as taxas de corrosão foram estimadas por perda de peso de cupons expostos durante 75 horas.

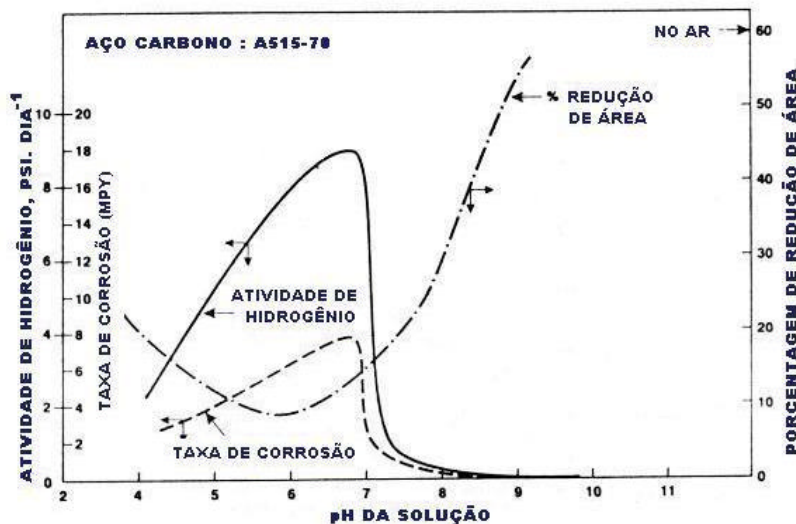


FIGURA 47 – EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO NA CORROSÃO, NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E NA TENDÊNCIA DE TRINCAMENTO POR H_2S ÚMIDO (% DE REDUÇÃO DA DUCTILIDADE) DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES COM SULFETO (FOROULIS, 1993)

Analisando as curvas, pode-se dizer em linhas gerais que entre pH de 5,0 – 7,5, ocorrem os maiores valores de taxa de corrosão, atividade de hidrogênio e redução de

ductilidade (menor porcentagem de redução na área transversal). A mais altos valores de pH, a corrosão e a atividade de hidrogênio diminuem substancialmente com o aumento do pH, enquanto o efeito do meio na redução da ductilidade do aço torna-se progressivamente menor. Na região de pH abaixo de 5,5, o efeito nas três propriedades medidas é menos pronunciado. Isto foi atribuído à menor solubilidade do H_2S nestas condições e ao filme mais protetor de sulfeto de ferro (FOROULIS, 1993).

Outra bibliografia (EHMKE, 1981) traz a informação de que, na faixa de 7 a 8, a película de sulfeto é resistente e inteira, porém, entre 8 e 9, passa a ser porosa e pode ser mais facilmente removida pelo fluxo de solução. A velocidade de penetração do hidrogênio é mínima para pH na faixa de 7,5 a 8,0, aumentando para pH mais baixo devido ao ataque ácido e, para pH mais alto, devido ao aumento da concentração de íon bissulfeto (Figura 5).

4.4.3. Condições de temperatura e pressão

Baseado nos resultados de seus experimentos sobre as condições de formação de sulfetos de ferro, BERNER (1964) afirmou que o aumento da temperatura acelerou reações que seriam muito lentas ou completamente inibidas à temperatura ambiente. Da mesma forma, normalmente as reações de corrosão são favorecidas quando se opera a maiores temperaturas.

Quanto à pressão, esta não apresenta influência direta nas reações de corrosão, porém altera a solubilidade do gás H_2S em solução e um aumento da pressão do sistema implica em aumento da quantidade de H_2S dissolvido no meio (EWING, 1955). A influência da pressão é significativa, no entanto, no que diz respeito à severidade dos danos induzidos na estrutura metálica em serviço com sulfeto, sendo maiores os problemas quanto maiores forem as pressões de operação.

4.4.4. Fase (líquida ou gasosa) do meio

DAUTOVICH e HAY (1978) investigaram filmes formados sobre o aço carbono em meios gasosos úmidos e em água saturada com H_2S . Por análise de MEV verificou-se que as películas formadas nos dois ambientes eram muito diferentes entre si. Os filmes de sulfeto gerados na fase gasosa tendiam a ser porosos, não aderentes e relativamente espessos. Já os formados na fase líquida eram mais densos, mais finos e aderentes. Para testar a eficácia dos filmes como barreira ao hidrogênio, os pesquisadores compararam a permeação de hidrogênio através das películas formadas na fase gasosa com a permeação através dos filmes inicialmente formados em líquido e posteriormente expostos ao meio gasoso com H_2S . A Figura 48 mostra que o filme formado após 118 horas em fase líquida era cerca de 10 a 20 vezes mais eficaz como barreira ao hidrogênio do que os filmes formados diretamente na fase gasosa.

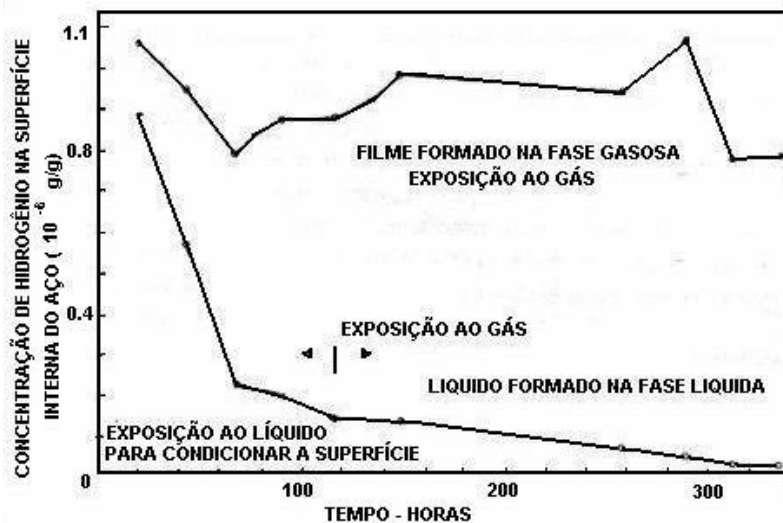


FIGURA 48— CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA FILMES FORMADOS EM FASE GASOSA E LÍQUIDA, EXPOSTOS AO MESMO MEIO GASOSO DE H_2S AQUOSO (DAUTOVICH e HAY, 1978)

4.4.5. Condições Hidrodinâmicas

A Figura 49 mostra o efeito da concentração de bissulfeto de amônio (expresso como H_2S) na corrosão do aço carbono em soluções alcalinas em duas condições distintas: testes dinâmicos e estáticos. Nos testes completamente estáticos, a corrosão mostra-se razoavelmente baixa e independente da concentração de HS^- . Em presença de turbulência, entretanto, ocorre um aumento da corrosão, o que sugere que o filme de sulfeto de ferro formado deve estar sendo removido e não é muito estável (FOROULIS, 1993).

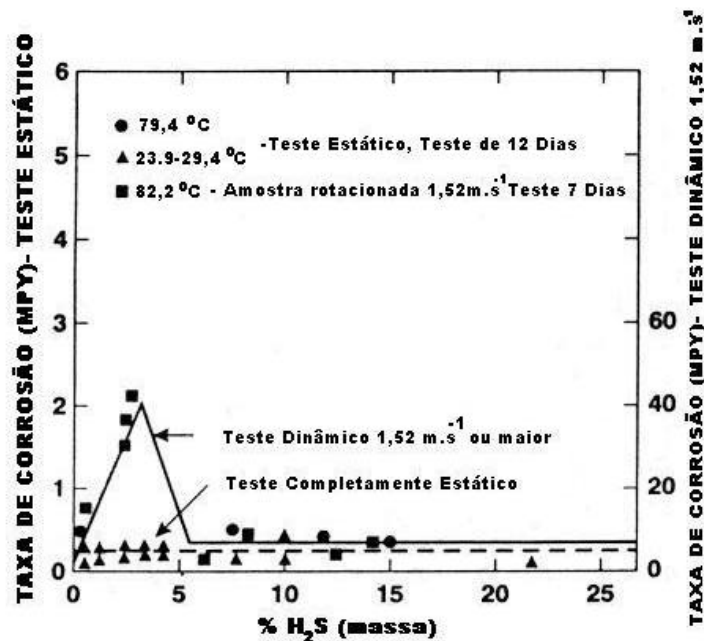


FIGURA 49 – VARIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE SULFETO DE AMÔNIO COM A CONCENTRAÇÃO DE SULFETO, EM CONDIÇÕES DINÂMICAS E ESTÁTICAS (FOROULIS, 1993)

4.5. CORROSÃO POR SULFETO DE FERRO SÓLIDO

Foi dito no início do presente capítulo que os sulfetos de ferro poderiam induzir o aparecimento de novos mecanismos de corrosão no aço. SHEPPARD (1950, In SMITH e MILLER, 1975) e TRESEDER (1955, In SMITH e MILLER, 1975), por exemplo, realizaram estudos para comparar a corrosividade relativa de diversos compostos de enxofre comumente encontrados em situações onde ocorre corrosão em meios gasosos ácidos. Eles descobriram que certos sulfetos, assim como o enxofre elementar, eram altamente corrosivos quando colocados sobre uma superfície de aço em ambiente aquoso (vide dados da Tabela 3).

TABELA 3 – CORROSÃO DO AÇO POR ESPÉCIES DE ENXOFRE COMUMENTE ENCONTRADAS EM POÇOS DE GÁS ÁCIDO

Material em contato com o aço	Penetração (mm/ano)
H ₂ S	12,8 ^(b)
FeS	5,3 ^(b) 3,0 ^(a)
Fe ₃ S ₄	119,6 ^(b)
FeS + S ⁰	270,0 ^(a)
FeS ₂	32,0 ^(b) 26,0 ^(a)
S ⁰	1120,0 ^(b) 1100,0 ^(a)

FONTES: SMITH e MILLER (1975)

NOTAS:

(a) Resultados obtidos por TRESEDER (1955 In SMITH e MILLER, 1975)

(b) Resultados obtidos por SHEPPARD (1950 In SMITH e MILLER, 1975)

Mais tarde, KING et al. (1973 In SMITH e MILLER, 1975) mostraram que a corrosividade de sulfetos de ferro preparados quimicamente estava diretamente relacionada ao conteúdo de enxofre das espécies, como pode ser verificado a partir dos dados da Tabela 4.

TABELA 4 – RELAÇÃO ENTRE A RAZÃO FERRO : ENXOFRE E A CORROSIVIDADE DE SULFETOS DE FERRO QUIMICAMENTE PREPARADOS, COM RELAÇÃO AO FERRO

Tipo de sulfeto de ferro	Razão ferro : enxofre	Perda total de massa provocada por 1 mmol 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)

Em outro estudo (KHAZRAJI, 1975 In SMITH e MILLER, 1975), baseado em dados eletroquímicos, foram feitas algumas previsões quanto à corrosividade dos sulfetos de ferro. A greigita, por exemplo, foi indicada como o sulfeto de ferro mais corrosivo, enquanto a smitita foi considerada a espécie mais provável para induzir processo severo de pite.

O efeito do sulfeto de ferro no processo corrosivo é uma alteração no sentido negativo do potencial de corrosão em relação ao potencial em sulfeto dissolvido somente e uma grande despolarização da superfície do metal, que pode ser parcialmente compensada em algumas circunstâncias por um filme protetor (AL-AWADI, 1974, 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 evolução 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 (SMITH e MILLER, 1975).