

**PATRÍCIA RAQUEL SILVA**

**ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA  
MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO  
CATALÍTICO FLUIDO**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

**CURITIBA**

**2002**

**PATRÍCIA RAQUEL SILVA**

**ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA  
MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO  
CATALÍTICO FLUIDO**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

**CURITIBA**

**2002**

## **PATRÍCIA RAQUEL SILVA**

### **ESTUDO DE APLICAÇÃO DE TÉCNICA ELETROQUÍMICA PARA MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lúcia Helena Mascaro

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. José Maurílio da Silva

Instituto de Tecnologia Para o Desenvolvimento (LACTEC)

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Ivani Aparecida Carlos

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Curitiba, 15 de agosto de 2002

Com muito amor dedico este trabalho  
à minha família, meu grande tesouro: Gilson, Cleia e Alexandre  
à minha fonte de inspiração, Cristiano  
e ao maior de todos os cientistas, Deus !

## AGRADECIMENTOS

Considero esta seção uma complementação da capa, pois relaciona os co-autores deste trabalho; aqueles que, mesmo sem saber, ajudaram a compor cada linha desta dissertação. Expresso aqui os meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, com muita admiração e respeito, pela inspiração criativa deste projeto e por conceder a mim a oportunidade de executá-lo; pelo senso prático e objetivo com que orientou este trabalho; pelo crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou; por sua compreensão e amizade.
- À Profa. Dra. Maria José Jerônimo Santana Ponte, principal incentivadora de meu ingresso na atividade científica, pelos inestimáveis conselhos profissionais e pessoais; por sua amizade e encorajamento nos momentos de dúvida e insegurança; pelas valiosas correções a esta obra.
- Ao Prof. Dr. José Maurílio da Silva, pelas enriquecedoras observações e discussões, sobretudo no que diz respeito à análise dos resultados desta pesquisa.
- A todos os amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) – Ana, Bianchi, Carina, Carolina, Danusa, Denise, Douglas, Gilberto, Káthia, Lígia, Maul, Nice e Paulo – pela maravilhosa convivência e pelas proveitosas conversas, técnicas ou não. Ao doutorando Alexandre Maul também agradeço sua efetiva participação e colaboração na fase piloto de testes.
- À Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Tecnologia Química, pela infraestrutura concedida para a realização da pesquisa.
- Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação (PIPE), incluindo professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.
- À FINEP e ao FNDCT, que financiam o Projeto MONITOR (aprovado no edital nº 3 – Ref. FINEP 1122/00, nº 33), pelo qual foram adquiridos diversos materiais utilizados neste trabalho.
- À Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão de bolsa de mestrado e taxa de bancada vinculada ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas.

- À Daniela Bianchi P. L. de Lima, secretária do PRH-24 da ANP, por sua presteza e proatividade na resolução de questões relacionadas à bolsa de mestrado e à compra de materiais para o projeto.
- À PETROBRAS, sobretudo à Unidade de Negócio SIX (Superintendência da Industrialização do Xisto – São Mateus do Sul), pelo envolvimento, apoio técnico e participação com contrapartida no projeto MONITOR.
- Ao coordenador do projeto junto à PETROBRAS, Sócrates Fófano, vínculo efetivo entre a universidade e a empresa, por sua extraordinária colaboração para operacionalizar este trabalho, principalmente na fase piloto de testes, e pelos inestimáveis comentários e sugestões ao longo de toda a pesquisa.
- Ao coordenador do Programa de Otimização e Confiabilidade (PROREC) da PETROBRAS, Pedro P. L. de Matos ; ao ex-Gerente Geral da PETROBRAS/SIX, Rubens E. M. Novicki; ao atual Gerente Geral, Paulo R. de Campos; ao técnico de inspeção, Sérgio A. Galdino; ao operador, Eduardo A. Leite; ao técnico de segurança industrial, Arcízio O. dos Santos; ao inspetor de segurança interna, Duílio Cabral; ao bibliotecário, Jairo da Silveira Gritten; às estagiárias Paula S. Mayer e Luciane Suzuki; aos motoristas Hélio Machado, Orlei Gralaki e Nelson C. de Souza e demais colaboradores deste projeto, pelas diferentes contribuições.
- Ao Eng. Cristiano Azevedo, por seu incomparável auxílio durante toda a pesquisa, contribuindo na forma de relevantes comentários e sugestões, além de seu decisivo estímulo diante das dificuldades encontradas.
- Aos meus queridos pais Gilson Roberto Silva e Cleia Machado Silva e ao meu irmão Alexandre Roberto Silva, pelo incondicional apoio não só neste, mas em todos os projetos da minha vida, e por todos os esforços que já realizaram para que eu pudesse chegar aonde estou.
- A todos aqueles que por ventura não tenham sido acima citados, mas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.
- E, finalmente, a Deus, força propulsora da minha existência.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE SIGLAS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XXI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....</b>	<b>5</b>
<b>2. CORROSÃO POR SULFETOS E DANOS POR HIDROGÊNIO .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO .....</b>	<b>8</b>
2.1.1. Importância e Inserção no Contexto da Refinaria .....	8
2.1.2. Breve Descrição do Processo na Unidade de FCC .....	10
<b>2.2. CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO .....</b>	<b>15</b>
2.2.1. Mecanismo de Corrosão.....	15
2.2.2. Ação do Íon Cianeto.....	19
2.2.3. Histórico de Danos Relacionados ao H <sub>2</sub> S em Refinarias .....	21
<b>2.3. DANOS POR HIDROGÊNIO .....</b>	<b>24</b>
2.3.1. Tipos de Danos Relacionados ao Hidrogênio.....	25
2.3.2. Fatores que Influenciam os Danos .....	27
2.3.3. Formas de Controle dos Danos por Hidrogênio .....	31
<b>2.4. CONTROLE DA CORROSÃO.....</b>	<b>32</b>
2.4.1. Uso de Água de Lavagem .....	32
2.4.2. Injeção de Inibidores Fílmicos .....	34
2.4.3. Adição de Polissulfetos .....	34
2.4.4. Injeção de Ar.....	35
2.4.5. Injeção de Peróxido de Hidrogênio .....	36
<b>2.5. MONITORAMENTO DA CORROSÃO .....</b>	<b>39</b>

2.5.1. Resistência de Polarização Linear (RPL) .....	42
2.5.2. Sensores de Hidrogênio .....	46
2.5.2.1. Sondas de pressão .....	48
2.5.2.2. Sondas de vácuo .....	51
2.5.2.3. Sondas eletroquímicas .....	51
2.5.2.4. Novas tecnologias .....	56
2.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	59
2.5.3.1. Fundamentos da impedância eletroquímica.....	59
2.5.3.2. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	61
2.5.4. Ruído Eletroquímico (RE) .....	70
2.5.4.1. Ruído eletroquímico de potencial .....	72
2.5.4.2. Ruído eletroquímico de corrente.....	72
2.5.4.3. Resistência ao ruído .....	74
2.5.5. Utilização Conjunta de Várias Técnicas .....	76
2.5.5.1. Célula Multitest.....	76
2.5.6. A Nova Proposta .....	78
<b>3. TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV) .....</b>	<b>81</b>
<b>3.1. FUNDAMENTOS DA TÉCNICA.....</b>	<b>81</b>
<b>3.2. EXEMPLOS DE APLICAÇÃO.....</b>	<b>82</b>
<b>4. SULFETOS DE FERRO .....</b>	<b>88</b>
<b>4.1. NATUREZA E PROPRIEDADES DOS FILMES DE SULFETO DE FERRO .</b>	<b>88</b>
4.1.1. Mackinawita .....	89
4.1.2. Pirrotita .....	91
4.1.3. Greigita .....	93
4.1.4. Smitita .....	94
4.1.5. Marcassita.....	95
4.1.6. Piritita.....	96
4.1.7. Outros Sulfetos de Ferro .....	97
<b>4.2. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES .....</b>	<b>98</b>
<b>4.3. DIAGRAMA DE POURBAIX.....</b>	<b>99</b>
<b>4.4. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DOS SULFETOS DE FERRO .....</b>	<b>103</b>
4.4.1. Composição da Solução .....	103

4.4.1.1. H <sub>2</sub> S.....	103
4.4.1.2. CO <sub>2</sub> .....	104
4.4.1.3. Cloretos .....	105
4.4.1.4. Presença de oxigênio ou outros agentes oxidantes .....	107
4.4.2. pH .....	108
4.4.3. Condições de temperatura e pressão .....	111
4.4.4. Fase (líquida ou gasosa) do meio.....	112
4.4.5. Condições Hidrodinâmicas .....	113
<b>4.5. CORROSÃO POR SULFETO DE FERRO SÓLIDO .....</b>	<b>114</b>
<b>5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIOS COM SULFETOS .....</b>	<b>117</b>
<b>6. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>133</b>
<b>6.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>133</b>
<b>6.2. ENSAIOS EM ESCALA LABORATORIAL .....</b>	<b>135</b>
6.2.1. Definição das Condições Experimentais .....	135
6.2.2. Soluções .....	137
6.2.3. Equipamentos e acessórios .....	138
6.2.3.1. Instrumentos eletroquímicos .....	138
6.2.3.2. Acessórios .....	142
6.2.4. Medidas Eletroquímicas .....	144
<b>6.3. ENSAIOS EM ESCALA PILOTO .....</b>	<b>147</b>
6.3.1. Equipamentos e acessórios .....	148
6.3.2. Medidas Eletroquímicas .....	149
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>151</b>
<b>7.1. DEFINIÇÃO DA FAIXA INICIAL DE TRABALHO.....</b>	<b>151</b>
<b>7.2. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....</b>	<b>154</b>
<b>7.3. INFLUÊNCIA DE TEMPO DE ESPERA NO POTENCIAL DE REDUÇÃO..</b>	<b>155</b>
<b>7.4. INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO .....</b>	<b>158</b>
<b>7.5. INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO.....</b>	<b>161</b>
<b>7.6. COMPARAÇÃO ENTRE AÇO SEM FILME PRÉVIO X COM FILME PRÉVIO</b>	<b>162</b>
<b>7.7. DESTRUIÇÃO DO FILME.....</b>	<b>163</b>
7.7.1. Adição de Ácido .....	163
7.7.2. Remoção mecânica (riscamento).....	166

7.7.3. Adição de Cianeto.....	168
<b>7.8. TESTES EM ESCAL A PILOTO .....</b>	<b>176</b>
<b>8. CONCLUSÕES.....</b>	<b>180</b>
<b>8.1. CONSIDERAÇÕES PARA APLICAÇÃO PRÁTICA DA TÉCNICA.....</b>	<b>180</b>
<b>9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>183</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>186</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA GERAL DE UMA REFINARIA .....	9
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.....	10
FIGURA 3 – INTERLIGAÇÃO DO SISTEMA DE FRACIONAMENTO COM A SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES .....	12
FIGURA 4 - SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES DA FCC .....	14
FIGURA 5 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES $H_2S$ , $HS^-$ E $S^{2-}$ EM FUNÇÃO DO pH EM MEIO AQUOSO.....	16
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE DANOS CAUSADOS PELA ENTRADA DE HIDROGÊNIO NO AÇO (A) EMPOLAMENTO, (B) TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO.....	18
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS CAMINHOS DO HIDROGÊNIO ( $H^0$ ) .....	25
FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO OS TIPOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO .....	27
FIGURA 9 – CURVA RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE $CN^-$ COM A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO, OBTIDA EM CÉLULA MULTITEST.....	30
FIGURA 10 – ESQUEMA DE RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA DE LAVAGEM E INJEÇÃO DE $H_2O_2$ .....	37
FIGURA 11 – SONDA DE RPL DE TRÊS ELETRODOS: VISTA GERAL (A) E EXEMPLOS DE INSTALAÇÃO (B, C, D) .....	44
FIGURA 12 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE UMA SONDA DE RPL .....	44
FIGURA 13 – EXEMPLOS DE SONDAS DE PRESSÃO INTRUSIVAS E EXTERNAS .....	49
FIGURA 14 – SENSOR VOLUMÉTRICO .....	51
FIGURA 15 – SONDA DE PALÁDIO .....	53
FIGURA 16 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA “BARNACLE CELL” .....	54
FIGURA 17 – SONDA DE ELETRÓLITO SÓLIDO DE FRAY E MORRIS .....	55
FIGURA 18 – SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA .....	58
FIGURA 19 – EXEMPLO DE CURVA DE RESPOSTA EM CORRENTE, REFERENTE A UMA PERTURBAÇÃO DE POTENCIAL.....	60
FIGURA 20 – EXEMPLOS DE DIAGRAMAS UTILIZADOS NA EIE: (A) DIAGRAMA DE NYQUIST, 63	
FIGURA 21 – OBTENÇÃO DAS RESISTÊNCIAS DA SOLUÇÃO ( $R_s$ ) E DE POLARIZAÇÃO ( $R_p$ )	

PELO DIAGRAMA DE NYQUIST.....	64
FIGURA 22 – CURVAS DE NYQUIST PARA AÇO EM MEIO DE H <sub>2</sub> S .....	66
FIGURA 23 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA UM PROCESSO DE ELETRODO SIMPLES .....	67
FIGURA 24 – SUBDIVISÃO DE Z <sub>f</sub> EM UMA RESISTÊNCIA EM SÉRIE COM UMA PSEUDO- CAPACITÂNCIA .....	67
FIGURA 25 – SUBDIVISÃO DE Z <sub>f</sub> EM RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E IMPEDÂNCIA DE WARBURG .....	68
FIGURA 26 – CIRCUITO UTILIZADO NA S MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO .....	73
FIGURA 27 – ESQUEMA DA CÉLULA MULTITEST .....	78
FIGURA 28 - VOLTAMOGRAMA: ELETRODOS DE COBRE E DE NÍQUEL - Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 0,5 M. ELETRODO DE COBRE (.....), ELETRODO DE NÍQUEL (____).....	83
FIGURA 29 - CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS DENSIDADES DE CARGA NOMINAIS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO = -0,835 V (VERSUS ECS) 84	
FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA POROSIDADE COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIOS POTENCIAIS DE DEPOSIÇÃO DIFERENTES.....	85
FIGURA 31 – ESTRUTURA DA MACKINAWITA .....	90
FIGURA 32 - ESTRUTURA DA PIRROTITA – TIPO ARSENETO DE NÍQUEL .....	92
FIGURA 33 – ESTRUTURA DA GREIGITA .....	93
FIGURA 34 – ESTRUTURAS DA SMITITA E DA PIRROTITA.....	94
FIGURA 35 – ESTRUTURA DA MARCASSITA .....	95
FIGURA 36 – ESTRUTURA DA PIRITA.....	96
FIGURA 37 – SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS INTER-RELAÇÕES ENTRE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÕES AQUOSAS .....	98
FIGURA 38 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA Fe – S – H <sub>2</sub> O .....	100
FIGURA 39 – POTENCIAL DE CORROSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE SULFETO EM FUNÇÃO DO PH.....	101
FIGURA 40 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA A 25 °C E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE, C <sub>T,H<sub>2</sub>S</sub> = 4 x 10 <sup>-2</sup> M (OS NÚMEROS IDENTIFICAM OS LIMITES DE EQUILÍBRIO) 102	
FIGURA 41 – REGIÕES DE IMUNIDADE, CORROSÃO E PASSIVAÇÃO PARA O SISTEMA Fe – H <sub>2</sub> O (LINHAS FINAS) E PARA O SISTEMA Fe– S – H <sub>2</sub> O (LINHAS GROSSAS) .....	103
FIGURA 42 – VARIAÇÃO COM O TEMPO DA PERDA DE MASSA DE AÇO CARBONO EXPOSTO A	

DIFERENTES MEIOS AQUOSOS DE H <sub>2</sub> S.....	105
FIGURA 43 – SEQÜÊNCIA DE FORMAÇÃO DE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÃO DE ÁGUA DESTILADA COM H <sub>2</sub> S NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO DE MEYER (1958) .....	106
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.....	106
FIGURA 45 – EFEITO DE CLORETOS NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS DE SULFETO (PH 4,2); ÁGUA DESTILADA SATURADA COM H <sub>2</sub> S A 25 °C; TESTE ESTÁTICO .	107
FIGURA 46 – INVERSO DO PODER DE PROTEÇÃO (P <sup>-1</sup> ) DE FILMES DE SULFETO DE FERRO EM FUNÇÃO DO PH DE MEIOS AQUOSOS DE H <sub>2</sub> S .....	109
FIGURA 47 – EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO NA CORROSÃO, NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E NA TENDÊNCIA DE TRINCAMENTO POR H <sub>2</sub> S ÚMIDO (% DE REDUÇÃO DA DUCTILIDADE) DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES COM SULFETO .....	110
FIGURA 48 – CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA FILMES FORMADOS EM FASE GASOSA E LÍQUIDA, EXPOSTOS AO MESMO MEIO GASOSO DE H <sub>2</sub> S AQUOSO .....	112
FIGURA 49 – VARIAÇÃO 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) .....	113
FIGURA 50 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A 10 mV.s <sup>-1</sup> (PRIMEIRO CICLO) PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE OH <sup>-</sup> E HS <sup>-</sup> .....	118
FIGURA 51 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	121
FIGURA 52 – POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO FERRO EM TAMPÃO DE BORATO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFETO; VELOCIDADE DE VARREDURA = 1 mV.s <sup>-1</sup> .....	124
FIGURA 53 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE UM ELETRODO DE FERRO EM DIFERENTES SOLUÇÕES ALCALINAS COM SULFETO, VELOCIDADE DE VARREDURA = 10 mV.s <sup>-1</sup> .....	126
FIGURA 54 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO EM UMA SOLUÇÃO 0,01 M Na <sub>2</sub> S ENTRE -1,25 E +0,20 V; VELOCIDADE DE VARREDURA = 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	127
FIGURA 55 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA (A) E CATÓDICA (B) COM E SEM KCN A PRESSÕES DE H <sub>2</sub> S DE 0,1 ATM E 0,9 ATM (OU 1,0 ATM) NA SOLUÇÃO DE pH 8,7, ONDE FOI USADO UM ELETRODO DE TRABALHO (ET) DE PLATINA PARA EFEITO DE COMPARAÇÃO ....	129
FIGURA 56 – (A) FOTO E (B) VISTA EXPLODIDA DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO E DETALHE DO ELETRODO AUXILIAR .....	140
FIGURA 57 – ESQUEMA (A) E FOTO (B) DA CÉLULA ELETROQUÍMICA , COM ELETRODOS DE REFERÊNCIA (ER), TRABALHO (ET), AUXILIAR (EA), DE PH E BORBULHADOR DE N <sub>2</sub> .....	141

FIGURA 58 – VISÃO GERAL DO LOCAL DE TESTES; DA ESQUERDA PARA A DIREITA: POTENCIOSTATO, AGITADOR E CÉLULA SOB EXAUSTÃO DE GASES E BANHO TERMOSTÁTICO	143
FIGURA 59 – SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS: VOLTALAB 10 CONTROLADO POR SOFTWARE VOLTAMASTER 4.....	143
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 .....	148
FIGURA 61 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO ENTRE $-1,4$ V E $-0,2$ V (ER = PRATA/CLORETO DE PRATA), $VV = 10$ $mV \cdot s^{-1}$ , 5 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, EM CÉLULA PLANA .....	151
FIGURA 62 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA , 5 <sup>o</sup> CICLO DE CADA VOLTAMETRIA A VELOCIDADES DE 5, 10, 20 E 50 $mV \cdot s^{-1}$ , $-1,4$ 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) .....	155
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, $VV = 10$ $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA: AÇO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA .....	156
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, $VV = 10$ $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA: AÇO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA .....	156
FIGURA 65 – COMPARAÇÃO DA TERCEIRA CURVA OBTIDA PARA CADA TEMPO DE ESPERA; SISTEMA: AÇO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9 .....	157
FIGURA 66 - COMPARAÇÃO DA QUINTA CURVA OBTIDA PARA CA DA TEMPO DE ESPERA; ...	158
FIGURA 67 – COMPARAÇÃO DO QUINTO CICLO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,2$ V, $VV = 10$ $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA AÇO CARBONO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9, COM E SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA .....	159
FIGURA 68 – VOLTAMOGRAMA OBTIDO SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE $-1,4$ V E $-0,2$ V, $VV = 10$ $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA AÇO CARBONO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9.....	160
FIGURA 69 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO COM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE $-1,4$ V E $-0,2$ V, $VV = 10$ $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA AÇO CA RBONO – $Na_2S$ 0,05 M, pH = 8 – 9.....	160

FIGURA 70 – INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO DO SISTEMA NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE –1,4 A –0,2 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , CICLOS PARES (2º AO 10º), SISTEMA AÇO CARBONO – Na <sub>2</sub> S 0,05 M, pH = 8 - 9, COM AGITAÇÃO, SEM E COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA NORMAL .....	161
FIGURA 71 – INFLUÊNCIA DA EXISTÊNCIA DE FILME PRÉVIO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE –1,4 A –0,2 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , TOTAL = 12 CURVAS DE CADA CONDIÇÃO, SISTEMA AÇO CARBONO – Na <sub>2</sub> S 0,05 M, pH = 8 - 9, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, CÉLULA NORMAL	162
FIGURA 72 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DE –1,4 A –0,2 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , 5 CICLOS DE CADA, ADIÇÃO ANTES DAS VOLTAMETRIAS, SISTEMA AÇO CARBONO – Na <sub>2</sub> S 0,05 M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO ...	164
FIGURA 73 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NA VOLTAMETRIA 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 <sub>2</sub> S 0,05 M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO .....	165
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 .....	166
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 .....	167
FIGURA 76 – ADIÇÃO DE 10 PPM DE CN <sup>-</sup> DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE –1,4 A –0,4 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , 31º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 34º (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 .....	169
FIGURA 77 - ADIÇÃO DE 50 PPM DE CN <sup>-</sup> DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE –1,4 A –0,4 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , 33º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 36º (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 .....	169
FIGURA 78 - ADIÇÃO DE 100 PPM DE CN <sup>-</sup> DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE –1,4 A –0,4 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , 36º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 39º (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 .....	170
FIGURA 79 - ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN <sup>-</sup> DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE –1,4 A –0,4 V, VV = 10 mV.s <sup>-1</sup> , 56º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 59º (TERCEIRO	

APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO – $\text{Na}_2\text{S}$ 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO .....	170
FIGURA 80 – ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE $\text{CN}^-$ DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,4$ A $-0,4$ V, $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ADIÇÃO NO 57º CICLO, TOTAL = 61 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – $\text{Na}_2\text{S}$ 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO .....	172
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	173
FIGURA 82 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE $\text{CN}^-$ DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,2$ A $-0,4$ V, $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ADIÇÃO NO 49º CICLO, TOTAL = 50 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – $\text{Na}_2\text{S}$ 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO .....	174
FIGURA 83 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE $\text{CN}^-$ DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE $-1,2$ A $-0,5$ V, $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ADIÇÃO NO 6º CICLO, TOTAL = 10 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO – $\text{Na}_2\text{S}$ 0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO .....	175
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); $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 1 CICLO, SEM ADIÇÃO DE CIANETO .....	177
FIGURA 85 – COMPARAÇÃO ENTRE CURVA PILOTO TRANSFORMADA E CURVA DE LABORATÓRIO DA FIGURA 80 (PRIMEIROS 5 CICLOS) .....	178

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MECANISMOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO .....	26
TABELA 2 – SULFETOS DE FERRO E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES .....	89
TABELA 3 – CORROSÃO DO AÇO POR ESPÉCIES DE ENXOFRE COMUMENTE ENCONTRADAS EM POÇOS DE GÁS ÁCIDO .....	114
TABELA 4 – RELAÇÃO ENTRE A RAZÃO FERRO : ENXOFRE E A CORROSIVIDADE DE SULFETOS DE FERRO QUIMICAMENTE PREPARADOS, COM RELAÇÃO AO FERRO .....	115
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DA FASE LÍQUIDA DA CORRENTE DE PROCESSO .....	147
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 1020.....	149

## LISTA DE SIGLAS

<i>API</i>	- American Petroleum Institute
<i>ARN</i>	- Amperometria de resistência nula
<i>DAV</i>	- Dissolução Anódica Voltamétrica
<i>DEA</i>	- Di-etanol-amina
<i>DEPs</i>	- Densidades espectrais de potência
<i>ECS</i>	- Eletrodo de Calomelano Saturado
<i>EDS</i>	- "Energy dispersive x-ray spectroscopy"
<i>EIE</i>	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
<i>ENH</i>	- Eletrodo Normal de Hidrogênio
<i>ER</i>	- Eletrodo de referência
<i>ET</i>	- Eletrodo de trabalho
<i>FCC</i>	- Craqueamento catalítico fluido
<i>FFT</i>	- Fast Fourier Transform
<i>GLP</i>	- Gás liquefeito de Petróleo
<i>HIC</i>	- Trinca induzida por hidrogênio
<i>LCO</i>	- Óleo Leve de reciclo
<i>MEV</i>	- Microscopia eletrônica de varredura
<i>P.A.</i>	- Pureza analítica
<i>PMRS</i>	- "Potential-modulated reflectance spectroscopy"
<i>RE</i>	- Ruído eletroquímico
<i>RLP</i>	- Resistência de polarização linear
<i>SIX</i>	- Superintendência da Industrialização do Xisto
<i>SOHIC</i>	- Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões
<i>SSC</i>	- Trinca sob tensão por sulfetos
<i>TC</i>	- Taxa de corrosão
<i>TE</i>	- Tempo de espera
<i>VV</i>	- Velocidade de varredura, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
<i>ZTA</i>	- Zona termicamente afetada

## LISTA DE SÍMBOLOS

$[ ]$	- Concentração molar de uma espécie química (ex: $[HS^-]$ , $[OH^-]$ , $[Na_2S]$ )
$r$	- Densidade
$q$	- Porosidade do revestimento
$r_e$	- Desvio padrão das variações de potencial
$r_i$	- Desvio padrão das variações de corrente
$(NH_4)_2S$	- Sulfeto de amônio
$(NH_4)_2SO_4$	- Sulfato de amônio
$(NH_4)HS$	- Bissulfeto de amônio
$^{\circ}API$	- Medida de densidade da carga
$^{\circ}C$	- Unidade de temperatura, Celsius
$a_c$	- Contante de rede perpendicular ao eixo hexagonal "c"
$a_{co}$	- Contante de rede paralela ao eixo hexagonal "c"
$Ag$	- Prata
$b$	- Inclinação de Tafel
$B$	- Coeficiente de Stern-Geary
$C$	- Carbono
$C_1, C_2 \dots C_n$	- Hidrocarboneto com n átomos de carbono
$C_d$	- Capacidade da dupla camada elétrica
$Cl$	- Cloro
$CN$	- Cianeto
$CO$	- Monóxido de carbono
$CO_2$	- Dióxido de carbono
$C_s$	- Pseudo-capacitância
$DE$	- Diâmetro externo
$DI$	- Diâmetro interno
$E$	- Potencial
$e^-$	- Elétron
$E_0$	- Potencial em que a densidade de corrente é igual a zero
$E_p$	- Potencial de pico
$EW$	- Peso equivalente
$F$	- Faraday, $\approx 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Fe$	- Ferro
$Fe(CN)_6^{-4}$	- Íon ferrocianeto
$Fe^{+2}$	- Íon ferro II

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	- Ferrocianeto férrico
$FeS$	- Sulfeto de ferro
$H$	- Hidrogênio
$H, M$	- Material hidrogenável em equilíbrio com o hidrogênio em solução sólida
$H_2O$	- Água
$H_2O_2$	- Peróxido de hidrogênio
$H_2S$	- Sulfeto de hidrogênio
$HCl$	- Ácido clorídrico
$HCN$	- Cianeto de hidrogênio
$i$	- Corrente
$i_{corr}$	- Densidade de corrente de corrosão
$i_p$	- Densidade de corrente de pico
$I_{par}$	- Corrente do par galvânico
$K$	- Potássio
$Mn$	- Manganês
$Na$	- Sódio
$Na_2SO_3$	- Sulfito de sódio
$NaCl$	- Cloreto de sódio
$NaCN$	- Cianeto de sódio
$NaOH$	- Hidróxido de sódio
$NH_3$	- Amônia
$NH_4OH$	- Hidróxido de amônio
$Ni$	- Níquel
$NiO$	- Óxido de níquel
$NiOOH$	- Oxi-hidróxido de níquel
$O$	- Oxigênio
$P$	- Fósforo
$pH$	- Potencial hidrogeniônico
$p_{H_2S}$	- Pressão parcial de sulfeto de hidrogênio
$ppm$	- Partes por milhão
$Pt$	- Platina
$q_{pass}^o$	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato isento de revestimento, densidade de carga padrão
$q_{pass}$	- Densidade de carga no processo de dissolução-passivação do substrato revestido
$R_W$	- Resistência ôhmica
$R_{ct}$	- Resistência de transferência de carga
$R_n$	- Resistência ao ruído
$R_p$	- Resistência de polarização

$R_s$	- Resistência da solução
$S$	- Enxofre
$S_x^{-2}$	- Íon polissulfeto
$SCN$	- Tiocianato
$Si$	- Silício
$SO_4^{-2}$	- Íon sulfato
$Z$	- Impedância
$Z'$	- Componente real da impedância
$Z''$	- Componente imaginário da impedância
$Z_f$	- Impedância do processo faradaico
$Z_w$	- Impedância de Warburg

## RESUMO

Alguns vasos das Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) são susceptíveis a problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio. Esta situação ocorre devido à presença de  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , e  $CN^-$  nas soluções de processo. A corrosão do aço pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico e de uma camada de sulfeto de ferro que age como barreira entre metal - solução, retardando a corrosão. Quando o cianeto está presente na corrente, este destrói o filme de sulfeto e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo. Propõe-se um novo método de monitoramento “on-line” em tempo real da corrosão, baseado na avaliação da integridade da película de sulfeto utilizando o princípio da técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV). Uma vez desenvolvido, este método possibilitará a inibição em tempo real do processo de degradação do sulfeto de ferro pelo cianeto. Em comparação com os sensores de hidrogênio, tal técnica apresentaria a vantagem de atuar antes da ocorrência de permeação significativa de hidrogênio, aumentando a vida útil dos equipamentos. Resultados de ensaios laboratoriais indicaram a viabilidade da técnica para detectar o ataque do cianeto ao filme de sulfeto de ferro. Como eletrólito, foram usadas soluções de  $Na_2S$  0,05 M, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, com pH ajustado para 9. Também são mostrados resultados preliminares obtidos na fase de testes de escala piloto, em um vaso instalado em uma refinaria.

**Palavras-chave:** Monitoramento da corrosão, Sulfeto de ferro, Corrosão por sulfetos,  $H_2S$ , Cianeto.

## ABSTRACT

Some Fluid Catalytic Cracking (FCC) vessels are prone to suffer serious problems such as stress corrosion cracking and hydrogen damage. This situation takes place due to the presence of  $H_2S$ ,  $NH_3$  e  $CN$  in the process solutions. The corrosion of steel by hydrogen sulfide leads to the formation of atomic hydrogen and an iron sulfide scale, which acts like a barrier and retards the corrosion process. When cyanide is present, it reacts with the sulfide film, exposing again the steel surface to the aggressive medium. Thus, a new method for on-line monitoring of this kind of corrosion is been proposed and tested. It uses the concept of the Voltammetric Anodic Dissolution (VAD) Technique for the evaluation of the iron sulfide film integrity. VAD technique for discontinuity evaluation of coatings is based on the fact that the film porosity is directly proportional to the charge involved in the dissolution-passivation process of the covered substrate. This methodology will make possible detecting and inhibiting the degradation process of the iron sulfide by cyanide action at real time. In comparison to the commonly used hydrogen sensors, such technique would have the advantage of acting before occurring a large amount of hydrogen generation and permeation through the steel, increasing equipments lifetime. This work have been conducted in both laboratory and pilot scale. The latter is being accomplished in PETROBRAS/SIX Unit (São Mateus do Sul, Paraná, Brazil), where a pilot-reactor was especially constructed for this purpose. Laboratory results showed that VAD technique can be used for evaluation of sulfide films integrity. Preliminary curve obtained in pilot vessel are also presented.

**Keywords:** Corrosion monitoring, Iron sulfide, Sulfide stress cracking,  $H_2S$ , Cyanide

## **CAPÍTULO 1**

**- INTRODUÇÃO -**

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Na indústria de petróleo e gás, dentre todas as falhas estruturais observadas, cerca de um quarto são atribuídas a problemas relacionados à corrosão (KERMANI e HARROP, 1995 In BAPTISTA et al., 2000b). A tendência é que esta situação se agrave ainda mais no Brasil, devido sobretudo ao processamento crescente de petróleos mais agressivos (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; GARCIA et al., 2001). Em particular, a seção de recuperação de gases das unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo<sup>1</sup> é uma das áreas severamente atingidas por problemas de corrosão sob tensão e danos por hidrogênio (PROENÇA, 1998).

Tais fenômenos ocorrem principalmente devido à presença de H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CN e H<sub>2</sub>O nas correntes de processo. A corrosão do aço carbono pelo sulfeto conduz à formação de hidrogênio atômico e de uma camada de sulfeto de ferro. Parte deste hidrogênio gerado pode permear a parede dos vasos e se alojar na estrutura cristalina, provocando sérios danos como empolamentos e diversos tipos de trincamentos, após atingir uma concentração crítica. Por sua vez, o sulfeto de ferro, que se deposita na superfície do metal como produto da reação, atua como barreira entre o metal e a solução, retardando o processo corrosivo. O cianeto, quando está presente na corrente, destrói o filme de sulfeto e expõe novamente a superfície metálica ao meio agressivo, favorecendo a corrosão e conseqüente geração de hidrogênio (EHMKE, 1981; STRONG et al., 1991; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a).

---

<sup>1</sup> Ao longo de todo o texto, esta unidade será chamada de unidade de FCC, abreviatura derivada do termo em inglês: *Fluid Catalytic Cracking* e que é largamente utilizada pela bibliografia internacional e, até mesmo, nacional.

Dentre as técnicas alternativas mais estudadas atualmente para monitoramento da corrosão e danos por hidrogênio nas unidades de FCC estão os sensores de hidrogênio, a espectroscopia de impedância eletroquímica e o ruído eletroquímico (JOIA et al., 2000c). Para controlar o processo corrosivo, algumas medidas podem ser adotadas, como uso de água de lavagem, injeção de inibidores filmicos e adição direta ou indireta de polissulfetos (BONNER e BURNHAM, 1955; NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957; BONNER, 1958; EHMKE, 1981; WALKER, 1984; TRABANELLI, 1991; GUTZEIT, 1992; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a).

Neste trabalho, propõe-se um novo método de monitoramento *on-line* em tempo real deste tipo de corrosão. Considerando que o ataque do íon cianeto gera descontinuidades no filme de sulfeto de ferro, poderia ser possível avaliar a integridade desta película protetora utilizando o princípio de uma técnica de medida de descontinuidades de revestimentos, como a Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV). Esta técnica fundamenta-se no fato de que, quanto maior for a porosidade de um revestimento, tanto maior será a carga de dissolução-passivação do substrato exposto quando se fizer uma polarização anódica do sistema (PONTE e MAUL, 1997 e 1999; PONTE et al., 2000; MAUL, 2001). Uma das vantagens da aplicação deste método de monitoramento seria a possibilidade de acionar medidas de controle em tempo real, antes mesmo que ocorresse permeação de quantidade considerável de hidrogênio pela estrutura dos aços. Em relação aos sensores de hidrogênio, que fornecem resposta somente após já ter havido difusão considerável de hidrogênio, pode-se dizer que a adoção do novo método acarretaria um aumento significativo da vida útil dos equipamentos monitorados.

O desenvolvimento de novas tecnologias de monitoramento cada vez mais sensíveis e rápidas traz impactos importantes do ponto de vista econômico, ambiental e de segurança, dos quais podem ser citados (BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994):

- 
- Redução dos custos com perdas de equipamentos e de produtos, custos de manutenção e de reparos e perdas por lucro cessante. Estimativas apontam que a prevenção do processo corrosivo na área fria da FCC poderia representar uma economia de cerca de US\$ 3.000.000/unidade/campanha (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).
  - Auxilia na previsão de manutenção e na avaliação das melhores alternativas de controle da corrosão (inibidores, por exemplo).
  - Aumento do potencial de processamento de petróleos mais agressivos, o que representaria uma grande vantagem para a economia do país. Os petróleos provenientes da produção nacional (como os do campo de Marlim, na Bacia de Campos) e os disponíveis no mercado internacional a baixos preços apresentam teores elevados de compostos nitrogenados. Este tipo de petróleo é mais agressivo, já que a quantidade de cianeto presente na corrente de processo da unidade de FCC é diretamente proporcional ao nível de nitrogênio da carga e que este íon tem efeito acelerador da corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997). Atualmente, as refinarias compõem a carga misturando um pouco do petróleo mais agressivo ao petróleo mais nobre (importado). Quanto melhor se conseguir monitorar e controlar a corrosão, maior poderá ser a fração de petróleo menos nobre na carga e, portanto, menor será a necessidade de importação de petróleos de melhor qualidade.
  - Significativa diminuição do potencial de riscos às pessoas e ao meio ambiente, lembrando que os produtos processados por este tipo de indústria são, em sua maioria, inflamáveis e tóxicos.

(BOVANKOVICH, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993; BAPTISTA, 1994)

## 1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Motivada por estes fatores, a pesquisa aqui apresentada tem como principal objetivo adequar e verificar a viabilidade de aplicação da técnica DAV para detectar o ataque do cianeto ao filme de sulfeto. Isto fornecerá subsídios para desenvolver um novo método de monitoramento *on-line* em tempo real da corrosão em unidades de craqueamento catalítico de petróleo.

Esta atividade foi inicialmente realizada em laboratório, utilizando soluções de sulfeto de sódio e cianeto de potássio para simular o meio corrosivo.

Futuramente pretende-se também testar a técnica DAV em condições mais próximas das encontradas nos vasos da FCC. Com esta finalidade, foi montada uma unidade piloto em uma refinaria.

## 1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

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

Capítulo 2 – “Corrosão por sulfetos e danos por hidrogênio”

Fornece uma breve descrição das unidades de craqueamento catalítico fluido de petróleo, além de apresentar os mecanismos de corrosão e de danos por hidrogênio predominantes nestas plantas. Descreve os métodos disponíveis para controle e monitoramento deste tipo de corrosão e apresenta a nova técnica de monitoramento proposta neste trabalho.

Capítulo 3 – “Técnica DAV”

Neste capítulo encontram-se os fundamentos da técnica DAV, que será utilizada na parte prática do trabalho. São mostrados exemplos de sistemas em que este método já foi aplicado para determinação de descontinuidades em revestimentos.

#### Capítulo 4 – “Sulfetos de ferro”

São tratados os tipos de sulfetos de ferro existentes, suas características e ocorrências, além da influência das condições de formação sobre a natureza do filme gerado. Como o objeto de avaliação da técnica DAV é o revestimento (neste caso, o filme de sulfeto) é necessário conhecer mais acerca destes produtos de corrosão.

#### Capítulo 5 – “Comportamento eletroquímico do ferro em meios com sulfetos”

São apresentadas pesquisas anteriores que investigaram o comportamento eletroquímico do ferro em meio de sulfetos e que fornecerão subsídios para a interpretação dos resultados desta dissertação.

#### Capítulo 6 – “Materiais e métodos”

Neste capítulo descreve-se a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como os reagentes, os materiais e os equipamentos empregados para a sua execução.

#### Capítulo 7 – “Resultados e discussões”

Os resultados das medidas eletroquímicas são apresentados e discutidos com base nas informações constantes nos capítulos anteriores.

#### Capítulo 8 – “Conclusões”

Nesta parte são relacionadas as principais conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

#### Capítulo 9 – “Sugestões”

Por fim, são apresentadas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2**

**- CORROSÃO POR SULFETOS E  
DANOS POR HIDROGÊNIO -**

## **2. CORROSÃO POR SULFETOS E DANOS POR HIDROGÊNIO**

### **2.1. UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO**

Antes de discutir alguns processos de corrosão existentes nas unidades de craqueamento catalítico de petróleo, será feita breve discussão acerca da importância de tais unidades, sua localização na cadeia produtiva de uma refinaria e descrição básica de suas operações.

#### **2.1.1. Importância e Inserção no Contexto da Refinaria**

O craqueamento catalítico fluido desempenha um importante papel dentro de uma refinaria de petróleo como processo primário de conversão, sendo muitas vezes a chave da competitividade de uma indústria deste tipo (SADEGHBEIGI, 2000).

Existem atualmente cerca de 350 unidades de FCC operando em todo o mundo, perfazendo uma capacidade total de processamento de 12,7 milhões de barris de petróleo/dia (RADER, 1996 In SADEGHBEIGI, 2000).

O objetivo de uma unidade de FCC é aumentar a produção de gasolina e GLP de uma refinaria, por meio da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos), em frações mais leves. Com isto, pode-se complementar a quantidade de gasolina e GLP obtida diretamente da destilação do petróleo, para atender à demanda do mercado. Além disso, o processo é altamente rentável, pois transforma frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor agregado (ABADIE, 2000; SADEGHBEIGI, 2000).

Cerca de 45% da gasolina produzida em todo o mundo provém das unidades de FCC e auxiliares (unidade de alquilação, por exemplo) (SADEGHBEIGI, 2000).



ainda misturam uma parte do resíduo atmosférico ou da destilação a vácuo junto com a carga para ser processada na unidade de FCC (SADEGHBEIGI, 2000).

### 2.1.2. Breve Descrição do Processo na Unidade de FCC

A descrição do processo da FCC pode ser acompanhada pelo diagrama de blocos apresentado na Figura 2.

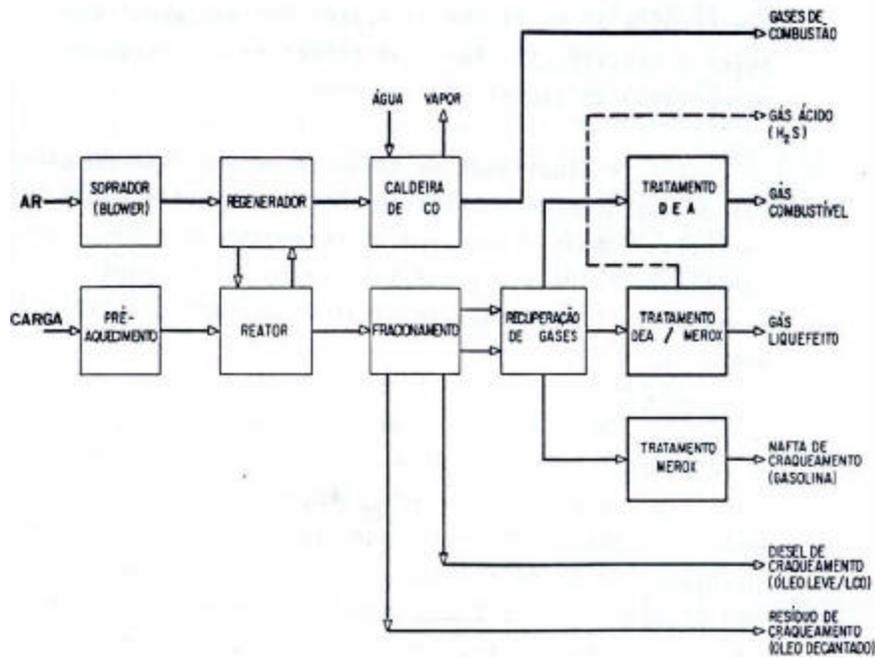


FIGURA 2 - DIAGRAMA DE BLOCOS DA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

(ABADIE, 2000)

Na unidade de craqueamento catalítico, o emprego de um catalisador específico (à base de sílica e alumina), a altas temperaturas, promove a quebra das moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos. As moléculas leves formadas são, em sua maioria, compostos de três a doze átomos de carbono (GLP e gasolina). São também gerados, em menor quantidade, gases leves contendo um ou dois átomos de carbono,

gasóleos leve e pesado e coque, o qual se deposita na superfície do catalisador (ABADIE, 2000).

Com o objetivo de remover o coque depositado, que provoca inativação do catalisador, este é continuamente retirado do vaso de reação e enviado a um vaso de regeneração. O coque depositado é então queimado com ar a altas temperaturas, gerando uma grande quantidade de calor, que, devido à circulação do catalisador, é a maior fonte de calor para a carga, fornecendo não só a energia necessária às reações de craqueamento, como também para aquecimento e vaporização da carga do reator. O conjunto reator – regenerador é denominado conversor (ABADIE, 2000).

Os gases efluentes do reator de craqueamento são encaminhados à seção de fracionamento, onde uma torre de destilação promove a separação preliminar dos compostos produzidos em três correntes básicas (ABADIE, 2000):

- no fundo: óleo pesado, denominado “resíduo de craqueamento” ou “óleo decantado ou clarificado”;
- como corte lateral: óleo leve de faixa de ebulição semelhante ao diesel, conhecido como “óleo leve de reciclo” (LCO) ou “diesel de craqueamento”;
- no topo: corrente gasosa composta por nafta (gasolina) de craqueamento e hidrocarbonetos mais leves.

Esta corrente de topo é resfriada e condensada parcialmente nos condensadores de topo, gerando no tambor de acúmulo duas correntes (ABADIE, 2000):

- gasosa: composta por hidrocarbonetos leves contendo de um a quatro carbonos em sua estrutura ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$ );
- líquida: constituída de nafta instabilizada, ou seja, com grande quantidade de gases leves dissolvidos.

Ambas são então enviadas à seção de recuperação de gases (vide Figura 3). Esta tem a finalidade de processar as correntes de gases e de nafta, extraindo delas três frações distintas: gás combustível ( $C_1$  e  $C_2$ ), gás liquefeito - GLP ( $C_3$  e  $C_4$ ) e nafta de

craqueamento (C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>). Esta seção pode ser subdividida em três sistemas: sistema de compressão de gases; sistema de absorção – retificação (constituído por: absorvedora primária, absorvedora secundária e deetanizadora) e sistema de fracionamento (composto por debutanizadora e depropanizadora) (ABADIE, 2000).

Como o objetivo desta seção é separar frações altamente voláteis (nafta de craqueamento, GLP e gás combustível), faz-se necessária a elevação da pressão do sistema (ABADIE, 2000).

O sistema de compressão de gases succiona o gás proveniente do tambor de topo da fracionadora (vaso de topo ou de baixa pressão) e, por meio de dois estágios de compressão, entremeados com um resfriador inter-estágio (*intercooler*), eleva a pressão do gás de cerca de 0,8 kg/cm<sup>2</sup>.g para aproximadamente 17 kg/cm<sup>2</sup>.g (ABADIE, 2000).

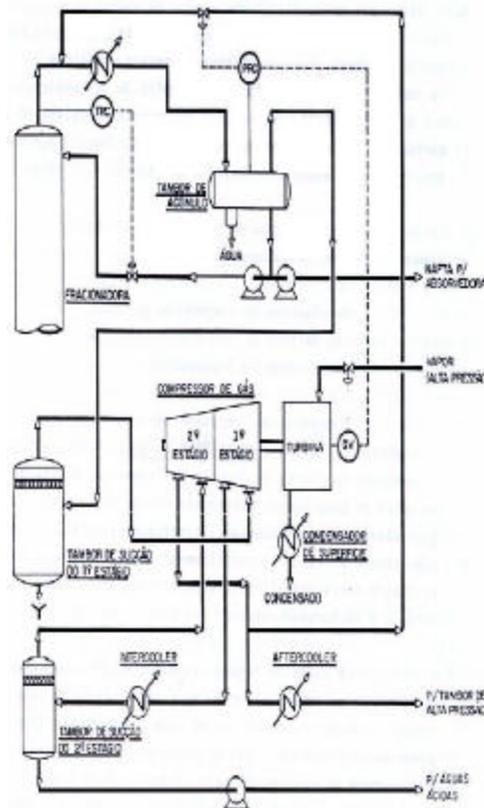


FIGURA 3 – INTERLIGAÇÃO DO SISTEMA DE FRACIONAMENTO COM A SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES (ABADIE, 2000)

À saída do segundo estágio de compressão, o gás que foi comprimido e que, por isso, sofreu um aumento de temperatura, é encaminhado a resfriadores (*aftercoolers*). Após a passagem pelos resfriadores, os hidrocarbonetos vão a um vaso de alta pressão, onde a temperatura da mistura gás-nafta já se situa próxima da ambiente. Devido à compressão e ao resfriamento, os compostos mais pesados da corrente gasosa ( $C_3$  e  $C_4$ ) se liquefazem juntamente com a nafta, enquanto os hidrocarbonetos mais leves ( $C_1$  e  $C_2$ ) permanecem na fase gasosa (ABADIE, 2000).

A absorção de gases (pelas absorvedoras primária e secundária) promove a remoção das frações  $C_3$  e  $C_4$  da corrente de gás combustível ( $C_1$  e  $C_2$ ) (ABADIE, 2000).

A retificadora ou deetanizadora, por sua vez, remove as frações mais leves ( $C_1$  e  $C_2$ ) da mistura GLP/nafta, por meio de um ligeiro aquecimento, ainda operando em alta pressão (em torno de  $15 \text{ kg/cm}^2$ .g) (ABADIE, 2000).

As frações  $C_3$  e  $C_4$  (GLP) são separadas da nafta na debutanizadora, ou também chamada de estabilizadora, que opera a pressões de aproximadamente  $12 \text{ kg/cm}^2$ .g (ABADIE, 2000).

Finalmente, na depropanizadora, pode ser feita a decomposição do GLP nas frações  $C_3$  e  $C_4$ . A execução desta operação vai depender do interesse da refinaria (ABADIE, 2000).

Uma seção de recuperação de gases típica está apresentada na Figura 4.

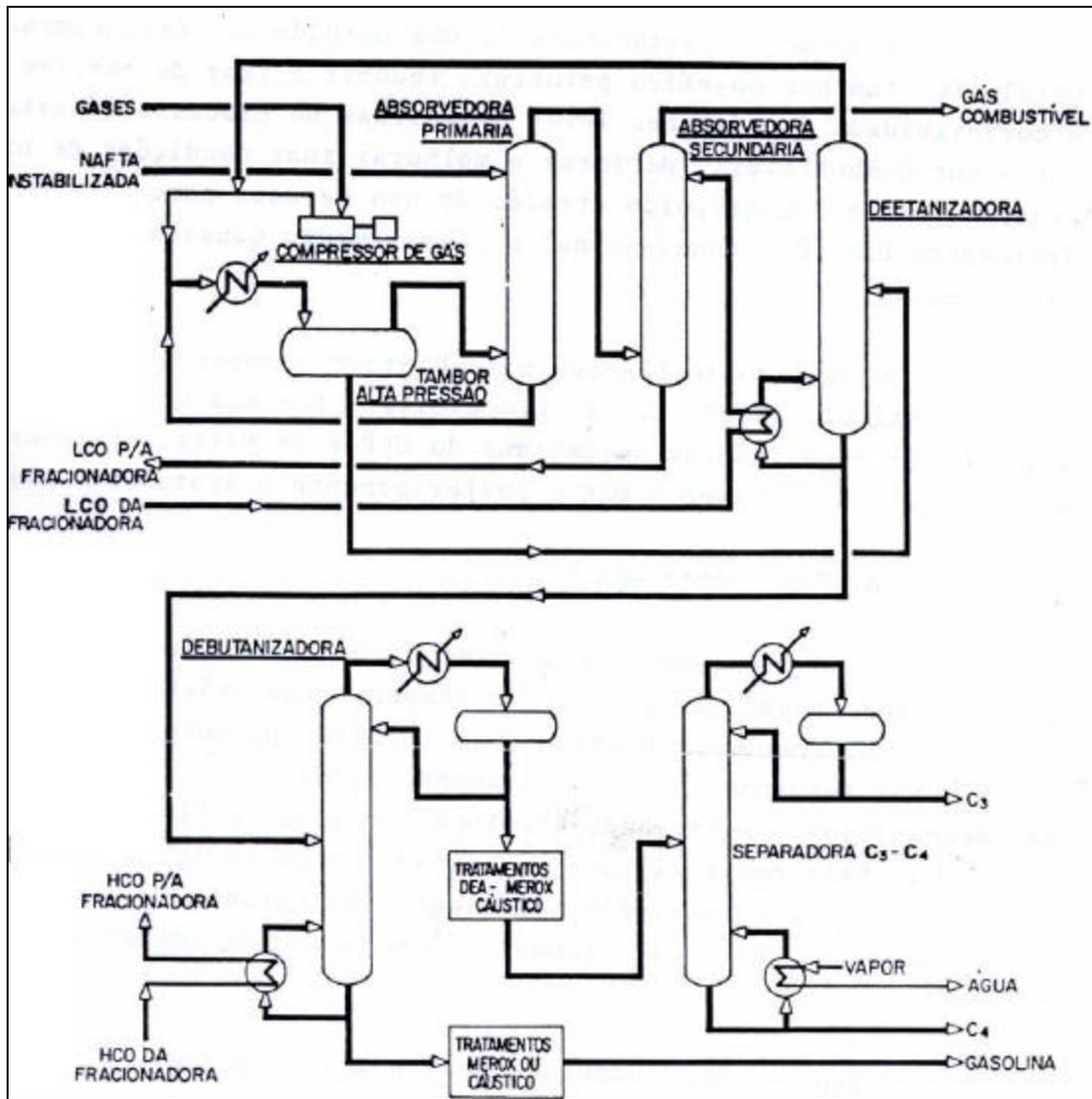


FIGURA 4 - SEÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE GASES DA FCC  
(ABADIE, 2000)

As três correntes resultantes da seção de recuperação de gases (ou seja, gás combustível, GLP e nafta) são mandadas em seguida para a seção de tratamento, que tem como objetivo reduzir os teores de enxofre, por intermédio de produtos químicos. Os processos de tratamento realizados são (ABADIE, 2000):

- Tratamento com di-etanol-amina (DEA): para remover H<sub>2</sub>S do gás combustível e do gás liquefeito;

- Tratamento Merox: para retirar mercaptanas do GLP e da nafta de craqueamento (gasolina).

Finalmente, as frações já tratadas são destinadas à estocagem (ABADIE, 2000).

## 2.2. CORROSÃO EM UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO

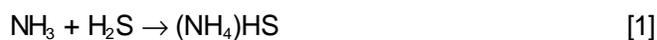
### 2.2.1. Mecanismo de Corrosão

Neste trabalho serão tratados de modo especial os problemas de corrosão predominantes na seção de separação de gases das unidades de FCC.

Severo ataque corrosivo ocorre nestes locais da planta em virtude, sobretudo, da presença de quatro espécies: sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), amônia ( $NH_3$ ), íons cianeto ( $CN^-$ ) e água (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a).

Durante o craqueamento, os compostos orgânicos nitrogenados existentes na carga do reator liberam cianetos e amônia ( $NH_3$ ), enquanto que os compostos orgânicos de enxofre dão origem ao  $H_2S$ , entre outras substâncias. Já a presença de água na planta de separação de gases deve-se à condensação do vapor injetado no reator de craqueamento e à separação da água de lavagem injetada na planta (EHMKE, 1981; BAPTISTA et al., 1999a).

Em solução aquosa, a amônia e o sulfeto de hidrogênio reagem, formando bissulfeto de amônio - reação [1] (MILLER et al., 1994; BAPTISTA et al., 1999a):



O bissulfeto de amônio, bem como o próprio sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), podem

sofrer dissociação (reações [2] e [3]), gerando o íon bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ), que é a espécie efetivamente corrosiva do sistema (BAPTISTA et al., 1999a).



As concentrações de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  controlam o pH da solução e a concentração de íon bissulfeto. Esta é maior em valores mais altos de pH, ou seja, com altas concentrações de amônia (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a). Esta tendência pode ser visualizada na Figura 5, que mostra a variação de concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  e seus produtos de dissociação ( $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ) em função do pH (BAPTISTA et al., 1999a).

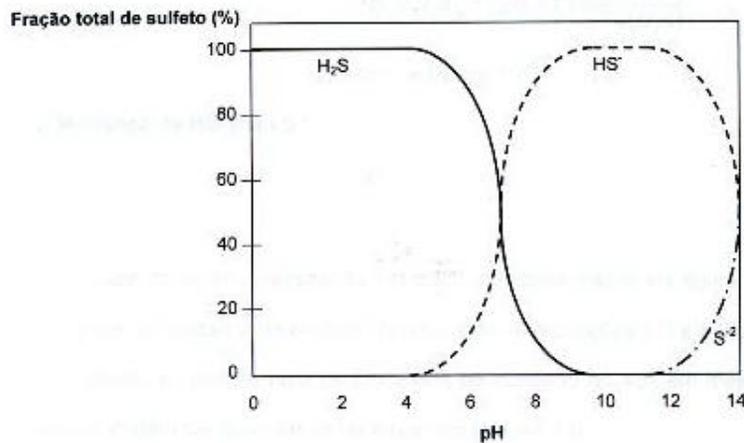


FIGURA 5 – PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  E  $\text{S}^{2-}$  EM FUNÇÃO DO pH EM MEIO AQUOSO (BOUCHER, 1969 In ZAMANZADEH, 1990)

(OBSERVAÇÃO: OUTRAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES PODEM ALTERAR OS CAMPOS DE ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES.)

Uma vez formado o íon bissulfeto, a corrosão generalizada do aço carbono dos

equipamentos se processa conforme as reações de [4] a [6] (WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a):



Deve-se atentar para a formação de hidrogênio atômico ( $\text{H}^0$ ) – durante a reação [5] - e de sulfeto de ferro não-estequiométrico ( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ ) – reação [6].

O hidrogênio atômico ou nascente ( $\text{H}^0$ ) pode causar diversos tipos de danos na estrutura metálica da parede dos vasos.

Na melhor das hipóteses, esta espécie pode recombinar-se para formar hidrogênio molecular na superfície do aço, segundo a reação [7]:



Entretanto, num segundo e pior caso, o  $\text{H}^0$  pode permear o metal e se alojar em algum defeito de sua estrutura, onde é capaz de provocar sérios danos (ELKIND, 1988; MILLER et al., 1994), manifestados, por exemplo, na forma de empolamentos (Figura 6A) e trincas induzidas por hidrogênio (Figura 6B). Estes danos relacionados ao hidrogênio são o tema principal do item 2.3.



(A)



(B)

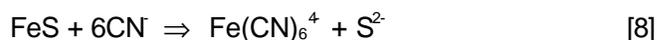
FIGURA 6 - EXEMPLOS DE DANOS CAUSADOS PELA ENTRADA DE HIDROGÊNIO NO AÇO (A) EMPOLAMENTO, (B) TRINCA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO (WOLF, 2001)

O sulfeto de ferro, por sua vez, deposita-se sobre a superfície do aço e, apesar de contribuir para a absorção do hidrogênio no aço (efeito que será discutido mais adiante), atua como barreira física entre o aço e o meio, atenuando a corrosão e, conseqüentemente, a geração de hidrogênio (MILLER et al., 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a). A camada de sulfeto formada varia muito em composição, estequiometria e, conseqüentemente, poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH, composição da solução, tempo de formação, fase – líquida ou gasosa - em que foram formados, etc.), podendo haver interconversão entre os diferentes tipos de estruturas (SMITH e MILLER, 1975). No capítulo 4 serão tratados os tipos de sulfeto de ferro, sua natureza, características e outros aspectos.

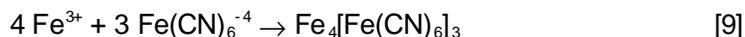
Considerando o exposto até o momento, pode-se dizer que o processo corrosivo nestas condições é autocontrolado, ou seja, o próprio filme de sulfeto de ferro formado interrompe ou reduz a corrosão a níveis aceitáveis (SADEGHBEIGI, 2000).

### 2.2.2. Ação do Íon Cianeto

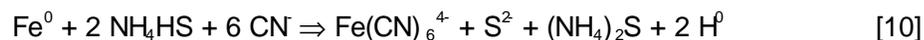
No entanto, em presença de certa quantidade de cianeto, esta película de sulfeto de ferro protetora é impedida de se formar e a que já existia na superfície do aço é desestabilizada de acordo com a reação [8]:



O complexo de ferrocianeto formado ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) é solúvel e, portanto, não protege o aço, deixando-o novamente exposto à solução agressiva, reiniciando a corrosão e a conseqüente formação de hidrogênio atômico (SKEI et al., 1953; MILLER et al., 1994; WILHELM e ABAYARATHNA, 1994; BAPTISTA et al., 1999a). Um indicativo de que o ataque do cianeto está ocorrendo é o fato de que, uma vez exposto ao ar, qualquer efluente contendo ferrocianeto reagirá com ferrugem (óxido férrico), resultando num produto de coloração azul intensa: o ferrocianeto férrico ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ), conhecido como “azul da Prússia”). A formação deste complexo está representada na reação [9] (EHMKE, 1981; STRONG et al., 1991):



Além de destruir o filme de sulfeto, o cianeto pode, em ação conjunta com o bissulfeto de amônio, gerar quantidades adicionais de  $\text{H}^0$  por meio do ataque ao aço desprotegido - reação [10] (BAPTISTA et al., 1999a):



Segundo alguns autores, a quantidade admitida de cianeto em solução na água de lavagem varia entre 10 e 20 ppm, limite este que permitiria a formação da camada passivante de sulfeto de ferro sobre o aço e manteria intacto o filme pré-existente (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993).

Como já foi dito anteriormente, o cianeto é formado durante o processo de craqueamento, a partir dos compostos nitrogenados da carga. A quantidade de cianeto gerada será maior quanto maior for a severidade do craqueamento. Isto posto, podem ser citadas algumas causas prováveis de altos teores de cianeto nas correntes de processo (SADEGHBEIGI, 2000):

- maiores níveis de nitrogênio na carga;
- operação em modo de combustão parcial no regenerador de catalisador;
- maior temperatura do reator de FCC;
- maior atividade da matriz do catalisador, ou seja, maior atividade catalítica.

(Observação: matriz = componentes do catalisador, outros além da zeolita, que apresentem atividade catalítica)

Fazendo uso de modelagem estatística, MILLER et al. (1994) conseguiram obter uma expressão para estimativa da quantidade de cianeto gerada, levando em conta as principais variáveis operacionais em uma planta de FCC de uma refinaria específica. Após análise de significância, concluiu-se que os parâmetros mais importantes no caso

da unidade estudada eram: temperatura no *riser*, grau API<sup>2</sup> da carga e, finalmente, porcentagem de CO nos gases resultantes da combustão durante regeneração do catalisador, ou seja, operação em modo de combustão parcial (também reportada por SADEGHBEIGI (2000) como sendo um fator promotor da geração de cianetos). Entretanto, segundo MILLER et al. (1994), ainda não havia uma teoria que explicasse satisfatoriamente a correlação desta última variável (%CO) com a formação de cianetos.

### 2.2.3. Histórico de Danos Relacionados ao H<sub>2</sub>S em Refinarias

No ano de 1951, EFFINGER et al. (in MILLER et al., 1994) apresentaram ao *American Petroleum Institute (API)* um levantamento geral sobre o ataque relacionado ao hidrogênio em refinarias de petróleo. Os dados do estudo demonstraram a relevância do problema: 72 ocorrências de empolamento de hidrogênio foram constatadas em 26 das 38 unidades pesquisadas (SKEI et al., 1953). Com base nas observações deste e de outros trabalhos realizados por volta de 1955, alguns fatores puderam ser identificados:

- As áreas mais freqüentemente afetadas eram a seção de recuperação de vapor (sobretudo, *aftercoolers* e acumuladores posteriores à compressão dos gases), as deetanizadoras, as depropanizadoras e as debutanizadoras (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957). Isto está coerente com o fato de que a concentração das espécies corrosivas é maior em locais a altas pressões (EHMKE, E. F., 1981).

---

<sup>2</sup> O chamado grau API é uma medida de densidade da carga, que é função de duas variáveis principais: a faixa de destilação do corte produzido e sua composição. Valores maiores de grau API correspondem a menores densidades. Assim, quanto maior for o ponto final da destilação, menor deverá ser o °API. Considerando uma mesma faixa de ebulição, quanto mais parafínica for a carga, menor será sua densidade e, portanto, maior seu °API (ABADIE, 2000).

- O ataque apresentava caráter aleatório (ou seja, enquanto um equipamento estava sendo afetado, outro operando em paralelo poderia não apresentar indícios de ataque) (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957).
- Todas as áreas afetadas apresentavam: fase de água livre, alta concentração de sulfeto, alto valor de pH e presença de cianetos e ácidos orgânicos (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957).
- Baixas taxas de corrosão não garantiam a eliminação de problemas relacionados ao hidrogênio, pois empolamentos haviam sido encontrados mesmo quando as taxas de corrosão eram de aproximadamente 0,025 mm/ano (EFFINGER et al., 1951 e BONNER et al., 1953 In NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957).
- Danos mais severos foram observados nas regiões de fase vapor dos equipamentos (NEUMAIER e SCHILLMOLLER, 1957). EHMKE (1981) apresentou várias razões para esta observação, dentre elas: 1ª) Nem os inibidores (que não sejam em fase vapor), nem a água de lavagem para diluição dos contaminantes, conseguem abranger totalmente estas áreas; 2ª) O filme de sulfeto de ferro formado na fase vapor é menos protetor do que aquele gerado em fase líquida, conforme mostraram as pesquisas de DAUTOVICH e HAY (1978).

As refinarias foram obrigadas então a tomar providências para controlar o ataque do hidrogênio, cuja incidência e gravidade aumentaram significativamente sobretudo devido aos seguintes fatores (MILLER et al., 1994):

- Introdução de porções mais pesadas do petróleo para serem processadas e utilização maior de petróleos do tipo asfáltico, que, em geral, possuem um teor maior de nitrogênio.
- Emprego de catalisadores sintéticos, que promovem melhor craqueamento, não só da carga de petróleo, como também dos compostos de nitrogênio, gerando

mais amônia e cianeto.

- Com o advento do craqueamento com *riser* o chamado “*riser cracking*” (inventado pela Shell em 1956 – SADEGHBEIGI, 2000), a severidade global do craqueamento aumentou, operando a mais altas temperaturas. Isto também resultou no favorecimento da formação de mais cianeto em relação à formação de amônia (MILLER et al., 1994).

Nas últimas duas décadas, mudanças significativas têm ocorrido no que diz respeito aos tipos de petróleo processados em todo o mundo. Até a década de 70, somente eram processados petróleos leves, com teores de nitrogênio menores do que 1000 ppm. No entanto, após a crise do petróleo nos anos 70, houve uma grande procura por novas reservas e começaram então a ser processados petróleos mais pesados, com níveis de nitrogênio orgânico tão altos quanto 2000 ppm. No Brasil, a situação não é diferente: também aqui existe forte tendência ao aumento do refino de petróleos mais agressivos, com altos teores de compostos nitrogenados, como os disponíveis no mercado internacional a preços atrativos e o do campo de Marlim, na bacia de Campos. O processamento do petróleo proveniente desta reserva constitui um desafio para as refinarias, pois apresenta uma das maiores concentrações de nitrogênio total anunciadas no mundo: cerca de 4000 ppm (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a; GARCIA et al., 2001).

Esta situação, aliada aos sucessivos aumentos de carga das refinarias, tem conduzido a maiores concentrações de cianeto nas correntes das unidades de FCC e, portanto, maiores taxas de corrosão e de danos nos equipamentos. Daí a grande importância que este tipo de processo corrosivo vem assumindo e a necessidade de métodos cada vez mais eficientes de controle e monitoramento da corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

### 2.3. DANOS POR HIDROGÊNIO

Falhas de materiais em serviço com  $H_2S$  podem ocorrer muito antes do que se esperaria levando-se em conta somente o efeito da corrosão. Isto acontece principalmente devido a fenômenos relacionados à entrada de hidrogênio na estrutura metálica (FONTANA, 1987; ELKIND, 1988).

Os átomos de hidrogênio gerados pela reação [5] durante o ataque corrosivo do bissulfeto sobre o aço carbono podem ter vários destinos (FONTANA, 1987; ELKIND, 1988):

- 1) Alguns se combinam com outro hidrogênio atômico para formar e liberar hidrogênio molecular na superfície interna do aço (reação [7]), conforme já foi explicado anteriormente.
- 2) Devido ao reduzido tamanho dos átomos de hidrogênio, uma parte deles pode penetrar no aço e atravessar completamente a espessura da parede, convertendo-se em hidrogênio molecular na superfície externa do material.
- 3) E, finalmente, o pior dos casos: outra fração de hidrogênio atômico pode difundir-se no metal e se alojar em algum defeito da estrutura cristalina, podendo induzir danos e/ou modificações em suas propriedades mecânicas. Neste ponto pode acontecer ainda a formação de gás hidrogênio, espécie que, ao contrário da atômica, praticamente não se difunde e permanece confinada. Com o aumento gradativo da concentração de  $H_2$  no espaço confinado e considerando que a pressão de equilíbrio do  $H_2$  em contato com o  $H^+$  é de centenas de milhares de atmosferas, podem ocorrer deformações e, em casos extremos, rupturas do material (FONTANA, 1987; ELKIND, 1988).

Na Figura 7 encontram-se representadas as três possibilidades descritas.

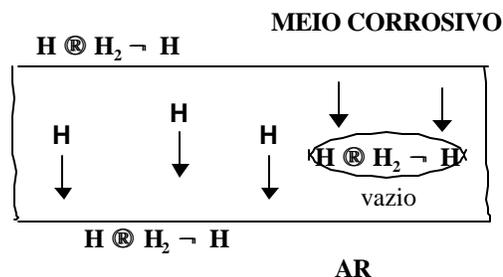


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS POSSÍVEIS CAMINHOS DO HIDROGÊNIO ( $H^0$ ) (ELKIND, 1988)

### 2.3.1. Tipos de Danos Relacionados ao Hidrogênio

Diferentes tipos de danos causados pelo hidrogênio podem ser distinguidos, embora haja certa confusão na literatura quanto à terminologia mais adequada para classificá-los (DILLON, 1999). Aqui serão tratados quatro fenômenos mais comumente encontrados nos equipamentos das unidades de FCC, adotando as nomenclaturas e definições utilizadas por STRONG et al. (1991):

- 1) Trinca sob tensão por sulfetos (*"Sulfide stress cracking"* – SSC)
- 2) Empolamento por hidrogênio (*"Hydrogen blistering"*)
- 3) Trinca induzida por hidrogênio (*"Hydrogen-induced cracking"* – HIC)
- 4) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (*"Stress-oriented hydrogen-induced cracking"* – SOHIC)

Na Tabela 1 encontram-se resumidamente descritos os mecanismos, as características e as principais ocorrências de cada um dos tipos de danos por hidrogênio e na Figura 8 está um desenho representativo de cada forma.

TABELA 1 - MECANISMOS DE DANOS RELACIONADOS AO HIDROGÊNIO

TIPO DE DANO	MECANISMO	CARACTERÍSTICAS <sup>(a)</sup>	OCORRÊNCIA PREDOMINANTE <sup>(a)</sup>
<b>Trinca sob tensão por sulfetos</b>	O H <sup>0</sup> concentrado em regiões de altas tensões residuais dificulta a deformação do metal, resultando em fragilização e possível ruptura.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- trincas de rápida propagação, detectadas por análise de superfície</li> <li>- em aços de baixa resistência: trincas transgranulares</li> <li>- em aços de alta resistência: trincas intergranulares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- condições ambientais mais propícias: [H<sub>2</sub>S]<sub>dissolvido</sub> &gt; 50 ppm, alto pH e presença de acelerador (ex.: CN<sup>-</sup>)</li> <li>- em aços de maior resistência e soldas com ZTA's <sup>(b)</sup> de alta dureza</li> </ul>
<b>Empolamento por hidrogênio <sup>(c)</sup></b>	O H <sup>0</sup> difundido no metal encontra espaços vazios no aço, onde se recombina para formar H <sub>2(gás)</sub> . O aumento de pressão local provoca abaulamentos no metal.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- aparência de "bolhas"</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- em ligas de baixa resistência;</li> <li>- locais prováveis para acúmulo de H<sub>2</sub>: grandes inclusões não-metálicas, laminações ou outras descontinuidades</li> </ul>
<b>Trinca induzida por hidrogênio <sup>(d)</sup></b>	Como no empolamento, este tipo de trinca ocorre pela evolução de H <sub>2(gás)</sub> perto de inclusões no aço.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estas trincas podem não estar associadas com trincas que se originam ou se mostram na superfície</li> <li>- Direção de crescimento da trinca: indefinida</li> <li>- Podem ser inter ou transgranulares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- mesmas condições ambientais da SSC, mas em metais mais moles</li> </ul>
<b>Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões</b>	É uma forma especial de HIC e empolamento, conhecida como trinca em degraus, que aparece como uma série de pequenas trincas HIC e bolhas, normalmente perto do final de uma trinca HIC maior.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Trincas perigosas, porque podem propagar-se ao longo da espessura do aço</li> <li>- Direção de propagação segue a direção das tensões</li> <li>- Não tão fáceis de detectar por análise de superfície</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Presença de tensões de tração (residuais ou aplicadas)</li> <li>- comumente ocorre no metal base adjacente à ZTA da solda</li> </ul>

FONTE: Tabela construída com base em informações constantes no artigo de STRONG et al. (1991)

## NOTAS:

- (a) Tratam-se de características e ocorrências NORMALMENTE encontradas, não sendo, portanto, regras gerais.
- (b) ZTA = zonas termicamente afetadas.
- (c) Muitos autores consideram o empolamento como um caso especial de trinca induzida por hidrogênio.
- (d) Alguns classificam todos os tipos de trincas presentes na unidade de FCC como sendo trincas induzidas por hidrogênio.

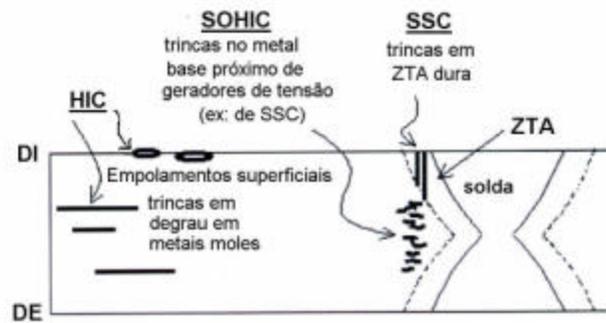


FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO OS TIPOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO  
(AL-ANEZI et al., 1999)

Vasos de pressão e tubulações são exemplos de estruturas susceptíveis a danos induzidos por hidrogênio (SMUGA-OTTO, 1994). O conhecimento do histórico operacional do equipamento e a inspeção cuidadosa permitem a caracterização de cada mecanismo. A aceitação dos métodos de inspeção por partículas magnéticas fluorescentes, na década de 80, representou um avanço significativo na identificação de trincas por hidrogênio, pois revelou pequenas trincas que antes não eram detectadas (MILLER et al., 1994).

### 2.3.2. Fatores que Influenciam os Danos

Basicamente três fatores principais estão envolvidos na deterioração por hidrogênio: microestrutura susceptível do material (fatores metalúrgicos), presença de altas tensões residuais e condições ambientais (GUTZEIT, 1992).

#### - Aspectos Metalúrgicos

Dentre os principais aspectos metalúrgicos estão: presença de elementos de liga, microestrutura, resistência e dureza do material, segregação e forma de inclusões não metálicas – sulfetos e óxidos (SMUGA-OTTO, 1994; NACE, 1994).

#### - Presença de tensões

As tensões necessárias para causar trincamento podem ser pequenas, abaixo da tensão limite macroscópica em muitos casos, mas devem ser tensões de tração essencialmente. Podem ser aplicadas externamente, mas na prática são normalmente residuais. Os átomos de hidrogênio que permeiam uma estrutura tensionada tendem a acumular-se nestas regiões de alta energia, recomb inando-se para formar  $H_2$  ou criando hidretos, dependendo do tipo de liga e das condições ambientais (LOUTHAN e McNITT, 1981 **In** SMUGA-OTTO, 1994). Estruturas que contêm tensões de tração tendem a apresentar maiores taxas de permeação. Este efeito pode ser explicado pela elongação de tração que aumenta a concentração de hidrogênio absorvido em virtude da dilatação dos locais intersticiais da rede, onde se aloja o hidrogênio. A difusividade do hidrogênio no ferro em condição sem tensões não difere da observada em condição tensionada, indicando que o aumento da permeabilidade deve estar associado somente com o aumento da solubilidade (McCRIGHT, 1973 **In** SMUGA-OTTO, 1994).

#### - Fatores Ambientais

Pode-se dizer que, em geral, os fatores ambientais que afetam as taxas de permeação são aqueles que influenciam a eficiência do carregamento de hidrogênio ou aumentam as taxas de corrosão, tais como o pH, as pressões parciais de  $H_2S$  e de  $CO_2$  e a presença de agentes promotores como o cianeto (NACE, 1994).

Foi constatado que a deterioração por hidrogênio pode ocorrer tanto em condições ácidas, como alcalinas. Em estudos conduzidos a pH menor do que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram com a diminuição do pH. Com relação ao efeito das pressões parciais do  $H_2S$  e do  $CO_2$ , diferentes resultados foram obtidos nos estudos de laboratório. Em alguns trabalhos, as taxas de permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parcial de  $H_2S$ . Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de  $H_2S$  e  $CO_2$ , sendo menor o

efeito deste último. E, por fim, baixa pressão parcial de  $H_2S$  e alta pressão parcial de  $CO_2$  resultou em altas taxas de permeação. A altas  $p_{H_2S}$ , filmes estáveis de sulfeto formaram-se e reduziram as taxas de permeação de hidrogênio. Na ausência de polissulfeto, a permeação de hidrogênio aumentou com a elevação da  $p_{H_2S}$  e pH na faixa de pH 8 a 10 (NACE, 1994).

Além disso, cloretos aparentaram ter pouco efeito sobre a permeação em soluções ácidas. A maior parte da literatura sugere que o pH é a variável que apresenta maior influência nas taxas de permeação em presença de  $H_2S$  (NACE, 1994).

Em sistemas de FCC, a valores de pH geralmente alcalinos, a presença de cianetos aumentou as taxas de permeação como consequência da desestabilização dos filmes de sulfeto parcialmente protetores, conforme mecanismo já discutido. Além de aumentar a geração de hidrogênio pelo restabelecimento da condição corrosiva do sistema (destruição do filme de sulfeto), foi constatado também que o cianeto facilita a penetração do  $H^0$  no aço (YAMAKAWA e NISHIMURA, 1999). Em seus estudos utilizando soluções de NaOH com NaCN, BECK et al. (1965) reportou que o número de sítios ativos disponíveis para adsorção de hidrogênio, e posterior formação de  $H_2$ , é reduzido drasticamente pela adsorção preferencial de íons CN. Conseqüentemente, a energia de ativação para a reação de recombinação (reação [7]) é aumentada e, portanto, a taxa desta reação é reduzida. Isto implica então numa maior tendência à penetração de hidrogênio nascente no metal.

Certos autores chegaram até a estabelecer valores críticos de cianeto. Em seu trabalho, EDMONDSON et al. (1992 In PROENÇA) estudaram a influência da concentração destes íons na deterioração por hidrogênio numa solução constituída de 80000 ppm de  $NH_4OH$ , 300 ppm  $Cl^-$ , saturada com  $H_2S$ , a temperatura e pressão ambientes e pH 8,9. Neste sistema foi observado que empolamentos visíveis ocorriam para teores acima de 200 ppm de  $CN^-$ . JOIA et al. (2000a), trabalhando com um sistema 2 M  $NH_4OH$  (50% v) + 2 M  $(NH_4)_2SO_4$  (50% v) + 100 ppm  $Cl^-$ , obtiveram uma curva

(Figura 9), que correlaciona concentração de cianeto com a corrente de permeação de hidrogênio, medida em uma célula do tipo Multitest (que será tratada adiante). Em trabalhos anteriores, havia sido definida a corrente de permeação <sup>3</sup> de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$  como sendo o limite máximo a ser atingido sem que se verifiquem danos no aço carbono convencional, não resistente ao  $\text{H}_2\text{S}$ . Analisando a Figura 9, foi identificado então que o valor de 70 ppm de CN corresponde à concentração crítica para se atingir a corrente limite de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$  (JOIA et al., 2000a).

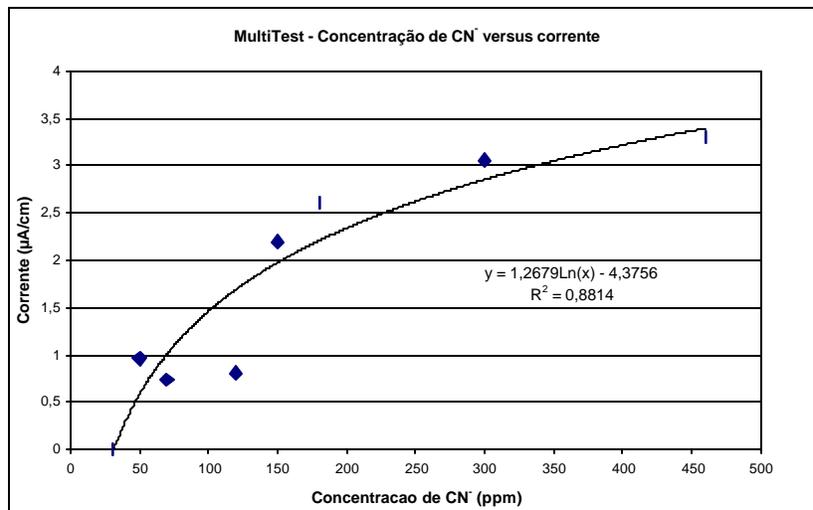


FIGURA 9 – CURVA RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE  $\text{CN}^-$  COM A PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO, OBTIDA EM CÉLULA MULTITEST (JOIA et al., 2000a)

É importante ressaltar, no entanto, que a presença de cianeto está ligada a um aumento na taxa de danos por hidrogênio, mas não é condição suficiente para que ocorra a permeação do hidrogênio (GARCIA et al., 2001).

---

<sup>3</sup> Os valores de corrente de permeação de hidrogênio são normalmente apresentados na forma parametrizada (por exemplo, em  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), que é obtida multiplicando o valor de densidade de corrente medido na célula pela espessura da amostra testada.

Além do cianeto, outras espécies também apresentam o efeito de diminuir a velocidade de combinação do H e seu desprendimento como H<sub>2</sub>. Por consequência deste atraso, a concentração de hidrogênio atômico na superfície do metal aumenta, promovendo a permeação de uma fração maior desta espécie para dentro do aço. Atuam desta forma compostos que contêm fósforo, arsênio e enxofre, incluindo S<sup>0</sup>, H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, S<sub>x</sub><sup>2-</sup> e até mesmo o próprio sulfeto de ferro (FeS) (ELKIND, 1981; BAPTISTA et al., 1999a).

### 2.3.3. Formas de Controle dos Danos por Hidrogênio

As formas mais comumente utilizadas para prevenir estes problemas relacionados ao hidrogênio envolvem o controle de impurezas do material, microestrutura, inclusões, resistência e dureza, modificações metalúrgicas por adição de ligas, uso de aços inoxidáveis ou recobrimento (“*cladding*”) com ligas especiais (por exemplo, de níquel), tratamento térmico após a soldagem e, finalmente, aplicação de inibidores (SMUGA-OTTO, 1994).

Quanto à seleção de materiais mais resistentes a danos por hidrogênio, pode-se destacar, por exemplo, a tendência, em algumas refinarias, de substituição do aço carbono tipo ASTM 285 grau G pelo aço ASTM 516 grau 70, para construção de tubulações e vasos de recuperação de gases em refinarias. Por experiência de campo, tem sido observado que o aço ASTM 516 apresenta maior tempo de vida útil do que o outro tipo, nas condições de operação das plantas de FCC (PROENÇA, 1998). Os aços acalmados apresentam menor quantidade de vazios em relação aos não acalmados, o que, teoricamente, seria a razão da diminuição da incidência de danos por hidrogênio (pois os vazios são locais de retenção de hidrogênio) (FONTANA, 1987). Entretanto, na pesquisa realizada recentemente por PROENÇA (1998), os dois tipos de aço mostraram comportamentos equivalentes em termos de difusão de hidrogênio, o que indicaria que,

avaliando somente a microestrutura, ambos seriam passíveis de sofrer a mesma incidência de danos. Foi observada, no entanto, diferenças quanto à estabilidade das películas de sulfeto de ferro formadas durante ensaios de voltametria cíclica, sendo maior a estabilidade dos filmes nas amostras de ASTM 516. Esta poderia então ser a causa da diferença de resistência à deterioração observada entre os aços testados (PROENÇA, 1998).

Todavia, as formas de controle relacionadas à seleção de materiais são mais atrativas para aplicação em equipamentos novos, e não tanto para os que já existem. Nestes casos, torna-se mais vantajoso controlar o processo corrosivo, principalmente por meio do emprego de métodos como: uso de água de lavagem, inibidores da corrosão e produtos para remover o íon cianeto (como polissulfetos). No item seguinte serão discutidas estas ações de controle.

## **2.4. CONTROLE DA CORROSÃO**

Os métodos mais comumente utilizados para controle da corrosão nas unidades de FCC são:

- o emprego de água de lavagem;
- a injeção de inibidores;
- a injeção de “seqüestradores” de cianeto, como o polissulfeto: este pode ser adicionado diretamente (na forma de polissulfeto de amônio, por exemplo) ou indiretamente (pela injeção de ar ou de peróxido de hidrogênio)

### **2.4.1. Uso de Água de Lavagem**

A maioria das refinarias emprega lavagem contínua com água como principal método de controle da corrosão e dos danos por hidrogênio nas unidades de FCC

(SADEGHBEIGI, 2000). Um dos benefícios da água de lavagem é a redução do pH da solução (GUTZEIT, 1968), mas sua principal finalidade é a diluição dos contaminantes (sobretudo, o cianeto) presentes na fração aquosa separada nos equipamentos da planta de recuperação de gases (SADEGHBEIGI, 2000). Para controle efetivo, a concentração de cianeto deve ser mantida abaixo do valor limite a partir do qual o filme de sulfeto é destruído e impedido de se formar (BAPTISTA et al., 1999a). Como já foi citado, esta concentração crítica de cianeto parece estar situada entre 10 e 20 ppm (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993).

Como os agentes corrosivos ( $H_2S$ , HCN e  $NH_3$ ) estão mais concentrados nos pontos de alta pressão da planta de gás, a água é usualmente injetada nas descargas do primeiro e segundo estágios do compressor. A água entra em contato com o gás quente e lava estes agentes, resultando no que se denomina de “água ácida”<sup>4</sup> (SADEGHBEIGI, 2000).

Várias configurações podem ser projetadas para o sistema de água de lavagem. Uma delas pode ser vista na Figura 10 (BAPTISTA et al., 1999a), que é apresentada no item 2.4.5, relativo à injeção de peróxido, pois também será utilizada para ilustrar esta forma de controle.

Entretanto, o controle de cianetos por diluição só é executável quando estão sendo processados petróleos mais leves; aqueles cujos gasóleos apresentam um teor de nitrogênio total de até 1500 ppm. Quando petróleos pesados (cujos gasóleos apresentam níveis de nitrogênio maiores que 2000 ppm) são processados, o controle de cianetos por diluição torna-se impraticável (do ponto de vista técnico e econômico), sendo necessários grandes volumes de água. Nestes casos, então, torna-se indispensável adotar uma forma de controle complementar (BAPTISTA et al., 1999a).

---

<sup>4</sup> Vale ressaltar que a denominação “água ácida” está relacionada ao termo usado em inglês (“sour water”), que indica a presença do  $H_2S$ ; no entanto, o pH desta corrente é alcalino.

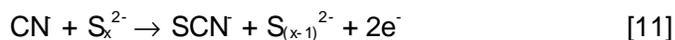
### 2.4.2. Injeção de Inibidores Fílmicos

Muito se tem estudado sobre o controle da corrosão pela utilização de compostos como brometo de amônia, álcool propargílico, tiuréia e piridina, os quais apresentam propriedades físicas tais como adsorção à superfície do aço e controle por barreira das reações de corrosão (WILHELM, 1994). No entanto, a utilização destes inibidores em escala industrial ainda permanece questionável, sobretudo do ponto de vista econômico. Resultados de aplicações práticas têm indicado que a concentração requerida de inibidor é da ordem de 30 ppm em relação à quantidade de água circulando na unidade. Com base neste consumo, a injeção de inibidor parece ser economicamente viável somente para casos especiais e durante um tempo limitado (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993; BAPTISTA et al., 1999a).

### 2.4.3. Adição de Polissulfetos

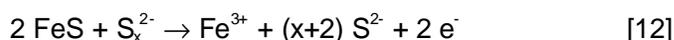
Pode-se optar ainda pelo controle da corrosão por meio da remoção de agentes aceleradores presentes na solução, como o cianeto. Procedendo deste modo, evita-se também a deterioração das unidades de processamento subseqüentes, enquanto que a proteção de inibidores por barreira somente livra do problema os equipamentos locais.

Baseia-se neste princípio o controle da corrosão por polissulfetos, que foi recomendado por SKEI et al. (1953). Esta espécie química ( $S_x^{2-}$ ), normalmente adicionada na forma de polissulfeto de amônio, reage com o cianeto livre (reação [11]), convertendo-o para tiocianato ( $SCN^-$ ), que é solúvel e não-corrosivo.



BONNER e BURNHAM (1955) também comprovaram a eficiência do emprego

do polissulfeto no controle da transmissão de hidrogênio e ressaltaram alguns pontos importantes: é interessante sua adição junto com a água de lavagem para aumentar a área de contato do polissulfeto, já que esse não é volátil e só protege as regiões com as quais tem contato direto. Além disso, excesso do produto pode formar um filme superficial protetor de polissulfeto de ferro. Esta camada fina e aderente reduz a taxa de corrosão e é mais tenaz sob condições alcalinas do que o filme de sulfeto de ferro. Em contrapartida, quantidades excessivas de polissulfeto podem também ser prejudiciais, em virtude da possibilidade de reagir com o sulfeto de ferro, formando íons sulfeto, conforme a reação [12]:



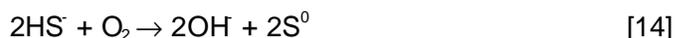
Esta alternativa de controle apresenta algumas limitações, tais como (GUTZEIT, 1992; SCHUTT, 1993; EHMKE, 1981; BAPTISTA et al., 1999a):

- alto custo do produto;
- curto prazo de validade do produto, devido à sua instabilidade química;
- possibilidade de precipitação de enxofre livre ou outros produtos de enxofre, causando obstruções em tubulações e bombas.

#### 2.4.4. Injeção de Ar

Esta opção, bem como a injeção de peróxido, nada mais são do que formas indiretas de se adicionar polissulfetos ao sistema.

Dentre outros efeitos que a presença de oxigênio pode causar, um deles é a formação de polissulfetos ( $\text{S}_x^{2-}$ ) por meio de reações que envolvem a oxidação de espécies  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{HS}^-$ , como está esquematizado nas reações de [13] a [15] (BAPTISTA et al., 1999a):



O polissulfeto gerado então neutralizará o cianeto pela reação [11] já mencionada.

Entretanto, vários problemas tornam esta técnica pouco atrativa (EHMKE, 1981; BAPTISTA et al., 1999a):

- Baixa solubilidade do ar: à pressão de 15 kgf/cm<sup>2</sup> (pressão do sistema de separação de gás), somente cerca de 38 ppm de ar são solubilizados em água pura. Tal concentração mostra-se insuficiente para remover os cianetos presentes quando se processam gasóleos pesados (N > 2000 ppm), mesmo com a injeção de grandes quantidades de água.
- A injeção de ar além do limite de solubilidade pode provocar arraste no processo de separação e contaminação da planta de tratamento de gases.
- O excesso de oxigênio no sistema leva também à oxidação da camada passivante de sulfeto de ferro, acarretando aumento da corrosão.
- O sistema de injeção de ar deve contemplar um bom esquema de segurança, para evitar a formação de misturas explosivas nos equipamentos.

#### 2.4.5. Injeção de Peróxido de Hidrogênio

Para contornar os inconvenientes das técnicas anteriores e motivados pela crescente necessidade de processamento de petróleos mais pesados, BAPTISTA et al. (1997 e 1999a) recentemente realizaram estudos utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para geração *in-situ* de polissulfetos.

O método, que foi testado na unidade de recuperação de gases de FCC de uma

refinaria da PETROBRAS, consiste em se fazer a recirculação de uma parte da água ácida efluente da unidade e injetar nesta linha o peróxido de hidrogênio (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a). A Figura 10 ilustra o sistema proposto.

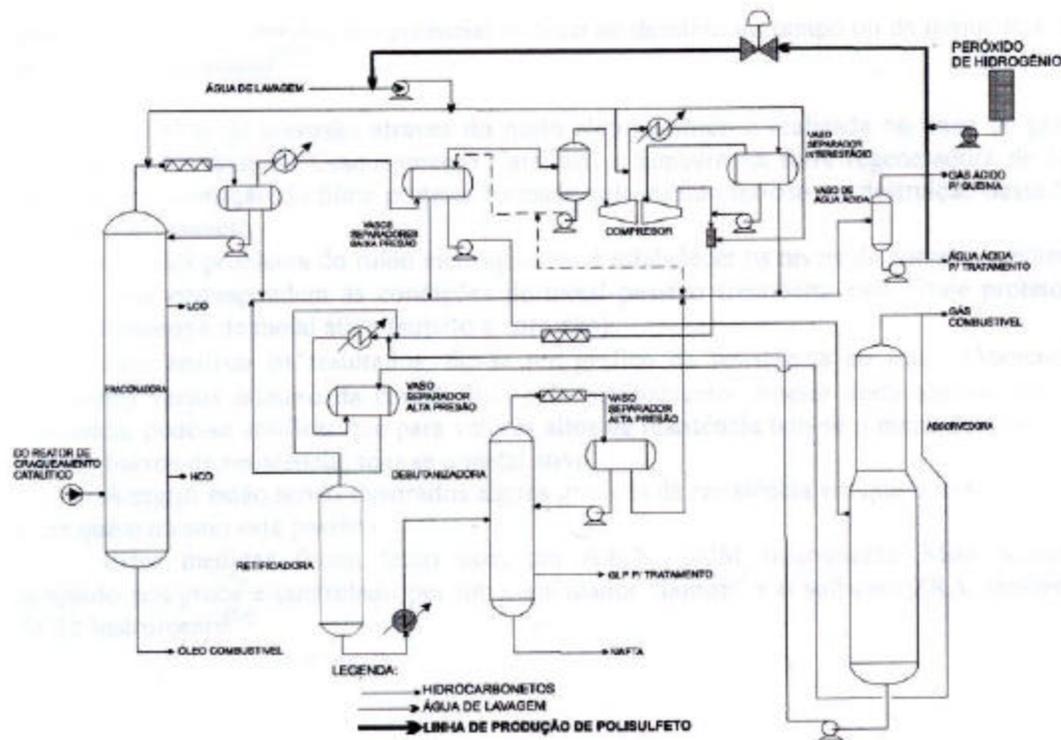


FIGURA 10 – ESQUEMA DE RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA DE LAVAGEM E INJEÇÃO DE  $H_2O_2$   
(BAPTISTA et al., 1999a)

O peróxido inicialmente decompõe-se segundo a reação [16], liberando oxigênio molecular (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a):



Como a água ácida recirculada contém elevada concentração de  $NH_3$ , apresenta alto pH e proporciona, assim, a dissociação do  $H_2S$  presente em  $HS^-$  e  $S^{2-}$  (sendo a formação deste último em  $pH > 11$ , aproximadamente). Na Figura 5 foi apresentado um

gráfico que ilustra o equilíbrio destas espécies de enxofre em função do pH.

O oxigênio formado a partir do peróxido reage então com os íons sulfeto e bissulfeto de acordo com as reações já mencionadas de [13] a [15] para formar o polissulfeto que, finalmente, neutralizará o cianeto presente (reação [11]).

Algumas razões citadas pelos autores para a escolha do peróxido como agente oxidante foram:

- alta reatividade no meio em comparação com o oxigênio do ar (rápida formação de polissulfeto, devido à alta velocidade das reações [14] e [15]);
- não apresenta limite de solubilidade na solução, ao contrário do ar. As reações ocorrem entre compostos líquidos, o que torna mais fácil e seguro o sistema de injeção e controle.
- não gera contaminantes, nem resíduos no meio.

As estimativas de custo feitas para diversos tipos de controle (com peróxido, injeção direta de polissulfeto e injeção de inibidores fílmicos) mostraram ser o método de uso de peróxido o mais vantajoso. Além de apresentar os menores custos de consumo de produto e de investimentos para instalação do sistema, também apresentou redução do consumo de água de lavagem, o que implica em menor custo e menor volume de efluentes para tratamento. Em termos ambientais, as vantagens são o fato de não gerar resíduos e a capacidade de melhorar a qualidade da água residual, pois o excesso de peróxido adicionado promove a oxidação de poluentes, como fenóis (BAPTISTA e CORRÊA, 1997; BAPTISTA et al., 1999a).

## 2.5. MONITORAMENTO DA CORROSÃO

Além dos métodos de controle mencionados, a estratégia de combate à corrosão adotada pelas refinarias abrange ainda o uso integrado de procedimentos de inspeção e técnicas de monitoramento da corrosão (BAPTISTA, 1994).

A inspeção é uma forma de avaliar os equipamentos e tubulações, com o intuito de determinar a ocorrência ou não dos danos por hidrogênio e da corrosão e, em caso afirmativo, qual o tipo predominante e sua intensidade. Tais procedimentos, realizados principalmente por ocasião das paradas operacionais, podem incluir inspeções visuais, ensaios de líquido penetrante e de partículas magnéticas, radiografias, ensaios de ultrassom, entre outros (BROWN e ROTHWELL, 1993).

Os métodos de monitoramento, por outro lado, operam em regime contínuo e abrangem técnicas em que algum instrumento ou é colocado sobre a superfície externa da parede a ser inspecionada (métodos não-intrusivos) ou é inserido dentro do próprio equipamento ou tubulação (métodos intrusivos), com a finalidade de medir a taxa de corrosão e, no caso dos sensores de hidrogênio, a permeação de hidrogênio, ao longo de intervalos pré-definidos ou em tempo real (BROWN e ROTHWELL, 1993).

Dentre os métodos não-intrusivos de monitoramento, os mais comuns são (BROWN e ROTHWELL, 1993):

- sensores externos de hidrogênio;
- emissão acústica.

Já os intrusivos incluem, por exemplo (BROWN e ROTHWELL, 1993):

- cupons de corrosão;
- resistência elétrica;
- resistência de polarização linear (RPL);
- amperometria de resistência nula (ARN);

- medida de potencial de corrosão;
- sensores de hidrogênio;
- espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- ruído eletroquímico (RE).

Neste trabalho somente serão abordadas as técnicas de resistência de polarização linear, sensores de hidrogênio, impedância eletroquímica e ruído eletroquímico. Após a apresentação dos métodos disponíveis atualmente, será proposta uma nova técnica de monitoramento da corrosão, cuja aplicabilidade será avaliada no desenvolvimento desta dissertação.

Apesar de sua vasta aplicação em refinarias, os métodos de cupons de corrosão e de resistência elétrica não serão aqui incluídos, por fornecerem apenas valores médios ou integrados durante um dado tempo. O teste gravimétrico, por sua natureza, não é um método de monitoramento *on-line*. Já a sonda de resistência elétrica possibilita, sim, monitoramento *on-line*, mas não em tempo real, pois apresenta grande inércia de resposta (BROWN e ROTHWELL, 1993; FÓFANO, 1999).

Na unidade de recuperação de gases, diferentes classes de petróleo são usualmente processadas, portanto a agressividade do sistema pode mudar rapidamente. E esta é a razão pela qual é fundamental ter informações *on-line* em tempo real sobre a cinética do processo de corrosão (GARCIA et al., 2001).

Um sistema de monitoramento eficaz também deve envolver medidas de condições operacionais (sensores de pH, temperatura, pressão, etc.) e análises de composição química das soluções de processo (BROWN e ROTHWELL, 1993).

No caso da corrosão nas partes frias da FCC, medidas importantes para acompanhamento do processo de deterioração seriam: pH, teores de H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, Fe total, SCN<sup>-</sup> e, principalmente, CN<sup>-</sup> (ELKIND, 1988). A determinação desta última espécie representa uma informação crucial para controle do processo corrosivo. Em relação a

isto, no entanto, existe uma séria limitação: o sulfeto presente na água é um grande interferente nos procedimentos de análise de cianeto (STRONG et al., 1991; MILLER et al., 1994; BAPTISTA et al., 1999b). Uma das principais fontes de erro das análises está na operação de amostragem, pois a amostra entra em contato com o ar, favorecendo a reação de cianetos com sulfetos, produzindo tiocianatos. Além disso, a mudança de pressão a que a amostra é submetida (passa da alta pressão da planta para a pressão atmosférica), altera o equilíbrio de fases e provoca volatilização dos gases dissolvidos ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ , por exemplo), alterando sua composição química e seu pH (BAPTISTA et al., 1999b). Alguns pesquisadores (como, por exemplo, MILLER et al., 1994 e BAPTISTA et al., 1999b) têm concentrado esforços no desenvolvimento de métodos que minimizem esta interferência, fornecendo resultados mais confiáveis com menor tempo de análise.

Por fim, vale ressaltar que o sistema de monitoramento é uma ferramenta fundamental para aumentar a segurança (em relação ao meio ambiente e às pessoas), a confiabilidade e continuidade operacional e, obviamente, a rentabilidade de uma unidade de processamento. Com as informações obtidas pelo acompanhamento contínuo pode-se: a) avaliar a corrosividade do meio, procurando identificar as correlações com os parâmetros operacionais e possíveis modificações que acarretariam em redução da severidade dos danos; b) retroalimentar o sistema de medidas de prevenção e controle da corrosão, podendo avaliar a eficiência de inibidores de corrosão, por exemplo; c) tirar conclusões mais confiáveis acerca da integridade dos materiais em serviço e estimar sua durabilidade; dentre vários outros benefícios (BAPTISTA, 1994; BROWN e ROTHWELL, 1993).

### 2.5.1. Resistência de Polarização Linear (RPL)

Esta técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial em torno do potencial de corrosão (até cerca de  $\pm 20$  mV) para determinar a chamada “resistência de polarização” ( $R_p$ ) e, com ela, poder calcular a taxa de corrosão (TC) (ASTM G96, 1996).

A resistência de polarização linear indica a resistência à oxidação apresentada por um material durante a aplicação de um potencial externo. Pode ser obtida, na prática, pela inclinação da curva de polarização (potencial (E) *versus* corrente (i)), obtida a baixa velocidade de varredura (VV), no ponto em que  $i = 0$ , conforme a equação [17] (ASTM G-59, 1997):

$$R_p = \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, VV \rightarrow 0} \quad [17]$$

De posse do valor da resistência de polarização, a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) pode ser calculada pela expressão [18]:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{1}{R_p} \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad [18]$$

onde  $b_a$  e  $b_c$  são as inclinações anódica e catódica de Tafel e considerando as grandezas nas seguintes unidades:  $R_p$  em  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $i_{corr}$  em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $b$  em V (ASTM G96, 1996; ASTM G-59, 1997).

O termo que contém as inclinações de Tafel é chamado de coeficiente de Stern-Geary (B), em homenagem aos pesquisadores STERN e GEARY (1957), que estabeleceram os principais fundamentos da técnica de RPL. A expressão [18] pode

então ser escrita de forma mais simplificada (equação [19]):

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad [19]$$

sendo B definido pela relação [20] e expresso também em V (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \quad [20]$$

A densidade de corrente de corrosão pode ser facilmente convertida para taxa de corrosão (TC) pela lei de Faraday, se forem conhecidos o peso equivalente (EW) e a densidade ( $\rho$ ) do metal que está corroendo (equação [21]).

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr}}{r} EW \quad [21]$$

onde: TC será dada em mm por ano, o valor  $3,27 \times 10^{-3}$  é um fator para conversão de unidades e o peso equivalente (EW) do elemento é seu peso molecular dividido pela valência da reação, que é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica (ASTM G-96, 1996; ASTM G-59, 1997).

#### Instrumentos de medida

As sondas de RPL podem ser de dois ou três eletrodos, sendo que, no primeiro caso, os dois eletrodos são feitos do material sob teste e, no segundo caso, o eletrodo de trabalho é do metal de teste e os outros dois podem ser ou não do mesmo material

(ASTM G-96, 1996). Uma sonda de três eletrodos é mostrada na Figura 11.

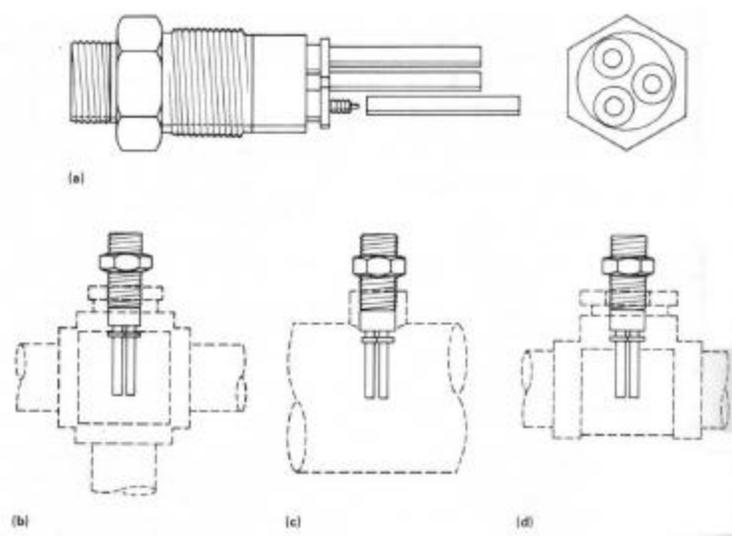


FIGURA 11 – SONDA DE RPL DE TRÊS ELETRODOS: VISTA GERAL (A) E EXEMPLOS DE INSTALAÇÃO (B, C, D) (ASM, 1998)

Na Figura 12 apresenta-se um circuito equivalente de uma sonda de resistência de polarização. Quando a condutividade da solução é baixa, torna-se importante levar em conta a resistência da solução ( $R_s$ ) durante a determinação de  $R_p$ . A utilização de sondas com três eletrodos é uma das maneiras de se reduzir ou eliminar os erros decorrentes da resistência da solução (ASTM G-96, 1996). O sistema com dois eletrodos pode ser usado somente para soluções com resistividades abaixo de  $10^2 \Omega \cdot m$ , enquanto que o uso de três eletrodos permite medidas em meios de resistividades de até  $10^4 \Omega \cdot m$  (CHAWLA e GUPTA, 1997).

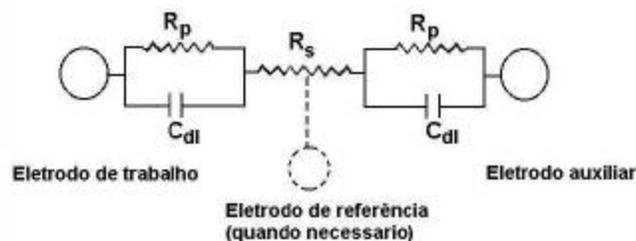


FIGURA 12 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE UMA SONDA DE RPL (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

As sondas com três eletrodos apresentam normalmente dois tipos possíveis de disposição dos eletrodos: triangular ou em linha. A escolha por uma ou outra torna-se relevante para medidas em meios extremamente resistivos, quando então a disposição dos eletrodos em linha deve ser preferida (FÓFANO, 1999).

Existem tipos retráteis de sondas de RPL, que permitem sua remoção para inspeção, limpeza ou troca, sem necessidade de parada operacional, o que é muito vantajoso (ASTM G-96, 1996).

Instrumentos comerciais para este tipo de medida podem registrar a corrosão diretamente em mm ou milésimos de polegada por ano. O sistema de controle necessário compreende fonte de corrente, amperímetro, voltímetro, painel de instrumentação, etc. Alguns sistemas incluem instrumentos de vários canais para medidas simultâneas de outros parâmetros como pH ou concentração de determinada espécie em solução. Existem ainda unidades portáteis para realizar medidas de RPL (CHAWLA e GUPTA, 1997).

Em refinarias de petróleo, a RPL tem sido largamente empregada para monitoramento *on-line* em tempo real do processo corrosivo (ASTM G-59, 1997).

Consiste em uma forma simples e rápida de medir a taxa instantânea de corrosão e apresenta sensibilidade para detectar pequenas variações no meio corrosivo, como mudanças de pH e emprego de inibidores, por exemplo (BAPTISTA, 1994).

No entanto, diversas recomendações e restrições existem em relação ao emprego desta técnica. Na norma ASTM G-96 (1996), que versa sobre o seu emprego para monitoramento *on-line*, e na dissertação de mestrado de FÓFANO (1999), pode-se encontrar uma boa discussão sobre isso. Uma de suas principais limitações é o fato de ter sido desenvolvida com base nos fundamentos de corrosão generalizada, prestando-se, portanto, para a avaliação deste tipo de corrosão, mas fornecendo pouca ou nenhuma informação sobre a corrosão localizada. Também apresenta restrições em situações de corrosão que envolvem a presença de produtos de corrosão pouco aderentes ou de

depósitos relativamente aderentes sobre a superfície das sondas. Além disso, pode apresentar valores de taxa de corrosão imprecisos em meios com condutividade muito baixa (por conta do efeito da queda ôhmica). E, mesmo que este inconveniente seja contornado (usando, por exemplo, a técnica de EIE para determinar o valor de  $R_p$  já descontado da resistência da solução), restará ainda o problema da imprecisão inerente à determinação do coeficiente (B) de Stern-Geary, necessário para o cálculo de taxa de corrosão (BAPTISTA, 1994). Para determinação rigorosa deste coeficiente, seria necessário calcular experimentalmente as inclinações de Tafel para o meio em estudo. No entanto, alguns sistemas comerciais adotam valores padrão de B para a avaliação da corrosão, que nem sempre são os mais adequados para a condição estudada. Este problema foi relatado por FÓFANO (1999) durante suas pesquisas sobre a corrosão do aço por sulfetos em sistemas de água de resfriamento. O valor padrão utilizado pelos sistemas comerciais para avaliação da corrosão de aços-carbono em meio aquoso situa-se entre 25 e 28 mV/década. Determinando as constantes de Tafel por polarização a altos potenciais, FÓFANO (1999) chegou a valores bem diferentes para o coeficiente de Stern-Geary: 80 mV/década (valor médio para concentração de sulfetos variando de 0 a 15 ppm) e 40 mV/década (para variações de concentração entre 0 e 2 ppm). O uso do valor padrão neste caso teria fornecido uma taxa de corrosão subestimada.

### 2.5.2. Sensores de Hidrogênio

Pelo fato de não estar relacionado a um processo corrosivo severo, o fenômeno de trincamento é difícil de ser monitorado. A técnica de medida de permeação de hidrogênio vem-se mostrando uma das mais adequadas para acompanhamento deste tipo de dano e investigação das condições ambientais que estejam causando sua ocorrência (JOIA et al., 2000a).

Alguns trabalhos mostraram que é possível correlacionar o grau de trincamento

dos aços, no caso de trincas induzidas por hidrogênio, com a severidade de carregamento de hidrogênio, representada pela concentração de hidrogênio na superfície interna do equipamento (BROUWER et al., 1995; SHIMIZU et al., 1987; HARA et al., 1999 In JOIA et al., 2000a). Constatou-se que existe uma concentração crítica de hidrogênio abaixo da qual não ocorre nucleação de novas trincas, nem propagação das pré-existentes (HARA et al., 1999; JOIA et al., 2000; JOIA et al., 1998 In JOIA et al., 2000a). Assim, para não oferecer riscos à integridade dos equipamentos, as condições operacionais de uma planta devem ser tais que não permitam que o valor crítico de concentração de hidrogênio seja alcançado. As sondas de hidrogênio permitem avaliar a severidade do carregamento de hidrogênio por meio da medida do hidrogênio que permeia a parede do equipamento (JOIA et al., 2000a).

O desenvolvimento de dispositivos para medir a permeação de hidrogênio no aço data de meados da década de 60. Já a utilização de sondas específicas para medições em plantas industriais vem sendo conduzida a cerca de vinte e cinco anos, persistindo ainda as pesquisas por novos métodos e materiais que otimizem o tempo de resposta das sondas, sua manutenção, o registro de dados e, obviamente, o custo envolvido (CORRTEC, 1991).

Os diferentes tipos de sondas de hidrogênio existentes serão apresentados em quatro grupos:

- sensores de pressão;
- sensores de vácuo;
- sensores eletroquímicos;
- novas tecnologias.

### 2.5.2.1. Sondas de pressão

O funcionamento das sondas manométricas está baseado na medida da pressão de hidrogênio molecular gerado a partir da reação de combinação do hidrogênio atômico que permeia a parede do aço. Um aumento de pressão indicado pelo medidor sinaliza a ocorrência de algum processo corrosivo, responsável pela geração do hidrogênio atômico. A taxa deste aumento de pressão está relacionada à taxa de corrosão do material (NACE, 1995).

Dentro deste grupo, existem os tipos: *“insert”* ou *“finger”* (sonda de inserção), *“patch”* e *“clamp-on”* (ambas sondas externas), que se distinguem apenas pelo modo de captação do hidrogênio atômico e pelo modo de fixação junto à parede dos equipamentos ou dutos (CORRTEC, 1991).

As sondas de inserção capturam o hidrogênio gerado pela difusão deste ao interior de um tubo (chamado tubo reacional) que é inserido dentro dos dutos/equipamentos. Já os outros dois tipos (*“patch”* e *“clamp-on”*) são fixados na parede externa do aço, medindo o hidrogênio difundido através dela (CORRTEC, 1991).

A diferença básica entre a *“clamp-on”* e a *“patch”* é que esta é soldada ao equipamento ou duto, enquanto que aquela utiliza um anel para selar o espaço vazio entre a sonda e a parede, sendo apertada por presilhas ou braçadeiras de fixação. Um dos principais problemas é conseguir uma vedação eficiente entre a sonda e a parede do vaso (CORRTEC, 1991).

Todos os tipos dispõem de medidor de temperatura e válvula de alívio, além do manômetro. O medidor de temperatura permite que se faça a compensação da temperatura sobre o valor medido da pressão e a válvula de alívio promove o descarregamento do hidrogênio quando a pressão interna aproxima-se da capacidade da válvula. Para se ter um acompanhamento contínuo das medidas de pressão, acopla-se um registrador de pressão à sonda de hidrogênio (CORRTEC, 1991; NACE, 1995).

Na Figura 13 podem ser visualizados alguns tipos de sondas de pressão.

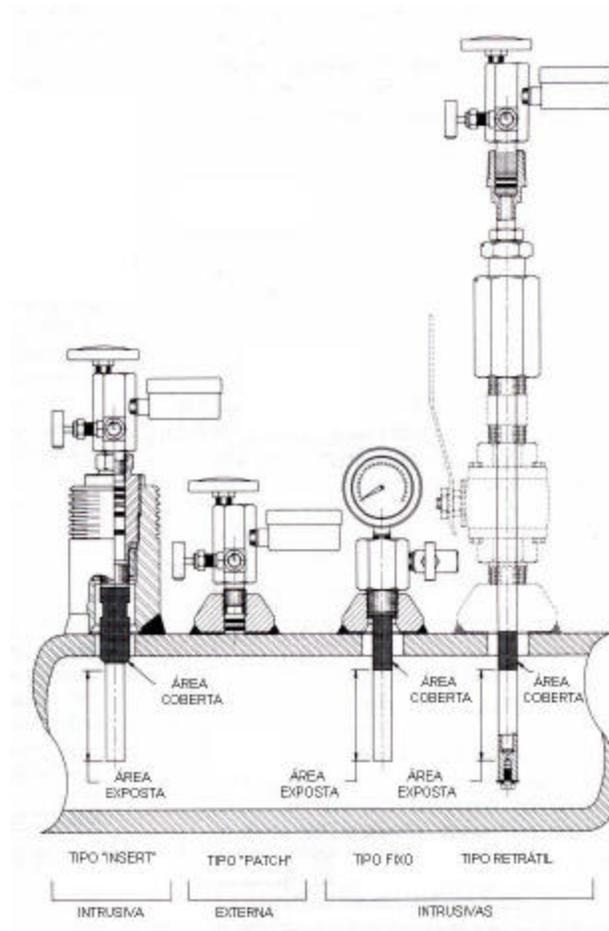


FIGURA 13 – EXEMPLOS DE SONDAS DE PRESSÃO INTRUSIVAS E EXTERNAS (ROHRBACK COSASCO SYSTEMS, 1998)

Normalmente as sondas externas apresentam taxas de aumento de pressão de hidrogênio menores comparativamente às de inserção. Isto pode ser explicado, em parte, pelo fato de que estas últimas são instaladas dentro do vaso perpendicularmente ao fluxo, estando, portanto, a superfície do tubo reacional menos susceptível à deposição de produtos de corrosão do que a própria parede do vaso. Por isso, geralmente considera-se que os sensores externos fornecem uma medida mais correta da corrosão na parede do vaso. No entanto, o tempo de resposta da sonda externa às variações de taxa de

corrosão é maior do que a das intrusivas, já que a espessura da parede do vaso é maior do que a do tubo reacional (NACE, 1995). Mas, de maneira geral, pode-se dizer que o tempo de resposta dos sensores de pressão é alto e a sensibilidade não é grande, podendo indicar a ocorrência de um processo corrosivo quando este já se encontra em um estágio muito avançado (CORRÊA, 1999 In MAUL et al., 2001).

Outra vantagem dos sensores externos é o fato de poderem ser instalados sem interferência no processo industrial. Os intrusivos normalmente exigem a despressurização da tubulação ou do vaso no momento de sua inserção ou remoção, embora já existam modelos específicos para instalação e remoção sob pressão (como o modelo retrátil apresentado na Figura 13) (NACE, 1995; CORRÊA, 1999 In MAUL et al., 2001).

É preciso inspecionar constantemente a sonda de pressão para que não haja vazamentos no medidor de pressão e nas conexões da válvula. Também é necessário checar a abertura e o fechamento corretos da válvula de alívio, para evitar, por exemplo, excessiva pressurização e conseqüente ruptura do medidor de pressão (NACE, 1995).

As sondas de pressão apresentam a possibilidade de uso tanto em fase vapor quanto líquida, além do baixo custo e da simplicidade de operação (NACE, 1995).

Existe ainda um provador volumétrico de inserção (Figura 14) que, em vez de medir a pressão gerada pelo hidrogênio molecular dentro do tubo reacional, deixa-o passar para um outro compartimento com líquido, onde se pode observar o volume deslocado pelo gás (ELKIND, 1988).

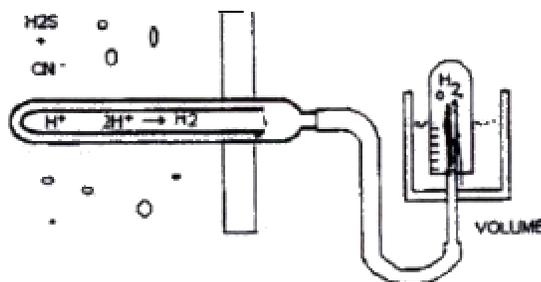


FIGURA 14 – SENSOR VOLUMÉTRICO  
(ELKIND, 1988)

### 2.5.2.2. Sondas de vácuo

Podem ser de inserção ou externas e se baseiam na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, sendo este valor de corrente proporcional à massa de hidrogênio coletada no tubo. Este tipo de aparato apresenta maior sensibilidade do que as sondas de pressão, porém não é recomendado para utilização na indústria do petróleo, devido à fragilidade e ao custo relativamente alto de seus acessórios (CORRÊA, 1999 In MAUL et al., 2001; CORRTEC, 1991).

### 2.5.2.3. Sondas eletroquímicas

O desenvolvimento deste tipo de sensor deve-se principalmente aos clássicos estudos conduzidos por Devanathan e colaboradores, no Laboratório de Eletroquímica da Universidade da Pennsylvania (Philadelphia, USA). Como resultado destes trabalhos, foi desenvolvida uma técnica eletroquímica de medida da taxa instantânea da permeação de hidrogênio através de membranas metálicas. O método da **célula de Devanathan** envolvia a aplicação de um potencial oxidante na superfície do metal em que o hidrogênio atômico emergia e, em presença de solução de NaOH, os átomos de hidrogênio que chegavam eram prontamente oxidados para íons  $H^+$ . A corrente requerida para este

processo era então proporcional à quantidade de hidrogênio atômico que permeava a membrana metálica, que, por sua vez, era proporcional à quantidade de hidrogênio atômico gerado no meio estudado (CORRTEC, 1991; NACE, 1995).

A partir daí, diversas variantes de sondas eletroquímicas surgiram, praticamente todas projetadas para operar externamente à superfície dos equipamentos/dutos. Estes aparatos possuem uma cavidade para coleta do hidrogênio que funciona como uma célula eletroquímica, contendo eletrólito líquido e um eletrodo auxiliar. A superfície em que o hidrogênio chega deve ser então mantida em um potencial anódico suficientemente alto em relação a um eletrodo de referência, de maneira a possibilitar a oxidação do hidrogênio. A corrente real produzida pela sonda é a soma da corrente requerida para manter o potencial anódico adequado e a corrente necessária para promover a oxidação dos átomos de hidrogênio (CORRTEC, 1991).

Dentre as sondas baseadas nestes princípios podem ser citadas: sonda de paládio, sonda de níquel (Barnacle cell), sonda de eletrólito sólido, sonda de níquel – NiOOH, sonda de paládio selada ou seca, dentre outras (CORRTEC, 1991; MAUL et al., 2001). Serão apresentados resumidamente a seguir os primeiros três tipos citados.

#### Sonda de paládio (Pd)

Esta sonda constitui-se basicamente de uma lâmina fina de paládio colocada sobre a superfície limpa a ser monitorada e uma câmara (a célula eletroquímica), que é fixada externamente ao tubo de forma que garanta a estanqueidade do conjunto (Figura 15). A célula é preenchida com ácido sulfúrico concentrado (eletrólito) e possui eletrodos de referência e auxiliar. A lâmina de paládio (eletrodo de trabalho) é então polarizada com auxílio de um instrumento eletrônico portátil, provocando a oxidação do hidrogênio que atravessa a parede do duto. A diferença, no entanto, é que os íons  $H^+$  resultantes são reduzidos para hidrogênio molecular ( $H_2$ ) no eletrodo auxiliar. A corrente resultante na célula é proporcional ao fluxo de hidrogênio atômico que permeia o aço. Após um

período inicial, a corrente indicada pelo instrumento é diretamente equivalente à velocidade de penetração do hidrogênio em tempo real (CORRTEC, 1991).

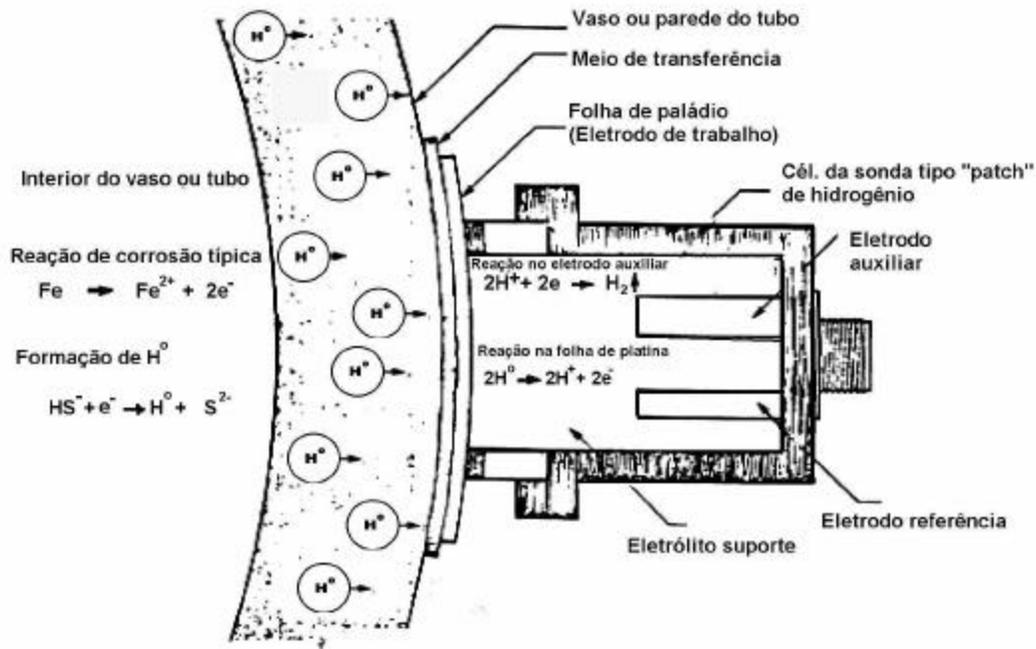


FIGURA 15 – SONDA DE PALÁDIO  
(CORRTEC, 1991)

#### Sonda de níquel (NiO) ou "Barnacle cell"

Este tipo baseia-se no método proposto por Berman, Beck e DeLuccia, em 1973, para utilização de um eletrodo de óxido de níquel como fonte de um potencial de oxidação constante, dispensando o emprego de equipamento eletrônico externo para controle do potencial. A sonda proposta por eles consistia então de um pequeno compartimento cilíndrico que continha solução diluída de NaOH como eletrólito e um eletrodo de NiO (Figura 16). Este eletrodo era colocado em contato elétrico com o metal por meio de um resistor conhecido, sendo a corrente desenvolvida por esta célula inferida a partir da medida da queda de voltagem através deste resistor (NACE, 1995; CORRTEC, 1991).

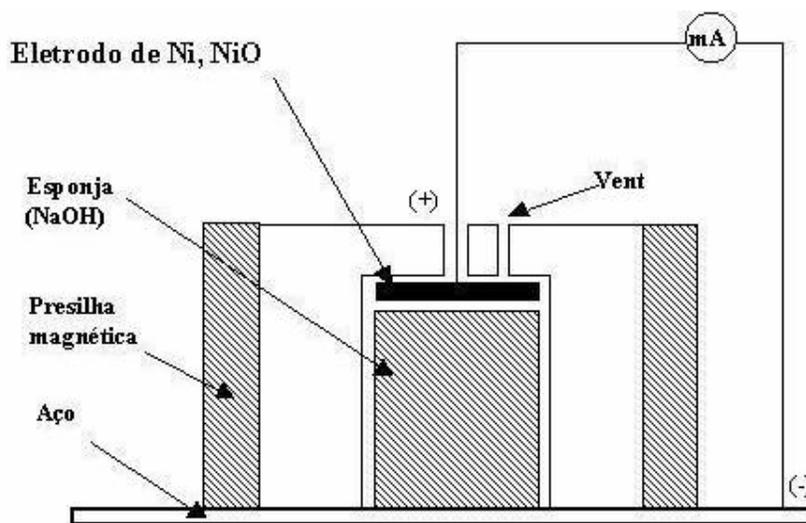


FIGURA 16 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA “BARNACLE CELL”  
(CORRTEC, 1991)

#### Sonda de eletrólito sólido

Tais sondas surgiram na tentativa de eliminar as dificuldades inerentes à utilização de um meio líquido como eletrólito, para tornar mais prática sua aplicação.

Um esquema geral deste tipo de aparato seria o seguinte: H,M / eletrólito sólido / referência, onde: “H,M” indica um metal hidrogenável em equilíbrio com o hidrogênio em solução sólida, o “eletrólito sólido” é um condutor sólido de prótons que responde a mudanças na concentração de hidrogênio e o “referência” é um eletrodo de referência que possa conter uma mistura de gás hidrogênio de composição conhecida. Estes sensores envolvem a medida de potencial do eletrodo de detecção para se determinar a pressão equivalente de hidrogênio, aplicando a equação de Nernst (PROENÇA, 1998). Um exemplo deste sensor é o desenvolvido por FRAY e MORRIS (MORRIS et al., 1994) – vide Figura 17.

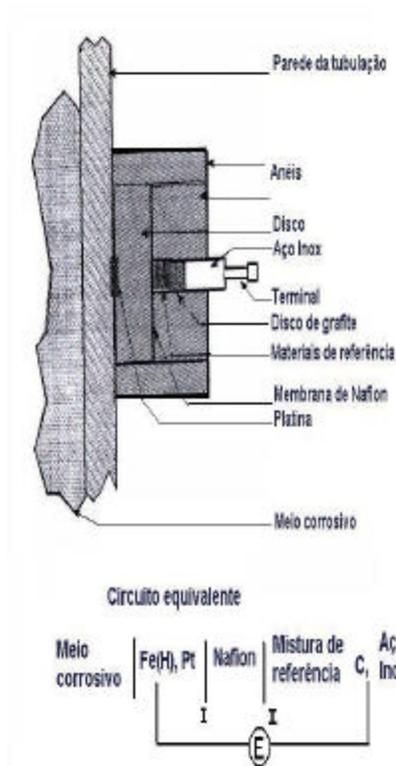


FIGURA 17 – SONDA DE ELETRÓLITO SÓLIDO DE FRAY E MORRIS  
(MORRIS et al., 1994)

Os sensores eletroquímicos apresentam alta sensibilidade e são os que mais têm sido utilizados para estudos de monitoramento tanto em laboratório, como em campo (NACE, 1994).

Algumas limitações, no entanto, ainda persistem: alto custo com instrumentação e com fabricação, especialmente quando se utiliza paládio como revestimento; construção geralmente complexa; baixa velocidade de resposta; necessidade de conjunto externo de polarização, em alguns modelos; vida útil limitada (consumo das células pelas reações eletroquímicas); susceptibilidade de interferências das condições do meio e da temperatura; necessidade de cuidados especiais quando o eletrólito é líquido (CORREIA, 1999 In MAUL et al., 2001); risco de danos por polarizações excessivas acidentais (ROBERGE et al., 1994 In PROENÇA, 1998).

#### 2.5.2.4. Novas tecnologias

A procura por sensores cada vez mais eficazes continua, motivada pelas limitações ainda existentes nos modelos disponíveis e pela grande incidência de problemas associados à entrada de hidrogênio nos metais, em diversas indústrias, como as de petróleo.

As pesquisas atualmente não só têm procurado melhorar os sensores já existentes (principalmente os eletroquímicos), como também desenvolver sensores baseados em novos princípios de funcionamento.

Quanto às sondas eletroquímicas, tem sido testada, por exemplo, a aplicação de um modelo de sensor do tipo intrusivo, para acompanhamento da permeação na área fria de uma planta de FCC (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

Também são motivos de pesquisa os revestimentos utilizados no lado de detecção das sondas tipo Devanathan, pois podem ser a garantia de precisão das medidas de permeação do hidrogênio. Isto porque uma eventual recombinação de átomos de hidrogênio no eletrodo de trabalho no lado anódico da célula (superfície de saída do hidrogênio) implicaria em correntes de permeação menores do que seriam na realidade, induzindo a um cálculo subestimado da concentração de hidrogênio. Os materiais mais utilizados para revestimentos têm sido paládio e níquel, que garantem que todo o hidrogênio que atravessa o aço é oxidado na saída, evitando a reação de recombinação para formar  $H_2$ . Outra característica indispensável do revestimento para uso industrial é que possa ser aplicado no campo. AZEVEDO e colaboradores reportaram que o revestimento fino de paládio normalmente usado nos estudos de laboratório (0,5 – 1  $\mu\text{m}$ ) é muito difícil de ser eletrodepositado em campo, além de não ser estável no ambiente industrial. Foi testado então o emprego de revestimentos de níquel, com espessuras maiores, para uso industrial (AZEVEDO et al., 1999; JOIA et al., 2000b).

Quanto a novos tipos de sensores (baseados em outros princípios de operação),

podem ser citados alguns exemplos de propostas inovadoras:

Sensores de célula combustível: este tipo de sensor, recentemente desenvolvido e patenteado por YÉPEZ E VERA (USNN 09/119.088), utiliza o princípio de uma célula combustível onde uma corrente elétrica é gerada quando o hidrogênio reage com ar, formando água. O hidrogênio atômico gerado no processo corrosivo e que permeia a superfície (ânodo) é transformado em  $H^+$  quando entra em contato com um eletrólito. Este íon reagirá então com o oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando uma corrente elétrica, que será proporcional ao fluxo de hidrogênio permeado. No entanto, a construção mecânica deste sensor, bem como a instrumentação necessária, são relativamente complexas e caras, não eliminando as desvantagens dos sensores eletroquímicos (CORRÊA, 1999; YÉPEZ et al., 1999 In MAUL et al., 2001). Este modelo tem sido adaptado para operação a altas temperaturas, já que pode ser confeccionado em material cerâmico (NISHIMURA et al., 1996).

Sensores bimetalicos: recentemente desenvolvido e patenteado por CORRÊA (1999, In MAUL et al., 2001), este modelo consiste de dois pares de condutores dissimilares: um par sensor e outro de referência, para correção da temperatura (Figura 18). A montagem é feita de tal forma que o par sensor esteja sujeito à permeação de hidrogênio e o de referência, não. A passagem de hidrogênio pelo par sensor provoca alterações nas propriedades físicas. Os pares sensor e de referência são ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como por exemplo, potencial elétrico, sendo a diferença das propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de hidrogênio permeado. Atualmente está sendo desenvolvido um trabalho (MAUL et al., 2001) com o objetivo de melhor compreender o funcionamento do sensor bimetalico, testar diferentes combinações de materiais de confecção, analisar a influência de variáveis relevantes (como a temperatura, por exemplo), além de avaliar a performance destes sensores com

relação aos modelos convencionais. Segundo CORRÊA (1999 In MAUL et al., 2001), este tipo de sensor tem grandes possibilidades de superar as limitações dos outros sensores e processos atualmente utilizados.

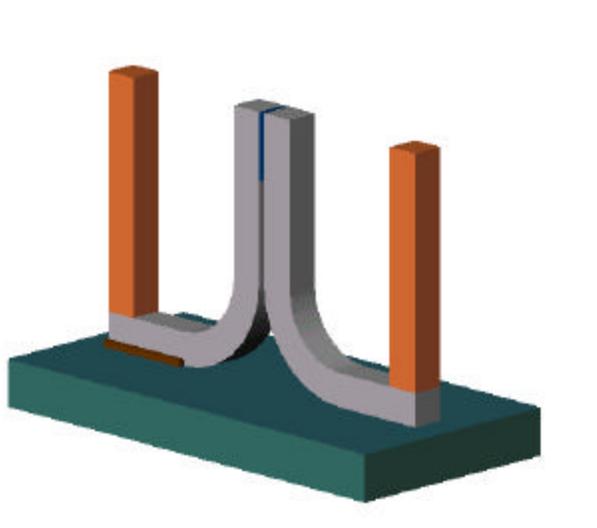


FIGURA 18 – SENSOR BIMETÁLICO, CONSTITUÍDO DE UM PAR SENSOR E OUTRO DE REFERÊNCIA (MAUL et al., 2001)

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: estudos conduzidos por PROENÇA (1998) mostraram que a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser utilizada para avaliação da ação do hidrogênio em amostras de aço, o que abre a possibilidade de aperfeiçoamento e adaptação desta técnica, visando ao desenvolvimento de um sensor de hidrogênio baseado em EIE para controle dos danos em refinarias. Segundo PROENÇA (1998), a espectroscopia poderia fornecer informações adicionais às fornecidas pelos sensores eletroquímicos (potenciométricos e amperométricos). Isto porque estes últimos fornecem dados a respeito do hidrogênio já difundido através do aço, ou seja, informações sobre a superfície externa dos aços (interface metal – meio externo). Já a EIE fornece dados em função do hidrogênio que está na superfície interna dos vasos (interface meio agressivo – metal). Como os danos nos vasos das unidades de FCC são causados pelo hidrogênio retido nos aços, a análise integrada das informações

fornecidas pelos sensores eletroquímicos e pela EIE possibilitariam um controle mais eficiente da presença do hidrogênio nos aços e conseqüentes danos (PROENÇA, 1998).

### **2.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Ambas as técnicas de impedância e ruído eletroquímico (esta será tratada no item seguinte) são técnicas de estado não-estacionário, cuja aplicação para estudo da corrosão tem crescido substancialmente nos últimos anos, apesar de sua relativa complexidade.

Antes de se estudar a técnica propriamente dita, será feita uma breve introdução a respeito desta propriedade chamada “impedância”. Entretanto, não se tem aqui a intenção de explicar com profundidade o tema, pois fugiria ao escopo deste trabalho.

#### **2.5.3.1. Fundamentos da impedância eletroquímica**

Em linhas gerais, pode-se dizer que a impedância está para os sistemas de corrente alternada assim como a resistência está para os de corrente contínua. Enquanto nos sistemas de corrente contínua o impedimento do fluxo de elétrons é devido a um resistor, nos de corrente alternada este impedimento é feito também por capacitores e indutores, além dos resistores. E à oposição combinada de todos estes elementos (resistores, capacitores e indutores), dá-se o nome de impedância (PROENÇA, 1998).

Na verdade, os sistemas de corrente contínua podem ser considerados casos especiais de sistemas de corrente alternada, nos quais a frequência é igual a zero.

A Lei de Ohm, válida para sistemas de corrente contínua (equação [22]), pode ser escrita de forma análoga para correntes alternadas, trocando-se o termo resistência por impedância (equação [23]):

$$E = RI \quad (\text{corrente contínua}) \quad [22]$$

$$E = ZI \quad (\text{corrente alternada}) \quad [23]$$

Assim, pode-se aplicar um potencial (E), medir a corrente resultante (I) e calcular a impedância (Z) do sistema (PROENÇA, 1998).

Deve-se lembrar aqui dos conceitos de corrente alternada, em que os valores de potencial e de corrente variam com o tempo e normalmente são apresentados como dependentes de uma função senoidal. A Figura 19 mostra um exemplo de resposta de corrente (I) a partir de um potencial aplicado (E).

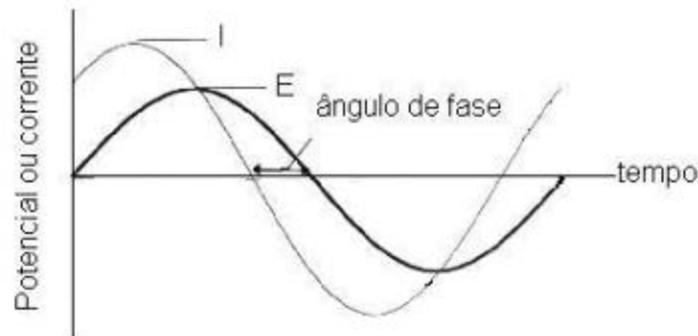


FIGURA 19 – EXEMPLO DE CURVA DE RESPOSTA EM CORRENTE, REFERENTE A UMA PERTURBAÇÃO DE POTENCIAL (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Assim como o potencial e a corrente, a impedância (Z) pode ser representada por um número complexo, pela representação [24]:

$$Z = Z' + Z''j \quad [24]$$

onde:  $Z'$  = componente real; está associado à resistência do sistema;

$Z''$  = componente imaginário; relacionado ao efeito combinado da capacitância e

da indutância ;

$$j = \sqrt{-1}$$

Esta expressão é obtida, para um potencial aplicado e uma corrente resultante, pela análise vetorial da forma de onda de corrente alternada (PROENÇA, 1998).

A magnitude absoluta da impedância ( $|Z|$ ), ou seja, o comprimento do vetor definido, em termos dos eixos de coordenadas, na análise vetorial da corrente resultante e do potencial aplicado, pode ser expressa pela equação [25]:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad [25]$$

E o ângulo de fase ( $\theta$ ) pode ser obtido pela relação [26] (PROENÇA, 1998):

$$\text{tg } \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad [26]$$

### 2.5.3.2. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O uso da espectroscopia de impedância eletroquímica baseia-se em princípios análogos aos que justificam os métodos de relaxação utilizados no equilíbrio em cinética química: tirando o sistema ligeiramente do estado estacionário pela aplicação de uma perturbação ao sistema eletroquímico, obriga-se o sistema a retornar a um novo estado estacionário. Como os vários processos envolvidos mudam a taxas diferentes, a resposta pode ser analisada para examinar cada parte do processo eletroquímico global (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

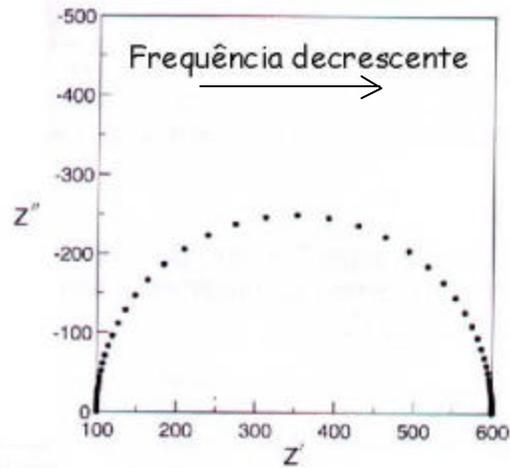
A impedância baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação de potencial

(ou de corrente) a uma determinada frequência e registro da correspondente variação de corrente (ou de potencial). A perturbação de potencial é normalmente a mais empregada, sendo a de corrente mais útil nos casos em que a reação de interesse é muito rápida (DOMINGUES, 1994 In PROENÇA, 1998).

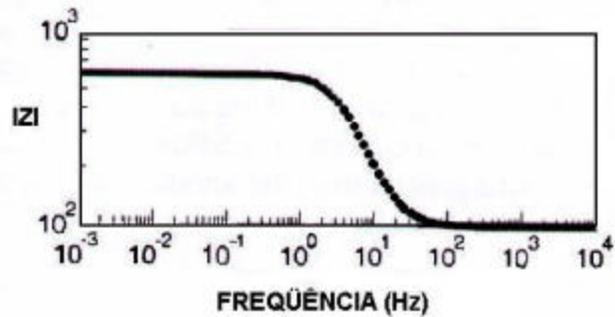
A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida da diferença de fase e de amplitude permite a análise do processo de eletrodo em relação às contribuições individuais da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações homogêneas acopladas, e outros fenômenos. A EIE permite separar e analisar independentemente os elementos resistivos e capacitivos da reação eletroquímica de corrosão, o que é uma das principais características desta técnica (BRETT e BRETT, 1996).

Os resultados da técnica de impedância são normalmente apresentados na forma de gráficos que relacionam os parâmetros de frequência de excitação ( $f$ ), em Hz, ângulo de fase, magnitude e componentes real e imaginário da impedância. Os principais tipos de diagramas utilizados são (PROENÇA, 1998):

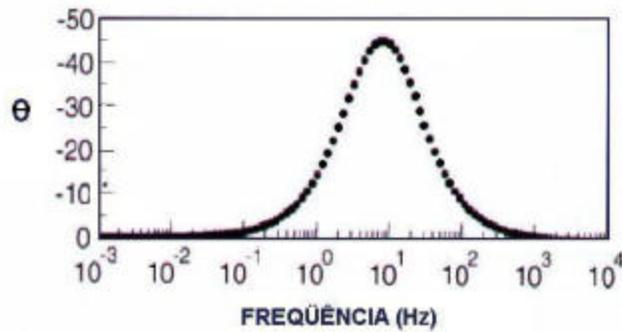
- diagrama de Nyquist = gráfico dos valores da componente real ( $Z'$ ) X componente imaginário ( $Z''$ ), para cada frequência - Figura 20A;
- diagrama de Bode  $|Z|$  = magnitude ( $|Z|$ ) X frequência ( $f$ ) - Figura 20B;
- diagrama de Bode  $\theta$  = ângulo de fase ( $\theta$ ) X frequência ( $f$ ) - Figura 20C.



(A)



(B)



(C)

FIGURA 20 – EXEMPLOS DE DIAGRAMAS UTILIZADOS NA EIE: (A) DIAGRAMA DE NYQUIST, (B) DIAGRAMA DE BODE  $|Z|$ , (C) DIAGRAMA DE BODE  $\theta$  (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

Cada tipo de gráfico oferece vantagens específicas para estudar características de um sistema químico, ficando a critério do usuário a decisão de utilizar um ou outro. Até mesmo a forma das curvas obtidas permite discutir o comportamento do sistema (PROENÇA, 1998).

Uma das características principais do diagrama de Nyquist é a clareza com que podem ser visualizados os efeitos da resistência ôhmica no sistema. Normalmente, para altas frequências, a impedância é dada pela resistência ôhmica ( $R_{\Omega}$ ), que pode então ser obtida por extrapolação à esquerda do semicírculo ajustado estatisticamente aos dados, até cruzar o eixo do componente real  $Z'$ . Num caso simples, para frequências muito baixas, a impedância é dada pela soma das resistências ôhmica e de polarização ( $R_{\Omega} + R_p$ ), cujo valor é obtido de forma similar à da determinação da resistência ôhmica, só que por extrapolação da curva para a direita (região de baixas frequências) (PROENÇA, 1998). A Figura 21 representa a obtenção destes valores na curva de Nyquist.

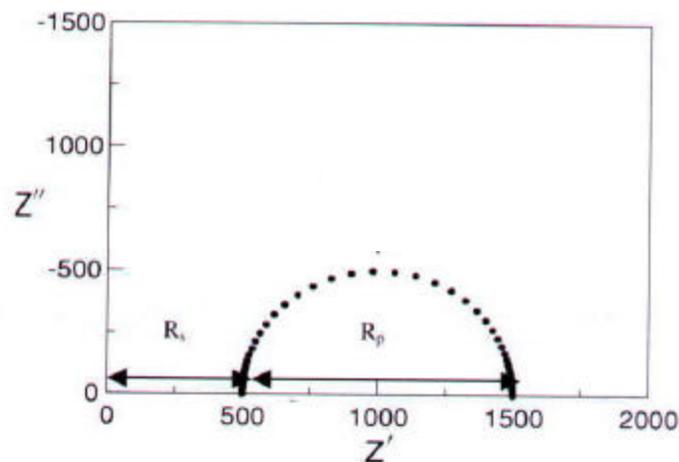


FIGURA 21 – OBTENÇÃO DAS RESISTÊNCIAS DA SOLUÇÃO ( $R_s$ ) E DE POLARIZAÇÃO ( $R_p$ ) PELO DIAGRAMA DE NYQUIST (COTTIS e TURGOOSE, 1999)

O procedimento acima descrito é uma das aplicações da EIE: a possibilidade de se obter um valor de resistência de polarização ( $R_p$ ) corrigido, ou seja, já descontada a parcela relativa à resistência ôhmica. O valor de  $R_p$  pode então ser introduzido na expressão [19] para calcular a densidade de corrente de corrosão e, posteriormente, a taxa de corrosão, pela aplicação da expressão [21], desde que se conheça o valor da constante B. A possibilidade de compensação de  $R_\Omega$  consiste num dos principais diferenciais da técnica com relação à RPL, cujo uso não é recomendado em meios de alta resistividade, pois levaria a valores de taxa de corrosão erroneamente baixas. A impedância eletroquímica pode ser utilizada também em conjunto com a RPL, fornecendo somente o valor de  $R_\Omega$  para corrigir o valor de  $R_p$  determinado por RPL. Com base neste princípio, alguns equipamentos que usam medidas de RPL para determinação das taxas de corrosão já têm acoplado um sistema de impedância eletroquímica, ajustado para um único alto valor de frequência (cerca de 10 a 20 kHz), para realizar a compensação da queda ôhmica. Persiste, no entanto, o problema da correta determinação do parâmetro B, conforme já foi discutido no item referente à RPL (BAPTISTA, 1994; FÓFANO, 1999).

Entretanto, GARCIA et al. (2001) realizou testes em autoclave utilizando uma solução de trabalho que simula o meio corrosivo da parte fria da FCC e afirmou ser muito difícil o monitoramento do processo de corrosão em estudo pelo valor de resistência de polarização, independentemente da técnica de medida utilizada (RPL, impedância ou, até mesmo, resistência ao ruído).

Uma análise que vem sendo feita para estudo do processo de corrosão em que se está interessado neste trabalho é a avaliação do formato das curvas de Nyquist. Quando o aço está sofrendo corrosão ativa (presença de cianeto, além do  $H_2S$ ), nota-se um arco fechado no diagrama de Nyquist (Figura 22 A). Por outro lado, quando o material está coberto por um filme de sulfeto de ferro, observa-se um arco aberto (Figura 22 B) (JOIA et al., 2000a; JOIA et al., 2000c; GARCIA et al., 2001). Este tipo de gráfico (com

RC grande), ocorre em casos de metais passivos ou com filme superficial condutor poroso que tem elevada área superficial e capacitância da dupla camada, como o ferro (ou o aço) coberto com sulfeto de ferro (COTTIS e TURGOOSE, 1999). Apesar de qualitativa, esta forma de avaliação tem sido empregada em caráter experimental como método de acompanhamento da severidade da corrosão, complementando as informações quantitativas obtidas por medidas de permeação de hidrogênio (JOIA et al., 2000a).

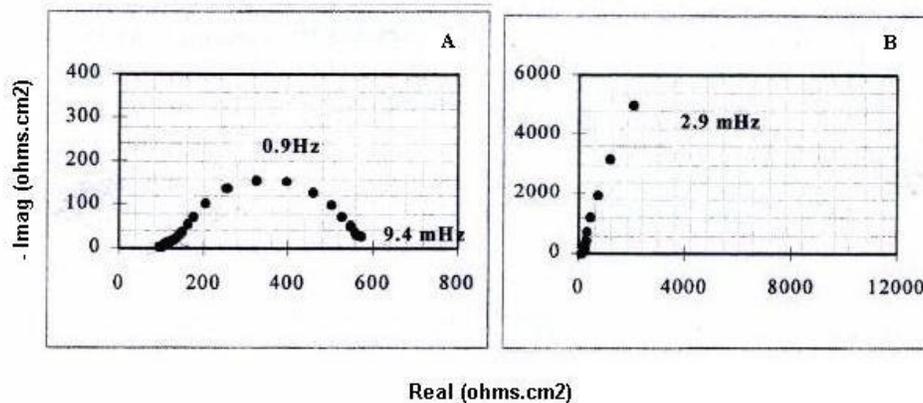


FIGURA 22 – CURVAS DE NYQUIST PARA AÇO EM MEIO DE H<sub>2</sub>S EM SITUAÇÕES DE : (A) CORROSÃO ATIVA (PRESENÇA DE CIANETO); (B) PASSIVAÇÃO (GARCIA et al., 2001)

A análise de um sistema por EIE normalmente é realizada comparando-se o sistema eletroquímico estudado com um circuito elétrico equivalente, formado pela combinação de resistências e capacitâncias (as indutâncias somente são relevantes para perturbações de frequências muito elevadas, maiores do que 100 kHz). Este circuito deve conter, pelo menos, componentes para representar (BRETT e BRETT, 1996):

- a dupla camada elétrica: um capacitor de capacidade  $C_d$ ;
- a impedância do processo faradaico (isto é, processo em que ocorre transferência de carga), representada aqui por  $Z_f$ ;

- a resistência não compensada, ou seja, a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência ( $R_{\Omega}$ ).

Na Figura 23 está o esquema de um circuito elétrico formado por estes elementos, associando  $Z_f$  e  $C_d$  em paralelo.

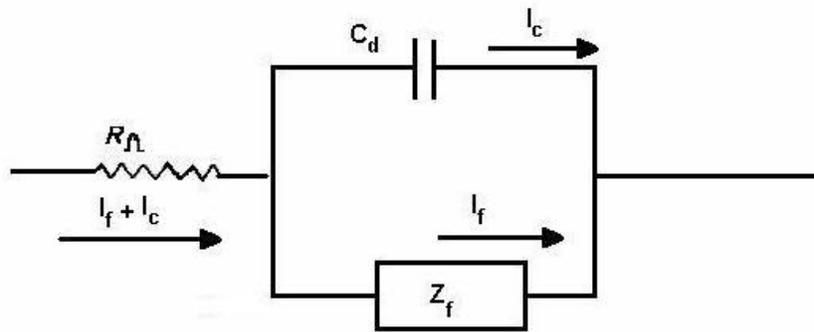


FIGURA 23 – CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA UM PROCESSO DE ELETRODO SIMPLES  
(BRETT e BRETT, 1996)

A impedância  $Z_f$  pode ser subdividida de duas maneiras:

- Subdivisão em uma resistência ( $R_s$ ), em série com uma pseudo-capacitância ( $C_s$ ), como mostrado na Figura 24.



FIGURA 24 – SUBDIVISÃO DE  $Z_f$  EM UMA RESISTÊNCIA EM SÉRIE COM UMA PSEUDO-CAPACITÂNCIA  
(BRETT e BRETT, 1996)

- Subdivisão em uma resistência ( $R_{ct}$ ), relativa à resistência de transferência de carga, e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das

espécies eletroativas, denominada de “impedância de Warburg” ( $Z_w$ ) – configuração da Figura 25 (BRETT e BRETT, 1996).

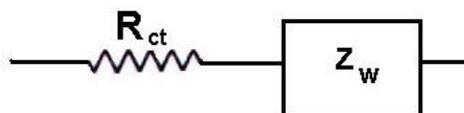


FIGURA 25 – SUBDIVISÃO DE  $Z_f$  EM RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E IMPEDÂNCIA DE WARBURG (BRETT e BRETT, 1996)

Desta maneira, quando a reação é favorecida cineticamente,  $R_{ct}$  tende a zero e a impedância  $Z_w$  predomina; caso a reação seja difícil,  $R_{ct}$  tende a infinito e, portanto, predomina no sistema. Este circuito é chamado “circuito de Randles” (BRETT e BRETT, 1996).

Quando outros fenômenos estão envolvidos, é preciso recorrer a circuitos mais complexos (BRETT e BRETT, 1996).

Do ponto de vista prático, pode-se obter o circuito equivalente que melhor se conforme aos resultados experimentais de impedância e determinar o valor de cada um dos elementos do circuito (resistências e capacitâncias). Feito isto, é possível então tirar as devidas conclusões a respeito do sistema eletroquímico estudado.

Para propor o circuito elétrico correspondente a cada caso é necessário um bom conhecimento da técnica e do próprio sistema estudado para não obter informações equivocadas, pois mais de um circuito podem fornecer a mesma resposta (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

As medidas de impedância para diferentes frequências podem, em princípio, fornecer praticamente todas as informações acerca do sistema eletroquímico em estudo,

desde que o usuário da técnica seja capaz de compreender todas as contribuições (BRETT e BRETT, 1996).

A amplitude da excitação imposta deve ser suficientemente pequena (cerca de 5 mV para potencial e 5  $\mu$ A para corrente), para que as respostas eletroquímicas sejam aproximadamente lineares (MACDONALD e MCKUBRE, 1981 In FÓFANO, 1999). Porém, quanto menor for o valor da amplitude da perturbação, menor será também a amplitude da resposta e, portanto, menor a razão entre sinal e ruído, o que pode prejudicar a medida (COTTIS e TURGOOSE, 1999). O ruído associado ao sinal medido pode ter várias origens: ruído do circuito de controle devido aos semicondutores e resistências, ruído associado a radiações parasitas e flutuações na fonte de energia, e ruídos relacionados à própria célula eletroquímica. Todas estas formas limitam a acuracidade das medidas (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

A perturbação pode ser feita a partir do potencial de corrosão ou a partir de um outro potencial, sendo o primeiro caso mais utilizado para estudos de corrosão (COTTIS e TURGOOSE, 1999).

Normalmente a faixa de frequência requerida para estudos de impedância em processos corrosivos varia entre 0,1 mHz e 10 kHz. O limite inferior é determinado pelas relaxações envolvendo a transferência de massa e resistências e capacitâncias interfaciais muito grandes – particularmente aquelas associadas ao crescimento de filmes e fenômenos de adsorção eletroquímica pseudo-capacitivos (MACDONALD e MCKUBRE In FÓFANO, 1999). O limite superior é suficientemente alto de forma que, para a maioria dos sistemas de interesse, a impedância é determinada pela resistência da solução  $R_s$ .

A EIE pode ser facilmente usada para a investigação de processos de corrosão generalizada e uniforme. Contudo, para o estudo da corrosão localizada, que é normalmente randômica, sua aplicação é mais complicada (KEDDAM e GABRIELLI, 1992).

### Instrumentos de medida

A princípio, a mesma sonda usada para as medidas de resistência de polarização pode ser utilizada para estudos de impedância (ASM, 1998).

Um sofisticado sistema de geração e análise de frequência alternada é necessário para obter resultados de impedância. Alguns investigadores sugeriram o uso de somente duas frequências para caracterizar o comportamento de impedância de um sistema. Embora isto minimize o número de experimentos, não revela detalhes do comportamento. É importante destacar que o “*design*” dos eletrodos usados nas sondas comerciais de RPL não foi otimizado para a análise de impedância (ASM, 1998). Para cálculo de taxa de corrosão, a técnica de EIS somente pode ser utilizada em sistemas de monitoramento em tempo real, se customizada, ou seja, se determinadas efetivamente as frequências ou faixa de frequências ótimas, pois a obtenção de uma curva completa de frequências pode levar várias horas (FÓFANO, 1999).

#### **2.5.4. Ruído Eletroquímico (RE)**

Considerando que os processos de corrosão apresentam natureza randômica, pode-se então extrair informações sobre os fenômenos a partir da análise das flutuações aleatórias do potencial ou da corrente com o tempo; variações estas que recebem o nome de “ruído eletroquímico” (RE) (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994; COTTIS e TURGOOSE, 1999).

A técnica de RE pode ser utilizada para estudo da corrosão uniforme (que é um processo parcialmente randômico), mas é especialmente vantajosa para avaliação de processos totalmente randômicos, como a corrosão localizada, para cuja investigação as técnicas determinísticas de EIE e, sobretudo, a de RPL, apresentam limitações (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994).

Para alguns sistemas, o RE pode fornecer uma estimativa da taxa de corrosão e,

pela análise dos resultados, pode-se ter informações acerca da natureza do processo corrosivo, como, por exemplo, corrosão por pite, frestas e sob tensão, além da quebra de filmes passivos (KEDDAM e GABRIELLI, 1992; BAPTISTA, 1994).

O perfil de reação é mais distinto durante a iniciação do processo de pite ou de qualquer ataque localizado, o que torna a técnica mais sensível neste estágio da corrosão, pois cada evento individual da corrosão na superfície do eletrodo produz flutuações discretas de potencial. Por exemplo, o monitoramento por RE é altamente sensível aos processos de ruptura e reparo de filmes durante o início da corrosão por pite. Daí por diante, embora as taxas de corrosão possam ser maiores, os eventos da corrosão tornam-se mais freqüentes e as respostas vindas de um número crescente de locais tendem a se fundir e se tornam menos distintas, diminuindo a sensibilidade da técnica (CHAWLA e GUPTA, 1997).

A observação do ruído eletroquímico pode ser feita tanto em condições em que o eletrodo é mantido sob controle potencioestático ou galvanostático, como também em situações em que este é deixado a potencial aberto. Neste último caso, empregam-se para as medidas amplificadores operacionais, voltímetros e amperímetros especiais, enquanto que no primeiro caso é necessário ainda o uso de potencioestatos para regular o potencial. A condição não regulada tem sido mais empregada para monitoramento da corrosão, evitando as dificuldades do uso de potencioestatos no campo e a interferência do alto nível de ruído “parasita” existente nos modelos comerciais destes equipamentos. (BAPTISTA, 1994)

Com respeito à aplicação da técnica sob potencial aberto, três tipos de medidas podem ser realizados: RE de potencial, RE de corrente e determinação da resistência ao ruído.

### 2.5.4.1. Ruído eletroquímico de potencial

Registram-se neste caso as oscilações do potencial de um eletrodo de trabalho (ET) em relação a um eletrodo de referência (ER). Este último pode ser um eletrodo de referência tradicional como o de calomelano saturado, ou um pseudo-referência, quando as condições operacionais impossibilitam o uso dos eletrodos convencionais. O pseudo-referência pode ser idêntico ao ET ou ainda de material relativamente inerte, como aço inox e hastelloy. Neste caso, então, são usadas as variações relativas entre o ET e o pseudo-referência (BAPTISTA, 1994).

### 2.5.4.2. Ruído eletroquímico de corrente

Este tipo de ruído consiste na medida das oscilações da corrente que circula entre dois eletrodos idênticos, mantidos em contato galvânico por meio de um instrumento chamado Amperímetro de Resistência Nula – ARN. Sendo os eletrodos de natureza aparentemente idêntica, não se esperaria que apresentassem diferença de potencial e, portanto, nenhuma corrente deveria fluir entre eles. Entretanto, observa-se, na prática, ligeira diferença de potencial entre eles e, com o auxílio do ARN, pode-se medir a corrente do par galvânico ( $I_p$ ). Concomitantemente, é também possível monitorar as variações do potencial do par ET1/ET2 com relação a um terceiro eletrodo, de referência (ER): convencional ou pseudo-referência (BAPTISTA, 1994).

Podem ser medidas a amplitude e a frequência do ruído e a apresentação dos dados pode ser feita no domínio do tempo (registros temporais das oscilações) ou da frequência (densidades espectrais de potência – DEP's). Os gráficos de DEP são obtidos por meio do cálculo da transformada de Fourier pelo método FFT para cada registro temporal (BAPTISTA, 1994).

Instrumentos de medida

Para as medições em ambos os casos utilizam-se para a captação dos sinais: amplificadores operacionais, voltímetros digitais de precisão de alta impedância de entrada, amperímetros especiais, como os ARN. Normalmente observam-se ruídos de potencial e de corrente de baixa amplitude ( $0,1 \mu\text{V} - 10 \text{ mV} // 10 \text{ nA} - 1 \text{ mA}$ ) e de baixa frequência (menor do que 1 Hz) (BAPTISTA, 1994).

Visando à sua futura utilização para monitoramento da corrosão, alguns testes de laboratório foram conduzidos para avaliar a resposta da técnica de ruído eletroquímico frente à destruição do filme de sulfeto de ferro sobre o aço em amostras de água ácida (BAPTISTA, 1994). O circuito básico usado para as medições está mostrado na Figura 26.

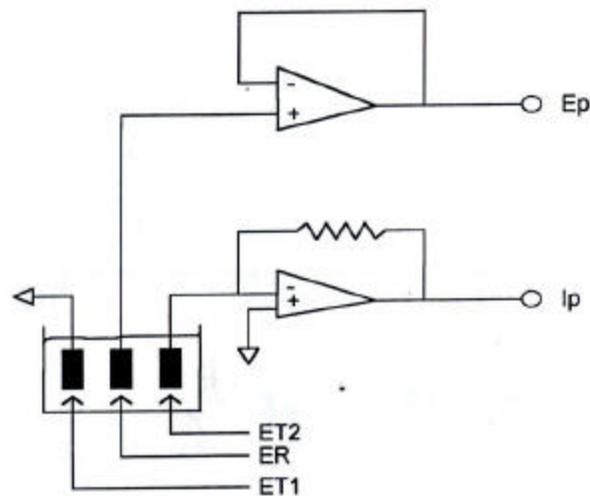


FIGURA 26 – CIRCUITO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE RUÍDO ELETROQUÍMICO  
(BAPTISTA, 1994)

Basicamente duas formas de desestabilização do filme foram adotadas:

adição de ácido (até pH 6) e adição de cianeto (1000 ppm). Ambos os casos visivelmente induziram à quebra do filme, com nítido aumento do ruído de corrente: o valor médio da corrente, bem como o desvio padrão das medidas, aumentaram comparativamente à condição de eletrodo passivado. Pôde-se notar também diferenças entre a situação de acidificação e de adição de cianeto. Na primeira situação, observou-se a presença de alvéolos sob os pontos de destruição do sulfeto de ferro (ataque localizado) e, no caso da adição de cianeto, o ataque foi caracterizado como uniforme. No tocante aos valores da corrente média e desvio das medidas, o segundo teste resultou em correntes maiores do que às da condição de passivação, mas ainda menores do que as registradas no teste de acidificação (BAPTISTA, 1994).

Estes resultados mostraram a sensibilidade da técnica para detecção da perda de passividade do sistema e, portanto, seu potencial de aplicação como monitoramento *on-line* da corrosão (BAPTISTA, 1994).

#### 2.5.4.3. Resistência ao ruído

Utilizando a metodologia descrita pouco antes para medida simultânea das flutuações de potencial e de corrente no sistema, pode-se então determinar a chamada “resistência ao ruído” ( $R_n$ ), que tem sido empregada como indicador de resistência à corrosão (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

A resistência ao ruído é, por definição, a razão entre os desvios-padrão das variações de potencial e corrente (equação [27]), os quais são calculados a partir das densidades espectrais de potência dos dois sinais.

$$R_n = \frac{S_E}{S_I} \quad [27]$$

sendo  $\sigma_E$  e  $\sigma_I$  os desvios-padrão das variações de potencial e de corrente, respectivamente (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

O emprego desta grandeza como parâmetro de monitoramento da corrosão na unidade de DEA em uma refinaria da PETROBRAS apresentou bons resultados na etapa inicial de testes. A utilização da  $R_n$ , ao invés das representações de DEP dos sinais de corrente e potencial, representou uma redução no nível de complexidade da técnica em termos de instrumentação, operação e interpretação (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

Neste trabalho (BAPTISTA e CORRÊA, 1997) foi possível até definir alguns valores preliminares referentes às condições de passivação (valores mais baixos de  $R_n$ ), corrosão moderada e corrosão acentuada (valores mais altos de  $R_n$ ).

Especificamente para o caso da DEA, foi possível correlacionar a intensidade de corrosão à resistência ao ruído. No entanto, conforme foi ressaltado por BAPTISTA e CORRÊA (1997), a adoção do valor de  $R_n$  como parâmetro de controle da corrosão não pode ser generalizada e estendida a todos os sistemas sem estudo prévio.

De maneira geral, pode-se dizer então que a técnica de ruído eletroquímico tem-se mostrado sensível para monitoramento em situações onde fenômenos de quebra ou perda de capacidade protetora de filme passivo estão envolvidos (BAPTISTA, 1994).

Grande vantagem do método é o fato de ser não perturbativo (ou seja, não é necessária a polarização do eletrodo) e permitir aquisição de dados em tempo real; muitas vezes estes dados podem ser tratados rapidamente (BAPTISTA e CORRÊA, 1997).

Entretanto, não se trata de uma técnica trivial, sendo deveras complexa no tocante à instrumentação para aquisição, tratamento e interpretação de dados. Normalmente é preciso dispor de aparatos (filtros) que evitem a interferência de ruídos de origem não-eletroquímica na execução das medidas. E esta, assim como as outras

técnicas eletroquímicas de RPL e EIE, só podem ser utilizadas em meios aquosos, não multifásicos e com resistividade adequada. Em condições diferentes destas, a opção é adotar o uso de sondas de hidrogênio, cupons de corrosão e/ou resistência elétrica.

### **2.5.5. Utilização Conjunta de Várias Técnicas**

Embora haja inúmeras técnicas disponíveis para medir a taxa de corrosão, cada uma possui suas limitações. Isto torna desejável então empregar tantas técnicas quantas sejam possíveis aproveitando os aspectos positivos de cada uma para obter informações a respeito da taxa e do mecanismo da corrosão. Mas, para reduzir custos, têm sido projetados sistemas para realizar diversos tipos de medidas utilizando uma única sonda e registrando os dados continuamente. O emprego de duas ou mais técnicas aumentam a confiabilidade das informações e conclusões obtidas, pois nenhum dos métodos existentes é à prova de erros (CHAWLA e GUPTA, 1997).

BROWN e ROTHWELL (1993) , por exemplo, propuseram a utilização de um único sensor, com até cinco eletrodos, para realizar medidas de ruído eletroquímico de corrente e de potencial, amperometria de resistência nula, impedância e resistência de polarização linear.

Seguindo esta tendência, surgiu também a chamada célula Multitest (JOIA et al., 2000a; GARCIA et al., 2001), que será agora descrita.

#### **2.5.5.1. Célula Multitest**

Recentemente, JOIA et al. (2000a) apresentaram o desenvolvimento de uma célula de resposta rápida para monitoramento “*on-line*” da corrosão para uso em campo, capaz de realizar vários tipos de medidas: além de permeação de hidrogênio, podem ser feitos paralelamente ensaios de impedância eletroquímica, polarização linear ou até

mesmo ruído eletroquímico.

O aparato foi testado em uma autoclave com solução de trabalho que simulava as condições da área fria da FCC e está operando em caráter experimental em uma das refinarias da PETROBRAS (JOIA et al., 2000a; GARCIA et al., 2001).

Conforme mostraram os resultados de laboratório publicados até o momento, a célula apresentou sensibilidade às variações do processo corrosivo, com tempo de resposta inferior a uma hora (JOIA et al., 2000a; GARCIA et al., 2001). Esta é uma das principais vantagens do equipamento: baixo tempo de detecção de picos de permeação se comparado às células de permeação convencionais. Isto se deve ao fato de que, na Multitest, o fluido passa pelo interior de um tubo e o hidrogênio só precisa permear a parede de 1,7 mm de espessura deste tubo para ser detectado, enquanto que, nas sondas externas, a espessura a ser atravessada é de cerca de 15 mm (espessura da parede do vaso monitorado), podendo levar quase 20 horas para ser observado um pico de corrente de permeação (GARCIA et al., 2001).

Na Figura 27 pode ser visto um esquema da célula Multitest. O fluido circula por dentro de tubos de pequeno diâmetro (12,5 mm de diâmetro externo) que são isolados eletricamente entre si. O tubo de maior comprimento (128 mm) tem a sua superfície externa niquelada e possui um anel externo de aço inoxidável 316L, que funciona como contra-eletródo em uma célula de permeação de hidrogênio do tipo Devanathan, sendo o espaço anular preenchido com NaOH 1M. O eletródo de referência é uma haste constituída de hastelloy que passa pelo cilindro externo e é isolada eletricamente deste. Os outros três tubos mais curtos (33 mm) de pequeno diâmetro, por dentro dos quais a solução corrosiva circula, funcionam como eletródo de trabalho, referência e contra-eletródo em um outro sistema eletroquímico independente do da célula de permeação. Todo o sistema é montado dentro de uma tubulação de 150 mm de diâmetro para proteção no caso de vazamentos ou ruptura dos tubos de teste (JOIA et al., 2000a).

A célula pode operar com temperaturas de até 80°C e pressões máximas de

cerca de  $69 \times 10^5$  Pa (JOIA et al., 2000a).

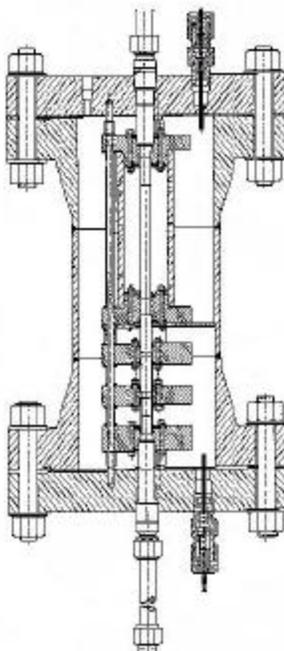


FIGURA 27 – ESQUEMA DA CÉLULA MULTITEST  
(JOIA et al., 2000a)

### 2.5.6. A Nova Proposta

O presente trabalho propõe o estudo da viabilidade da aplicação de uma nova forma de monitoramento *on-line* em tempo real da corrosão predominante nas unidades de FCC. A técnica estaria baseada na avaliação da integridade do filme de sulfeto de ferro formado sobre a superfície do aço, o qual normalmente retarda a reação de corrosão e a conseqüente geração de hidrogênio, como já foi discutido. Este tipo de acompanhamento permitiria detectar a ação de degradação da camada de sulfeto de ferro pelo cianeto antes mesmo que houvesse geração e permeação significativas de hidrogênio. O monitoramento baseado neste princípio possibilitaria então acionar métodos de controle (injeção de inibidores da corrosão, por exemplo) com maior rapidez, aumentando com isso a vida útil dos equipamentos, a confiabilidade e a continuidade

---

operacional.

Com essa finalidade, pretende-se utilizar o princípio da técnica de medida de porosidade de revestimentos denominada Técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica ou, simplesmente, DAV, que será apresentada com mais detalhes no capítulo seguinte. Vale ressaltar o fato de que se trata de uma metodologia de monitoramento inovadora, não tendo sido encontrados antecedentes na bibliografia pesquisada.

É importante destacar também que a presente proposta não tem a pretensão de substituir os demais métodos existentes. Conforme a metodologia de multi-técnicas abordada no item 2.5.5, a idéia é que a técnica proposta possa complementar as informações fornecidas pelos outros métodos, com o objetivo final de compor um sistema de monitoramento da corrosão cada vez mais eficiente, em termos de tempo de resposta e sensibilidade.

## **CAPÍTULO 3**

**- TÉCNICA DAV -**

### 3. TÉCNICA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV)

#### 3.1. FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Trata-se de uma técnica eletroquímica que pode ser utilizada para medida da porosidade de revestimentos, ou melhor, das discontinuidades de revestimentos (PONTE e MAUL, 1997 e 1999; PONTE et al., 2000; MAUL, 2001). Aqui se entenda discontinuidade como defeitos não preenchidos por sólidos ou líquidos, com expansão predominantemente em três dimensões (poros) ou em duas dimensões (trincas). Somente são detectados por DAV poros e trincas do tipo passantes, ou seja, que atravessam todo o revestimento desde a superfície do substrato (MAUL, 2001).

A técnica de DAV consiste na polarização anódica do sistema substrato / revestimento e posterior medida da densidade de carga envolvida no processo de dissolução e passivação do substrato revestido ( $q_{pass}$ ). Realizando o mesmo procedimento com o substrato isento de revestimento, tem-se a carga de passivação padrão do substrato ( $q_{pass}^0$ ), ou seja, correspondente a uma porosidade igual a um. Pode-se então calcular a porosidade do revestimento ( $\theta$ ) pela equação [28] (MAUL, 2001):

$$q = \frac{q_{pass}}{q_{pass}^0} \cdot 100 \quad [28]$$

Assim, amostras com revestimentos que apresentem mais discontinuidades, terão maior fração de substrato descoberta (em contato com a solução) e, portanto, apresentarão maiores densidades de carga de passivação.

### 3.2. EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

Quanto à aplicação da técnica até o momento, vários trabalhos já foram desenvolvidos com sucesso para a avaliação em laboratório de descontinuidades em sistemas diversos: por exemplo, em revestimentos de níquel sobre cobre (PONTE e MAUL, 1997; MAUL, 2001), cromo sobre aço e camadas de fosfato sobre aço galvanizado (PONTE et al., 2000).

Para ilustrar a utilização prática do método será apresentado a seguir um esquema resumido da metodologia que foi utilizada em um dos estudos já desenvolvidos: avaliação da porosidade de depósitos de níquel sobre cobre. Um conhecimento mais aprofundado dos trabalhos desenvolvidos utilizando este ou outro sistema, bem como uma descrição mais completa da técnica de DAV, podem ser encontrados nas referências já citadas ao longo deste texto.

#### Avaliação da porosidade de depósitos de níquel sobre cobre

##### *1) Seleção da solução de trabalho e da faixa de potencial para análise*

O meio selecionado para análise deste sistema foi a solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,5 M, na qual se observou a verificação das condições estipuladas para aplicação da técnica. A Figura 28 mostra o comportamento eletroquímico do cobre e do níquel puros no meio. Notou-se que na região de potencial em que ocorre o processo de dissolução e passivação do cobre, entre  $-0,4$  V e  $0,05$  V vs. ECS, não havia reação significativa de dissolução do níquel, atestando a viabilidade da técnica na solução, ao longo desta faixa de potencial.

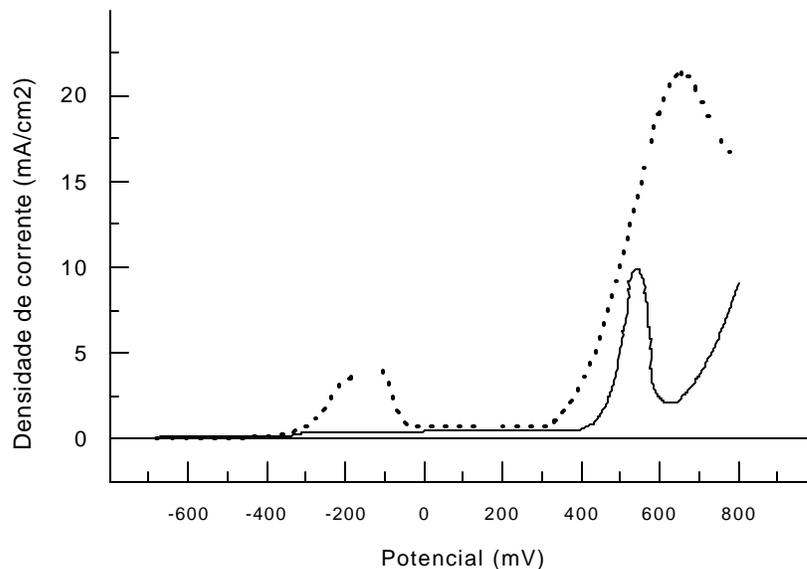


FIGURA 28 - VOLTAMOGRAMA: ELETRODOS DE COBRE E DE NÍQUEL -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,5 M.  
ELETRODO DE COBRE (.....), ELETRODO DE NÍQUEL (\_\_\_\_\_)  
(PONTE e MAUL, 1997)

2) *Determinação da densidade de carga de passivação padrão do cobre ( $q_{pass}^0$ )*

Este valor foi obtido por meio da integração da área correspondente ao processo de dissolução e passivação do cobre isento de revestimento na solução-trabalho entre os potenciais de  $-0,4$  e  $0,05$  V.

3) *Obtenção de revestimentos de níquel a diversas condições*

Diversas amostras de níquel eletrodepositado sobre cobre foram preparadas, variando-se as condições de deposição (mais especificamente, potencial e carga de deposição).

4) *Determinação da densidade de carga de passivação ( $q_{pass}$ ) do substrato revestido a diferentes condições*

Os valores de  $q_{pass}$  para cada condição de deposição foram determinados da

mesma maneira que  $q_{\text{pass}}^0$ , por meio da integração da área das curvas de voltametria obtidas com cada amostra. A Figura 29 mostra como exemplo um conjunto de curvas obtidas para amostras depositadas a um mesmo potencial e diferentes cargas de deposição.

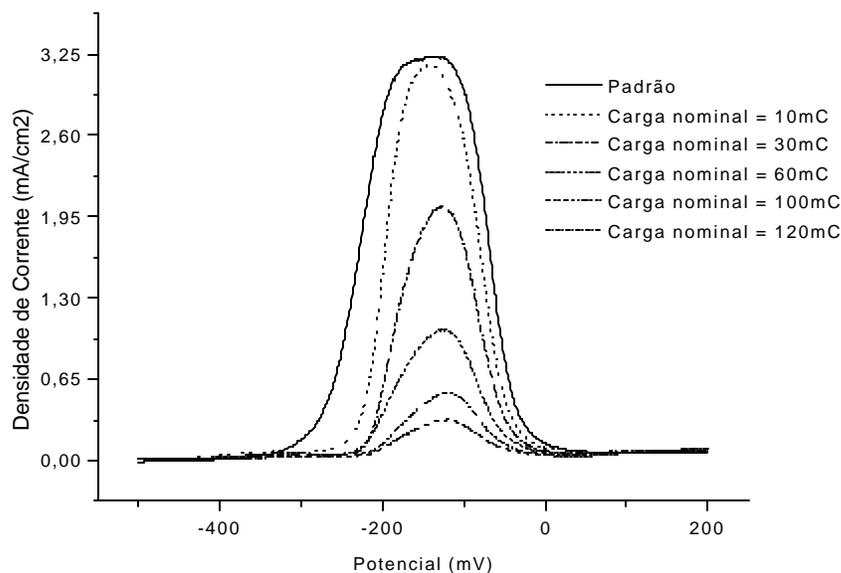


FIGURA 29- CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS DENSIDADES DE CARGA NOMINAIS DE DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO =  $-0,835$  V (VERSUS ECS) (PONTE e MAUL, 1997)

##### 5) Determinação da porosidade das amostras

Dispondo-se do valor fixo de  $q_{\text{pass}}^0$  e dos valores de  $q_{\text{pass}}$  para cada tipo de depósito, as porosidades foram facilmente obtidas pela relação [28]. Foi possível então obter gráficos e expressões relacionando o nível de porosidade às condições de deposição (vide Figura 30), o que possibilitaria, por exemplo, a obtenção de revestimentos de níquel sobre cobre com porosidades controladas (PONTE e MAUL, 1997; MAUL, 2001).

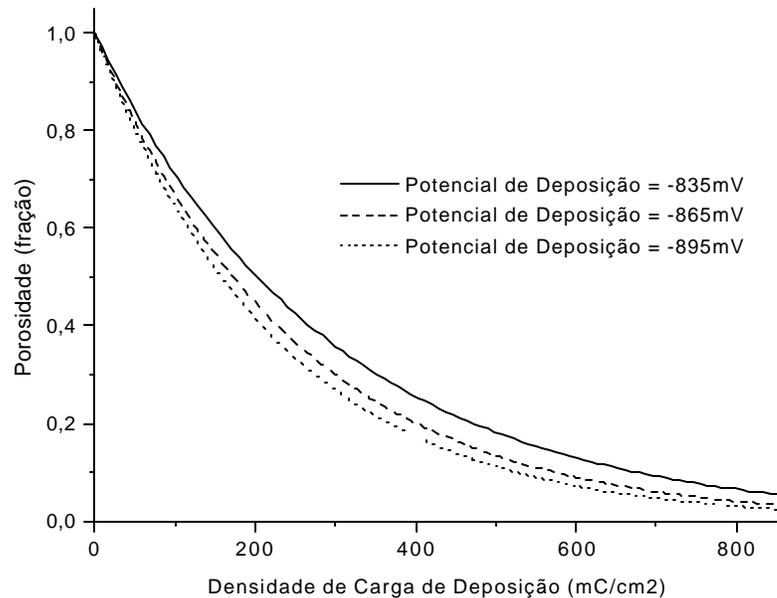


FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA POROSIDADE COM A DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIOS POTENCIAIS DE DEPOSIÇÃO DIFERENTES (PONTE e MAUL, 1997)

As principais características desta técnica para determinação de discontinuidades em laboratório são o baixo tempo de resposta (cerca de um minuto), com baixo nível de dano induzido à amostra. Por ser eletroquímica, a técnica permite a detecção de poros/trincas de pequena dimensão (MAUL, 2001) e, o que é mais importante, torna possível sua utilização para monitoramento on-line.

Voltando agora ao problema de degradação da camada de sulfeto de ferro sugere-se a utilização da técnica DAV para avaliação da integridade de filmes superficiais de sulfeto de ferro formados sobre o aço. Este último seria o substrato e o sulfeto de ferro, o revestimento.

Se for considerado que o ataque do cianeto induz maior nível de discontinuidades na película de sulfeto de ferro que protege a superfície do metal, deveria ser possível então a utilização da técnica de DAV para detectar a destruição do

---

filme de sulfeto pelo cianeto. Esperar-se-ia que a ação do cianeto provocasse um aumento da “porosidade” e, conseqüentemente, um aumento na carga de dissolução-passivação registrada pela voltametria. Esta é exatamente a motivação da presente dissertação: avaliar a viabilidade de aplicação desta técnica para quantificar a intensidade do ataque do cianeto ao filme.

Obviamente, existem diferenças entre os sistemas já utilizados e o que se pretende estudar agora (sulfeto de ferro sobre aço), a começar pelo fato de não se tratar de um revestimento eletrodepositado, mas sim de um produto da corrosão do substrato. Por conseguinte, algumas adaptações à técnica serão necessárias. Por exemplo, o ideal seria que fosse possível aplicar a técnica na própria solução de processo (meio corrosivo), sem ter que selecionar outra solução. Relações de porosidade *versus* condições de obtenção, similares às que foram obtidas para o sistema níquel/cobre, poderiam ser encontradas também para sulfeto de ferro sobre aço, verificando o comportamento da porosidade com o teor de cianeto em solução, por exemplo, ou com o valor da corrente de permeação de hidrogênio (verificada por um sensor de hidrogênio). Dispondo deste tipo de relação poder-se-ia identificar um valor de porosidade crítica, que estaria associada a um valor crítico de teor de cianeto ou de corrente de permeação de hidrogênio a partir do qual poderia haver danos ao aço. Finalmente, tal valor poderia ser adotado como *set-point* para o sistema de monitoramento da corrosão pela técnica DAV ou similar.

## **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.

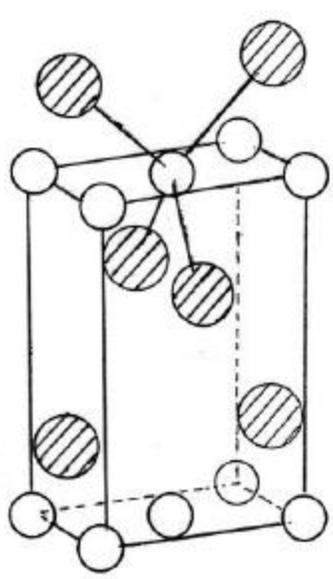


FIGURA 31 – ESTRUTURA DA MACKINAWITA  
(JELLINEK, 1968 **In** SMITH e MILLER, 1975)

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<sub>2</sub>S), não era atraído por um ímã comum, era opaco, sofria rápida oxidação em contato com o ar, formando  $\gamma$ -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<sub>7</sub>S<sub>8</sub> 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).

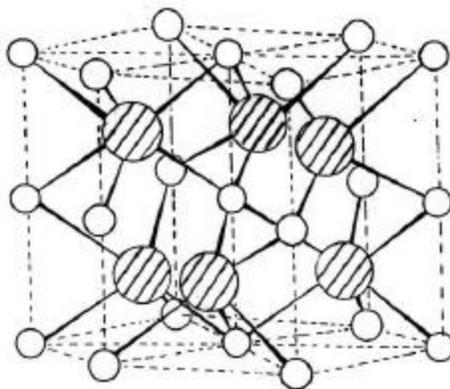


FIGURA 32 - ESTRUTURA DA PIRROTITA – TIPO ARSENETO DE NÍQUEL  
(WELLS, 1962 **In** SMITH e MILLER, 1975)

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,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , 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).

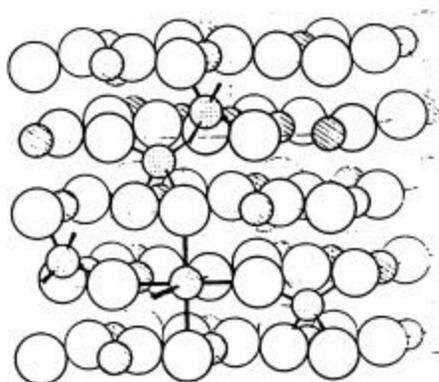


FIGURA 33 – ESTRUTURA DA GREIGITA  
(JELLINEK, 1968 In SMITH e MILLER, 1975)

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).

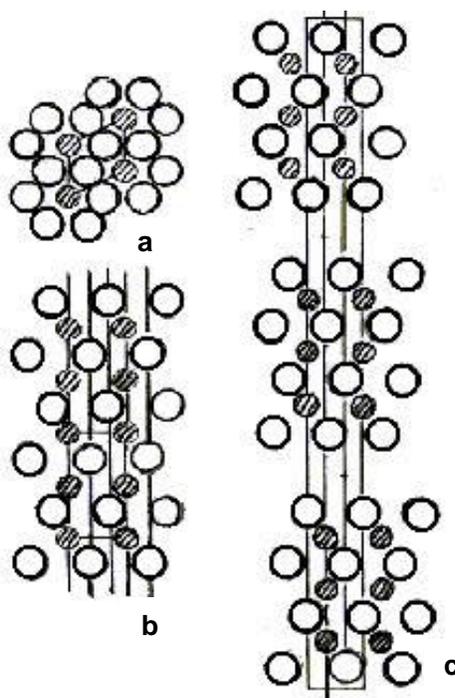


FIGURA 34 – ESTRUTURAS DA SMITITA E DA PIRROTITA  
(EVANS et al., 1957 In SMITH e MILLER, 1975)

- (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 ( $\text{S}_2^{2-}$ ) (PHILLIPS e WILLIAMS, 1966 In SMITH e MILLER, 1975).

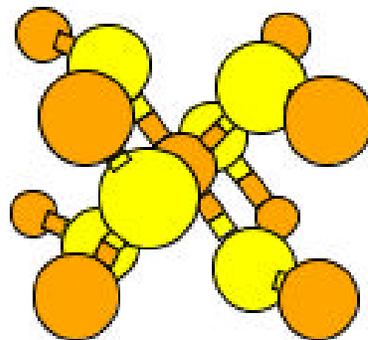


FIGURA 35 – ESTRUTURA DA MARCASSITA  
(WELLS, 1962 In SMITH e MILLER, 1975)

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).

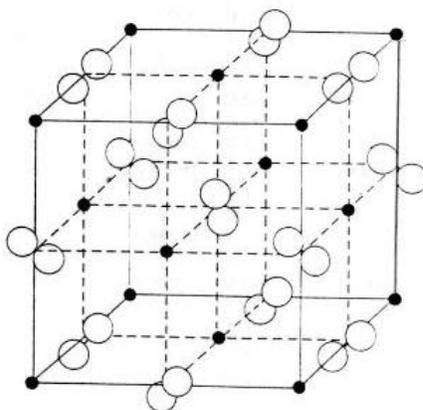


FIGURA 36 – ESTRUTURA DA PIRITA  
(RICKARD et al., 1987)

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, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**, 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 H<sub>2</sub>S 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 Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> possa ser produzida pela oxidação de FeS (SWEENEY e KAPLAN, 1973 *In*

RICKARD, 1987), assim como a smitita  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  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).

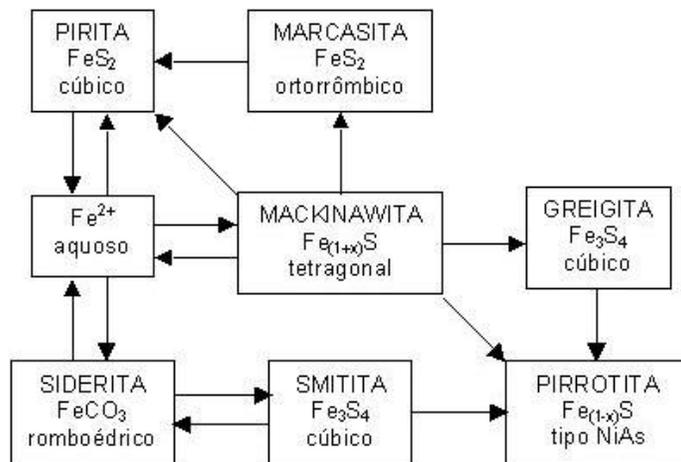


FIGURA 37 – SUMÁRIO DAS PRINCIPAIS INTER-RELAÇÕES ENTRE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÕES AQUOSAS (após RICKARD, 1969 In SMITH e MILLER, 1975)

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 ( $\text{FeS}$  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 – H<sub>2</sub>O. 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 Fe<sup>2+</sup>. 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.

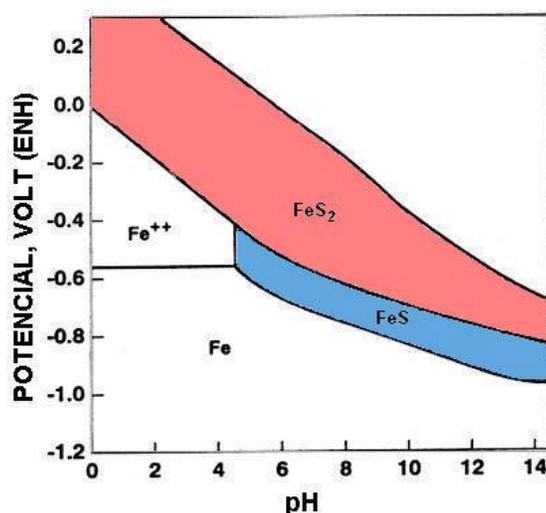


FIGURA 38 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA FE – S – H<sub>2</sub>O  
(FOROULIS, 1980 In FOROULIS, 1993)

Pode-se então tentar prever o produto de corrosão em meios aquosos de H<sub>2</sub>S. 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 FeS<sub>2</sub>. Entretanto, os filmes obtidos experimentalmente nesta faixa de pH tendem a ser FeS e misturas de FeS e FeS<sub>2</sub> 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).

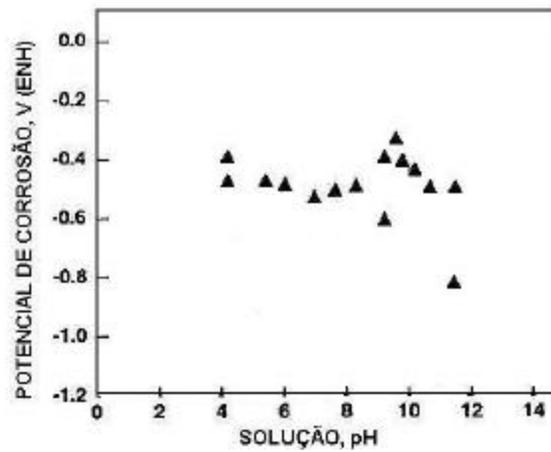


FIGURA 39 – POTENCIAL DE CORROSÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO DO FERRO EM SOLUÇÕES DE SULFETO EM FUNÇÃO DO PH (FOROULIS, 1980 In FOROULIS, 1993)

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.

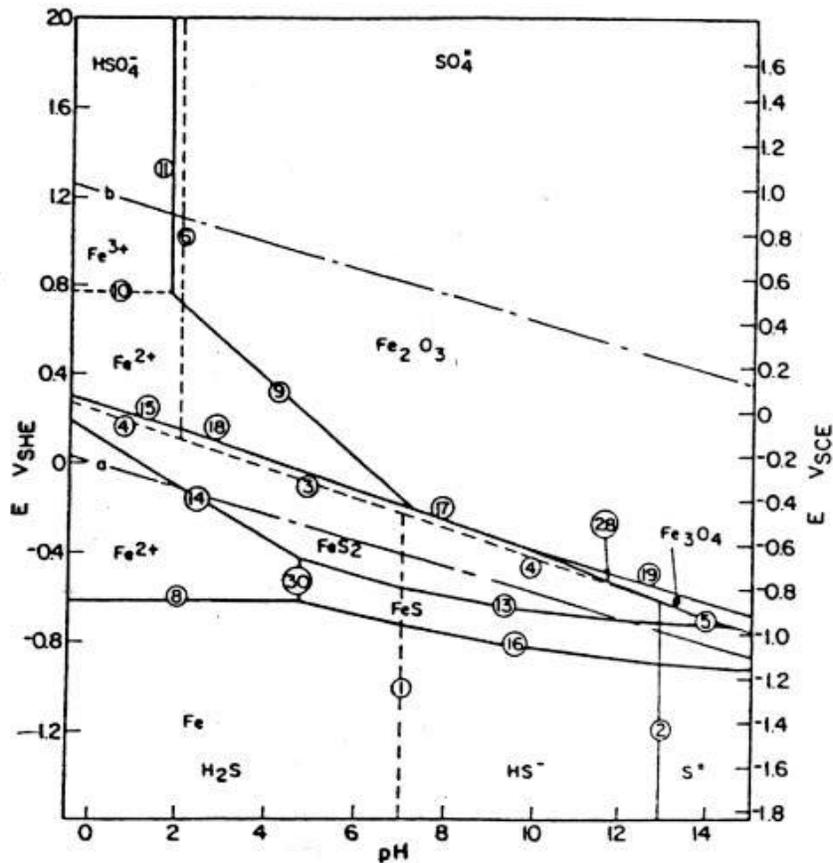


FIGURA 40 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA A 25 °C E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE ENXOFRE,  $C_{T,H_2S} = 4 \times 10^{-2}$  M (OS NÚMEROS IDENTIFICAM OS LIMITES DE EQUILÍBRIO) (OGUNDELE e WHITE, 1986)

A Figura 41 permite comparar as regiões de um sistema Fe – S – H<sub>2</sub>O com as de um sistema Fe – H<sub>2</sub>O. 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).

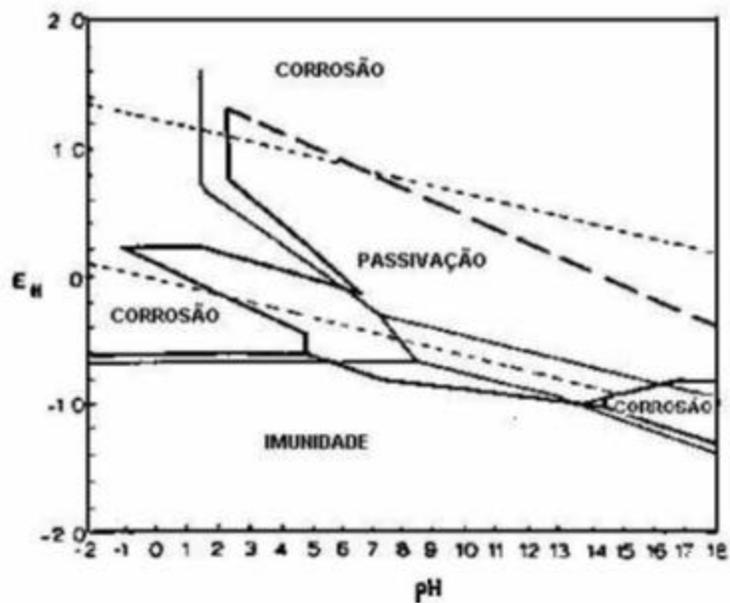


FIGURA 41 – REGIÕES DE IMUNIDADE, CORROSÃO E PASSIVAÇÃO PARA O SISTEMA  $Fe-H_2O$  (LINHAS FINAS) E PARA O SISTEMA  $Fe-S-H_2O$  (LINHAS GROSSAS) (POURBAIX, 1974 e BOUET e BRENET, 1963 In SMITH e MILLER, 1975)

#### 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).

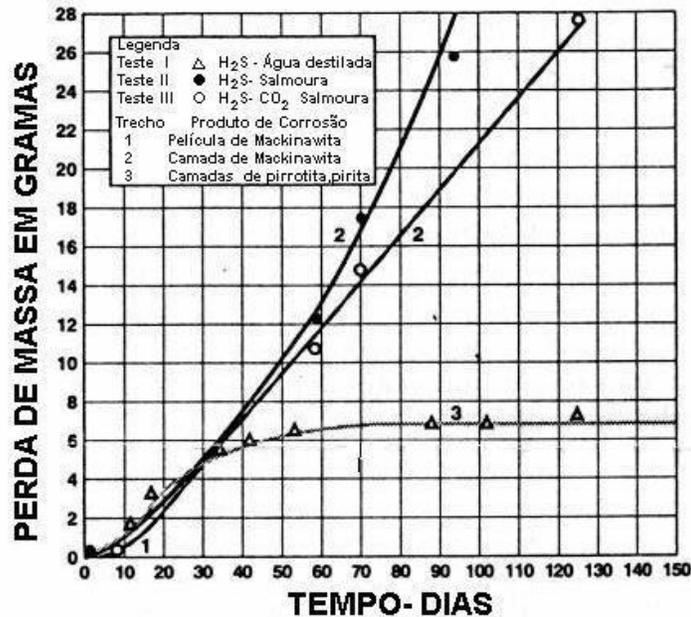


FIGURA 42 – VARIAÇÃO COM O TEMPO DA PERDA DE MASSA DE AÇO CARBONO EXPOSTO A DIFERENTES MEIOS AQUOSOS DE  $H_2S$  (MEYER et al., 1958)

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.

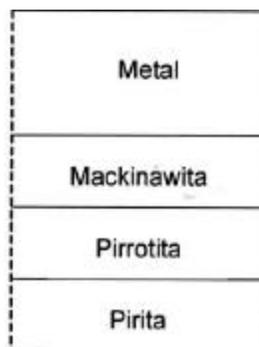


FIGURA 43 – SEQUÊNCIA DE FORMAÇÃO DE SULFETOS DE FERRO EM SOLUÇÃO DE ÁGUA DESTILADA COM  $H_2S$  NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO DE MEYER (1958)

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.

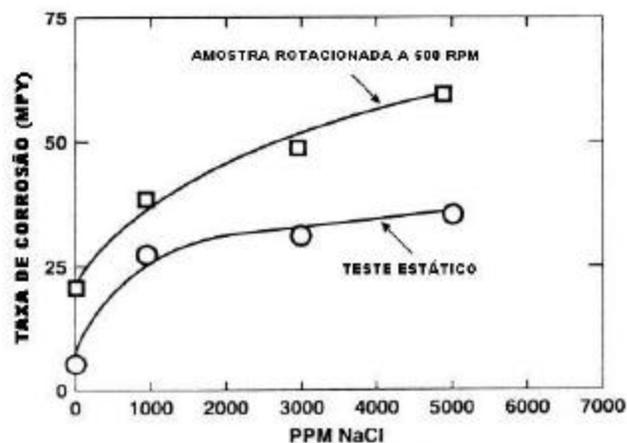


FIGURA 44 – EFEITO DE ÍONS CLORETO NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE SULFETO DE AMÔNIO (0,5 M), PH 9,5, A 25 °C (FOROULIS, 1993)

Na Figura 45 também pode ser visto o efeito acelerador dos cloretos sobre a corrosão do aço carbono em soluções de água destilada – H<sub>2</sub>S, 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).

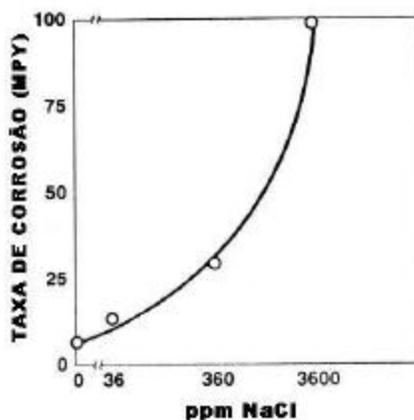


FIGURA 45 – EFEITO DE CLORETOS NA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS DE SULFETO (PH 4,2); ÁGUA DESTILADA SATURADA COM H<sub>2</sub>S A 25 °C; TESTE ESTÁTICO (FOROULIS, 1993)

#### 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 (S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) requerido para a formação de FeS<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>S 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 ≈ 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (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).

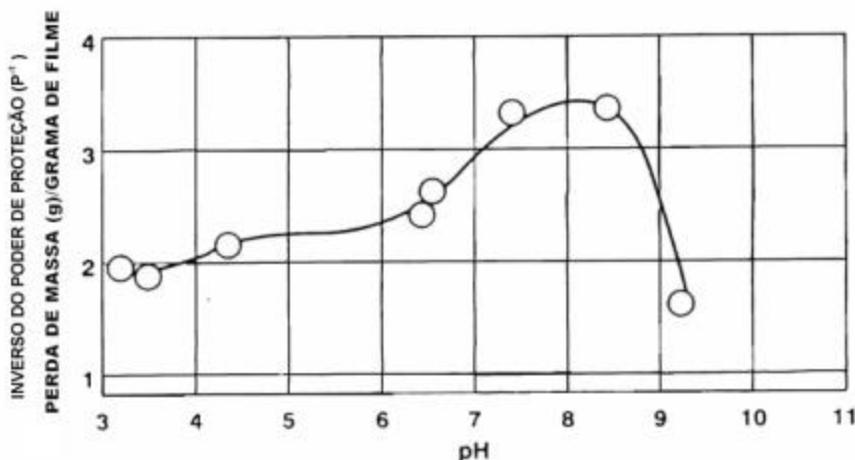


FIGURA 46— INVERSO DO PODER DE PROTEÇÃO ( $P^{-1}$ ) DE FILMES DE SULFETO DE FERRO EM FUNÇÃO DO PH DE MEIOS AQUOSOS DE  $H_2S$  (SARDISCO e PITTS, 1965)

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.

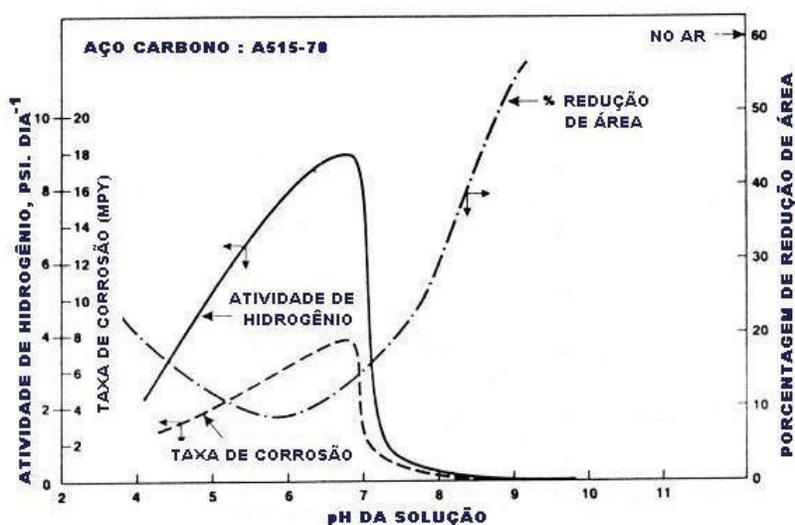


FIGURA 47 – EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO NA CORROSÃO, NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E NA TENDÊNCIA DE TRINCAMENTO POR  $H_2S$  ÚMIDO (% DE REDUÇÃO DA DUCTILIDADE) DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES COM SULFETO (FOROULIS, 1993)

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.

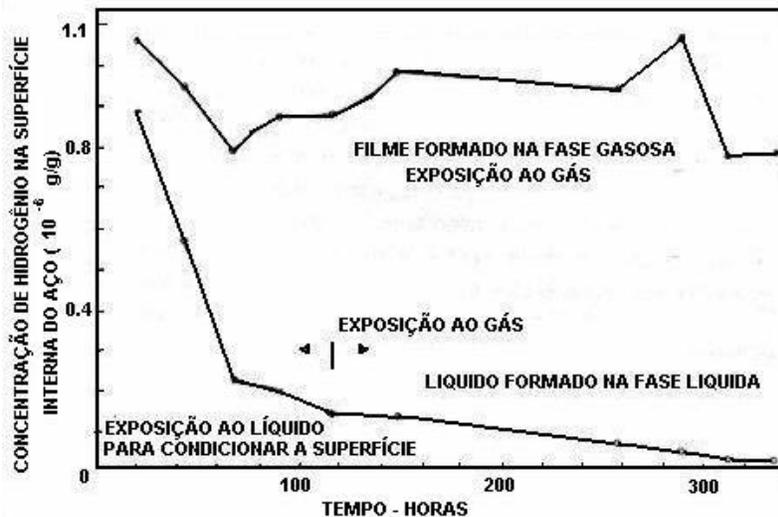


FIGURA 48— CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA FILMES FORMADOS EM FASE GASOSA E LÍQUIDA, EXPOSTOS AO MESMO MEIO GASOSO DE  $H_2S$  AQUOSO (DAUTOVICH e HAY, 1978)

#### 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).

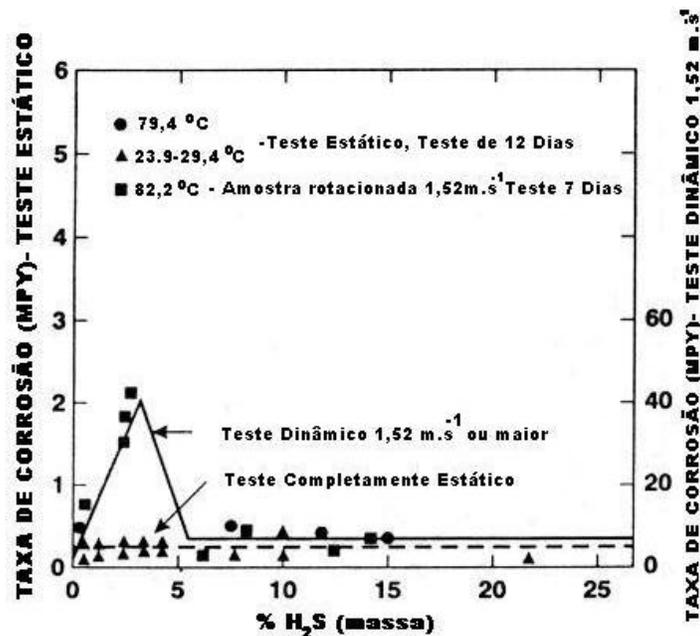


FIGURA 49 – VARIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM SOLUÇÕES DE SULFETO DE AMÔNIO COM A CONCENTRAÇÃO DE SULFETO, EM CONDIÇÕES DINÂMICAS E ESTÁTICAS (FOROULIS, 1993)

#### 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 <sub>2</sub> S	12,8 <sup>(b)</sup>
FeS	5,3 <sup>(b)</sup> 3,0 <sup>(a)</sup>
Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	119,6 <sup>(b)</sup>
FeS + S <sup>0</sup>	270,0 <sup>(a)</sup>
FeS <sub>2</sub>	32,0 <sup>(b)</sup> 26,0 <sup>(a)</sup>
S <sup>0</sup>	1120,0 <sup>(b)</sup> 1100,0 <sup>(a)</sup>

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

<b>Tipo de sulfeto de ferro</b>	<b>Razão ferro : enxofre</b>	<b>Perda total de massa provocada por 1 mmol de sulfeto de ferro (mg)</b>
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).

## **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  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e algum Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Utilizando soluções de Ca(OH)<sub>2</sub> (pH = 12,6) adicionadas de Na<sub>2</sub>S, KAESCHE (1970) atribuiu um pico a  $E \approx -0,368$  V à deposição de enxofre sobre uma camada dupla de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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.

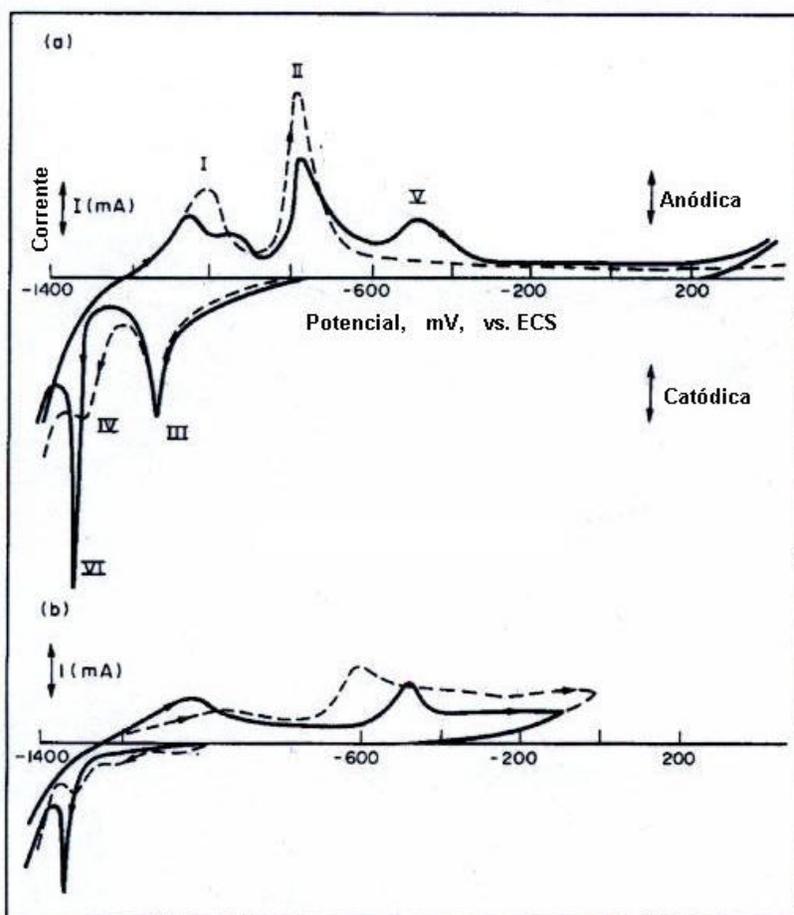
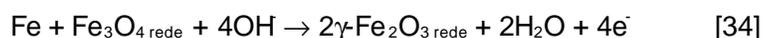
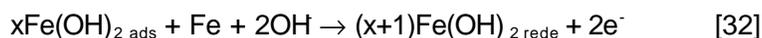


FIGURA 50 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO A  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (PRIMEIRO CICLO) PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE  $\text{OH}^-$  E  $\text{HS}^-$

- (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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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.

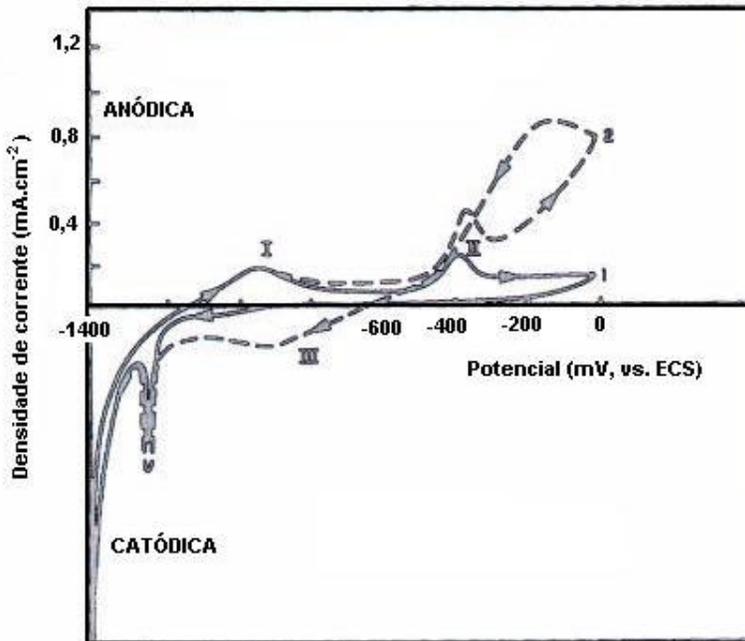
Com o aumento da razão entre as concentrações de  $\text{HS}^-$  e  $\text{OH}^-$  ( $r = [\text{HS}^-] / [\text{OH}^-]$ ) em solução (curvas 1B da Figura 50), constatou-se: diminuição do pico (I), ausência do pico (II) e deslocamento do pico (V) para potenciais mais positivos. Isto levou os autores a concluírem 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  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ , 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  $\text{OH}^-$ , a forte adsorção de  $\text{HS}^-$  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<sup>-1</sup>

(1) [OH<sup>-</sup>] = 0,05 M; [HS<sup>-</sup>] = 0,05 M

(2) [OH<sup>-</sup>] = 0,01 M; [HS<sup>-</sup>] = 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.

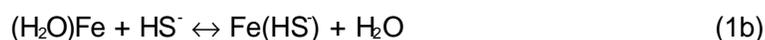
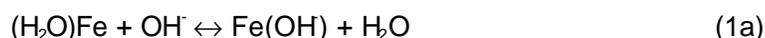
Análises de difração de raios-X do filme crescido potenciostaticamente a potencial mais positivo do que o do pico (II) indicaram que o tipo de sulfeto de ferro parece ser mackinawita (FeS<sub>1-x</sub>). Quando [HS<sup>-</sup>] >> [OH<sup>-</sup>], o recobrimento da superfície

pelo sulfeto de ferro ocorre instantaneamente.

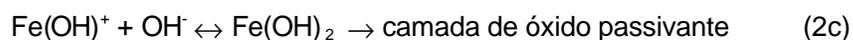
Em 1982, SALVAREZZA e colaboradores também desenvolveram pesquisas para esclarecer aspectos relativos à dissolução – passivação do ferro em soluções alcalinas de sulfeto, com base na possível adsorção competitiva de ânions  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$  proposta por SHOESMITH et al..

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  $\text{HS}^-$  e  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ :

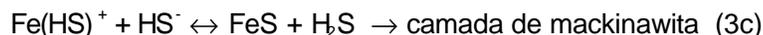


2) Dissolução do ferro e formação do filme de óxido:



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

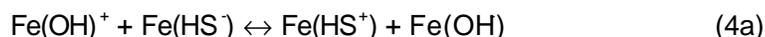




(Observação: de acordo com SHOESMITH (1978b), a formação deste filme é promovida a valores de pH mais baixos).

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

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



onde os parênteses denotam espécies adsorvidas.

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

Quando a concentração de  $\text{HS}^-$  é muito maior do que a de  $\text{OH}^-$ , 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  $\text{Fe}^{2+}$  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.

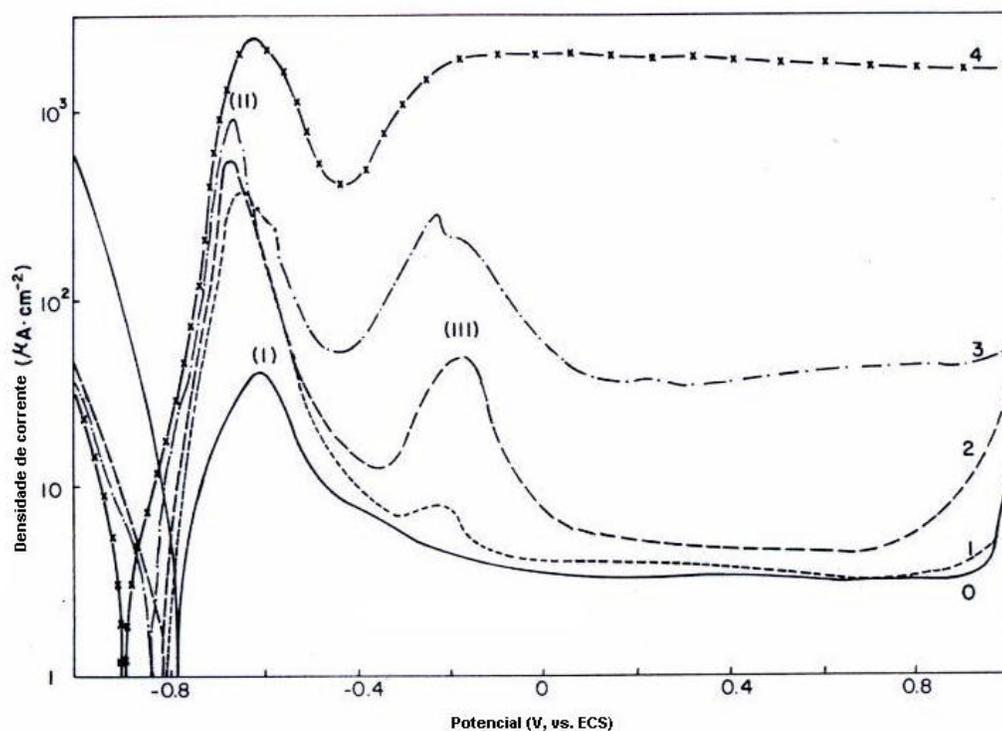


FIGURA 52 – POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO FERRO EM TAMPÃO DE BORATO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SULFETO; VELOCIDADE DE VARREDURA =  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$   
Curva 0  $[\text{Na}_2\text{S}] = 0$ ; curva 1  $[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-5} \text{ M}$ ; curva 2  $[\text{Na}_2\text{S}] = 10^{-4} \text{ M}$ ;  
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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e enxofre elementar. Neste potencial, o enxofre poderia também ser produzido por oxidação direta do HS<sup>-</sup> (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 Na<sub>2</sub>S, a saber:

- a) 10<sup>-2</sup> M NaOH + 10<sup>-1</sup> M Na<sub>2</sub>S
- b) 10<sup>-1</sup> M NaOH + 1 M Na<sub>2</sub>S
- c) 10<sup>-1</sup> M NaOH + 10<sup>-2</sup> M Na<sub>2</sub>S
- d) 10<sup>-1</sup> M NaOH + 10<sup>-1</sup> M Na<sub>2</sub>S

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.

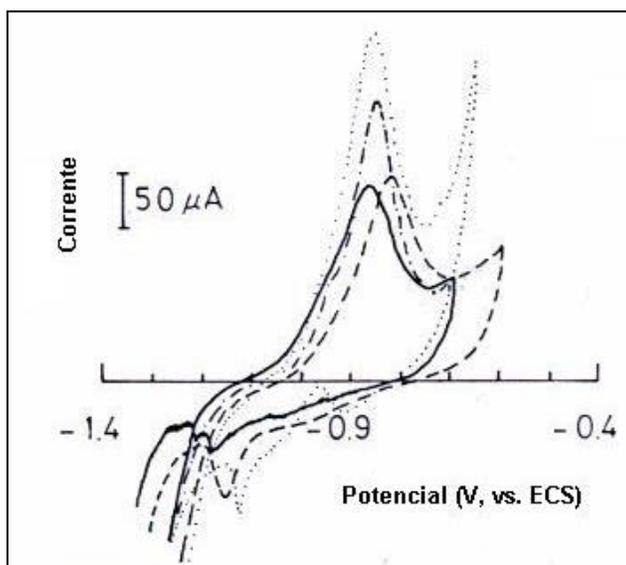


FIGURA 53 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE UM ELETRODO DE FERRO EM DIFERENTES SOLUÇÕES ALCALINAS COM SULFETO, VELOCIDADE DE VARREDURA =  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$   
 - - - -  $10^{-2} \text{ M NaOH} + 10^{-1} \text{ M Na}_2\text{S}$ ; ·····  $10^{-1} \text{ M NaOH} + 1 \text{ M Na}_2\text{S}$ ;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

Pela avaliação dos valores de máximos de PMRS, os autores identificaram que tanto FeS – pirrotita, quanto oxi-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , 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).

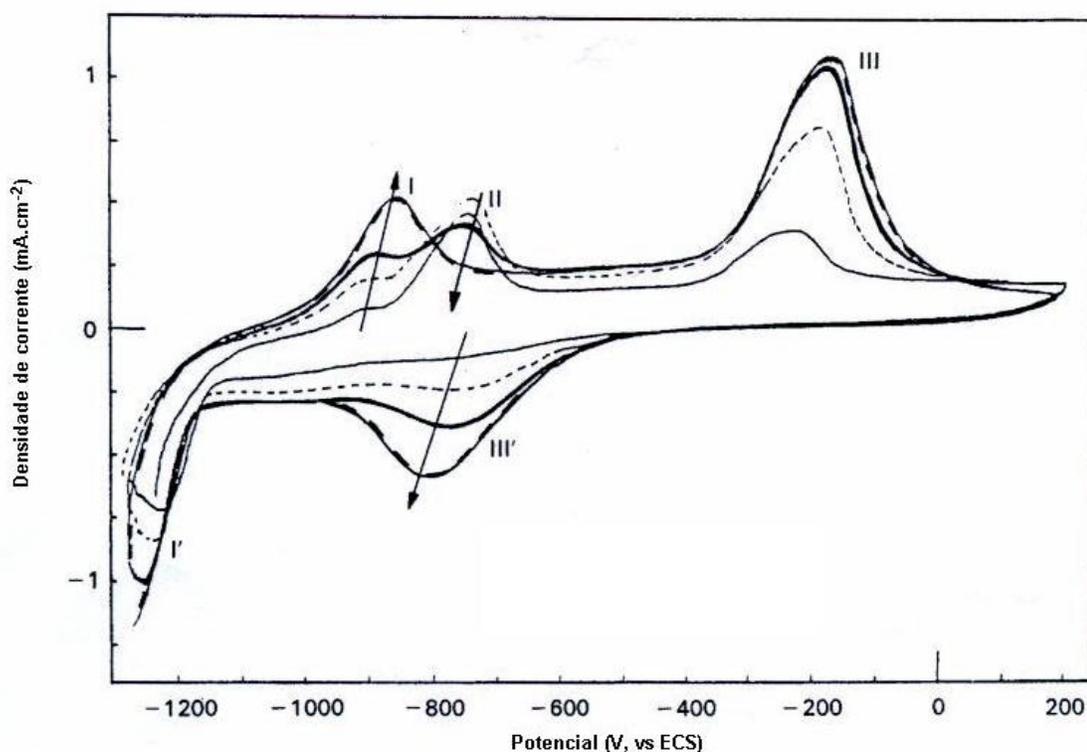


FIGURA 54 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO REGISTRADO EM UMA SOLUÇÃO 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}$  ENTRE – 1,25 E +0,20 V; VELOCIDADE DE VARREDURA =  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

— primeiro ciclo; - - - - segundo ciclo; ——— terceiro ciclo; - - - - oitavo ciclo

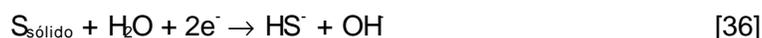
Os autores sugeriram a formação de uma camada sobre a superfície do aço que seria provavelmente uma mistura de óxido e sulfeto. Segundo eles, na faixa de potencial dos picos (I) e (II) estariam ocorrendo os processos competitivos entre  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ , que levariam à formação de óxido 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e enxofre (VERA et al., 1986). Poderia

haver ainda a oxidação de íons  $\text{HS}^-$  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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ), adicionadas de concentrações diversas de íons cianeto ( $\text{CN}^-$ ).

As soluções de trabalho utilizadas consistiam de uma mistura de 0,5% (peso) de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), 5% de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$  (a 0,1 atm ou 0,9 atm) e ajustada com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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.

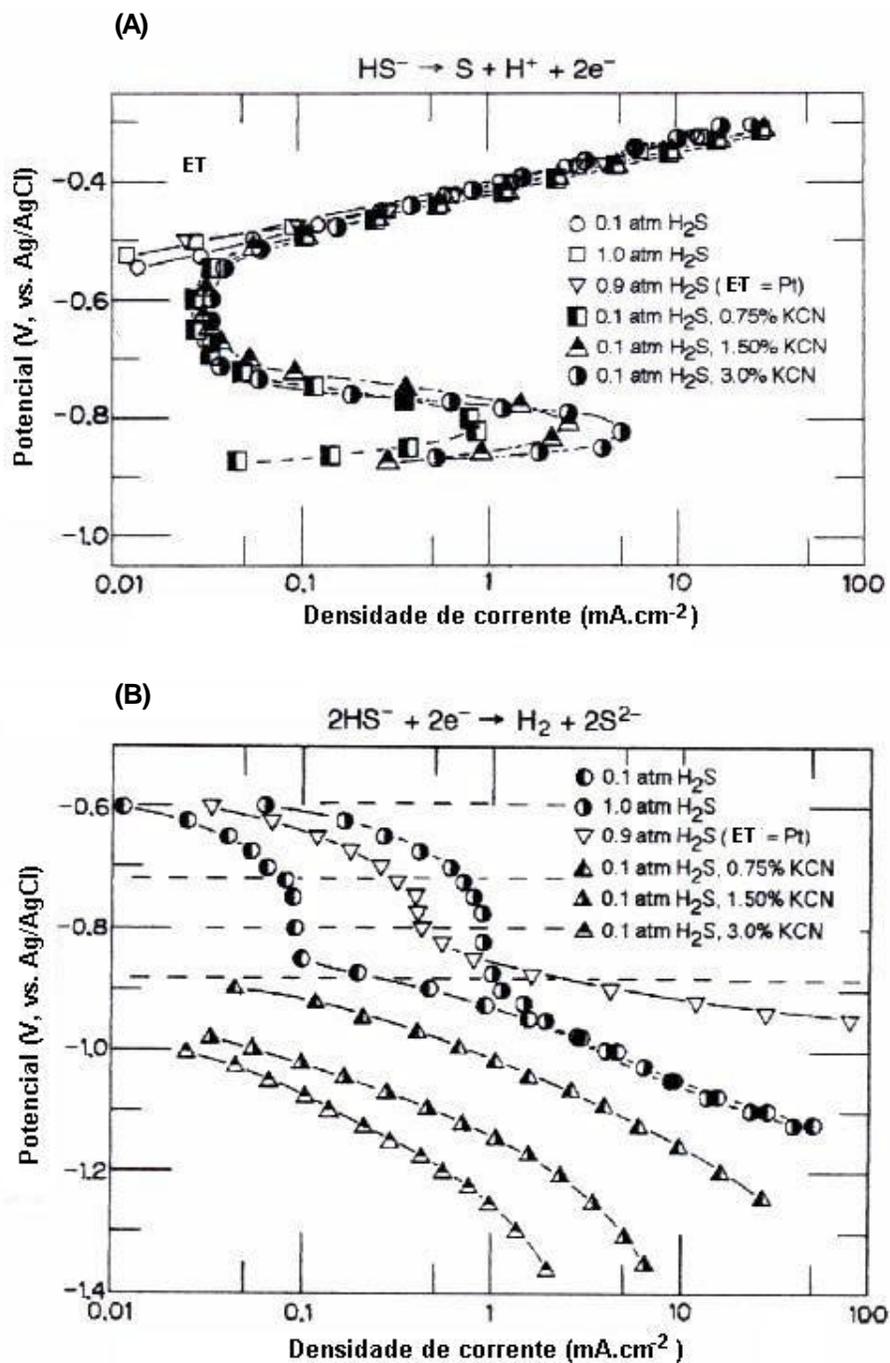


FIGURA 55 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA (A) E CATÓDICA (B) COM E SEM KCN A PRESSÕES DE  $\text{H}_2\text{S}$  DE 0,1 ATM E 0,9 ATM (OU 1,0 ATM) NA SOLUÇÃO DE pH 8,7, OBS: Para efeito de comparação, uma das medidas foi realizada utilizando um eletrodo de trabalho (ET) de platina.

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 H<sub>2</sub>S.
- 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  $\text{H}_2\text{S}$ , os autores sugeriram que a reação de evolução de hidrogênio (reação [37]) deveria estar associada com a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido, o qual se dissocia na forma de  $\text{HS}^-$  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  $\text{HS}^-$ .



## **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<sub>2</sub>S 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 descontinuidades 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<sup>-2</sup>). Quando se retira uma amostra da fase líquida para a pressão atmosférica, ocorre volatilização de grande parte do H<sub>2</sub>S 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  $H_2S$ .

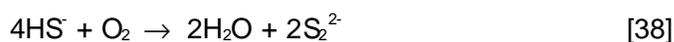
Os valores de pH adotados (8 - 9) situam-se na faixa encontrada na situação real dos vasos da FCC. Nesta condição, estima-se que a maior parte do sulfeto esteja

dissociado na solução como bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ), 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  $\text{kgf.cm}^{-2}$ . 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  $\text{kgf.cm}^{-2}$ .

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 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  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**

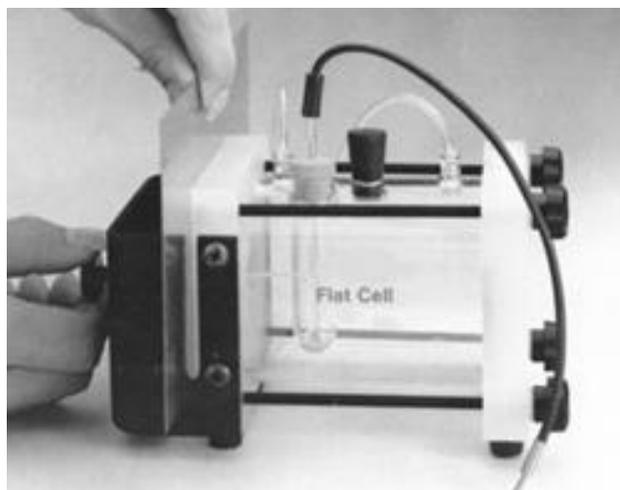
#### **6.2.3.1. Instrumentos eletroquímicos**

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

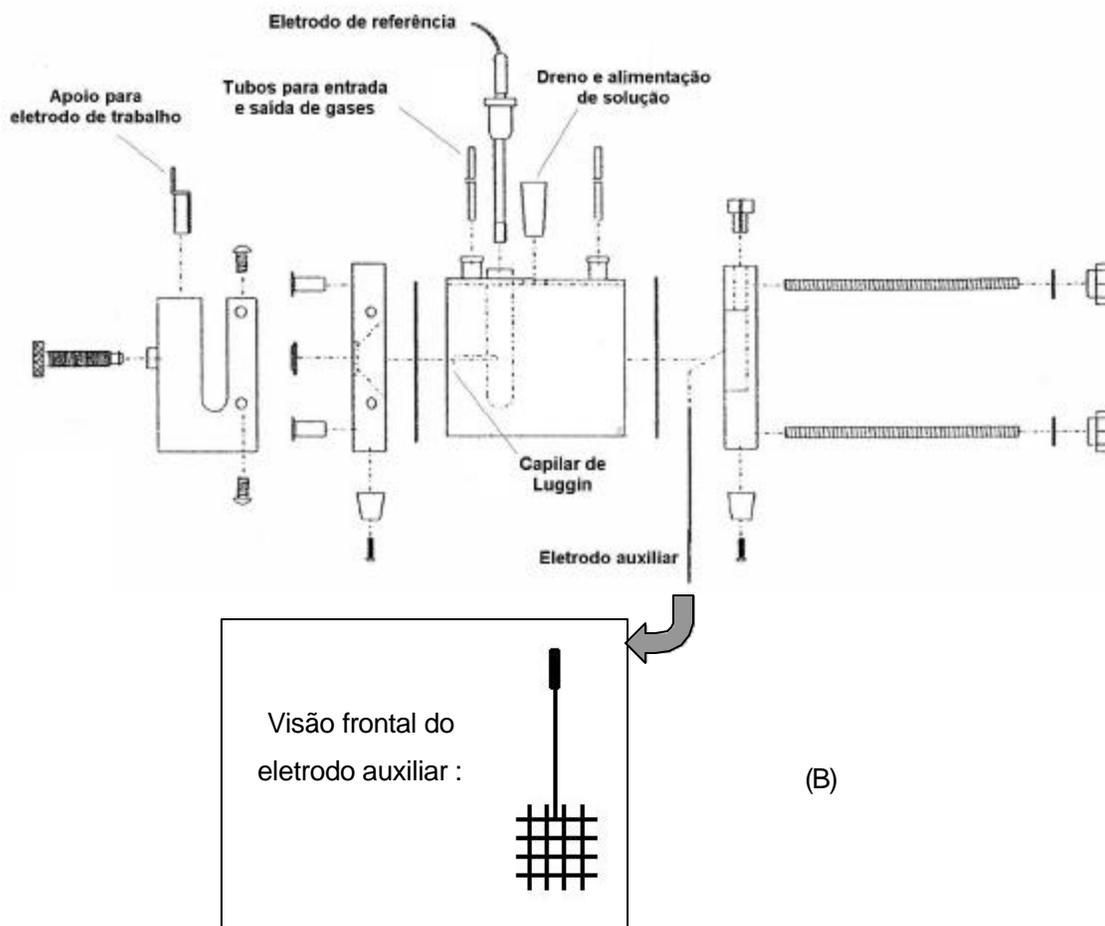
utilizada em cada medida.

#### 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 cm<sup>2</sup> 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.

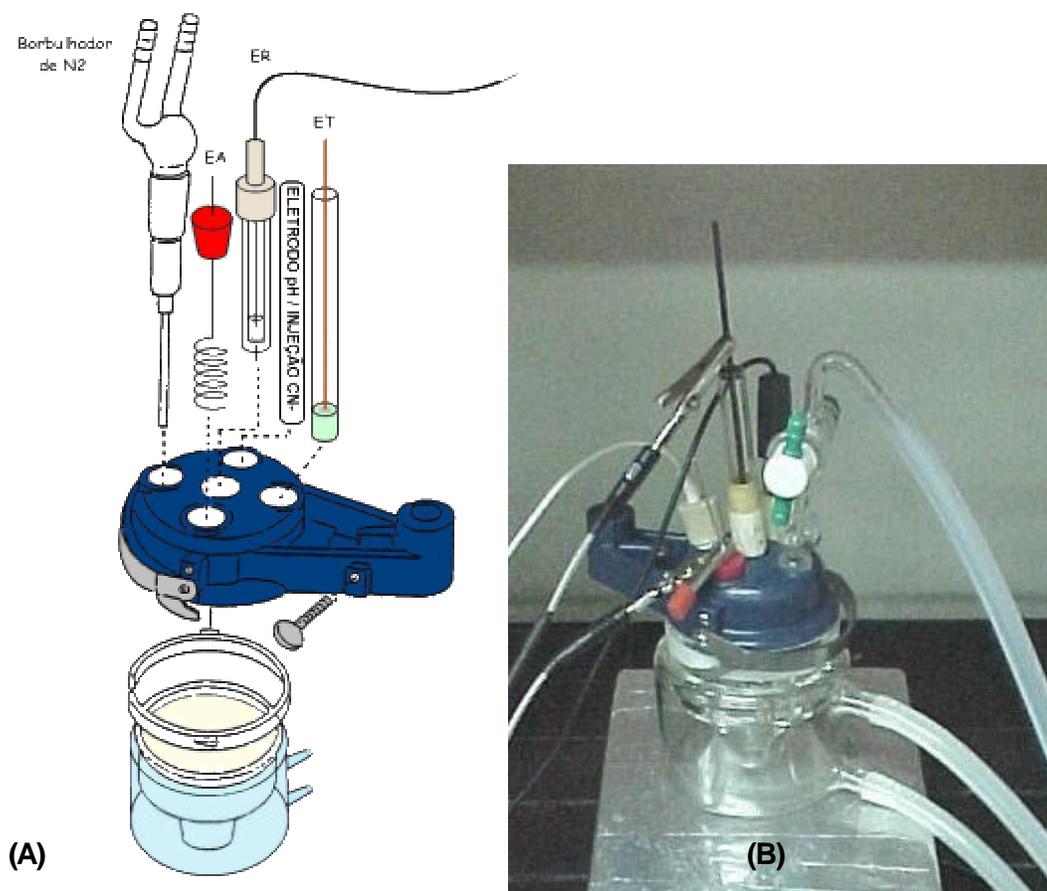


FIGURA 57 – ESQUEMA (A) E FOTO (B) DA CÉLULA ELETROQUÍMICA , COM ELETRODOS DE REFERÊNCIA (ER), TRABALHO (ET), AUXILIAR (EA), DE pH E BORBULHADOR DE N<sub>2</sub>

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 cm<sup>2</sup> 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 pHmetro 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 H<sub>2</sub>S 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 VOLTMASTER 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  $10$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 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  $50$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 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  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 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  $\text{CN}^-$  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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, 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 <sub>2</sub> S	7701 ppm
NH <sub>3</sub>	5144 ppm
Fe	0,120 ppm
Pressão máxima (Pa)	6 x 10 <sup>5</sup> Pa
Temperatura máxima (°C)	70

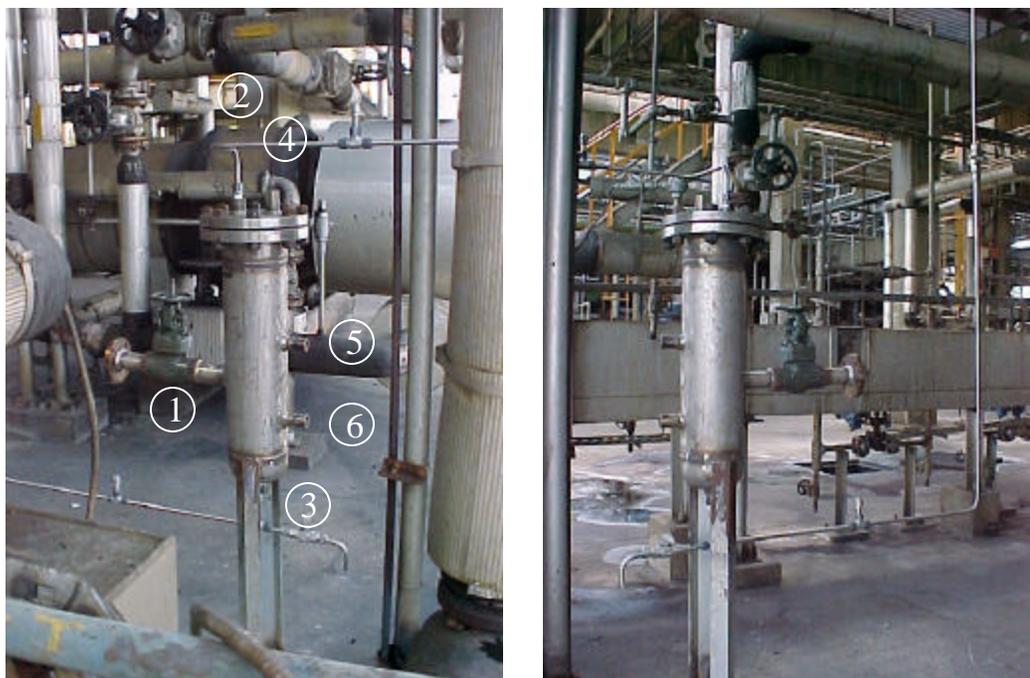


FIGURA 60 - FOTOS DO VASO PARA TESTES INSTALADO NA PETROBRAS/SIX. DESCRIÇÃO DOS PONTOS: (1) ESPERA PARA INSERÇÃO/REMOÇÃO DE SUPORTE PARA CUPONS, (2) ENTRADA DE SOLUÇÃO, (3) SAÍDA DE SOLUÇÃO, (4), (5) E (6) ESPERAS PARA MEDIDOR DE PH, TERMOPAR, SONDAS E INJEÇÃO DE PRODUTOS

### 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<sup>-1</sup>.

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.

## **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  $-1,4$  ( $E_1$ ) a  $-0,2$  V ( $E_2$ ) para se iniciar os testes eletroquímicos. Na Figura 61 pode-se ver uma voltametria cíclica obtida nesta região de potencial, a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e durante 5 ciclos.

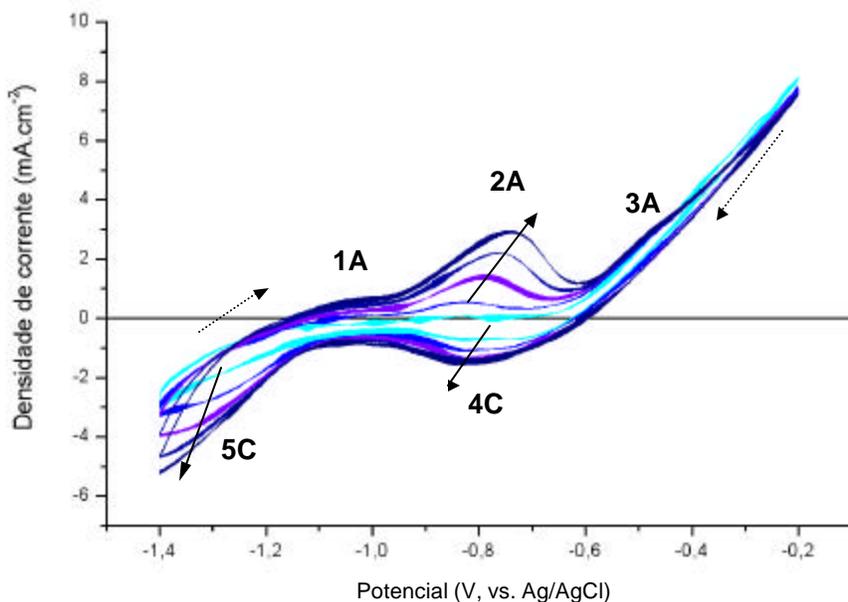


FIGURA 61 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO ENTRE  $-1,4$  V E  $-0,2$  V (ER = PRATA/CLORETO DE PRATA),  $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 5 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, EM CÉLULA PLANA

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 ( $E_p$ ) 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  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$  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 ( $\text{HS}^-$ ) – vide Figura 5.

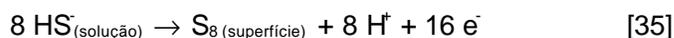
Os picos (1A) e (2A) assemelham-se àqueles observados por SHOESMITH et al. (1978a) e atribuídos, respectivamente, à formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e posterior formação de uma mistura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De acordo com os estudos de VERA et al. (1986), 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 oxi-hidróxido 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 ( $E_0$ ), isto é, quando a densidade de corrente anódica é igual à catódica.

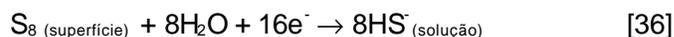
Ainda no ramo anódico existe um leve ombro (3A) entre  $-0,5$  V e  $-0,4$  V (dificilmente visualizado na Figura 61), que poderia ser atribuído, segundo OTERO e

ACHUCARRO (1993), as 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):



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).



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.



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  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), ao longo da faixa de potencial de  $-1,4$  ( $E_1$ ) a  $-0,2$  V ( $E_2$ ). 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 princípio, 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  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , permitindo a obtenção de um pico bem definido, com a metade do tempo de análise requerido se fosse utilizado  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

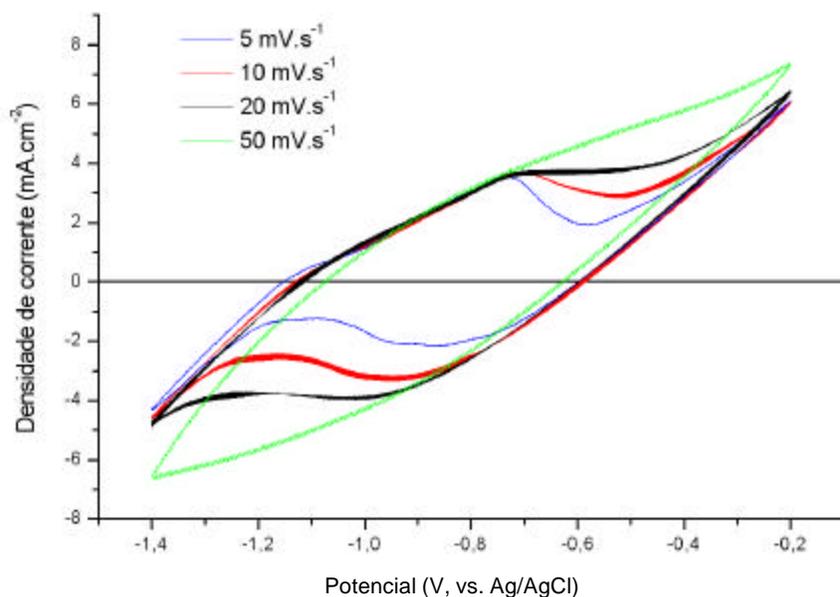


FIGURA 62 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA , 5<sup>o</sup> CICLO DE CADA VOLTAMETRIA A VELOCIDADES DE 5, 10, 20 E 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , -1,4 A -0,2 V (ER =PRATA/CLORETO DE PRATA) SISTEMA AÇO -  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 8 - 9, SEM DESAERAÇÃO, COM AGITAÇÃO, CÉLULA PLANA, 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 ( $E_1$ ) pelo tempo TE. Em seguida, era realizada a varredura do potencial  $E_1$  até -0,2 V ( $E_2$ ), só que sem retornar ao potencial original, procedendo apenas a varredura direta. Esta seqüência (polarização durante TE + varredura de  $E_1$  a  $E_2$ ) 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.

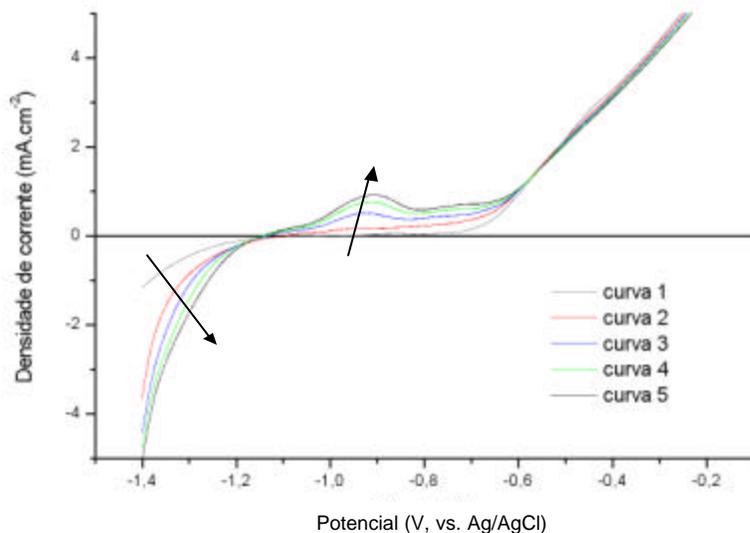


FIGURA 63 - VOLTAMETRIAS LINEARES CONSECUTIVAS, OBTIDAS APÓS INTERVALOS INTERCALADOS DE  $TE = 5$  S EM  $E_1 = -1,4$  V; DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V (SÓ IDA), ER = PRATA/CLORETO DE PRATA,  $VV = 10$   $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA: AÇO –  $Na_2S$  0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA

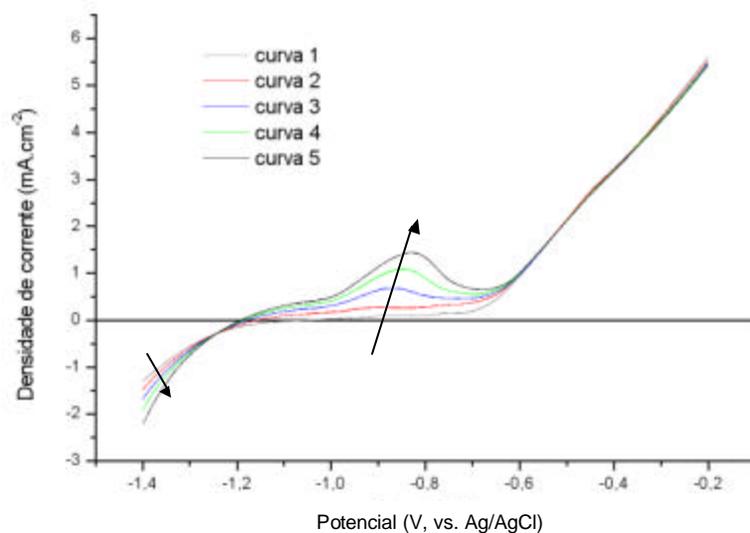


FIGURA 64 - VOLTAMETRIAS LINEARES CONSECUTIVAS, OBTIDAS APÓS INTERVALOS INTERCALADOS DE  $TE = 20$  S EM  $E_1 = -1,4$  V; DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V (SÓ IDA), ER = PRATA/CLORETO DE PRATA,  $VV = 10$   $mV \cdot s^{-1}$ , SISTEMA: AÇO –  $Na_2S$  0,05 M, pH = 8 – 9, SEM DESAERAÇÃO, SEM AGITAÇÃO, SEM SULFETO 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  $E_p$  para valores mais positivos e um aumento da densidade de corrente de pico.

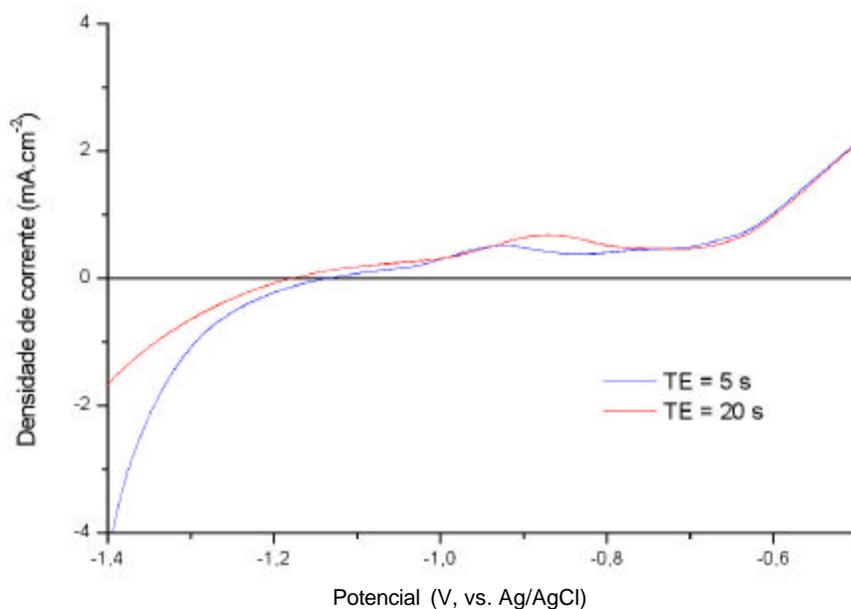


FIGURA 65 – COMPARAÇÃO DA TERCEIRA CURVA OBTIDA PARA CADA TEMPO DE ESPERA;  
SISTEMA: AÇO – Na<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 8 – 9

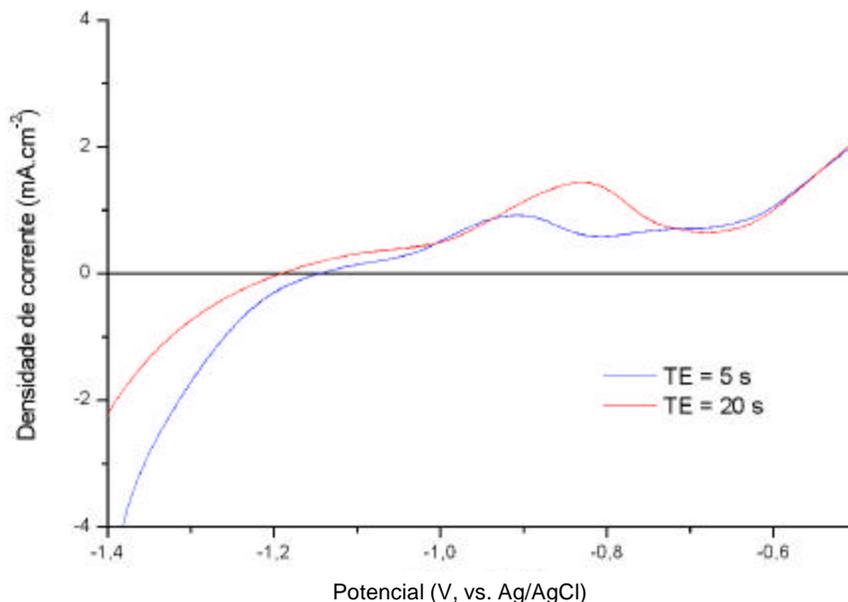


FIGURA 66 - COMPARAÇÃO DA QUINTA CURVA OBTIDA PARA CADA TEMPO DE ESPERA ;  
SISTEMA : AÇO – Na<sub>2</sub>S 0,05 M, pH = 8 – 9

Uma observação que pode ser feita é com relação ao valor de potencial em que a densidade de corrente é igual a zero ( $E_0$ ). Verifica-se que, para tempos menores de espera no potencial de redução,  $E_0$  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  $E_1 = -1,4$  V a  $E_2 = -0,2$  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.

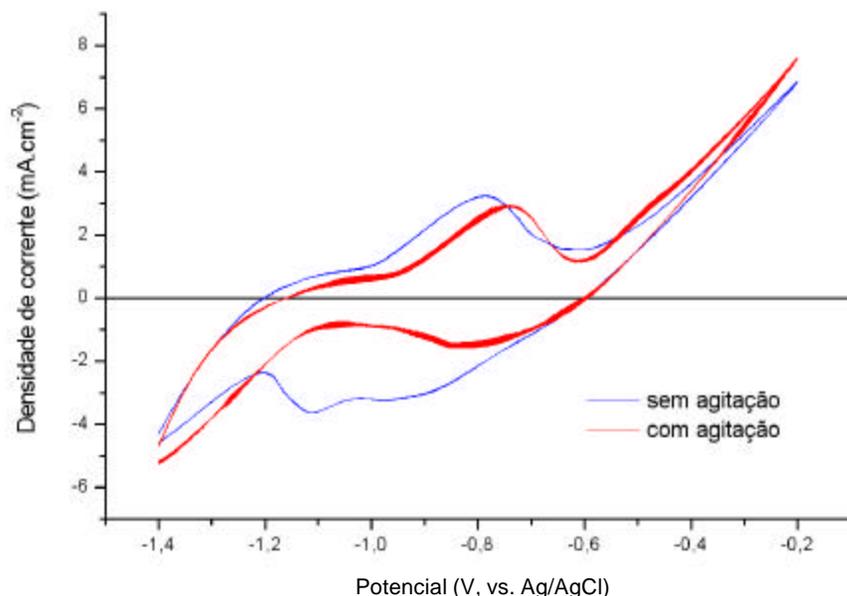


FIGURA 67 – COMPARAÇÃO DO QUINTO CICLO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$   $0,05 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 8 - 9$ , COM E SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO, CÉLULA PLANA

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.

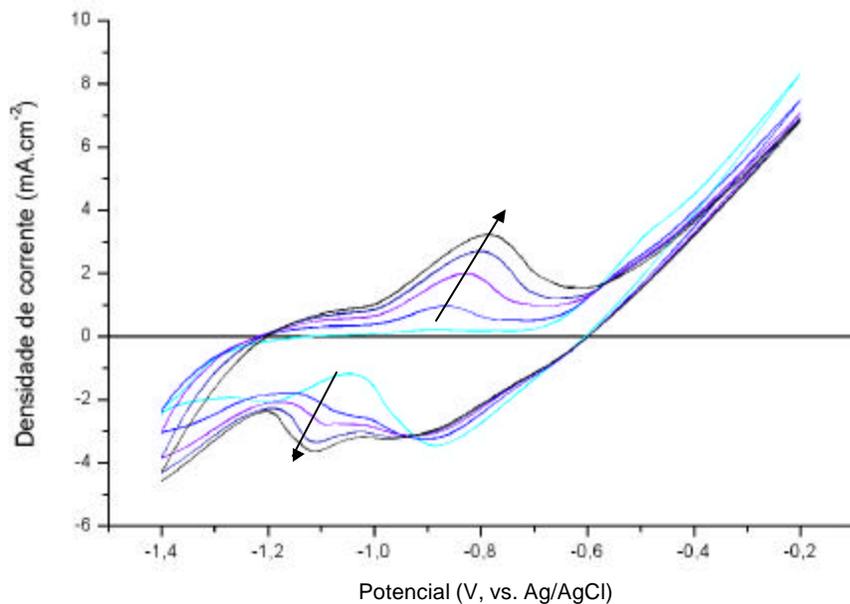


FIGURA 68 – VOLTAMOGRAMA OBTIDO SEM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE  $-1,4$  V E  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 8– 9

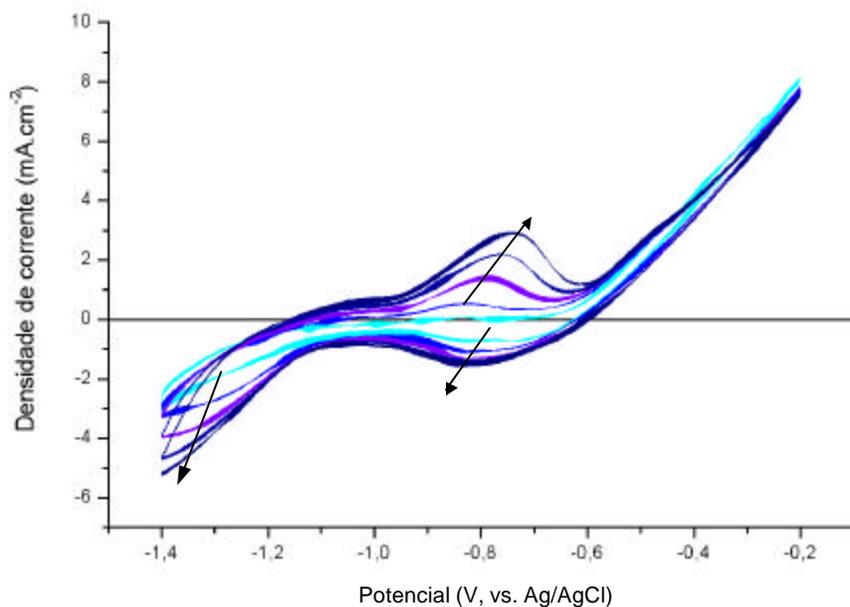


FIGURA 69 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO COM AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO ENTRE  $-1,4$  V E  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 8– 9

## 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.

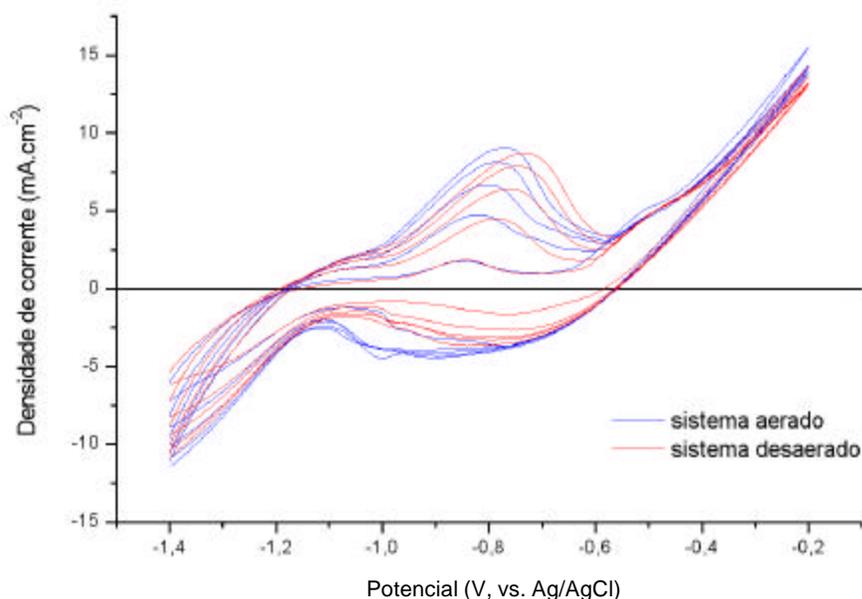


FIGURA 70 – INFLUÊNCIA DA DESAERAÇÃO DO SISTEMA NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , CICLOS PARES ( $2^{\circ}$  AO  $10^{\circ}$ ), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$   $0,05 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 8 - 9$ , COM AGITAÇÃO, SEM E COM DESAERAÇÃO, 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:



## 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.

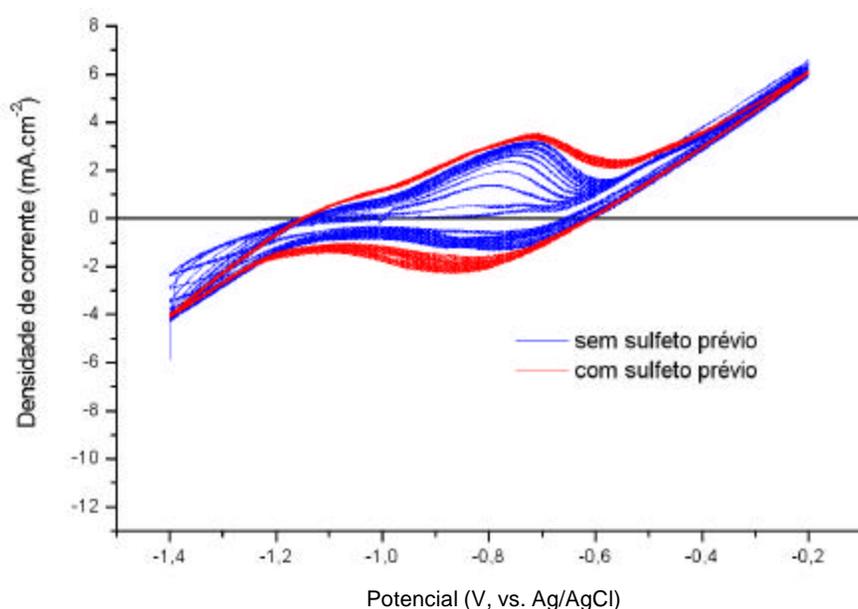


FIGURA 71 – INFLUÊNCIA DA EXISTÊNCIA DE FILME PRÉVIO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , TOTAL = 12 CURVAS DE CADA CONDÇÃO, SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M,  $\text{pH} = 8 - 9$ , COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, CÉLULA NORMAL

## 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.

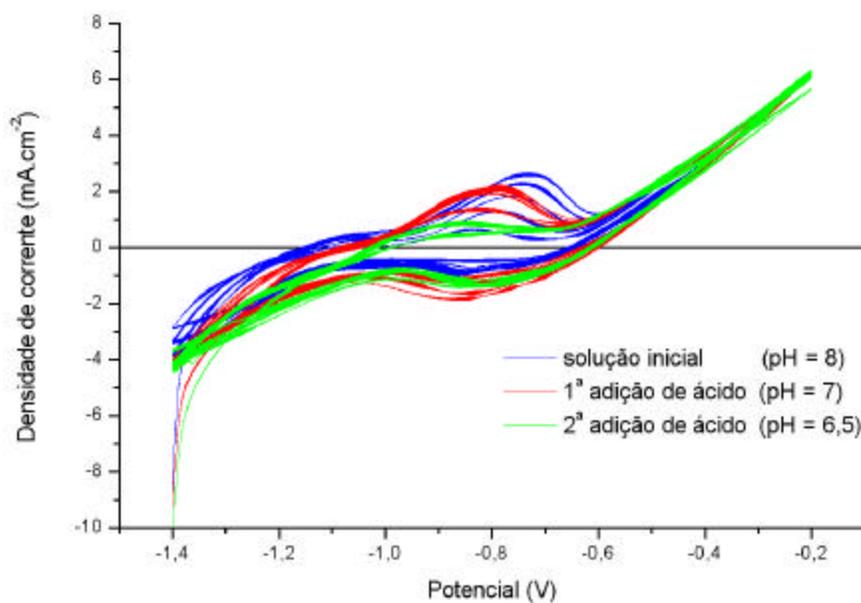


FIGURA 72 –INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NAS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 5 CICLOS DE CADA, ADIÇÃO ANTES DAS VOLTAMETRIAS, SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO

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.

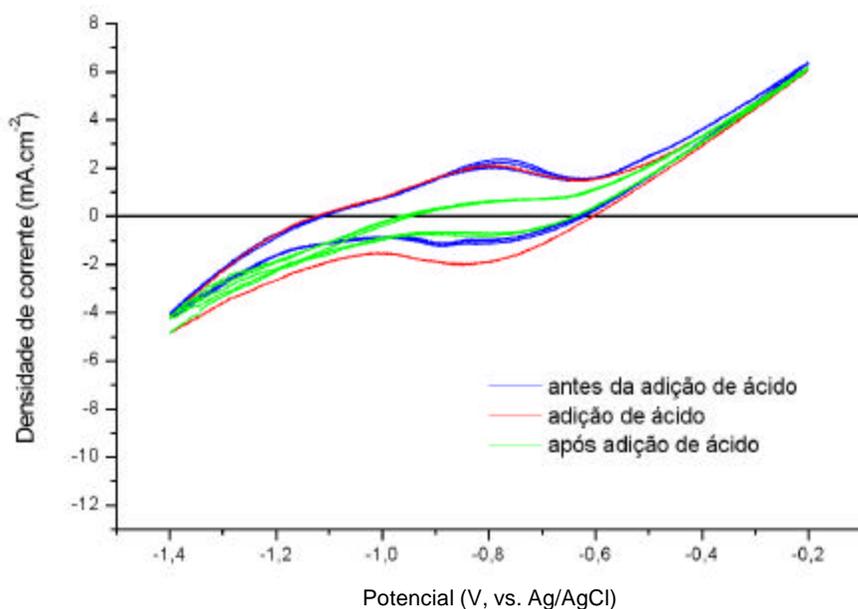


FIGURA 73 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁCIDO NA VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , CICLOS = 8, ADIÇÃO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 5º CICLO), pH FINAL = 6, SISTEMA AÇO CARBONO – SOLUÇÃO DE  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO

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  $\text{H}_2\text{S}$  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.

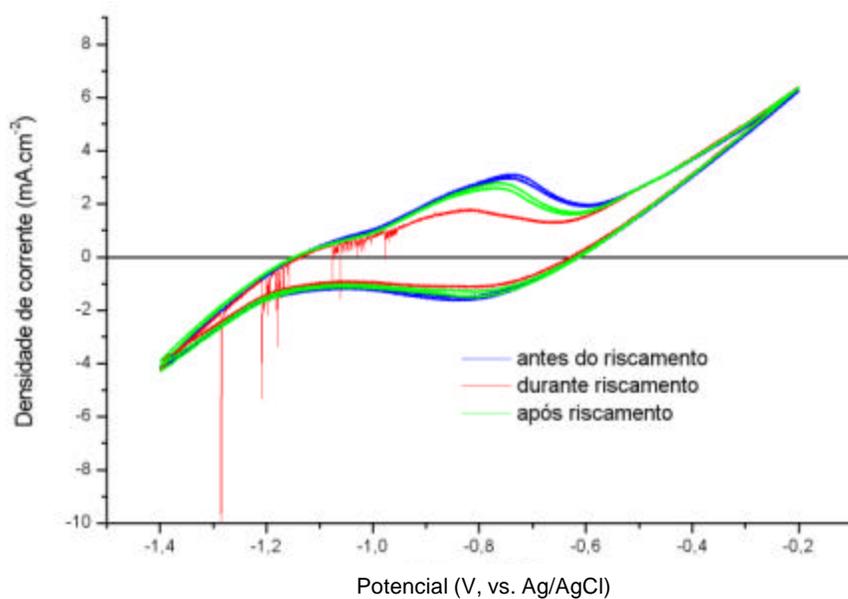


FIGURA 74 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , CICLOS = 6, RISCAMENTO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 4º CICLO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 8 – 9, COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO  
Obs: Os ruídos presentes na curva são decorrentes do processo de riscamento do eletrodo.

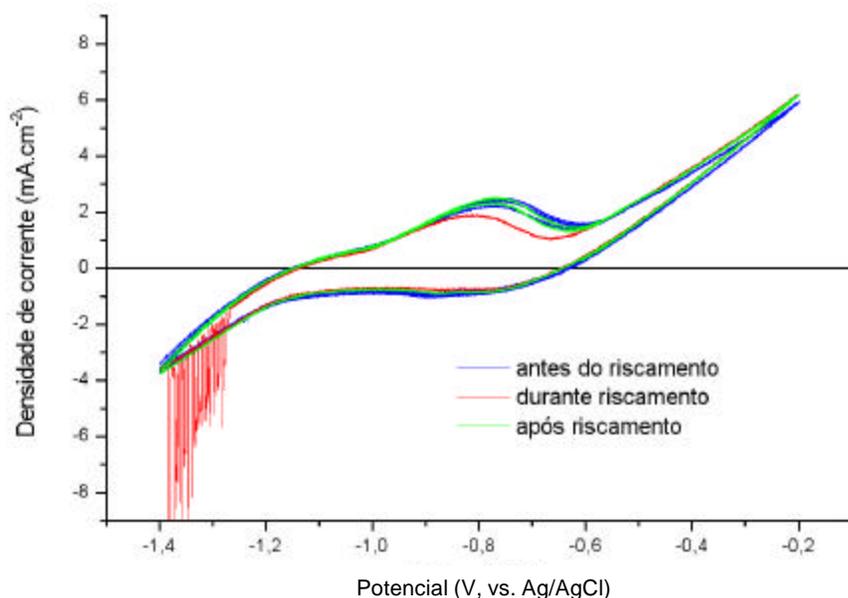


FIGURA 75 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,2$  V,  $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , CICLOS = 7, RISCAMENTO DURANTE A VOLTAMETRIA (NO 5º CICLO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M,  $\text{pH} = 8 - 9$ , COM AGITAÇÃO, SEM DESAERAÇÃO, COM SULFETO PRÉVIO

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  $\text{HS}^-$ , haveria menor ataque do  $\text{HS}^-$  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.

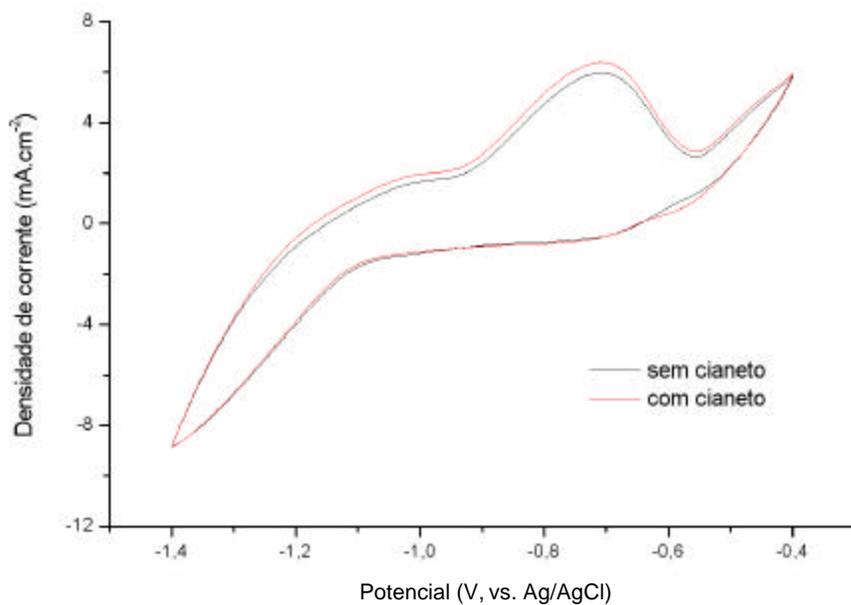


FIGURA 76 – ADIÇÃO DE 10 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,4$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 31º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 34º (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M,  $\text{pH} = 9$ , COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

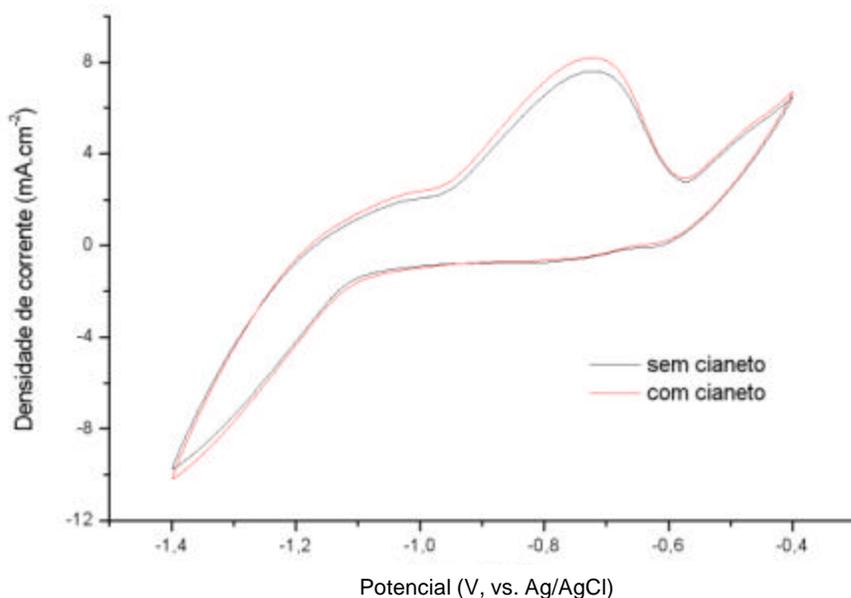


FIGURA 77 - ADIÇÃO DE 50 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,4$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 33º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 36º (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M,  $\text{pH} = 9$ , COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

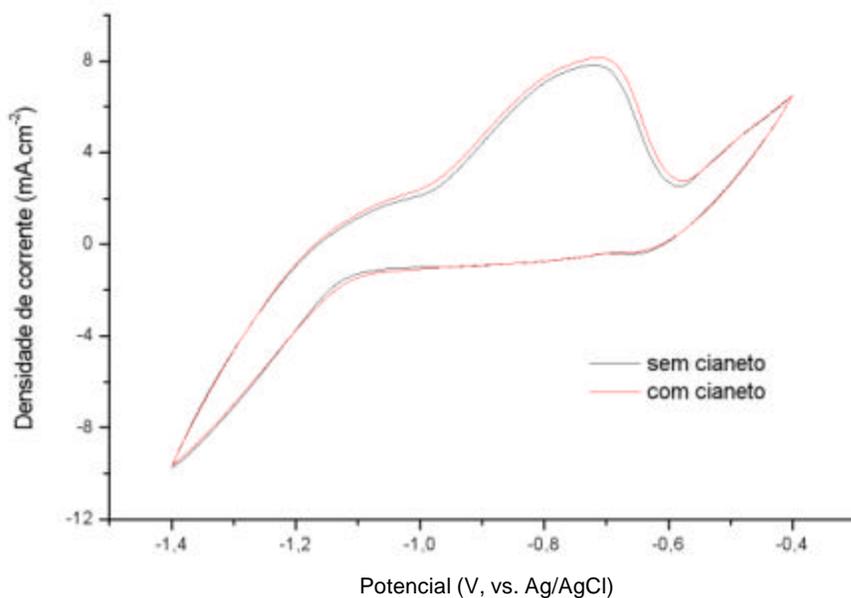


FIGURA 78 - ADIÇÃO DE 100 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,4$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 36º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 39º (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

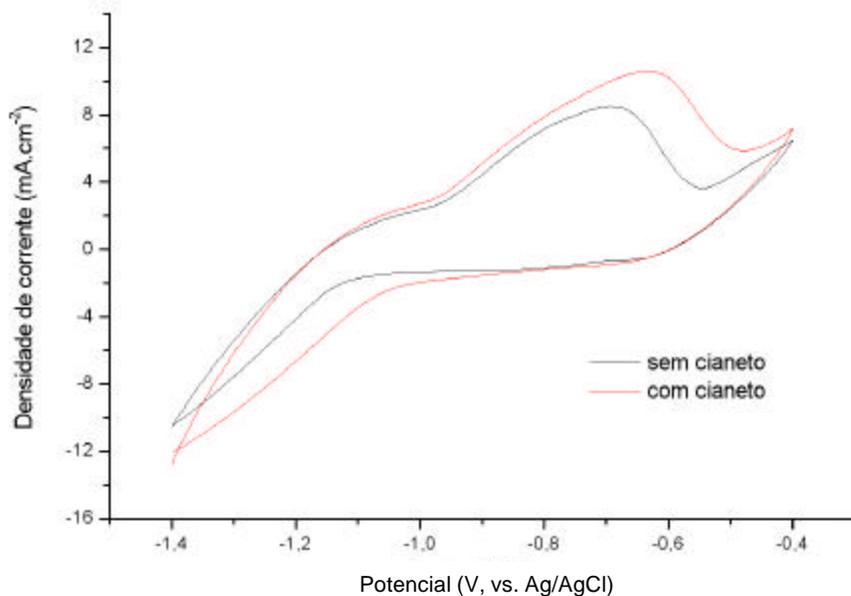


FIGURA 79 - ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,4$  V,  $VV = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 56º CICLO (CURVA ESTABILIZADA – SEM CIANETO) E 59º (TERCEIRO APÓS A ADIÇÃO – COM CIANETO), SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, 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 não 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 apresentam-se 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.

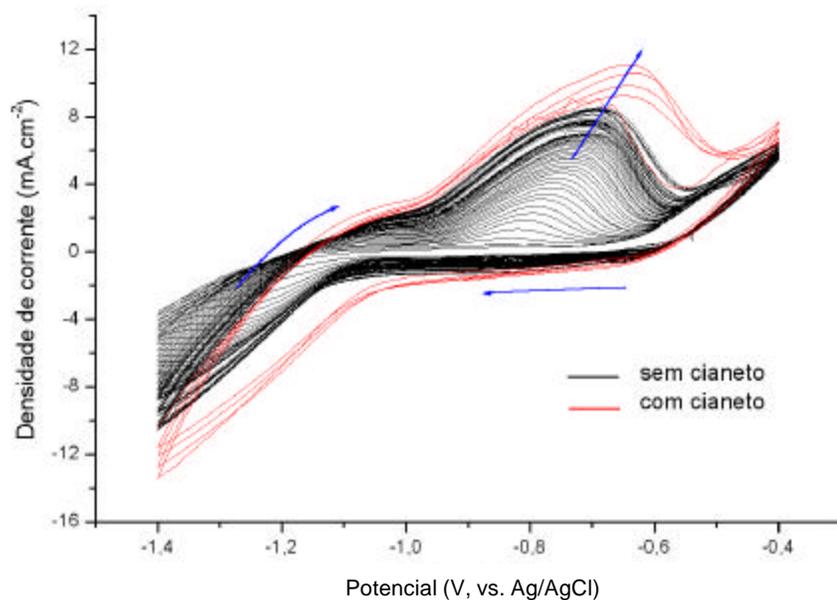
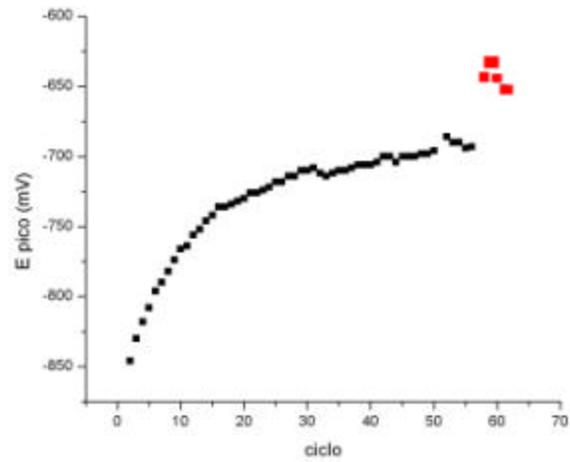
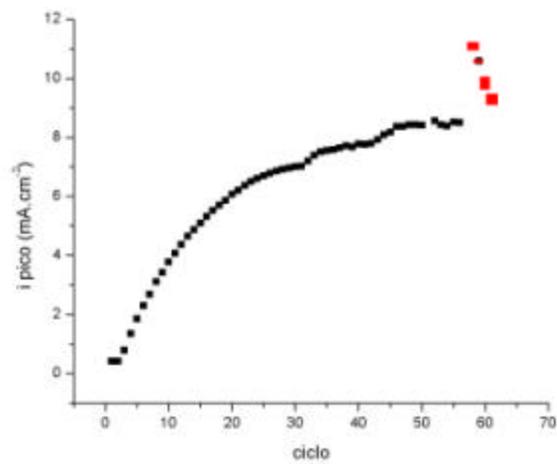


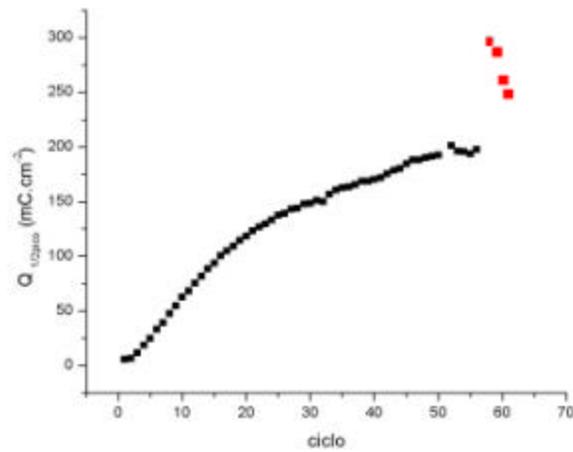
FIGURA 80 – ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE  $\text{CN}^-$  DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,4$  A  $-0,4$  V,  $VV = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ADIÇÃO NO 57º CICLO, TOTAL = 61 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO



(A)



(B)



(C)

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 49º 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.

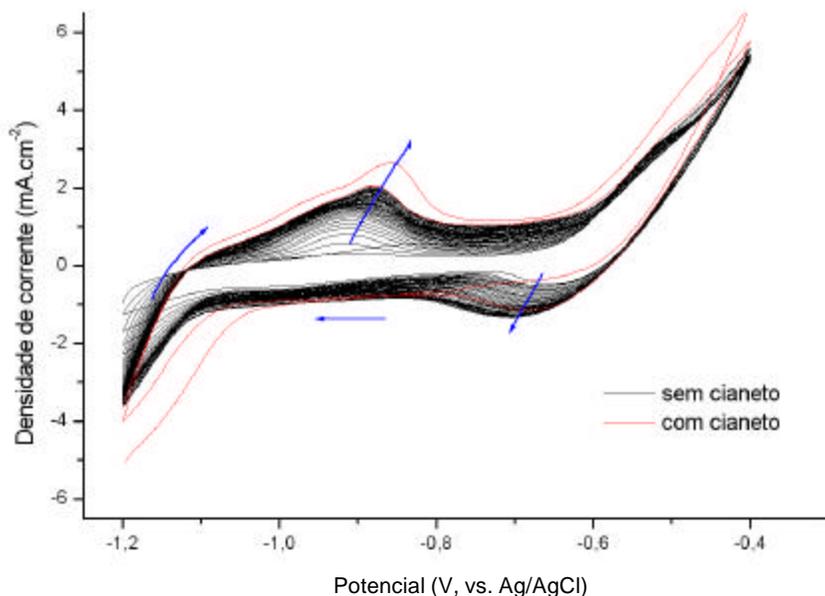


FIGURA 82 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE CN DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,2$  A  $-0,4$  V,  $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , ADIÇÃO NO 49º CICLO, TOTAL = 50 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M, pH = 9, COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

Entretanto, quando se realizou a voltametria sem  $\text{CN}^-$  entre  $-1,2\text{ V}$  e  $-0,5\text{ V}$  (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  $-0,47\text{ V}$  deve ser fundamental para o processo de dissolução e formação do filme.

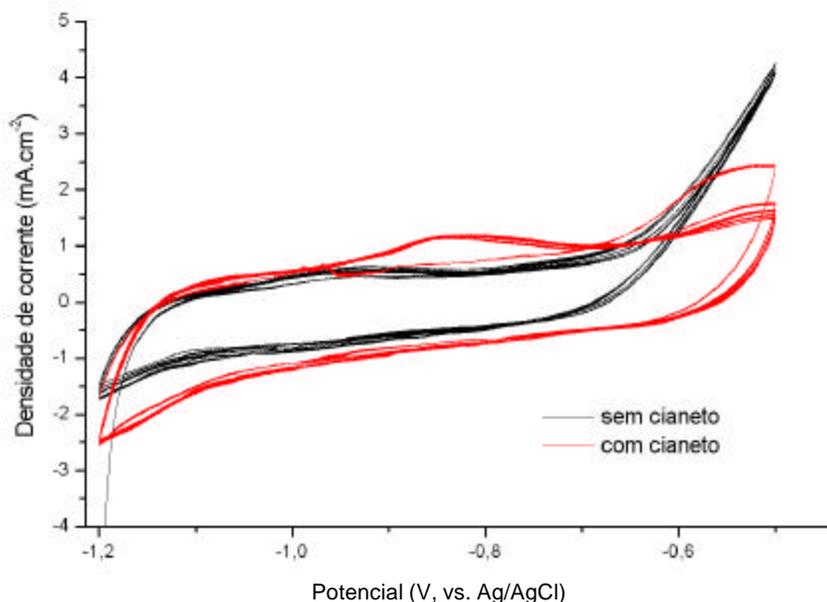


FIGURA 83 - ESTABILIZAÇÃO DA CURVA E ADIÇÃO DE 1000 PPM DE  $\text{CN}^-$  DURANTE VOLTAMETRIA CÍCLICA DE  $-1,2$  A  $-0,5\text{ V}$ ,  $\text{VV} = 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , ADIÇÃO NO 6º CICLO, TOTAL = 10 CICLOS, SISTEMA AÇO CARBONO –  $\text{Na}_2\text{S}$  0,05 M,  $\text{pH} = 9$ , COM AGITAÇÃO, COM DESAERAÇÃO, SEM SULFETO PRÉVIO

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

inversa, gerando íons  $\text{HS}^-$ . 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  $-0,5 \text{ V}$  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  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de  $-0,65 \text{ V}$  até  $+0,4 \text{ V}$  (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.

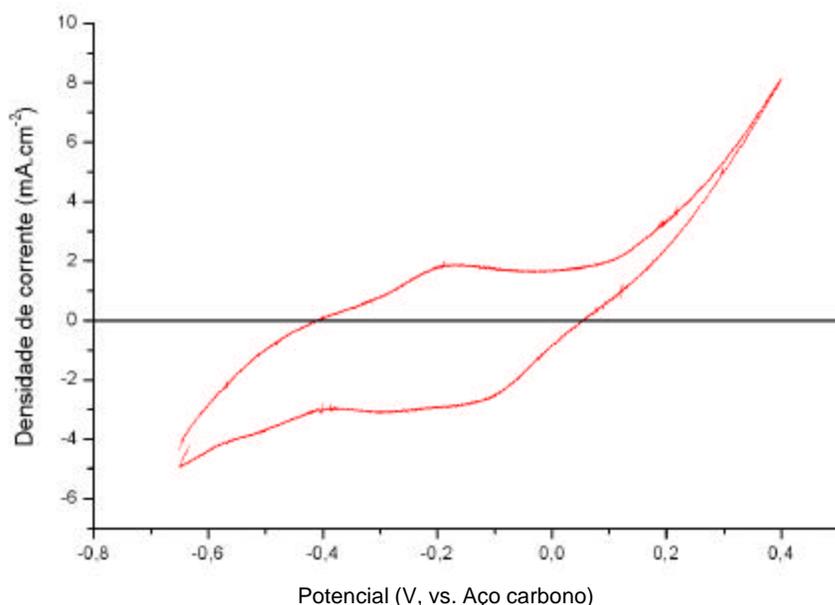


FIGURA 84 - VOLTAMETRIA OBTIDA NA SOLUÇÃO DE PROCESSO DO VASO-PILOTO (SEM FLUXO), UTILIZANDO SONDA DE TRÊS ELETRODOS DE AÇO CARBONO, NA FAIXA DE POTENCIAL DE  $-0,65$  V ATÉ  $+0,4$  V (EM RELAÇÃO AO ELETRODO DE REFERÊNCIA DE AÇO CARBONO);  $VV = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ; 1 CICLO, SEM ADIÇÃO DE CIANETO

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  $E_0$  (em que  $i = 0$ , na ida) desta curva coincidissem 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.

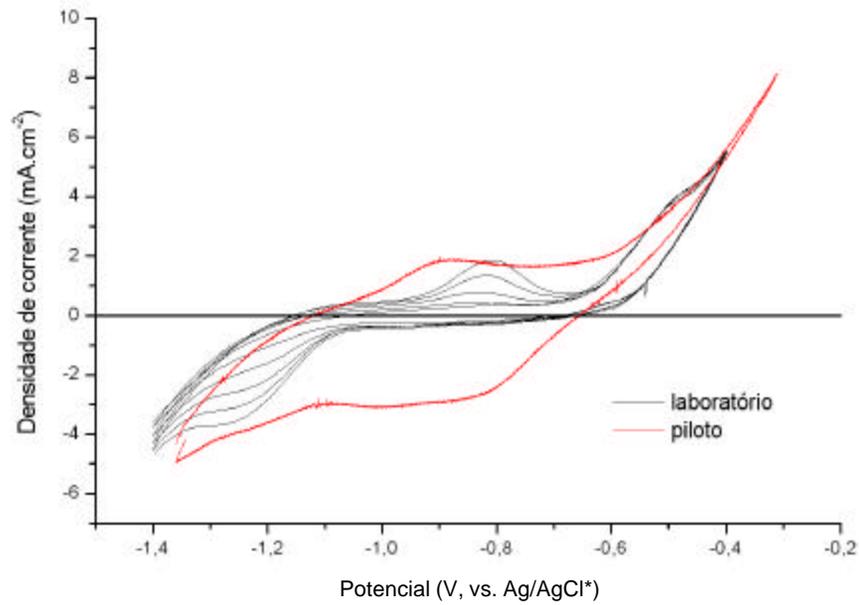


FIGURA 85 – COMPARAÇÃO ENTRE CURVA PILOTO TRANSFORMADA E CURVA DE LABORATÓRIO DA FIGURA 80 (PRIMEIROS 5 CICLOS)

\* 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.

## **CAPÍTULO 8**

**- CONCLUSÕES -**

## 8. CONCLUSÕES

Uma das constatações mais importantes do trabalho foi o fato de que a adição de 1000 ppm de cianeto ao sistema aço carbono – solução 0,05 M Na<sub>2</sub>S provocou uma alteração significativa nos ramos catódico e anódico das curvas de voltametria cíclica em diversas faixas de potencial testadas (Figuras 80, 82 e 83). Conforme esperado, observou-se um aumento da carga de dissolução-passivação do aço, provavelmente em virtude do aumento de porosidade induzido pelo ataque do cianeto ao filme formado, mostrando que a técnica é sensível a este fenômeno. Tais resultados de laboratório sustentam a possibilidade de se utilizar esta técnica (ou uma variante desta) para auxiliar no monitoramento *on-line* e em tempo real dos processos de corrosão presentes em vasos da unidade de FCC.

### 8.1. CONSIDERAÇÕES PARA APLICAÇÃO PRÁTICA DA TÉCNICA

Com base nos experimentos realizados, algumas considerações podem ser feitas com relação à futura aplicação da técnica para monitoramento da corrosão:

- 1) O fato de a adição de ácido não ter causado o mesmo efeito da injeção de cianeto pode ser uma vantagem para o método de monitoramento, pois seria possível diferenciar os dois fenômenos e determinar a possível causa de um aumento da corrosão.
- 2) Outra observação importante é com relação à faixa de potencial para aplicação da técnica: no início procurou-se por uma faixa de varredura em que aparecesse o pico de formação do filme. Isto porque a técnica DAV baseia-se na análise da

carga do pico de dissolução-passivação. No entanto, percebeu-se que o ataque do cianeto também gera nítidas modificações mesmo quando o pico não estava inicialmente presente, como mostra a Figura 83 (varredura entre  $-1,2$  V e  $-0,5$  V). É possível até que o uso desta faixa de potencial seja mais atrativo do que as anteriormente testadas, pois, além de requerer menor tempo de análise, tornaria o método menos perturbativo.

- 3) O princípio da técnica DAV inspirou a idéia deste trabalho, porém, para aplicação como monitoramento, não necessariamente precisa-se avaliar a carga de dissolução-passivação. Pode ser mais conveniente adotar outro parâmetro de controle, como, por exemplo, densidade de corrente ou potencial. Na realidade, não se está aplicando a técnica DAV propriamente dita, mas simplesmente a técnica de voltametria cíclica.
- 4) As alterações nas curvas resultantes da presença do cianeto foram verificadas já no ciclo seguinte à adição. Considerando que o período de execução de um ciclo completo é de pouco mais de 3 minutos, acredita-se que a técnica de monitoramento apresentaria baixo tempo de resposta.
- 5) Além do provável baixo tempo de resposta, outras possíveis vantagens da técnica para monitoramento seriam a simplicidade e o emprego de uma sonda já disponível comercialmente.

## **CAPÍTULO 9**

**- SUGESTÕES -**

---

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de adição de cianeto no vaso piloto, a fim de verificar a viabilidade de aplicação da técnica em condições mais próximas da situação real dos vasos da FCC.
- Avaliar o uso de eletrodos de referência e auxiliar confeccionados em aço inox nos experimentos em escala piloto.
- Executar testes de laboratório utilizando célula de fluxo, para avaliar o efeito da renovação da solução nas curvas de voltametria.
- Analisar a influência de outros fatores (como temperatura, concentração de  $H_2S$ , presença de gás carbônico, hidrocarbonetos, cloretos e outros) nas curvas de voltametria, para que no sistema de monitoramento se possa diferenciar o efeito de cada variável.
- Determinar parâmetros ótimos para a aplicação da técnica (velocidade de varredura, faixa de potencial, variável a ser medida).
- Comparar resposta da técnica proposta com a dos sensores de hidrogênio, por exemplo, frente à adição de diferentes concentrações de cianeto, avaliando a sensibilidade da técnica. Definir um valor crítico da variável de controle que corresponda ao valor crítico de corrente de permeação de hidrogênio, acima do qual ocorrem danos ao aço.

- 
- Desenvolver o método de monitoramento *on-line* em tempo real da corrosão em unidades de FCC, baseado na avaliação da integridade do filme de sulfeto, tendo como *set-point* de controle o valor crítico determinado na atividade anterior.
  - Avaliar se existe diferença de susceptibilidade dos diferentes tipos de sulfeto de ferro ao ataque do íon cianeto.
  - Investigar as reações e os produtos formados durante a voltametria, por meio de técnica fotoeletroquímica/fotopotencial, por redução galvanostática e/ou pela utilização de eletrodos de disco-anel, dentre outras técnicas

**- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -**

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABADIE, E. **Craqueamento Catalítico**. PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD, 2000. Apostila.
- AL-ANEZI, M. A.; FRANKEL, G. S.; AGRAWAL, A. K. Investigation of the susceptibility of conventional ASTM A516-70 pressure vessel steel to HIC and SOHIC in H<sub>2</sub>S-containing DGA solutions. **Corrosion**, v. 55, 1101. 1999.
- ASM. **HANDBOOK – Corrosion**. v. 13. 1998.
- ASTM. **G-59: Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements**, 1997. v. 03.02: 1998.
- ASTM. **G-96: Standard guide for on-line monitoring of corrosion in plant equipment (electrical and electrochemical methods)**, 1996. v. 03.02: 1998.
- AZEVEDO, C.; BEZERRA, P. S. A.; ESTEVES, F.; JOIA, C. J. B. M.; MATTOS, O. R. Hydrogen Permeation Studied by Electrochemical Techniques. **Electrochimica Acta.**, n. 44, p. 4431-4442. 1999.
- BAPTISTA, W. **Monitoração da unidade de craqueamento catalítico fluido da REDUC**. Rio de Janeiro: CENPES/COPPE/INT, 1994. Relatório técnico.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L.A. **Monitoração on-line da corrosão em unidade de craqueamento catalítico fluido da REPAR**. Rio de Janeiro: CENPES, 1997. 22 p. Relatório técnico.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A. e FERREIRA, L. A. Wet H<sub>2</sub>S and CN<sup>-</sup> corrosion control through on-site polysulfide generation. **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 257-270. 1999a.
- BAPTISTA, W.; CORRÊA, L. A.; FERREIRA, L. A.; GUEDES, F. M. F. Improved method for determination of free cyanide amounts present in waste waters. **NACE–BRAZIL CORROSION/99**, p. 271-280. 1999b.
- BAPTISTA, W. ; CORRÊA, L. A.; SILVEIRA, L. M. ; VIGO, J.; GOMES, J. P. Aplicação

- de Sistema Especialista no Controle da Corrosão em Planta de Tratamento de Gases. **ABRACO**. 2000a.
- BAPTISTA, W. ; CORRÊA, L. A.; VIGO, J. ; BOEING, E. Knowledge Based Systems Development and Application in Corrosion Control and Monitoring. **CORROSION/00**, (Houston, TX: NACE), paper n. 484. 2000b.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980. p. 720.
- BECK, W.; GLASS, A. L.; TAYLOR, E. The role of adsorbed CN groups in the hydrogen embrittlement of steel. **J. Electrochem. Soc.** v. 112, n. 1, p. 53-59. 1965.
- BERNER, R. A. Tetragonal iron sulfide. **Science**, v. 137, p. 669. 1962.
- BERNER, R. A. Iron Sulfides Formed from Aqueous Solution at Low Temperatures and Atmospheric Pressure. **Journal of Geology**, v. 72, p. 293-306. 1964.
- BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D. Air Injection for Prevention of Hydrogen Penetration of Steel. **Corrosion-NACE**, p. 447t-453t, 1955.
- BONNER, W. A.; You Can Stop Hydrogen Attack. **Petroleum Refiner**, v. 37, n. 7, p. 111-114. 1958.
- BOVANKOVICH, J.C. On-line Corrosion Monitoring for Process Plant Control. **Material Performance** . p. 57-60. nov 1994.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- BROWN, G.; ROTHWELL, N. Corrosion Surveillance for Continuous Pipeline Integrity Monitoring. **Corrosion Prevention & Control** , feb. 1993.
- CARAM, J. A.; GUTIÉRREZ, C.; PIMENTA, G.; PEREIRA, M. I. S. Cyclic voltammetry and potential-modulated reflectance spectroscopic study of an iron electrode in alkaline sulphide solutions. **J. Electroanal. Chem.** , v. 344, p. 199-209. 1993.
- CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. **Materials selection for corrosion control**. ASM International, 1997.

- CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**. REPLAN/DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991. 1º Relatório parcial.
- COTTIS, R.; TURGOOSE, S. **Electrochemical impedance and noise**. Corrosion Testing Made Easy, v. 7. Houston, TX: NACE, 1999.
- CRAIG, B. D. The Nature of Iron Sulfides Formed on Steel in an H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> Environment. **Corrosion-NACE**, v. 35, n. 3, p. 136-138. 1979;
- DAUTOVICH, D. P. e HAY, M. G. Iron Sulfide Coatings to Reduce Hydrogen Damage in H<sub>2</sub>S Environments. **Materials Performance**, v. 17, n. 8, p. 15-19. 1978.
- DILLON, C. P. Definitions: Hydrogen Phenomena and Stress Corrosion Cracking. **Materials Performance** , p. 77-80. mar./ 1999.
- EHMKE, E. F. Polysulfide stops FCCU corrosion. **Hydrocarbon Processing**, p. 149-155. jul./1981.
- ELKIND, R. **Corrosão e deterioração**. 1ª ed. PETROBRAS/SEDES/CEN-SUD. jan. 1988. Apostila.
- EWING, S. P. Electrochemical Studies of the Hydrogen Sulfide Corrosion Mechanism. **Corrosion - NACE**, v. 11, p. 497t - 501t.1955.
- FÓFANO, S. **Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial**. Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill International Editions: New York, 1987.
- FOROULIS, Z. A. Role of Solution pH on Wet H<sub>2</sub>S cracking in hydrocarbon production. **Corrosion Prevention & Control**, p. 84-89. 1993.
- GALIO, A . F.; MÜLLER, I. L.; Evaluation of Sulfides Formed on API T95 Steel in Alkaline Na<sub>2</sub>S Environments. **NACE-BRAZIL CORROSION/99**, p. 35-43.
- GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R.

- Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3879-3886. 2001.
- GUTZEIT, J. Corrosion of Steel by Sulfides and Cyanides in Refinery Condensate Water. **Materials Protection**, v. 7, n. 12, p. 17-23. 1968.
- GUTZEIT, J. Process Changes for Reducing Pressure Vessel Cracking Caused by Aqueous Sulfide Corrosion. **Materials Protection**, p. 60-63. MAY 1992.
- JOIA C. J. B. M. et al. Desenvolvimento de Célula para Monitoração de dano pelo Hidrogênio em Meios Aquosos Contendo H<sub>2</sub>S. **ABRACO** . 2000a.
- JOIA, C. J. B. M. et al. Desenvolvimento de um Procedimento para a Monitoração de Equipamentos em Serviço com H<sub>2</sub>S em Meio aquoso com a Técnica de Permeação de Hidrogênio. **ABRACO**. 2000b.
- JOIA, C. J. B. M. et al. Estudo Comparativo entre as Técnicas de Ruído Eletroquímico, Resistência de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Aço Carbono em Meio de H<sub>2</sub>S com Adições Periódicas de CN<sup>-</sup>. **ABRACO** . 2000c.
- KAESCHE, H. Elektrochemische Untersuchungen über die Korrosion des Eisens in sulfidhaltigen Lösungen.. **Werkstoffe und Korrosion**, v. 21, p. 185-195. 1970.
- KEDDAM M.; GABRIELLI, C. Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion.. **Corrosion**, v. 48, n. 10, p. 794-811. 1992.
- MAUL, A. M. **Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná.
- MAUL, A. M.; PONTE, H. A.; CORRÊA, L. A. Avaliação de sensores bimetálicos para a detecção e medição de hidrogênio permeado através de estruturas metálicas. **1º Encontro dos Programas de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás Natural do Paraná (PRH/ANP 10 e 24)**. Anais. Curitiba: 2001. 1 CD-Rom.
- MEYER, F. H.; RIGGS, O. L.; McGLASSON, R. L.; SUDBURY, J. D. Corrosion products of mild steel in hydrogen sulfide environments. **Corrosion**, v. 14, p. 109t-115t. 1958.

- MILLER, R. F. et al. Recent advances in the prediction, analysis and treatment of cyanides in fluid catalytic cracking units in **CORROSION/94**, (Houston, TX: NACE), paper n. 525, 1994.
- MILTON, C. Technical note: "Kansite" = mackinawite, FeS. **Corrosion**, v. 22, n. 7, p. 191-192. 1966.
- MORRIS, D. R. ; SASTRI, V. S. ; ELBOUJDANI, M. ; REVIE, R. W. Electrochemical Sensors for Monitoring Hydrogen in Steel.. **Corrosion**, v. 50, n.8, p. 641-647.1994.
- NACE INTERNATIONAL. **Review of published literature on wet H<sub>2</sub>S cracking of steels through 1989**, Houston, TX: dec. 1994.
- NACE INTERNATIONAL. **Monitoring Internal Corrosion in Oil and Gas Production Operations with Hydrogen Probes**. Houston, TX: 1995.
- NEUMAIER, B.W.; SCHILLMOLLER, C.M. What to Do About Hydrogen Blistering. **Petroleum Refiner**, v.36, n. 9, p. 319-326. 1957.
- OGUNDELE, G. I.; WHITE, W. W. Some Observations on the Corrosion of Carbon Steel in Sour Gas Environments: Effects of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub>,/ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Mixtures. **Corrosion-NACE** , v. 42, n. 7, p. 398-408. 1986.
- OTERO,T. F; ACHUCARRO, C. Corrosion of mild steel in media containing sulphide ions. **British Corrosion Journal**, v. 28, n.3, p. 194-200. 1993.
- OTERO,T. F; ACHUCARRO, C. Chronoamperometric study of mild steel pitting in sodium sulfide aqueous solution. **Corrosion**, v. 50, n.8, p. 576-583. 1994.
- PERKINELMER INSTRUMENTS. **Model K0235 Flat Cell User's Manual**.
- PONTE, H. A. e MAUL, A. M., 1997. Análise quantitativa da porosidade de eletrodepósitos por dissolução anódica voltamétrica, I – Eletrodepósitos de níquel sobre cobre. **Interfinish Latino Americano – EBRATS 97** (1997 : São Paulo). Anais. São Paulo : ABTS. 1997. 1 CD-Rom.
- \_\_\_\_\_, 1999. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas. **Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – XV**

- COBEM 1999** (15 : 1999 : Águas de Lindóia). Anais. Águas de Lindóia : ABCM. 1999. 1 CD-Rom.
- PONTE, H. A.; MAUL, A. M. e ALVARENGA, E. A., 2000. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado. **Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCOR & II SEDEMAT** (20 : 2000 : Fortaleza). Anais. Fortaleza : ABRACO. 2000. 1 CD-Rom.
- PROENÇA, M. Tese de Doutorado. UNICAMP: 1998.
- RICKARD, D.; MORSE, J. W.; MILLERO, F. J.; CORNWELL, J. C. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. **Earth-Science Reviews**, v. 24, p. 1-42. 1987.
- ROHRBACK COSASCO SYSTEMS. **1998-1999 Corrosion Catalog**. 1998.
- SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook – Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**. Gulf Publishing Company: Houston, 2000. p. 369.
- SALVAREZZA, R. C.; VIDELA, H. A.; ARVÍA, A. J. The electrodisolution and passivation of mild steel in alkaline sulphide solutions. **Corrosion Science**, v. 22, p. 815-829. 1982.
- SARDISCO, J. B.; GRECO, E. C.; WRIGHT, W.B.. Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System. Corrosion Film Properties on Pure Iron. **Corrosion - NACE**, v. 19, p. 354t - 359t. 1963.
- SARDISCO, J. B.; PITTS, R. E.. Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System Composition and Protectiveness of the Sulfide Filme as a Function of pH. **Corrosion-NACE**, v. 21, p. 350-354. 1965b.
- SCHUTT, H, U. Intergranular Wet Hydrogen Sulfide Cracking. **Materials Performance**, v. 32, p. 55-60. nov./1993.
- SHOESMITH, D.W.; TAYLOR, P.; BAILEY, M.G.; IKEDA, B. Electrochemical Behaviour of

- Iron in Alkaline Sulphide Solutions. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 903-916. 1978a.
- SHOESMITH, D.W.; BAILEY, M.G.; IKEDA, B. Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 1329-1339. 1978b.
- SHOESMITH, D.W.; TAYLOR, P.; BAILEY, M.G.; IKEDA, B. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21 C. **J. Electrochem. Soc** , v. 127, n. 5, p. 1007- 1015. 1980.
- SHREVE, R. N. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1980.
- SKEI, T.; WACHTER, A.; BONNER, W. A.; BURNHAM, H. D. Hydrogen Blistering of Steel in Hydrogen Sulfide Solutions. **Corrosion**, v. 9, p. 163-172, 1953.
- SMITH, J. S.; MILLER, J. D. A. Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a review. **British Corrosion Journal**, v. 10, n. 3, p. 136-143. 1975.
- SMUGA-OTTO, I. **Resistance of thermal spray coating to hydrogen penetration**. Edmonton / Alberta: CENTRE FOR FRONTIER ENGINEERING RESEARCH, 1994. Relatório técnico.
- SOSA, E.; CABERRA-SIERRA,R.; RINCÓN, M. E.; OROPEZA, M. T.; GONZÁLEZ, Evolution of Non-stoichiometric Iron Sulfide Film Formed by Electrochemical Oxidation of Carbon Steel in Alkaline Sour Environments. **Electrochimica Acta** , n. 47, p. 1197-1208. 2002.
- STERN, M. e GEARY, A. L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **J. Electrochem. Soc.**, v. 104, n. 1, p. 56-63. 1957.
- STRONG, R. C.; MAJESTIC, V. K. e WILHELM, S. M. Basic steps lead to successful FCC corrosion control. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 39, p. 81-84. 1991.
- TRABANELLI, G. Inhibitors - An Old Remedy for a New Challenge. **Corrosion**, v. 47, n. 6, p.410-419. 1991.
- VERA, J.; KAPUSTA, S. HACKERMAN, N. Localized Corrosion of Iron in Alkaline Sulfide Solutions. **J. Electrochem. Soc**, v. 133, n. 3, p. 461-467. 1986.

- 
- WALKER, H.B. Reduce FCC corrosion. **Hydrocarbon Processing**, p.80-84. Jan 1984.
- WIKJORD, A. G.; RUMMERY, T. E.; DOERN, F. E.; OWEN, D.G.. Corrosion and Deposition During the Exposure of Carbon Steel to Hydrogen Sulphide- Water Solutions. **Corrosion Science**. v. 20 , . p. 651-671, 1979.
- WILHELM, S. M.; ABAYARATHNA, D. Inhibition of Hydrogen Absorption by Steels in Wet Hydrogen Sulfide Refinery Environments. **Corrosion**, v.50, n. 2 , p. 152-159. 1994.
- WOLF, T. Ultrasonic inspection is used most to detect and size cracks. **Revista Pipe Line & Gas**, v. 84, n. 9. Sept. 2001.
- YAMAKAWA, K. ; NISHIMURA, R.; Hydrogen Permeation of Carbon Steel in Weak Alkaline Solution Containing Hydrogen Sulfide and Cyanide Ion. **Corrosion**, v. 55, n. 1, p. 24-29. 1999.
- ZAMANZADEH, M. Hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron – a mechanistic study. **Corrosion**, v. 46, n. 6, p. 460-468. 1990.