# **CAPÍTULO 7**

- RESULTADOS E DISCUSSÃO -

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 7.1. DEFINIÇÃO DA FAIXA INICIAL DE TRABALHO

Imediatamente após a imersão do eletrodo de aço carbono na solução de sulfeto observou-se a formação de uma película preta sobre a superfície metálica, provavelmente sulfeto de ferro.

Após inúmeras voltametrias preliminares varrendo uma larga faixa de potencial e com o auxílio da bibliografia sobre comportamento eletroquímico do sistema aço – solução com sulfeto (capítulo 5), selecionou-se inicialmente a faixa de –1,4 (E<sub>1</sub>) a –0,2 V (E<sub>2</sub>) para se iniciar os testes eletroquímicos. Na Figura 61 pode-se ver uma voltametria cíclica obtida nesta região de potencial, a 10 mV.s<sup>-1</sup> e durante 5 ciclos.

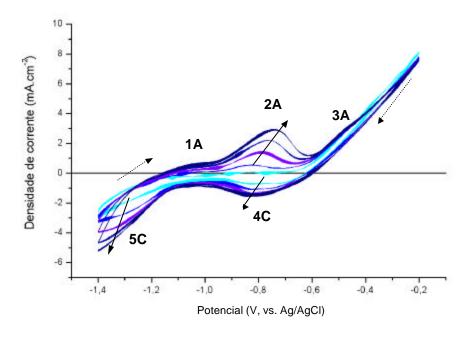


FIGURA 61 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO ENTRE -1,4 V E-0,2 V (ER = PRATA/CLORETO DE PRATA), VV = 10 mV. $\$^1$ , 5 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO - NA $_2$ S 0,05 M, pH = 8 - 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, EM CÉLULA PLANA

Após o primeiro ciclo, nota-se o aparecimento e aumento progressivo da densidade de corrente do pico anódico (2A), em torno de −0,8 V, e do patamar (1A), sendo este último menos aparente. Em relação ao pico (2A), percebe-se também um deslocamento do potencial de pico (E<sub>D</sub>) para valores mais positivos.

Provavelmente estes picos estão relacionados à formação de sulfeto e/ou óxido (ou hidróxido). Deve estar ocorrendo uma adsorção competitiva entre os íons OH e HS da solução sobre a superfície do aço, para formar óxido (ou hidróxido) e sulfeto, respectivamente. É importante lembrar que, nas condições de pH do teste, a espécie mais estável de sulfeto deve ser o bissulfeto (HS) – vide Figura 5.

Os picos (1A) e (2A) assemelham se àqueles observados por SHOESMITH et al. (1978a) e atribuídos, respectivamente, à formação de Fe(OH) 2 e posterior forma ção de uma mistura de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acordo com os estudos de VERA et al. (1986), nesta faixa de potencial também estaria sendo formado um filme de sulfeto de ferro (provavelmente mackinawita), que poderia ser a película preta observada imediatamente após a imersão do eletrodo na solução. A presença simultânea de sulfeto de ferro e oxihidróxido de ferro no primeiro pico anódico da voltametria foi comprovada por CARAM et al. (1993).

Pode-se notar na figura que a curva no sentido catódico da varredura não se sobrepõe à do sentido anódico, o que indica a permanência da película sobre o aço após a inversão do sentido da voltametria. Segundo PROENÇA (1998), quanto maior for a quantidade estabilizada deste filme, maior será a diferença entre as curvas obtidas nos dois sentidos e maior será também a diferença entre os potenciais em que a densidade de corrente experimental é igual a zero (E<sub>0</sub>), isto é, quando a densidade de corrente anódica é igual à catódica.

Ainda no ramo anódico existe um leve ombro (3A) entre -0,5 V e -0,4 V (dificilmente visualizado na Figura 61), que poderia ser atribuído, segundo OTERO e

ACHUCARRO (1993), a reações como:

- oxidação do FeS formado nos picos anteriores;
- transformação do FeS na superfície para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e S (enxofre elementar) (VERA et al., 1986);
- oxidação direta dos íons HS<sup>-</sup>, também gerando S na superfície metálica, conforme a reação [35], reescrita abaixo (KAESCHE, 1970; SHOESMITH et al., 1978a;
  VERA et al., 1986):

$$8 \text{ HS}^{-}_{(\text{solução})} \rightarrow S_{8 \text{ (superfície)}} + 8 \text{ H}^{+} + 16 \text{ e}^{-}$$
 [35]

Quanto ao ramo catódico, o pico (4C) poderia estar relacionado à redução do enxofre elementar depositado em (3A) (reação [36] - reescrita) (OTERO e ACHUCARRO, 1994; SOSA et al., 2002).

$$S_{8 \text{ (superficie)}} + 8H_2O + 16e^- \rightarrow 8HS^-_{\text{(solução)}}$$
 [36]

Nesta mesma região (em torno de -0,9 V) também foi observada por SHOESMITH et al. (1978b) a ocorrência de um pico largo de redução, semelhante ao (4C), atribuído à redução de sulfeto de ferro.

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

$$HS^{-} + e^{-} \Rightarrow H^{0}_{adsorvido} + S^{2-}$$
 [5]

Além disso, devem estar compreendidos nesta região fenômenos de redução de

óxido, que foram identificados em outros trabalhos na faixa de potencial de −1,2 a -1,4 V (SHOESMITH et al., 1978; OTERO e ACHUCARRO, 1994).

#### 7.2. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA

Com o intuito de definir a velocidade de varredura mais adequada para as medidas, foram executadas voltametrias cíclicas a diferentes velocidades (5, 10, 20 e 50 mV.s<sup>-1</sup>), ao longo da faixa de potencial de –1,4 (E<sub>1</sub>) a –0,2 V (E<sub>2</sub>). Este teste foi realizado após se ter deixado o aço imerso em solução durante cerca de 20 horas em circuito aberto, para formar um filme mais estável sobre a superfície. Isto é importante porque, durante os testes de destruição do filme, é conveniente que a condição do filme de sulfeto esteja a mais estabilizada possível para que qualquer variação na curva possa ser atribuída à perturbação realizada.

Na Figura 62 pode-se ver o 5º ciclo de cada voltametria a diferentes velocidades. Os demais ciclos apresentaram praticamente o mesmo comportamento e foram omitidos na figura para maior clareza. Verifica-se que quanto maior a velocidade de varredura, menos definido fica o pico de dissolução-passivação. Já pensando em termos de aplicação como método de monitoramento, o fato de haver um ponto de pico bem definido facilitaria, a princí pio, a definição de parâmetros de controle. Porém, é conveniente também que a técnica apresente o menor tempo possível de análise. Assim sendo, a velocidade selecionada para execução dos testes foi 10 mV.s<sup>-1</sup>, permitindo a obtenção de um pico bem definido, com a metade do tempo de análise requerido se fosse utilizado 5 mV.s<sup>-1</sup>.

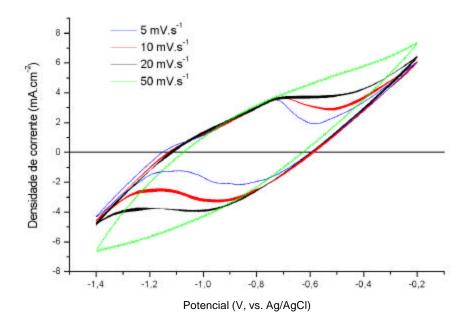


FIGURA 62 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA ,  $5^{\circ}$  CICLO DE CADA VOLTAMETRIA A VELOCIDADES DE 5, 10, 20 E 50 mV.s<sup>-1</sup>, -1,4 a -0,2 V (ER =PRATA/CLORETO DE PRATA) SISTEMA AÇO -  $Na_2S$  0,05 M, pH = 8 - 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, CÉLULA PLANA, COM SULFETO PRÉVIO (20 H)

# 7.3. INFLUÊNCIA DE TEMPO DE ESPERA NO POTENCIAL DE REDUÇÃO

Algumas informações relativas ao estado inicial da superfície do metal e de filmes pré-existentes podem ser obtidas avaliando o efeito de se deixar o eletrodo polarizado catodicamente por tempos variáveis. Nesta pesquisa, foram feitos testes com tempos de espera (TE) de 5 e 20 s. A programação dos experimentos era a seguinte: polarização em potencial catódico de -1,4 V (E<sub>1</sub>) pelo tempo TE. Em seguida, era realizada a varredura do potencial E<sub>1</sub> até -0,2 V (E<sub>2</sub>), só que sem retornar ao potencial original, procedendo apenas a varredura direta. Esta seqüência (polarização durante TE + varredura de E<sub>1</sub> a E<sub>2</sub>) era então repetida mais quatro vezes, sem retirar o eletrodo da célula, perfazendo um total de cinco curvas de voltametria linear para cada TE avaliado. As figuras 63 e 64 apresentam as curvas resultantes.

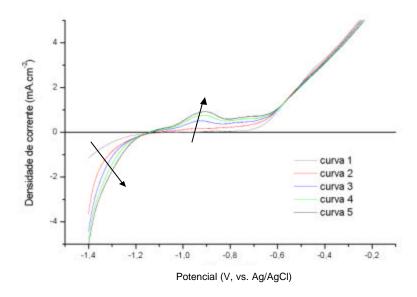


FIGURA 63 - VOLTAMETRIAS LINEARES CONSECUTIVAS, OBTIDAS APÓS INTERVALOS INTERCALADOS DE TE = 5 S EM  $E_1$  = -1,4 V; DE -1,4 A -0,2 V (SÓ IDA), ER = PRATA/CLORETO DE PRATA, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, SISTEMA: AÇO - NA<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 8 - 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA

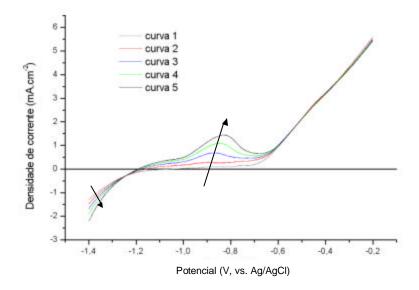


FIGURA 64 - VOLTAMETRIAS LINEARES CONSECUTIVAS, OBTIDAS APÓS INTERVALOS INTERCALADOS DE TE = 20 S EM  $E_1$  = -1,4 V; DE-1,4 A -0,2 V (SÓ IDA), ER = PRATA/CLORETO DE PRATA, VV = 10 mV. s<sup>-1</sup>, SISTEMA: AÇO - NA<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 8 - 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA

Nota-se que a porção mais anódica da curva parece não depender do extremo catódico e não sofre alteração significativa com o passar dos ciclos.

Na Figura 65 estão sobrepostas as terceiras varreduras de potencial executadas para cada valor de TE. Da mesma forma, as quintas curvas foram agrupadas na Figura 66, respectivamente. Nestas figuras, observa-se que, com o aumento de TE, ocorre um deslocamento de E<sub>p</sub> para valores mais positivos e um aumento da densidade de corrente de pico.

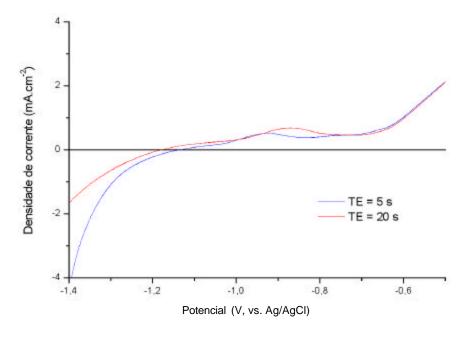


FIGURA 65 – COMPARAÇÃO DA TERCEIRA CURVA OBTIDA PARA CADA TEMPO DE ESPERA;  $\text{SISTEMA: } A \text{CO} - N \text{A}_2 \text{S} \text{ 0,05 M, pH} = 8 - 9$ 

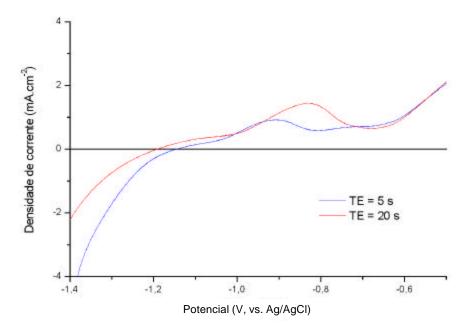


Figura 66 - Comparação da quinta curva obtida para cada tempo de espera ;  ${\rm sistema: Aco-Na_2S\ 0,05\ M,\ pH=8-9}$ 

Uma observação que pode ser feita é com relação ao valor de potencial em que a densidade de corrente é igual a zero (E<sub>0</sub>). Verifica-se que, para tempos menores de espera no potencial de redução, E<sub>0</sub> é mais nobre (valor mais positivo), que pode ser devido à presença de maior quantidade de filme residual sobre a superfície – vide Figura 66.

# 7.4. INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO

Foi realizada a comparação das voltametrias feitas com agitação da solução e um voltamograma obtido sem agitação, nas mesmas condições eletroquímicas (voltametria cíclica de E<sub>1</sub>= -1,4 V a E<sub>2</sub> = -0,2 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, 5 ciclos). A Figura 67 traz o quinto ciclo da voltametria em cada situação hidrodinâmica, enquanto que a Figura 68 e a Figura 69 mostram todos ciclos realizados sem e com agitação, respectivamente.

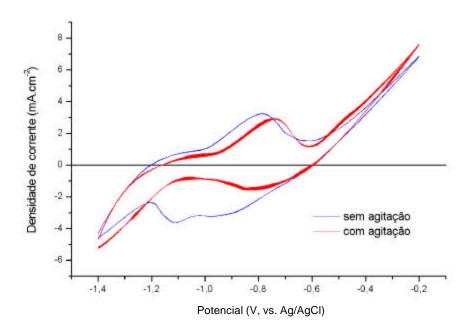


FIGURA 67 – COMPARAÇÃO DO QUINTO CICLO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,2 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, SISTEMA AÇO CARBONO –  $NA_2S$  0,05 M, pH = 8 – 9, COM E SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA

Observa-se que o comportamento eletroquímico do sistema, para o ramo anódico, é praticamente o mesmo para as distintas condições de transporte de massa. No entanto, no caso do sistema com agitação, há um deslocamento do potencial  $E_0$  (em que i=0), da varredura direta, para valores mais positivos. Isto pode estar associado a um maior pH na superfície do eletrodo sem agitação.

Com relação ao ramo catódico, observa-se maior taxa de reação para sistema sem agitação. Isto pode estar relacionado ao fato de a agitação remover produtos reativos da superfície do eletrodo, como o enxofre formado em (3A), que provavelmente não se consolida totalmente na superfície do eletrodo.

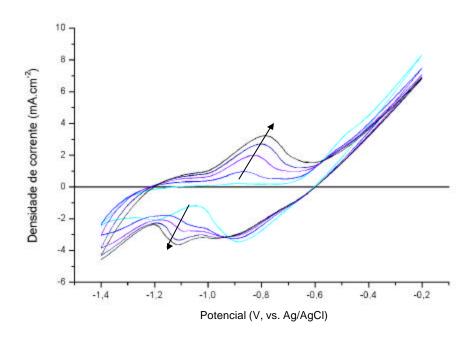


FIGURA 68 – VOLTAMOGRAMA OBTIDO SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE –1,4 V E-0,2 V, VV = 10 mV.s $^{-1}$ , sistema aço carbono – Na $_2$ S 0,05 M, pH = 8 – 9

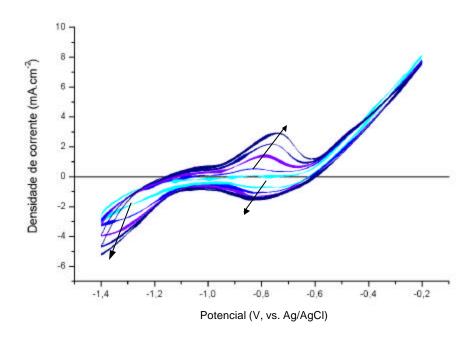


FIGURA 69 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO COM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE -1.4~V~E-0.2~V,  $VV=10~mV.\,s^{-1}$ , sistema aço carbono  $-Na_2S~0.05~M$ , pH = 8-9

## 7.5. INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO

Foi investigada também a influência da desaeração da solução no comportamento eletroquímico do aço. A Figura 70 mostra os ciclos pares de uma voltametria executada após desaeração do sistema por cerca de uma hora e de outra realizada sem desaeração.

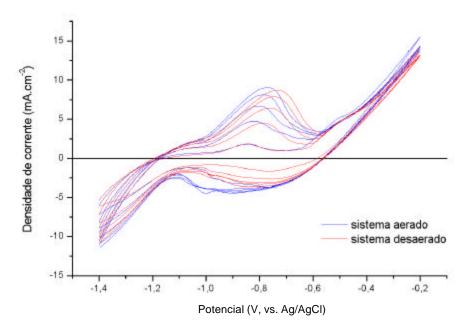


FIGURA 70 – INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO DO SISTEMA NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A – 0,2 V, VV = 10 mV.  $s^{-1}$ , CICLOS PARES ( $2^{0}$  AO  $10^{0}$ ), SISTEMA AÇO CARBONO –  $NA_{2}S$  0,05 M, pH = 8 - 9, COM AGITAÇÃO, SEM E COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA NORMAL

Pode-se verificar, no ramo anódico dos voltamogramas, um deslocamento dos picos para potenciais mais positivos quando o sistema é desaerado. Isto pode indicar que, nesta situação, a dissolução do ferro torna-se mais difícil, talvez pelo maior poder oxidante da solução com oxigênio.

Já no ramo catódico, vê-se uma diferença de intensidade de reação na região de potencial de −0,9 a −1,1 V, sendo maior no sistema aerado. Isto pode estar associado à reação catódica de redução da água (reação [40]), que envolve oxigênio:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 [40]

## 7.6. COMPARAÇÃO ENTRE AÇO SEM FILME PRÉVIO X COM FILME PRÉVIO

A Figura 71 mostra duas voltametrias cíclicas: uma realizada logo após a imersão do eletrodo em solução (A) e outra feita depois de ter deixado o aço mergulhado no eletrólito por aproximadamente 20 horas (B). Por simplicidade de nomenclatura, o eletrodo de trabalho da situação (A) será chamado de "aço sem filme prévio" e o da situação (B) será "aço com filme prévio", embora se saiba que imediatamente após a imersão do aço na solução forma-se uma película superficial e, portanto, já existe um filme prévio.

Pode-se perceber que a curva do aço com filme prévio não varia muito com o passar dos ciclos. Já a curva de eletrodo sem filme prévio apresenta aumento progressivo do pico, tendendo a se aproximar da voltametria com filme.

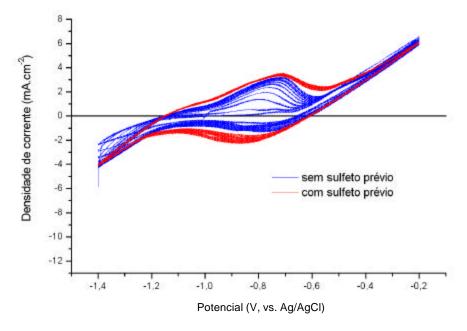


FIGURA 71 – INFLUÊNCIA DA EXISTÊNCIA DE FILME PRÉVIO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,2 V, VV = 10 mV.  $^{\circ}$ , TOTAL = 12 CURVAS DE CADA CONDIÇÃO, SISTEMA AÇO CARBONO – NA $_2$ S 0,05 M, pH = 8 - 9, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, CÉLULA NORMAL

## 7.7. DESTRUIÇÃO DO FILME

#### 7.7.1. Adição de Ácido

Para analisar a sensibilidade da técnica DAV à degradação do filme de sulfeto, duas alternativas foram inicialmente testadas: a remoção mecânica por riscamento da superfície do eletrodo e a adição de ácido.

A acidificação é um procedimento que já foi utilizado em pesquisas anteriores (BAPTISTA, 1994) para desestabilização do filme de sulfeto e avaliação da técnica de monitoramento de ruído eletroquímico. Neste trabalho (BAPTISTA, 1994), foram feitas duas adições sucessivas de ácido: inicialmente o pH foi baixado para 7 e depois para 6, na segunda injeção.

Seguindo a mesma metodologia, serão apresentados aqui os resultados de dois testes de acidificação. No primeiro deles, as adições de ácido foram feitas antes da voltametria cíclica, período em que se programou o potenciostato para realizar medidas de potencial de circuito aberto do eletrodo em solução. Na Figura 72 são apresentadas voltametrias (com cinco ciclos cada) obtidas após adições de ácido à solução, levando o pH inicial de 8 para 7 e, posteriormente, para 6,5. Antes de executar a medida, a amostra foi deixada na solução durante aproximadamente 20 horas, para formação natural de um filme prévio, para que se tivesse uma curva de voltametria mais estabilizada.

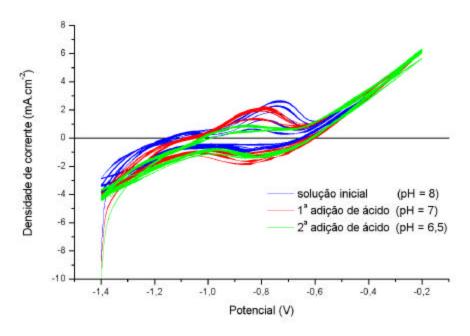


FIGURA 72 – ÎNFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DE -1,4 A -0,2 V, VV = 10 mV.  $s^{-1}$ , 5 CICLOS DE CADA, ADIÇÃO ANTES DAS VOLTAMETRIAS, SISTEMA AÇO CARBONO –  $NA_2S$  0,05 M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO

Pode-se perceber que a carga de dissolução - passivação referente ao pico diminuiu à medida que o meio se tornou mais ácido. Além disso, a acidificação causou um deslocamento do valor de  $E_0$  (ponto em que i = 0, na varredura direta). Comportamento semelhante também pode ser verificado na Figura 73; neste caso a adição de ácido foi realizada durante a própria voltametria, no quinto ciclo, e o valor de pH final da solução foi 6. O filme prévio foi formado naturalmente na solução por exposição durante cerca de 90 horas.

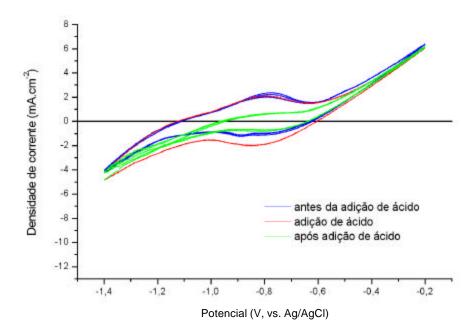


FIGURA 73 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NA VOLTAMET RIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,2 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, ciclos = 8, adição durante a voltametria (no 5º ciclo), pH final = 6, SISTEMA AÇO CARBONO – SOLUÇÃO DE Na $_2$ S 0,05 M, com agitação, sem desaeração, COM SULFETO PRÉVIO

Inicialmente o fato de a carga de dissolução – passivação ter diminuído gerou certa surpresa. Esperava-se que a adição de ácido atacasse o filme superficial e gerasse maior nível de descontinuidades e que, conforme o princípio da técnica DAV, houvesse um aumento da carga de dissolução – passivação, ao invés de diminuição. Outro fato que contribuiria para o aumento da carga seria o aumento da solubilidade dos sulfetos de ferro (mackinawita, por exemplo) com a diminuição do pH, o que dificultaria a passivação.

Uma possível explicação para a diminuição do pico poderia ser fundamentada no gráfico que delimita regiões de estabilidade para as espécies de sulfeto (Figura 5). Verifica-se que uma queda de pH favorece o aumento da concentração de sulfeto em forma de H₂S e redução de porcentagem de espécies na forma de íon bissulfeto.

#### 7.7.2. Remoção mecânica (riscamento)

O riscamento da superfície do eletrodo foi realizado durante a execução de uma voltametria cíclica com o intuito de remover mecanicamente o filme superficial. O resultado deste procedimento pode ser visto na Figura 74 e na Figura 75. Em ambos os casos, antes das medidas, deixou-se formar um filme naturalmente durante um período de cerca de 20 horas.

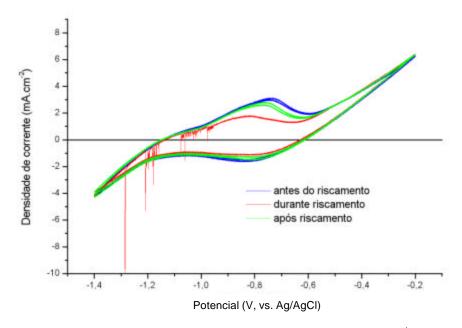


FIGURA 74 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE-1,4 A -0,2 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, CICLOS = 6, RISCAMENTO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 4º CICLO), SISTEMA AÇO CARBONO - NA<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 8 - 9, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO Obs: Os ruídos presentes na curva são decorrentes do processo de riscamento do eletrodo.

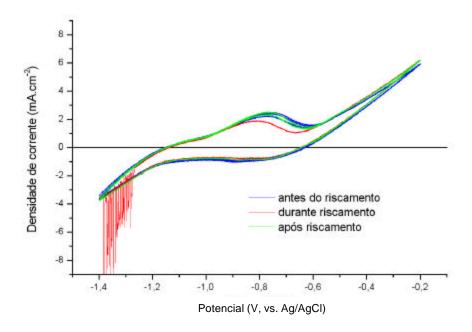


FIGURA 75 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE-1,4 A -0,2 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, CICLOS = 7, RISCAMENTO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 5º CICLO), SISTEMA AÇO CARBONO – NA<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 8 – 9, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO

No ciclo em que o riscamento é realizado, a curva apresenta pico de passivação menor do que a curva normal, porém, a partir do ciclo seguinte, já retorna a seu estado inicial, praticamente sobrepondo-se à curva anterior à perturbação.

YAMAKAWA e NISHIMURA (1999) conduziram experimentos com amostras de aço em meio de sulfetos para avaliar o efeito do riscamento sobre a corrente de permeação de hidrogênio e não observou nenhuma alteração. Concluiu então que o sulfeto de ferro era imediatamente reformado na superfície metálica, podendo ser esta também a razão pela qual, após o riscamento, a curva aqui apresentada voltou ao estado anterior.

Entretanto, a diminuição da carga do pico logo após o riscamento pode ser explicada da seguinte maneira: se o riscamento atua como agente promotor de agitação na superfície, diminuindo a concentração superficial de íons HS<sup>-</sup>, haveria menor ataque do HS<sup>-</sup> e, portanto, menor densidade de carga de passivação.

#### 7.7.3. Adição de Cianeto

Um terceiro método utilizado para degradação do filme foi por meio da adição direta de íons cianeto à solução.

Nesta fase existem algumas diferenças experimentais em relação às metodologias anteriores, a saber:

- Foi feita a desaeração da solução para evitar o consumo dos íons cianeto injetados.
- Os testes foram feitos em célula eletroquímica normal.
- Passou-se a corrigir o pH das soluções para 9, e não mais 8, para garantir que não haveria desprendimento de gás cianídrico durante os testes.
- A faixa de potencial de trabalho utilizada nestes experimentos foi de -1,4 a -0,4 V.
- Antes de se fazer a adição, aguardou-se a estabilização da curva, para que se pudesse verificar a real alteração induzida pela perturbação.

As Figuras 76 a 79 mostram os resultados para as diferentes concentrações de cianeto testadas: 10, 50, 100 e 1000 ppm, respectivamente. Para maior clareza, foram colocados somente o último ciclo após a estabilização e o terceiro após a adição do cianeto.

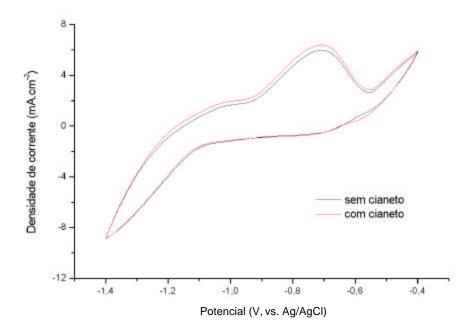


FIGURA 76 – ADIÇÃO DE 10 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,4 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, 31° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 34° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – NA<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

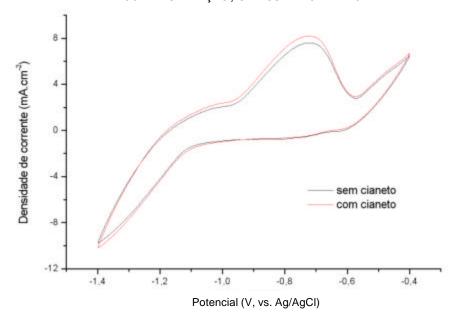


FIGURA 77 - ADIÇÃO DE 50 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,4 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, 33° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 36° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – NA<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

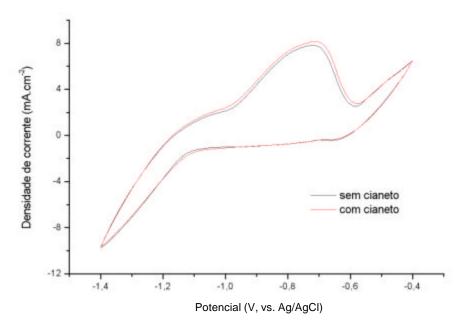


FIGURA 78 - ADIÇÃO DE 100 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,4 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, 36° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 39° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $Na_2S$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

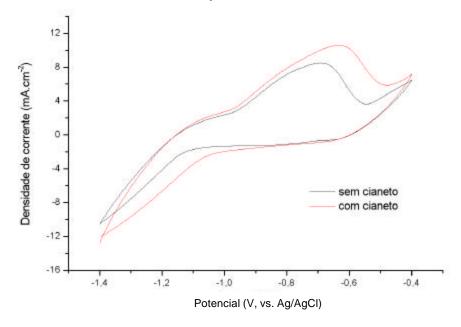


FIGURA 79 - ADIÇÃO DE 1000 PPM DE  $CN^{\circ}$  DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,4 A -0,4 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, 56° CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 59° (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $NA_2S$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

Com base nestas curvas, pode-se dizer que praticamente não houve alteração significativa do voltamograma após a adição de 10, 50 e 100 ppm. No entanto, para a concentração de 1000 ppm, percebe-se uma grande diferença nos ramos catódico e anódico entre as curvas sem cianeto e com cianeto, o que indica a possibilidade de se detectar o ataque deste íon ao filme de sulfeto. Este resultado atesta a viabilidade de aplicação desta técnica para futuro desenvolvimento de um método de monitoramento da corrosão nas unidades de FCC.

O aumento da densidade de corrente e da carga de dissolução-passivação leva a crer que realmente deve estar havendo a degradação do filme na superfície do aço por ação do cianeto, pois, conforme o princípio da técnica DAV, quanto maior for a porosidade do revestimento, maior será a carga de dissolução-passivação registrada durante polarização anódica.

A explicação para o fato de rão ter havido alteração para concentrações mais baixas de cianeto deve ser o grande número de reações paralelas que consomem o íon CN: além da reação com o sulfeto de ferro (reação [8]), o cianeto pode reagir com polissulfetos (reação [11]), pode volatilizar na forma de HCN se o pH baixar, pode ocorrer a polimerização a policianetos ou ainda pode haver reação com oxigênio residual por meio da reação [39] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994).

Na revisão bibliográfica (capítulo 2), foi visto que alguns pesquisadores determinaram o valor de 70 ppm de CN como sendo a concentração crítica acima da qual foram verificados danos por hidrogênio no aço carbono convencional. Assim sendo, para que a técnica de monitoramento proposta seja eficaz, deve ser sensível a concentrações desta ordem de grandeza. Para avaliação mais aprofundada da sensibilidade da técnica, será necessário futuramente realizar testes em condições de concentração constante de cianeto, por exemplo, injetando CN continuamente para compensar as reações paralelas de consumo deste íon.

Na Figura 80 estão mostrados todos os ciclos do processo de estabilização da curva e posterior adição de cianeto para o caso de 1000 ppm. Na Figura 81 apresentamse plotados os valores de potencial, densidade de corrente e de carga de meio pico de todos os ciclos da Figura 80. Verifica-se, durante a estabilização, um aumento progressivo dos valores, tendendo a um patamar. Após a adição de cianeto, pode-se ver, logo no ciclo seguinte à injeção, um aumento abrupto de potencial, densidade de corrente e carga de meio pico.

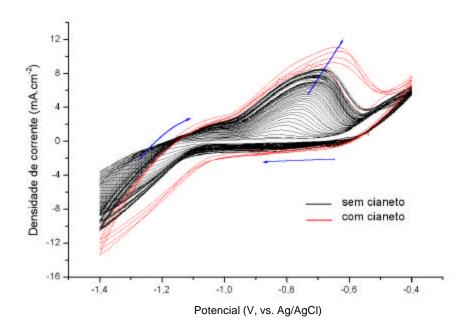


FIGURA 80- ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE  $1000\,$  PPM DE  $CN^{-}$  DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4\,$  A  $-0,4\,$  V, VV =  $10\,$  mV. S $^{-1}$ , ADIÇÃO NO  $57^{\circ}$  CICLO, TOTAL =  $61\,$  CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO - NA  $_2S$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

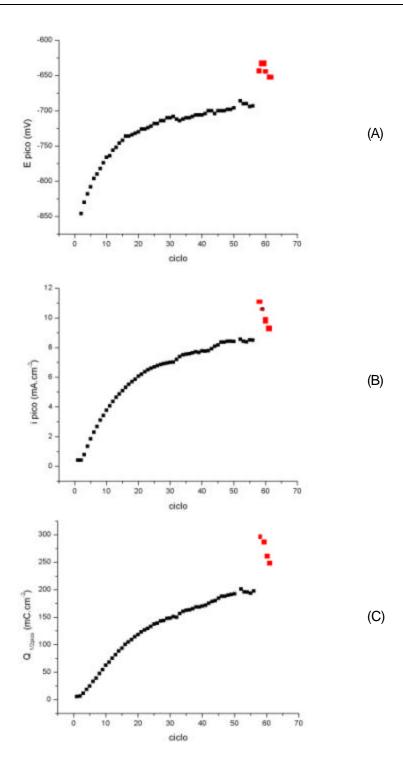


FIGURA 81 – VARIAÇÃO DE POTENCIAL (A), DENSIDADE DE CORRENTE (B) E DENSIDADE DE CARGA (C) DE MEIO PICO DE DISSOLUÇÃO-PASSIVAÇÃO, DURANTE A ESTABILIZAÇÃO (EM PRETO) E APÓS A ADIÇÃO DE CIANETO (EM VERMELHO); VALORES RELATIVOS À FIGURA 80

Alterações similares às da Figura 80 foram notadas no comportamento da curva quando se repetiu o mesmo procedimento para uma faixa menor de potencial, de -1,2 a -0,4 V (Figura 82), mudando-se apenas o limite catódico da voltametria. Neste caso, a adição de cianeto ocorreu no 49° ciclo, quando se observou estabilização da curva.

O pico de passivação foi identificado inicialmente em torno de -0.9 V, tendendo também a potenciais mais positivos após sucessivos ciclos, e apresentou um ombro acoplado a ele. Após o pico, nota-se uma espécie de patamar de densidade de corrente até cerca de -0.6 V, quando ocorre um aumento abrupto de corrente. Nesta figura, assim como na Figura 80, é possível observar um leve ombro em potencial próximo de -0.47 V. Em comparação com a Figura 80, percebe-se que os valores de densidade de corrente envolvidos na passivação na Figura 82 são menores do que os do caso anterior.

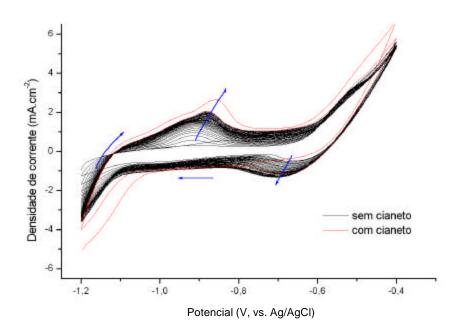


FIGURA 82 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1.2 A -0.4 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, ADIÇÃO NO  $49^{\circ}$  CICLO, TOTAL = 50 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO -  $NA_2S$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

Entretanto, quando se realizou a voltametria sem CN entre -1,2 V e -0,5 V (mudando o extremo anódico), mesmo após alguns ciclos, não se percebeu pico de passivação bem definido como os anteriormente detectados (vide Figura 83 – curva preta). Isto indica que a reação identificada em torno de -0,47 V deve ser fundamental para o processo de dissolução e formação do filme.

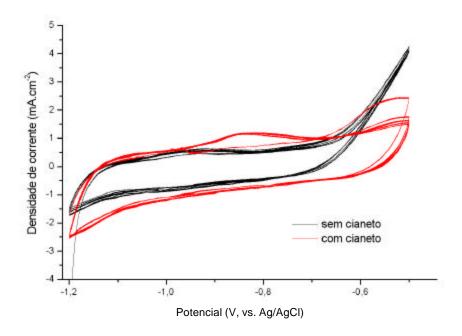


FIGURA 83 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE -1,2 A -0,5 V, VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>, ADIÇÃO NO  $6^{\circ}$  CICLO, TOTAL = 10 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO —  $Na_2S$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

Uma explicação para este fato pode ser a seguinte: quando só se faz a voltametria até -0,5 V, o filme de sulfeto que se forma naturalmente permanece estável sobre a superfície. Entretanto, quando a voltametria é feita até -0,4 V, por exemplo, o comportamento é diferente. Como já foi discutido no item anterior, a reação em torno de -0,47 V deve ser a formação de enxofre elementar sobre a superfície do eletrodo, seja por transformação do próprio FeS ou a partir dos íons HS da solução (reação [35]). Uma vez formado, o enxofre poderia ser reduzido conforme a reação [36] durante a varredura

inversa, gerando íons HS. Sendo esta a espécie corrosiva do sistema, ter-se-ia na varredura direta do ciclo posterior uma taxa de dissolução maior do aço e, portanto, maior carga de dissolução-passivação.

A adição de cianeto durante a voltametria obtida com limite anódico de -0,5 V também alterou significativamente a curva (Figura 83 – curva vermelha). Neste caso, a presença do cianeto induziu ao aparecimento do pico, provavelmente porque o filme de sulfeto da superfície foi desestabilizado e teve de ser reformado nos ciclos seguintes.

Outra observação interessante é o fato de, nas Figuras 80 e 82, ter havido também um aumento de densidade de corrente na região mais anódica da curva, quando se fez a adição de cianeto. Já na Figura 83, observa-se uma diminuição da taxa de reação no extremo anódico.

Cabe relatar ainda que a estabilização da curva (antes da adição de cianeto), no caso da Figura 83, ocorreu muito mais rapidamente do que nos casos anteriores.

#### 7.8. TESTES EM ESCALA PILOTO

Na Figura 84 é apresentada uma voltametria preliminar realizada no vaso piloto preenchido com fluido de processo, em condições estáticas (sem fluxo). A curva foi obtida com uma velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup>, de –0,65 V até +0,4 V (vs eletrodo de referência de aço carbono). É importante ressaltar que estes valores de potencial são relativos, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, que neste caso são feitos do mesmo material.

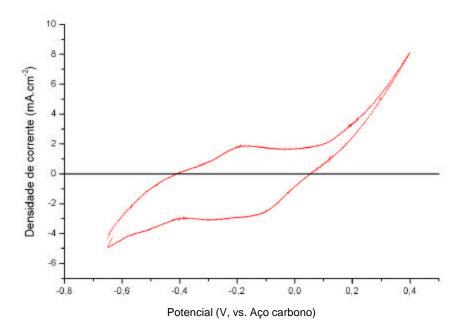


FIGURA 84 - VOLTAMETRIA OBTIDA NA SOLUÇÃO DE PROCESSO DO VASO-PILOTO (SEM FLUXO), UTILIZANDO SONDA DE TRÊS ELETRODOS DE AÇO CARBONO, NA FAIXA DE POTENCIAL DE -0.65 V ATÉ +0.4 V(EM RELAÇÃO AO ELETRODO DE REFERÊNCIA DE AÇO CARBONO);VV = 10 mV.s<sup>-1</sup>; 1 CICLO, SEM ADIÇÃO DE CIANETO

A título de comparação, foi feita a sobreposição desta curva com uma voltametria de laboratório (da Figura 80), incluindo apenas os cinco primeiros ciclos desta última curva. Os valores de potencial da voltametria de escala piloto foram deslocados, de tal maneira que o ponto E<sub>0</sub> (em que i = 0, na ida) desta curva coincidisse com o da curva de laboratório. O gráfico resultante encontra-se na Figura 85.

Apesar das grandes diferenças existentes entre as condições de laboratório e as complexas condições de processo na unidade piloto, pode-se dizer que o formato da curva adquirida no teste piloto assemelha-se àquele observado nas curvas dos testes laboratoriais, indicando a possibilidade de que a técnica de monitoramento também seja viável em escala piloto. Para confirmar isto, deverão ser conduzidos experimentos, verificando o comportamento da curva após adição de cianeto à solução do vaso.

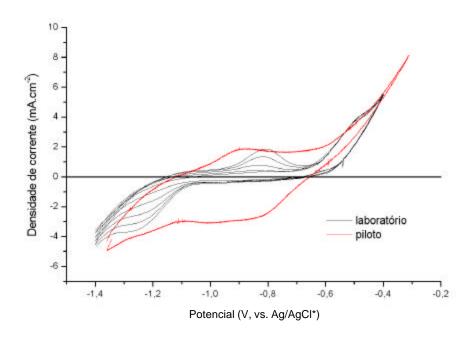


FIGURA 85 – COMPARAÇÃO ENTRE CURVA PILOTO TRANSFORMADA E CURVA DE LABORATÓRIO DA FIGURA 80 (PRIMEIROS 5 CICLOS)

<sup>\*</sup> Os potenciais da curva de laboratório foram medidos em relação ao Ag/AgCl, enquanto os da curva piloto foram medidos em relação ao eletrodo de referência de aço carbono e posteriormente corrigidos para serem sobrepostos aos valores de laboratório.