

CAPÍTULO 6

- MATERIAIS E MÉTODOS -

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste item serão descritas algumas alternativas metodológicas que foram avaliadas para desenvolver este trabalho.

METODOLOGIA 1

Para que a pesquisa pudesse ser realizada em condições mais próximas daquelas encontradas nos vasos das unidades de FCC e face à complexidade de reproduzi-las em laboratório, optou-se inicialmente por realizar os testes em um vaso-piloto instalado em uma refinaria. Ademais, isto evitaria a utilização de H_2S em ambiente confinado de laboratório, situação extremamente perigosa devido à alta toxicidade desta substância.

PROBLEMA: Esta opção, no entanto, apresentava o inconveniente de não possibilitar muito controle experimental, já que se estaria sujeito a variações operacionais da corrente de processo. Assim, qualquer alteração registrada nas curvas poderia ser resultado de uma oscilação operacional e não do próprio teste efetuado.

METODOLOGIA 2

Cogitou-se ainda a possibilidade de se proceder a geração dos filmes de sulfeto de ferro dentro do vaso-piloto e realizar os testes eletroquímicos com estes corpos de prova em laboratório. Para testar se a técnica DAV de medida de porosidade seria adequada, as amostras cobertas com o filme de sulfeto seriam submetidas a riscamento com área de risco conhecida, induzindo diferentes níveis de discontinuidades e seria verificada a resposta da técnica frente a cada amostra. Para realização das medidas,

seria empregada uma célula eletroquímica de eletrodo plano que permitiria analisar uma seção delimitada das chapas de aço revestidas, utilizando como eletrólito uma amostra de solução retirada do vaso.

PROBLEMAS: Esta alternativa não foi executada porque, conforme já foi citado na fundamentação teórica deste trabalho, o sulfeto de ferro sofre rápida oxidação quando exposto ao ar, descaracterizando a amostra. Seria necessário um sistema especial de remoção e transporte dos corpos de prova, livre do contato com o ar, em atmosfera inerte, o que inviabilizaria a execução dos testes. Quanto à amostra da solução do vaso, esta também sofre rápida descaracterização no momento da coleta, pois o sistema está sob pressão (cerca de 6 Kgf.cm^{-2}). Quando se retira uma amostra da fase líquida para a pressão atmosférica, ocorre volatilização de grande parte do H_2S que antes se encontrava dissolvido no fluido, alterando assim a concentração de sulfeto em solução.

METODOLOGIA 3

Por fim, optou-se por testar a viabilidade de aplicação da técnica inicialmente em laboratório, em condições experimentais mais bem controladas (pH e concentração de sulfeto, principalmente), para somente depois passar aos testes em escala piloto.

Para os testes de laboratório, como não se poderia utilizar uma amostra da solução do vaso piloto (devido a sua provável descaracterização), optou-se por utilizar soluções de sulfeto de sódio. Os motivos pelos quais esta solução foi selecionada serão discutidos adiante, assim como a definição das demais condições experimentais.

A fase piloto dos testes encontra-se ainda em execução e serão apresentados neste trabalho somente alguns ensaios preliminares. Com relação às metodologias anteriores, ao invés de utilizar chapas de aço como corpos de prova, está sendo empregada uma sonda eletroquímica comercial de três eletrodos, já visando à futura aplicação da técnica estudada para monitoramento *on-line*.

6.2. ENSAIOS EM ESCALA LABORATORIAL

Esta fase de testes teve como objetivo verificar a viabilidade da utilização da técnica DAV para avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro e, portanto, para detecção da destruição deste filme pelo cianeto. Além disto, estes ensaios auxiliam na compreensão do comportamento eletroquímico do aço em sistemas de sulfetos e fornecem subsídios para a definição de procedimentos e parâmetros para a fase piloto da pesquisa.

6.2.1. Definição das Condições Experimentais

Como já foi dito, a finalidade primordial dos testes era verificar a aplicabilidade da técnica proposta e não necessariamente simular o meio encontrado nas unidades de FCC, pois os testes em escala piloto já possibilitariam condições mais próximas da realidade. É óbvio, no entanto, que, quanto mais próximas da situação real forem as condições laboratoriais, maiores serão as possibilidades de o filme gerado ser similar ao encontrado nos vasos e, conseqüentemente, mais parecido será o comportamento eletroquímico observado. Assim sendo, para escolha de alguns parâmetros experimentais levou-se em conta as características operacionais das plantas industriais. A seguir são comentadas algumas razões que motivaram a escolha das variáveis experimentais.

Como solução de trabalho, foi selecionada uma solução relativamente simples, composta somente de sulfeto de sódio, pelo fato de haver uma quantidade razoável de trabalhos eletroquímicos do aço nesta solução, além de evitar os riscos inerentes ao manuseio de H_2S .

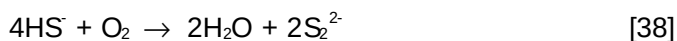
Os valores de pH adotados (8 - 9) situam-se na faixa encontrada na situação real dos vasos da FCC. Nesta condição, estima-se que a maior parte do sulfeto esteja

dissociado na solução como bissulfeto (HS^-), conforme mostra a Figura 5. 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 8,9 para estudo de corrosão e de filmes de sulfeto e relataram a formação destes produtos, sobretudo de mackinawita (BERNER, 1964; GALIO e MÜLLER, 1999).

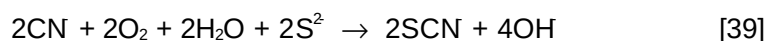
Os testes foram realizados à temperatura ambiente pelo fato de a maior parte dos trabalhos trazerem informações referenciadas a esta temperatura, embora nos vasos de alta pressão de FCC esta variável seja em torno de 40 °C. Com base na literatura, espera-se que o comportamento global do sistema seja praticamente o mesmo para as duas temperaturas, mudando apenas a cinética das reações.

Quanto à pressão, a revisão bibliográfica mostrou que esta variável não apresenta efeito determinante na formação de filmes de sulfeto de ferro, interferindo apenas na pressão parcial do gás sulfeto de hidrogênio e, portanto, na concentração de espécies de sulfeto em solução. A pressão é crucial, sim, para a severidade dos danos induzidos na estrutura metálica em serviço com sulfeto, sendo maiores os problemas quanto maiores forem as pressões a que o equipamento está submetido. No caso dos separadores de alta pressão da FCC, por exemplo, a pressão de operação é de cerca de 15 kgf.cm^{-2} . Como não se está interessado neste momento em estudar os danos produzidos no material, optou-se por conduzir os testes de laboratório à pressão atmosférica. De qualquer forma, na fase piloto de testes será possível operar em condição de pressão mais próxima da real, já que o vaso opera a 6 kgf.cm^{-2} .

A presença de oxigênio também é um fator relevante para a execução dos testes, podendo influir de diversas formas. Esta espécie pode reagir com sulfeto para formar polissulfetos (reação [38]) e, posteriormente, enxofre (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; SHOESMITH et al., 1978).



As espécies de polissulfeto formadas podem produzir um filme superficial passivante de polissulfeto de ferro, mais protetor do que o de sulfeto. Outro efeito deste polissulfeto gerado é sua ação seqüestrante do íon cianeto (reação [11]), já discutida no item 2.4.3. O próprio oxigênio pode reagir diretamente com o íon cianeto, de acordo com a reação [39] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994).



Assim sendo, para evitar o consumo do cianeto nos testes em que este era adicionado para atacar o filme, efetuou-se então a desaeração da solução e se evitou a entrada de ar durante os testes pela manutenção de fluxo positivo de nitrogênio acima do eletrólito.

6.2.2. Soluções

As soluções aquosas de sulfeto de sódio (Na_2S) 0,05 M foram preparadas a partir de sulfeto de sódio nona-hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) – reagente P.A. da marca Synth – e água destilada. Imediatamente após o preparo, a mistura resultante apresentava pH igual a 13, o qual era corrigido para um valor em torno de 8 a 9, dependendo do teste (será especificado o valor adotado em cada caso), por meio da adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4 96%, P.A. da marca Carlo Erba). Para evitar ou atenuar possíveis alterações das soluções com o tempo, os eletrólitos foram utilizados no mesmo dia em que foram preparados. Antes de cada teste, a solução da célula eletroquímica era renovada. Quando era o caso, a solução era desaerada por borbulhamento de gás nitrogênio (pureza 99,996%, da White Martins) por cerca de uma hora e, durante a execução do experimento, era deixado um colchão de nitrogênio sobre a solução para evitar o ingresso de oxigênio no sistema. O pH da solução era novamente verificado e

eventualmente corrigido com ácido sulfúrico para o valor estipulado, para somente então dar início às medidas eletroquímicas. Nos ensaios com adição de cianeto, este foi injetado a partir de soluções aquosas de cianeto de potássio (KCN) (de 2,5 g/l e 125 g/l, dependendo da concentração a ser adicionada) - também reagente P.A. da marca Carlo Erba – e, no caso de testes com acidificação, foi usado ácido acético 10% (preparado a partir de reagente P.A. da marca Carlo Erba). Em ambos os casos, o volume adicionado era desprezível em relação ao volume total de solução testada, não alterando, portanto, a concentração original da solução. Para promover a homogeneização do eletrólito após adição das substâncias, a solução era constantemente agitada. Mesmo quando não haveria injeção de produtos, a agitação foi realizada ao longo de todo o experimento por meio de agitador magnético. Somente quando se queria avaliar a influência da agitação, foram realizados alguns testes sem agitação.

6.2.3. Equipamentos e acessórios

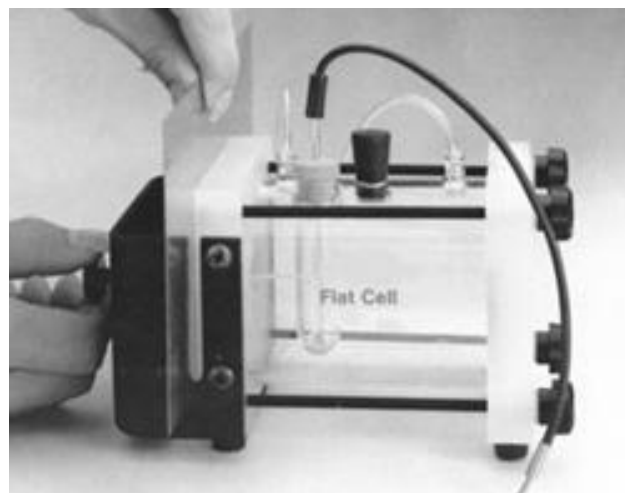
6.2.3.1. Instrumentos eletroquímicos

Para realização e aquisição dos dados das medidas eletroquímicas empregou-se um potenciostato VoltaLab 10 da Radiometer Analytical (modelo PGZ 100) que era controlado pelo software VoltaMaster4. Quanto à célula eletroquímica, dois tipos foram utilizados: a célula de eletrodo plano e a célula convencional. A pesquisa foi iniciada com o primeiro tipo, pois havia a intenção de posteriormente usar esta célula para analisar as chapas de aço revestidas com sulfeto formado no vaso piloto. Como esta metodologia não foi concretizada, decidiu-se passar a usar a célula normal de três eletrodos, que requer menos volume de amostra para análise e apresenta maior facilidade de manipulação, dentre outras características. No texto será especificado o tipo de célula

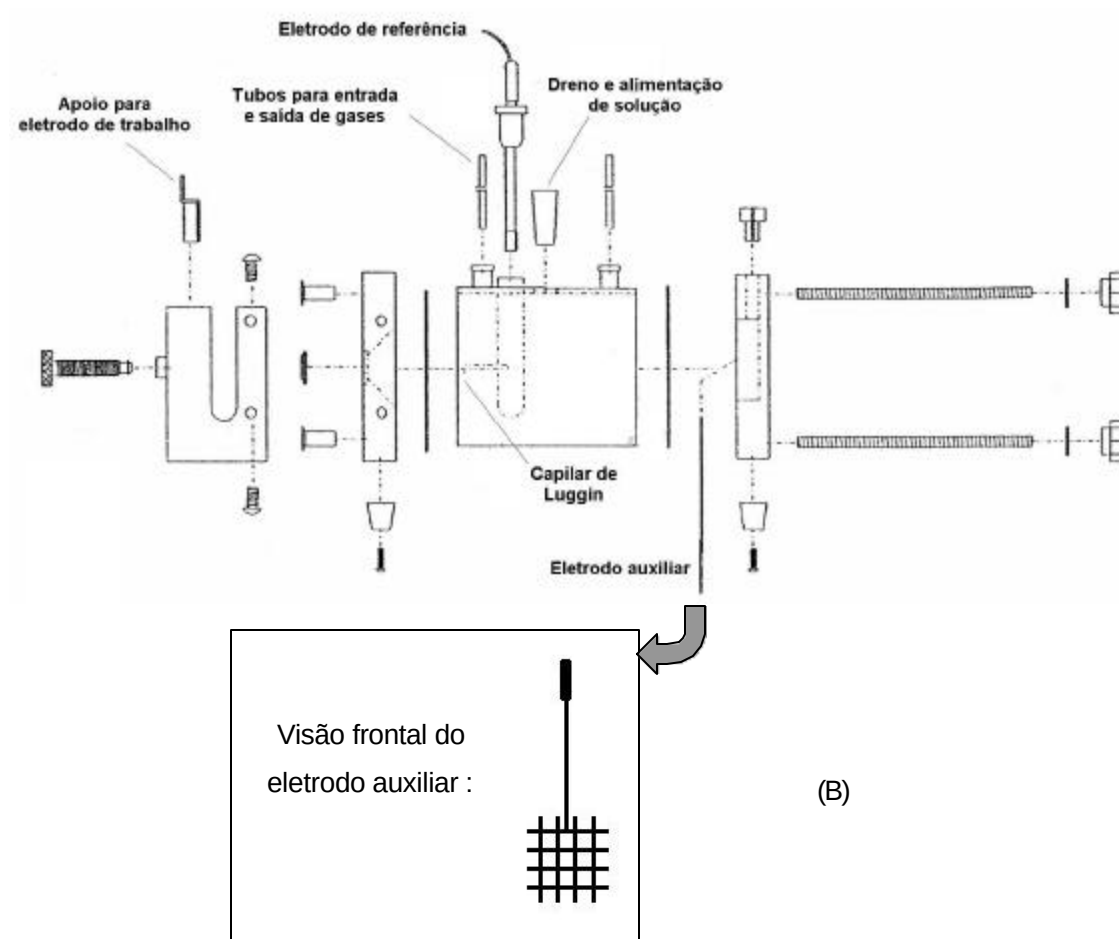
utilizada em cada medida.

Célula eletroquímica de eletrodo plano

A célula de eletrodo plano utilizada era da marca PerkinElmer Instruments – modelo K0235 – com volume de solução requerido de aproximadamente 250 ml. Um esquema de seus componentes é mostrado na Figura 56. Consiste em um cilindro de vidro Pyrex™ com tampas de polipropileno nas extremidades. Em uma das tampas está posicionado o eletrodo auxiliar (em detalhe na Figura 56), que é uma espécie de rede de platina/ródio, enquanto na extremidade oposta é colocado o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência empregado foi o do kit K0260 da EG&G PAR, de prata – cloreto de prata (Ag/AgCl (sat. KCl)), cujo potencial é igual a +0,197 V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio, na temperatura de 25 °C (BARD, 1980). Foi adaptada a este eletrodo uma outra camisa externa de vidro com fio de platina na extremidade, para evitar sua degradação na solução de trabalho devido à possível formação de sulfeto de prata (SHOESMITH et al., 1978). Entre o eletrodo de referência e o de trabalho existe um capilar de Luggin com o intuito de minimizar o efeito da resistência da solução nas medidas de potencial. Os eletrodos de trabalho eram chapas retangulares de aço carbono AISI 1020 de dimensões 50 x 25 x 1 mm, mas somente 1 cm² de área circular ficava exposta à solução na célula plana. A preparação superficial das chapas foi conduzida da seguinte forma: (1) lixamento mecânico em politriz, com lixa d'água de granulometria 100 (marca: 3M), (2) lavagem com água, (3) imersão em acetona por 10 minutos, (4) lavagem com água, (5) imersão em ácido clorídrico (HCl) 10% durante 10 minutos, (6) lavagem com água destilada, (7) secagem com papel absorvente. Caso não fosse utilizada no momento, a chapa era estocada em embalagem plástica em um dessecador. Pouco antes do experimento, a peça era novamente mergulhada em ácido clorídrico, desta vez por apenas 1 minuto, e só então era posicionada na célula para trabalho.



(A)



(B)

FIGURA 56 – (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR (PERKINELMER)

Célula eletroquímica convencional

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, composta por uma tampa com 5 orifícios (modelo RDE0010 da EG&G Princeton Applied Research) e corpo de vidro com camisa para circulação de água (modelo K0064, da mesma marca). Além dos eletrodos de trabalho, de referência e auxiliar, foi encaixado na célula um borbulhador de nitrogênio (modelo G0028 da EG&G PAR), com duas posições: um modo de borbulhamento do gás dentro da solução e outro de manutenção de um colchão de gás sobre o líquido. No outro orifício restante da célula era feita a inserção do eletrodo de pH e, quando fosse o caso, injeção de cianeto. Na Figura 57 é apresentada a célula eletroquímica com seus eletrodos e acessórios.

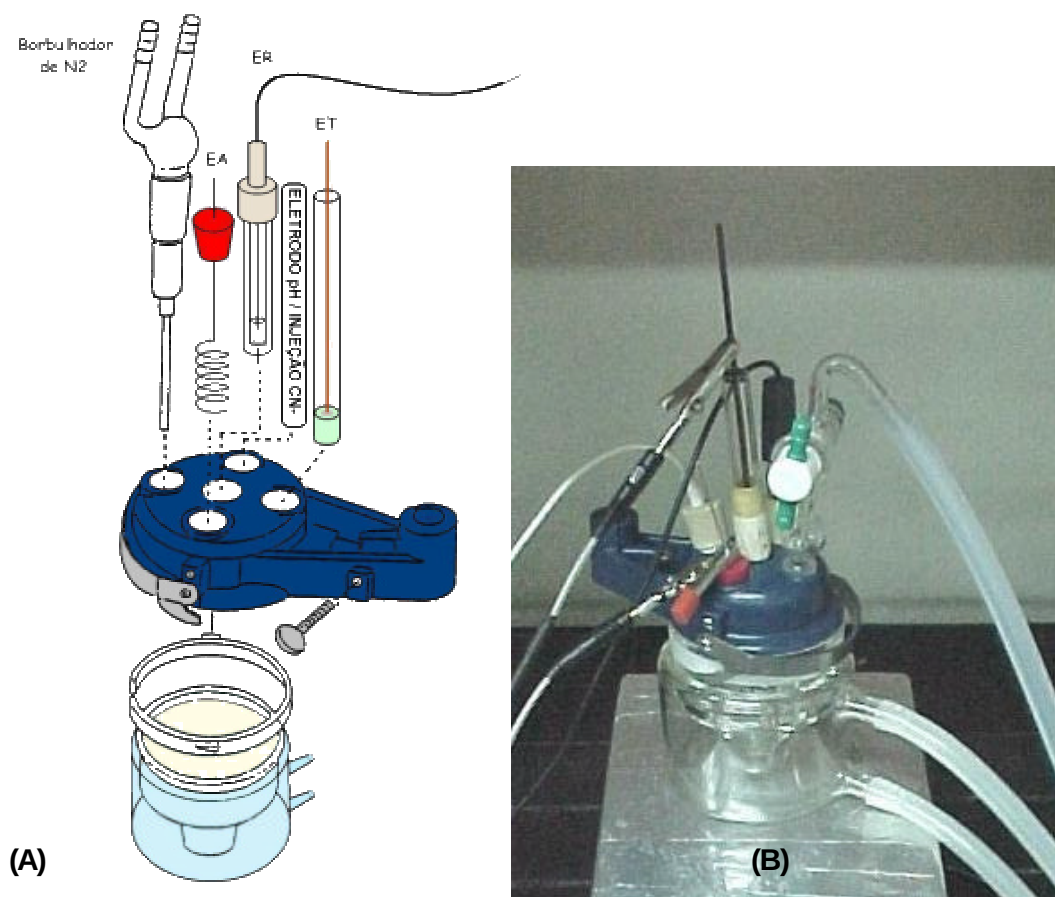


FIGURA 57 – ESQUEMA (A) E FOTO (B) DA CÉLULA ELETROQUÍMICA, COM ELETRODOS DE REFERÊNCIA (ER), TRABALHO (ET), AUXILIAR (EA), DE pH E BORBULHADOR DE N₂

Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina de aproximadamente 1 mm de diâmetro em forma de espiral e o eletrodo de referência foi o mesmo empregado nos testes de célula plana (Ag/AgCl (sat. KCl)). O eletrodo de trabalho consistia de um cilindro de aço carbono AISI 1020 embutido em um tubo de vidro, sendo o espaço preenchido com resina de base epóxi, tipo Araldite®. A área exposta à solução era de 0,255 cm² e foi lixada antes de cada experimento com lixa d'água de granulometria 600 (marca 3M), seguindo sempre o mesmo procedimento. Após o lixamento, a superfície do eletrodo era lavada abundantemente com água e, para secagem, utilizava-se papel absorvente macio.

6.2.3.2. Acessórios

Nos testes com célula convencional, a temperatura da célula foi controlada em 25°C com o auxílio de um termoregulador FRIGOMIX® B associado a um termostato THERMOMIX® BM, da B. Braun Biotech International. A homogeneização constante do eletrólito foi promovida por uma barra magnética posicionada no fundo da célula e controlada por um agitador da marca MICROQUÍMICA Ind. e Com. Ltda – MQAMA 301. O pH das soluções foi medido por um pH-metro portátil modelo, utilizando um termocompensador de temperatura e um eletrodo de pH adequado para medidas em meio contendo sulfetos.

Mais adiante será visto que foram realizados alguns testes procedendo o riscamento mecânico do eletrodo de trabalho. O instrumento utilizado para isto consistia simplesmente de um tubo de vidro com uma agulha de aço inox na extremidade.

Considerando a possibilidade de liberação de substâncias tóxicas como H₂S e HCN e para garantir maior segurança operacional no laboratório, os testes foram sempre conduzidos em presença de exaustor de gases e, durante os experimentos com adição de cianeto, utilizou-se máscara facial (marca 3M – modelo 6800) com cartucho para gases ácidos (3M – 6002).

Para ilustrar a descrição, na Figura 58 e na Figura 59 podem ser vistas algumas fotos da infra-estrutura utilizada nos experimentos.



FIGURA 58 – VISÃO GERAL DO LOCAL DE TESTES; DA ESQUERDA PARA A DIREITA: POTENCIOSTATO, AGITADOR E CÉLULA SOB EXAUSTÃO DE GASES E BANHO TERMOSTÁTICO



FIGURA 59 – SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS: VOLTALAB 10 CONTROLADO POR SOFTWARE VOLTAMASTER 4

6.2.4. Medidas Eletroquímicas

Os experimentos realizados podem ser divididos nas seguintes etapas (que não necessariamente coincidem com a ordem cronológica dos trabalhos):

1) Investigação da faixa de trabalho

Inicialmente foram feitas diversas voltametrias cíclicas de potencial, cobrindo uma faixa que vai desde $-3,0$ V até $2,0$ V, para identificar as regiões em que ocorrem os fenômenos no sistema aço-solução de sulfeto. As curvas $E \times i$ (potencial $\times$ densidade de corrente) foram obtidas a velocidades de varredura de 5 ou 10 mV.s^{-1} , com número variável de ciclos, dependendo do interesse despertado por determinada região.

2) Influência da velocidade de varredura

Foram coletadas curvas de voltametria cíclica na faixa de potencial de $-1,4$ a $-0,2$ V (faixa pré-selecionada na etapa anterior) com 5 ciclos, a diferentes velocidades de varredura, a saber: 5 , 10 , 20 e 50 mV.s^{-1} , a fim de avaliar a influência deste parâmetro na curva e eleger uma velocidade ótima com a qual se consiga o menor tempo de obtenção da curva, sem perdas de informação ou precisão significativas.

3) Influência do tempo de espera no potencial de redução

Também foi analisado o efeito de um tempo de espera no potencial de redução antes da voltametria. Para tal, foram realizados testes conforme a seguinte seqüência:

- 1º) polarização do eletrodo de trabalho no potencial de redução de $-1,4$ V durante um tempo de espera (TE): no caso, foram testados os tempos de 5 e 20 segundos;
- 2º) voltametria linear de $-1,4$ a $-0,2$ V (sem retornar ao potencial inicial);
- 3º) repetição dos passos anteriores até perfazer 5 curvas de voltametria para cada tempo de espera.

A velocidade de varredura empregada para a obtenção destas curvas e de todas as que fazem parte das etapas seguintes foi 10mV.s^{-1} , já que foi este o valor ótimo de velocidade determinado no item anterior.

4) Influência da agitação

Considerando que a técnica será aplicada num sistema com fluxo, foram realizadas voltametrias com e sem agitação nas mesmas condições, para analisar o efeito desta variável.

5) Influência da desaeração da solução

O efeito da desaeração prévia da solução também foi investigado, procedendo voltametrias cíclicas com e sem desaeração prévia, mantendo-se as demais condições constantes.

6) Comparação curvas de aço previamente revestido de filme X aço sem filme prévio

Podem ser comparadas também as voltametrias cíclicas realizadas com a chapa de aço colocada no momento do experimento e aquelas em que o aço é deixado imerso na solução durante algum tempo para que se tenha uma película mais espessa de produto sobre a chapa.

7) Destruição do filme formado

Esta é uma das fases mais relevantes deste estudo em laboratório, já que tem como finalidade simular um ataque ao filme de sulfeto formado na superfície do aço, semelhante ao que ocorre na presença de cianeto nas correntes de processo das unidades de FCC de refinarias de petróleo. Tal comportamento foi simulado inicialmente de duas maneiras distintas: por adição de ácido e por remoção mecânica, para evitar o manuseio de cianeto no laboratório. No entanto, conforme será mostrado na seção de

“Resultados e Discussão”, estes procedimentos não se mostraram efetivamente adequados para representar o ataque do cianeto, motivo pelo qual optou-se por adotar a adição deste íon diretamente à solução na forma de cianeto de potássio.

a) Por adição de ácido

Neste teste adicionou-se ácido acético 10% às soluções de sulfeto de sódio para avaliar as conseqüentes modificações nas curvas de voltametria (realizada entre $-1,4$ e $-0,2$ V). 2,1 ml, 1,2 ml e 0,7 ml foram as quantidades de ácido adicionadas em alguns testes, resultando em valores de pH aproximadamente iguais a 6, 6,5 e 7. Em alguns testes as adições foram efetuadas durante a própria voltametria e, em outros, no intervalo entre uma voltametria e outra.

b) Por remoção mecânica

A metodologia adotada neste testes foi similar à do teste anterior, porém aqui tentou-se remover parte do filme por riscamento da superfície do eletrodo durante voltametria de $-1,4$ a $-0,2$ V.

c) Por adição de cianeto de potássio

Neste caso foram feitas adições de cianeto para avaliar o ataque ao filme e a alteração resultante na curva de voltametria. Concentrações de 10, 50, 100 e 1000 ppm do íon foram testadas. Estes testes com adições de diferentes teores de CN^- foram realizados ao longo da faixa de potencial de $-1,4$ V até $-0,4$ V. Posteriormente, utilizando como padrão a adição de 1000 ppm, repetiu-se o procedimento para outras faixas de potencial: (1) de $-1,2$ a $-0,4$ V e (2) de $-1,2$ a $-0,5$ V.

6.3. ENSAIOS EM ESCALA PILOTO

Para realizar experimentos em condições de fluxo, composição, temperatura e pressão mais próximas das encontradas nos vasos de refinarias sujeitos aos problemas de corrosão por sulfetos, foi montado um vaso piloto em uma derivação de linha da Unidade de Dessulfuração da PETROBRAS/SIX, em São Mateus do Sul. O fluido de processo neste ponto apresenta condições favoráveis à formação dos filmes de sulfeto de ferro. Algumas características desta corrente estão listadas na Tabela 5. O equipamento foi construído em aço inox e possui capacidade aproximada de 10 litros. Possui diversos pontos de espera para instalação de sistemas de injeção de produtos químicos (cianeto, CO_2 , H_2S , por exemplo), instrumentação, sondas, medidores, etc., à medida que houver necessidade (vide Figura 60).

A solução de trabalho neste caso é a fase líquida da corrente de processo. Para garantir sistema monofásico no equipamento, antes de inserir a sonda, executa-se o seguinte procedimento: (1) bloqueio da saída do vaso, mantendo aberta a entrada de solução para o vaso e deixando o ponto 4 aberto; (2) preenchimento total do vaso com solução, para expulsão da fase gasosa; (3) inserção da sonda no ponto 4 do vaso.

TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DA FASE LÍQUIDA DA CORRENTE DE PROCESSO

PARÂMETRO	FAIXA DE VARIAÇÃO
pH	6,9 - 9,0
H_2S	7701 ppm
NH_3	5144 ppm
Fe	0,120 ppm
Pressão máxima (Pa)	6×10^5 Pa
Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	70

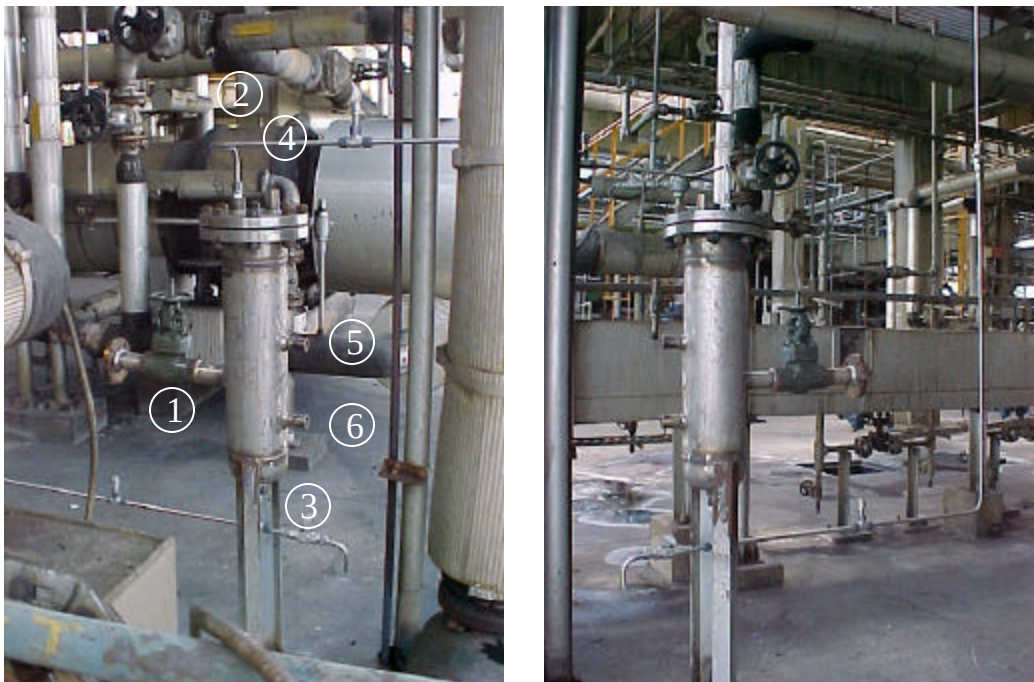


FIGURA 60 - FOTOS DO VASO PARA TESTES INSTALADO NA PETROBRAS/SIX. DESCRIÇÃO DOS PONTOS: (1) ESPERA PARA INSERÇÃO/REMOÇÃO DE SUPORTE PARA CUPONS, (2) ENTRADA DE SOLUÇÃO, (3) SAÍDA DE SOLUÇÃO, (4), (5) E (6) ESPERAS PARA MEDIDOR DE PH, TERMOPAR, SONDAS E INJEÇÃO DE PRODUTOS

6.3.1. Equipamentos e acessórios

As medidas eletroquímicas e a aquisição dos dados estão sendo realizadas com o mesmo sistema da etapa laboratorial (Voltalab 10 e VoltaMaster 4), mostrado na Figura 59. Estes equipamentos são instalados em um compartimento fechado a cerca de 15 m do vaso piloto, permitindo o controle dos testes à distância. A conexão do potenciostato com a sonda é feita por meio de cabos providos de blindagem.

Para realização dos testes foi empregada uma sonda comercial de três eletrodos, semelhante à da Figura 11 (a). Esta sonda era inserida no ponto 4 do vaso piloto. Todos os eletrodos utilizados (de trabalho, referência e auxiliar) foram cilindros de 0,635 cm de diâmetro e 4,4 cm de comprimento, confeccionados em aço carbono AISI

1020 (composição química na Tabela 6). Os corpos de prova foram desengordurados por imersão em acetona durante 10 minutos e lixados até lixa d'água de granulometria 600.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 1020

ELEMENTO	QUANTIDADE (%)
C	0,160
Mn	0,680
P	0,018
S	0,013
Si	0,180

6.3.2. Medidas Eletroquímicas

Para o desenvolvimento deste trabalho foram feitos inicialmente testes de adequação dos aparatos utilizados nas medidas, avaliando, por exemplo, se os cabos para conexão seriam adequados.

Foram também obtidas algumas curvas preliminares, adotando parâmetros eletroquímicos selecionados na fase laboratorial. Considerando que o eletrodo de trabalho e de referência são praticamente idênticos, o potencial inicial medido entre eles seria igual a zero. A partir de algumas medidas de potencial de corrosão em laboratório (aproximadamente $-0,75$ V, vs Ag/AgCl), pôde-se determinar a faixa de potencial de trabalho que deveria ser varrida nos testes em escala piloto, simplesmente diminuindo este valor dos limites de potencial da faixa usada em laboratório. Assim, as voltametrias foram adquiridas desde um potencial de $-0,65$ V até $+0,35$ V (vs eletrodo de referência, que era idêntico ao de trabalho, confeccionado em aço carbono), a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

Antes de cada série de medidas, efetuava-se a recirculação de solução através do vaso. No caso das curvas mostradas no presente trabalho, os testes foram realizados em regime estático, ou seja, o vaso foi bloqueado, após renovação de seu conteúdo.