

CAPÍTULO 5

**- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM
MEIOS COM SULFETOS -**

5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS

A corrosão do aço em meios alcalinos contendo sulfetos constitui um sério problema tecnológico, presente não só na indústria de petróleo e gás, mas também em diversos outros setores, tais como indústria de papel e celulose e no processo “Girdler-sulphide”, usado para produzir água pesada para reatores de energia nuclear. Por esta razão, inúmeras pesquisas já foram realizadas com o intuito de melhor compreender o comportamento eletroquímico do aço (ou ferro) em tais soluções, algumas das quais serão descritas neste capítulo. Embora não haja consenso quanto à interpretação dos picos e regiões nas curvas voltamétricas, devido provavelmente a diferenças de pH e concentração de sulfeto das soluções testadas, estes trabalhos fornecerão subsídios para a interpretação dos resultados obtidos no desenvolvimento desta dissertação.

BOUET (1963 In SHOESMITH et al., 1978a) realizou uma polarização anódica em sistemas alcalinos com sulfetos (pH = 10,9) e obteve dois picos. O primeiro, a $-0,847$ V (vs ECS), foi atribuído à formação de pirita, enquanto o segundo pico, em $-0,351$ V, foi relacionado à conversão da pirita para magnetita e à oxidação de sulfeto para sulfato. 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 .

Utilizando soluções de Ca(OH)_2 (pH = 12,6) adicionadas de Na_2S , KAESCHE (1970) atribuiu um pico a $E \approx -0,368$ V à deposição de enxofre sobre uma camada dupla de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A valores de pH menores do que 12, foi observada a formação de um filme preto não-protetor de sulfeto de ferro sobre o eletrodo, porém sua natureza não foi determinada.

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

Na Figura 50 podem ser visualizadas algumas das curvas obtidas, com e sem sulfeto em solução.

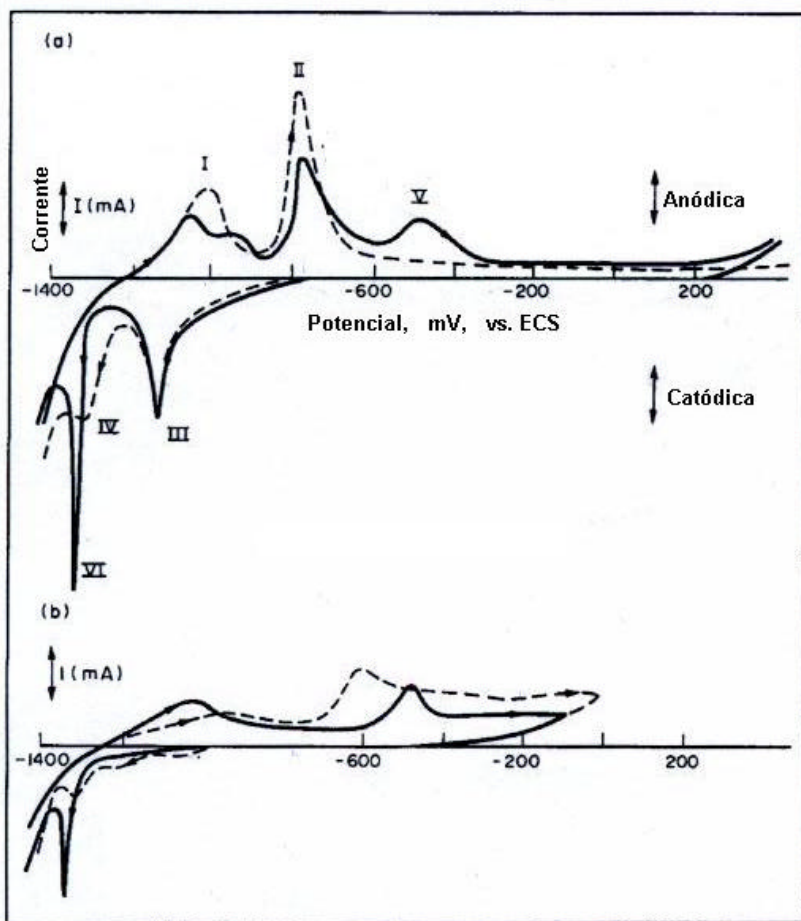
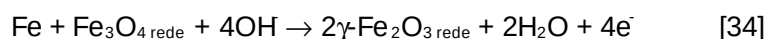
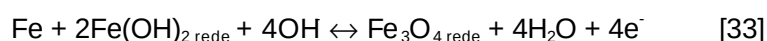
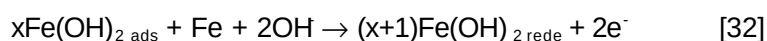
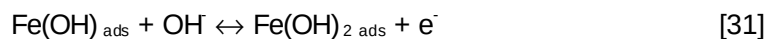


FIGURA 50 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (PRIMEIRO CICLO) PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE OH^- E HS^-

- (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. Com base em GEANA et al. (1974 In SHOESMITH et al., 1978a), os

picos (I) e (II) foram atribuídos, respectivamente, à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (reações [30] a [32]) 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 – reações [33] e [34]).



onde os sub-índices “ads” e “rede” representam espécies adsorvidas e pertencentes à rede do filme, respectivamente.

Os picos (III) e (IV), da varredura no sentido negativo, foram relacionados à redução das camadas de óxido produzidas nos picos (II) e (I), respectivamente.

Já na presença de sulfeto (10^{-2} M) (linha sólida 1A), observou-se a redução dos picos referentes aos óxidos e o aparecimento de: (a) um pico anódico (V), no potencial de $-0,484$ V (vs ECS), que foi atribuído (pelo menos em parte) à deposição eletroquímica de enxofre – reação [35] (sugerida anteriormente por Kaesche) e (b) um pico catódico (VI), a $-1,336$ V, que deveria ser a redução do enxofre depositado.



A presença de enxofre depositado na superfície metálica foi verificada a partir de análises de EDS, o que foi posteriormente contestado por SALVAREZZA et al. (1982), que afirmava que o enxofre detectado poderia ser simplesmente produto da oxidação de espécies de sulfeto expostas ao ar durante a análise.

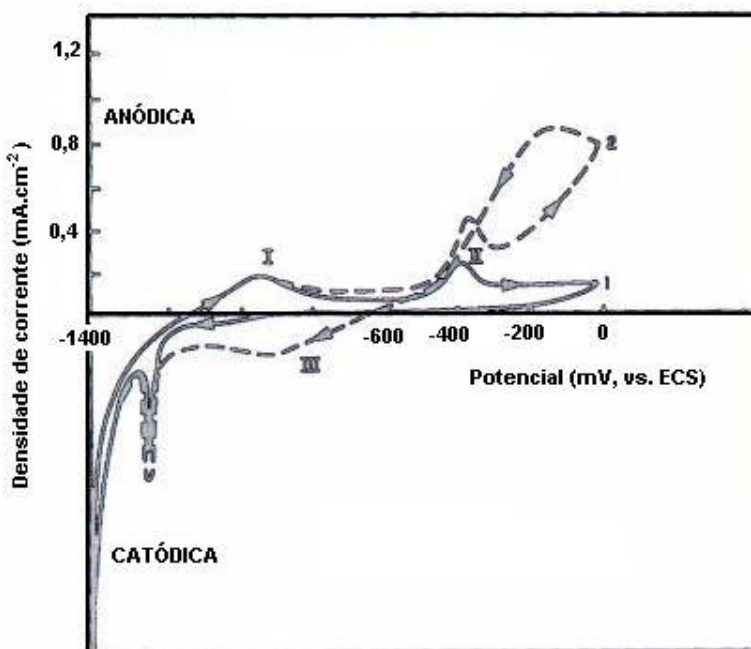
Com o aumento da razão entre as concentrações de HS^- e OH^- ($r = [\text{HS}^-] / [\text{OH}^-]$) em solução (curvas 1B da Figura 50), constatou-se: diminuição do pico (I), ausência do pico (II) e deslocamento do pico (V) para potenciais mais positivos. Isto levou os autores a concluir que a presença de sulfeto provocava a inibição da formação de óxido (pico (I) e, principalmente, pico (II)) por um mecanismo de adsorção competitiva de OH^- e HS^- , sendo a inibição tanto maior quanto mais alta fosse a razão “ r ”.

Entretanto, mesmo com um valor de $r = 2,5$, formou-se óxido preferencialmente em relação à formação de sulfeto de ferro, indicando que a concentração superficial de espécies de sulfeto de ferro adsorvida deveria ser ainda muito baixa para ocorrer a formação do filme de sulfeto efetivamente. Mas a adsorção do sulfeto já era suficiente para inibir a formação do óxido pela redução da quantidade de hidróxido adsorvido. Como a taxa de crescimento do óxido é proporcional ao número de locais disponíveis para adsorção de OH^- , a forte adsorção de HS^- nos sítios ativos da superfície do óxido reduzia o crescimento do óxido.

Além disso, pôde-se verificar também nas curvas 1B da Figura 50 um aumento da corrente anódica após o pico (V), o que sugeriu ou a quebra da passividade pela remoção do depósito de enxofre ou das camadas de óxido, ou posterior oxidação do depósito de enxofre.

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

A Figura 51 mostra voltamogramas registrados para duas razões distintas de $[\text{HS}^-] / [\text{OH}^-]$.

FIGURA 51 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A 10 mV.S⁻¹

(1) [OH] = 0,05 M; [HS] = 0,05 M

(2) [OH] = 0,01 M; [HS] = 0,05 M

A curva (1) representa o comportamento observado no trabalho anterior. A diferença está na curva de razão igual a 5. Neste caso, segundo os pesquisadores, a deposição de enxofre não manteve a passivação; a corrente aumenta novamente e um sulfeto de ferro preto é formado sobre a superfície. Este filme de sulfeto é menos protetor do que o filme de óxido original, o que pode ser inferido pela maior atividade da superfície na varredura inversa em comparação com a direta.

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

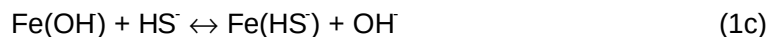
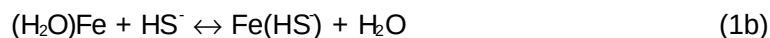
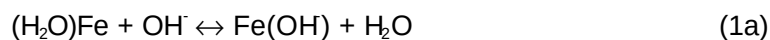
Análises de difração de raios-X do filme crescido potenciostaticamente a potencial mais positivo do que o do pico (II) indicaram que o tipo de sulfeto de ferro parece ser mackinawita (FeS_{1-x}). Quando $[\text{HS}^-] \gg [\text{OH}^-]$, o recobrimento da superfície

pelo sulfeto de ferro ocorre instantaneamente.

Em 1982, SALVAREZZA e colaboradores também desenvolveram pesquisas para esclarecer aspectos relativos à dissolução – passivação do ferro em soluções alcalinas de sulfeto, com base na possível adsorção competitiva de ânions OH^- e HS^- proposta por SHOESMITH et al..

A partir de seus experimentos os autores propuseram uma explicação para o comportamento do ferro em soluções alcalinas com sulfetos baseada no ataque simultâneo de HS^- e OH^- à superfície metálica, originando espécies de sulfeto e de óxido, respectivamente. O processo global foi explicado como se segue:

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

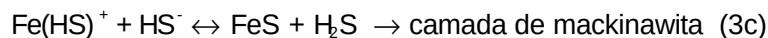


2) Dissolução do ferro e formação do filme de óxido:



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

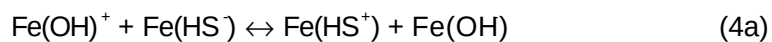




(Observação: de acordo com SHOESMITH (1978b), a formação deste filme é promovida a valores de pH mais baixos).

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

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



onde os parênteses denotam espécies adsorvidas.

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

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

No caso em que se tem $[\text{HS}^-]$ maior do que $[\text{OH}^-]$, a ocorrência do conjunto de reações (2), (3) e (4) dá origem a um filme de óxido com espécies de sulfeto alocadas em

certos pontos da superfície metálica, as quais, sob um dado potencial, se tornam centros de nucleação para o processo de pite no ferro.

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

VERA et al. (1986) trabalharam com uma solução tampão de borato ($\text{pH} = 8,4$) com concentrações variadas de sulfeto ($[\text{Na}_2\text{S}] = 0, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} \text{ M}$) e obtiveram as curvas de polarização anódica apresentadas na Figura 52.

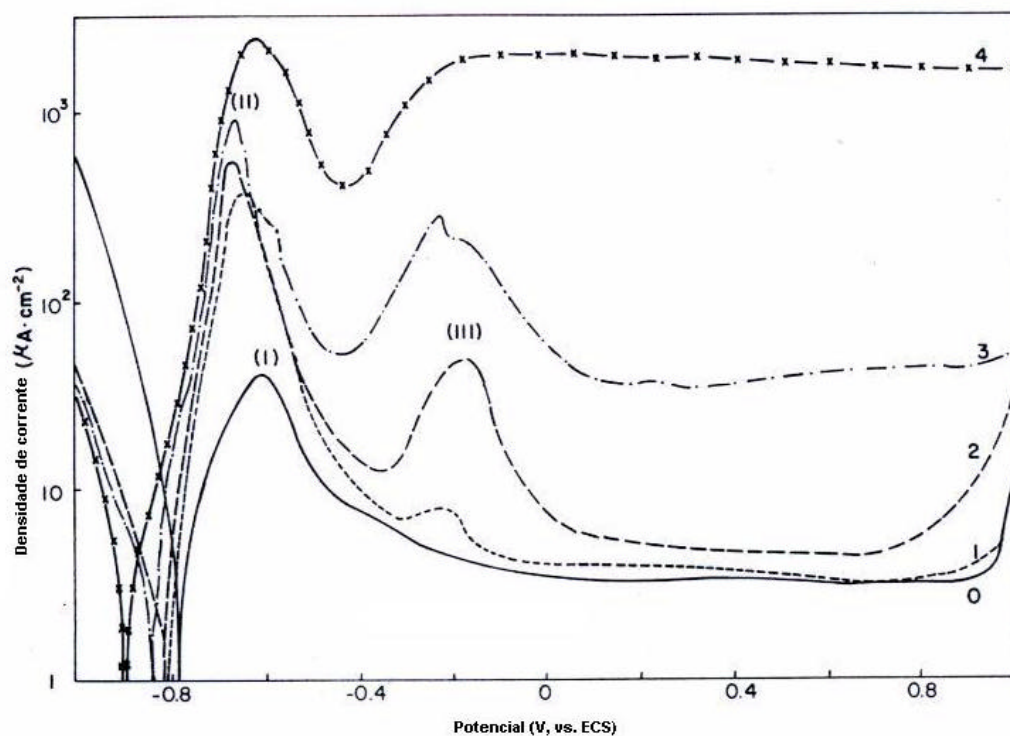


FIGURA 52 – POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO FERRO EM TAMPÃO DE BORATO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFETO; VELOCIDADE DE VARREDURA = $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Curva 0 $[\text{Na}_2\text{S}] = 0$; curva 1 $[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-5} \text{ M}$; curva 2 $[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-4} \text{ M}$;
curva 3 $[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-3} \text{ M}$; curva 4 $[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-2} \text{ M}$

Durante a polarização foi reportada a formação de um filme preto muito espesso, mas não aderente, por volta de $-0,75 \text{ V}$ (vs ECS).

Os resultados experimentais indicaram que:

- o sulfeto de ferro do tipo mackinawita formava-se a potenciais menores do que -0,65 V;
- a transição ativa-passiva era provocada pela cobertura parcial da superfície por uma fase de óxido;
- o pico (III) correspondia à transformação do FeS presente na superfície para Fe₂O₃ e enxofre elementar. Neste potencial, o enxofre poderia também ser produzido por oxidação direta do HS⁻ (reação [35]) e, a mais altos potenciais (maiores do que 0,5 V), poderia ocorrer a formação de pirita, que é um sulfeto de ferro mais protetor do que a mackinawita.

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

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

Foram realizadas voltametrias cíclicas na faixa de potencial de -1,2 a -0,7 V (vs ECS), utilizando várias soluções de NaOH e Na₂S, a saber:

- a) 10⁻² M NaOH + 10⁻¹ M Na₂S
- b) 10⁻¹ M NaOH + 1 M Na₂S
- c) 10⁻¹ M NaOH + 10⁻² M Na₂S
- d) 10⁻¹ M NaOH + 10⁻¹ M Na₂S

Na Figura 53 pode-se observar somente um pico anódico a -0,9 V, cujo formato sugere a possibilidade de ser uma convolução de dois picos, pois eventualmente pode

ser detectado um ombro na subida ou na descida do pico.

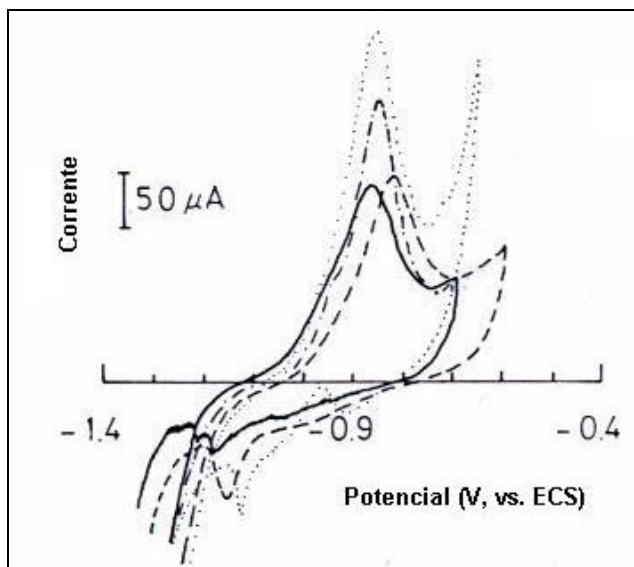


FIGURA 53 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE UM ELETRODO DE FERRO EM DIFERENTES SOLUÇÕES ALCALINAS COM SULFETO, VELOCIDADE DE VARREDURA = $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
 - - - - $10^{-2} \text{ M NaOH} + 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{S}$; ···· $10^{-1} \text{ M NaOH} + 1 \text{ M Na}_2\text{S}$;
 - · - · - $10^{-1} \text{ M NaOH} + 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{S}$; ——— $10^{-1} \text{ M NaOH} + 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{S}$

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

Cabe ressaltar, no entanto, que os pesquisadores não puderam determinar o valor do máximo característico da mackinawita porque não dispunham de amostras deste sulfeto. Assim, não foi possível atestar a presença ou não desta espécie na superfície do eletrodo.

OTERO e ACHUCARRO (1993 e 1994) realizaram várias voltametrias cíclicas em uma solução $0,01 \text{ M Na}_2\text{S}$ entre diferentes limites de potencial.

Na Figura 54 tem-se o voltamograma cíclico obtido entre $-1,25$ e $+0,20 \text{ V}$ (vs ECS).

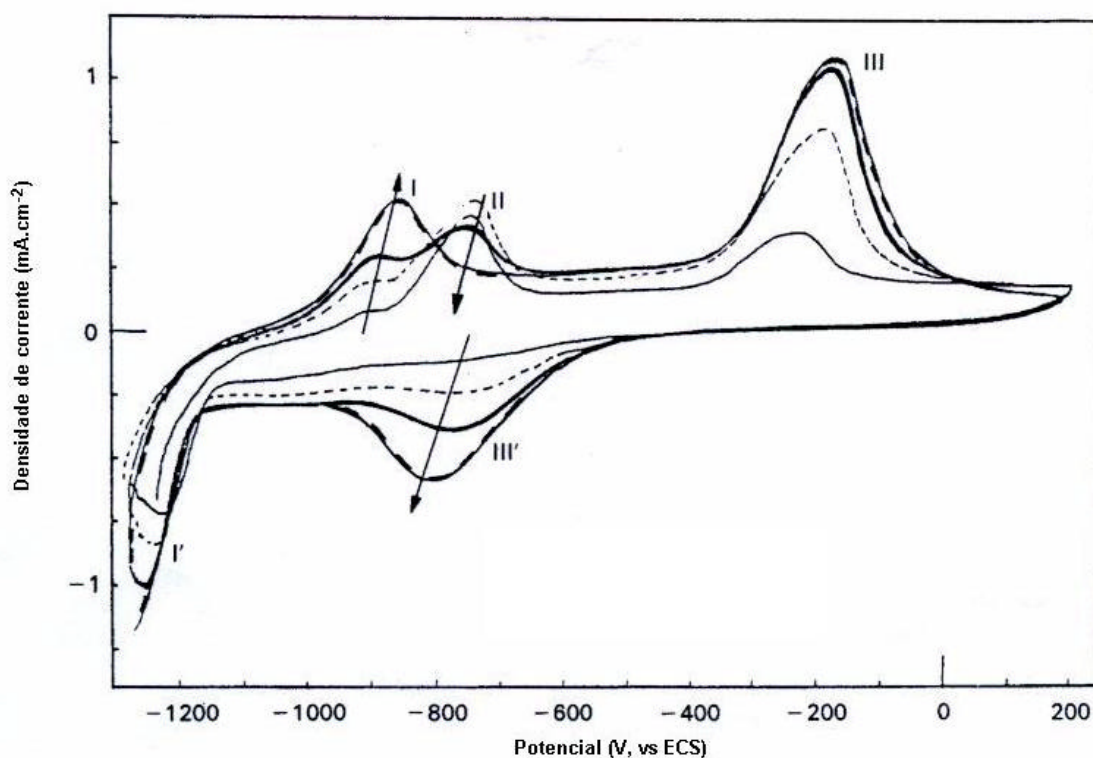


FIGURA 54 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO EM UMA SOLUÇÃO 0,01 M Na_2S ENTRE – 1,25 E +0,20 V; VELOCIDADE DE VARREDURA = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
—— primeiro ciclo; - - - - segundo ciclo; ——— terceiro ciclo; - · - · oitavo ciclo

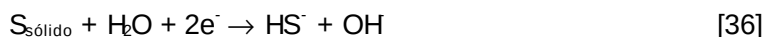
Os autores sugeriram a formação de uma camada sobre a superfície do aço que seria provavelmente uma mistura de óxido e sulfeto. Segundo eles, na faixa de potencial dos picos (I) e (II) estariam ocorrendo os processos competitivos entre OH^- e HS^- , que levariam à formação de óxido e sulfeto, respectivamente,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

Os processos de oxidação que ocorrem na faixa de potencial dos picos anódicos (I) e (II) estariam relacionados aos processos catódicos do pico (I') do ramo catódico.

O pico (III) poderia ser atribuído, por exemplo, à oxidação de FeS formado nos picos (I) e (II) ou à sua transformação em Fe_2O_3 e enxofre (VERA et al., 1986). Poderia

haver ainda a oxidação de íons HS^- nesta zona (reação [35]), dando origem a enxofre elementar na superfície metálica (VERA et al., 1986; SHOESMITH et al., 1978b).

Quanto ao pico (III'), este representa um processo catódico relacionado ao pico (III), que poderia ser, por exemplo, a redução do enxofre conforme a reação [36] (SOSA et al., 2002):



YAMAKAWA e NISHIMURA (1999) conduziram pesquisas sobre o comportamento do aço carbono em soluções levemente alcalinas com sulfeto de hidrogênio (H_2S), adicionadas de concentrações diversas de íons cianeto (CN^-).

As soluções de trabalho utilizadas consistiam de uma mistura de 0,5% (peso) de acetato de sódio (CH_3COONa), 5% de cloreto de sódio (NaCl) e 1,9% de borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), borbulhada com gás H_2S (a 0,1 atm ou 0,9 atm) e ajustada com hidróxido de amônio (NH_4OH) para pH na faixa de 4 a 9 (normalmente: 8,7).

Foram realizadas curvas de polarização anódica (Figura 55A) e catódica (Figura 55B), iniciadas a partir do potencial de repouso, utilizando soluções de pH 8,7, a diversas pressões de H_2S , com e sem cianeto. A primeira varredura foi feita na direção catódica e a segunda, na direção anódica. O eletrodo de trabalho consistia de aço carbono, exceto em uma das corridas, em que foi empregado um eletrodo de platina, para efeito de comparação.

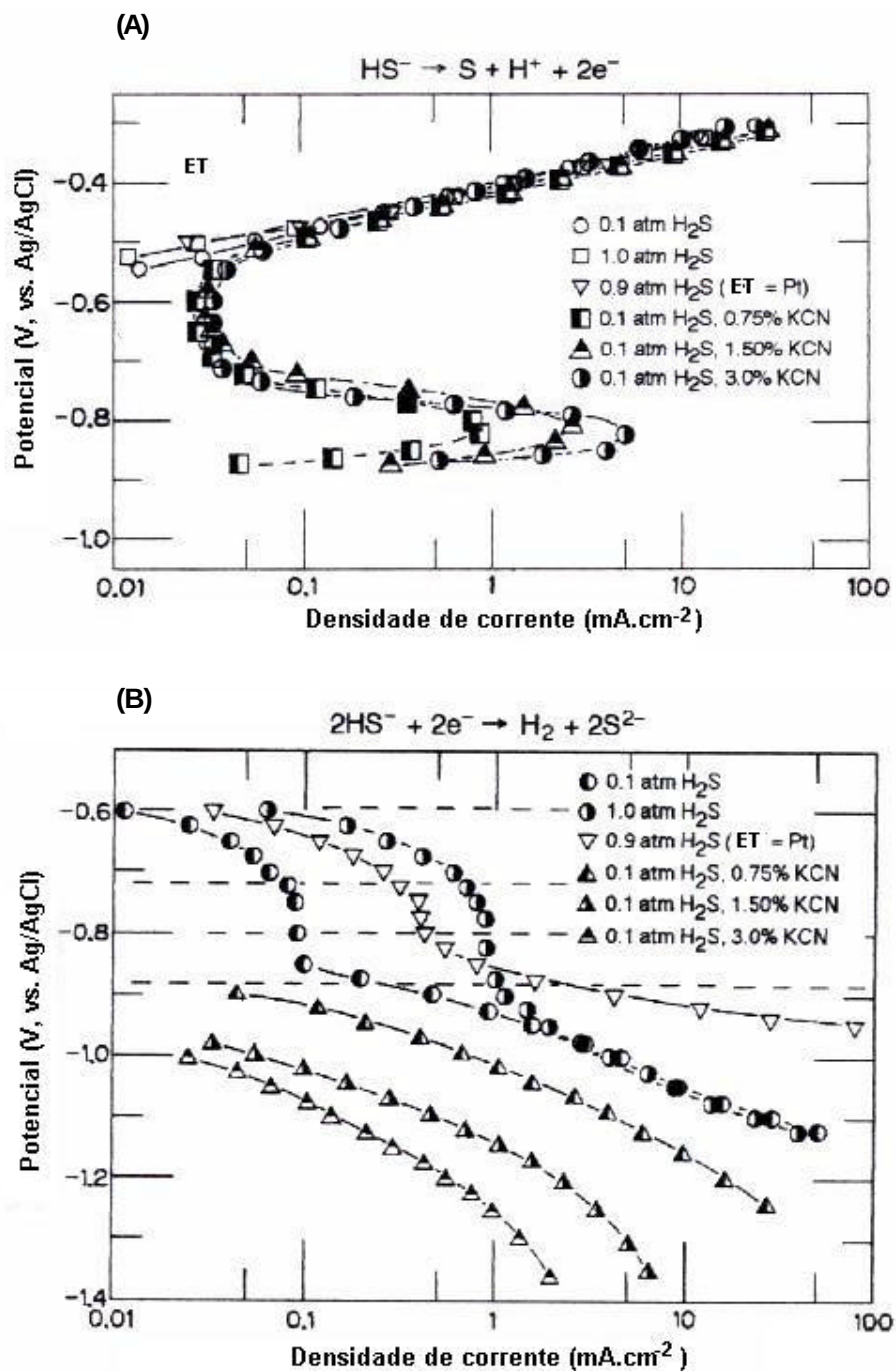


FIGURA 55 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA (A) E CATÓDICA (B) COM E SEM KCN A PRESSÕES DE H_2S DE 0,1 ATM E 0,9 ATM (OU 1,0 ATM) NA SOLUÇÃO DE pH 8,7, OBS: Para efeito de comparação, uma das medidas foi realizada utilizando um eletrodo de trabalho (ET) de platina.

Quanto à polarização anódica (Figura 55A) , pode-se dizer que:

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

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

Os autores atribuíram a região de rápido aumento de corrente à reação de oxidação do bissulfeto (reação [35], reescrita abaixo), a qual deveria ocorrer sobre o FeS ou sobre o eletrodo de platina, quando este fosse utilizado.



Quanto à polarização catódica (Figura 55B), observou-se o seguinte:

- Sem adição de KCN, a curva consistia de um patamar de corrente, seguido de uma região de rápido aumento de corrente. A densidade de corrente do patamar aumentou com o aumento da pressão de H₂S.
- Nas soluções com KCN, somente foi observada a região de rápido aumento de corrente, sendo que a densidade de corrente catódica diminuía com o aumento da

concentração de cianeto.

A partir da dependência do patamar com a pressão de H_2S , os autores sugeriram que a reação de evolução de hidrogênio (reação [37]) deveria estar associada com a concentração de H_2S dissolvido, o qual se dissocia na forma de HS^- em soluções neutras ou levemente alcalinas. Por outro lado, a evolução de hidrogênio na região de rápido aumento era afetada pela presença de KCN, sendo maior o sobrepotencial quanto maior fosse a concentração de cianeto. Isto poderia indicar que o KCN inibia a reação de evolução de hidrogênio, provavelmente com pequena influência do íon HS^- .

