AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO DE CORROSÃO EM SISTEMA DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO CONTAMINADA COM SULFETOS

Socrates Fofano – PETROBRAS/Superintendência da Industrialização do Xisto, e-mail:rxg1@six.petrobras.com.br Haroldo Ponte – Universidade Federal do Paraná/Departamento de Engenharia Química, e-mail:hponte@engquim.ufpr.br

RESUMO

A contaminação por sulfetos nas unidades de processo da PETROBRAS/ Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX) tem sido a responsável pelo aumento significativo da corrosividade do sistema de água de resfriamento, culminando com a falha prematura de trocadores de calor e conseqüente redução da disponibilidade mecânica da planta. Em um sistema integrado de gerenciamento de processos corrosivos, a PETROBRAS/SIX optou pelo estabelecimento de um programa de monitoração da corrosão que pudesse responder em tempo real aos efeitos da contaminação. Para tanto, iniciou um programa de avaliação de técnicas eletroquímicas consolidadas visando verificar sua sensibilidade e tempo de resposta a mecanismos de corrosão por sulfetos. A simulação dos vários níveis de contaminação, seus efeitos e comparação das técnicas de monitoração em estudo foi realizada em estação de corrosão instalada no próprio sistema de água de resfriamento da planta.

Neste trabalho são apresentados os resultados parciais obtidos em testes de campo, utilizando-se as técnicas de monitoração por perda de massa, resistência à polarização linear e impedância eletroquímica.

1.CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE SISTEMAS DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO

Na grande maioria dos processos industriais há necessidade do resfriamento de máquinas, fluidos e equipamentos que geram ou recebem calor durante sua operação.

A água é o fluido mais utilizado para este fim, pois muitos são os fatores que a tornam um excelente meio de resfriamento: ela pode absorver grandes quantidades de calor por unidade de volume, apresenta variações dimensionais desprezíveis na faixa de uso, baixa viscosidade, condutividade térmica elevada, é neutra, inodora, geralmente atóxica, entre outras características atrativas.

No Brasil a água ainda é considerada um recurso abundante e barato, entretanto já há regulamentação em alguns Estados para o uso e descarte da água, contemplando aspectos relativos a tipos de fontes para uso industrial, definição da remuneração pelo uso da água e efluente descartado, controle de qualidade da água descartada, entre outros. Cálculos preliminares indicam que uma refinaria de petróleo de médio porte deverá desembolsar aproximadamente 4 milhões de dólares

anualmente apenas pelo uso da água e conseqüente tratamento e descarte de efluentes.

Pode-se separar os sistemas de resfriamento em função da reutilização da água aquecida em: **sistemas abertos**, aqueles nos quais a água é descartada após uso, sem reaproveitamento, **sistemas semi-abertos**, quando a água aquecida é resfriada num equipamento denominado Torre de Resfriamento, retornando às plantas de processamento para novamente trocar calor e **sistemas fechados**, quando a água que circula pelo sistema é resfriada num trocador de calor por meio de um outro fluido, que não entra em contato com a água.

A maioria das unidades industriais de processo utiliza sistema semi-aberto em seus processos principais. O resfriamento utilizando sistemas abertos é feito em processos secundários, onde a interrupção operacional não traz transtorno ou o mesmo é pouco relevante.

Problemas decorrentes do emprego de sistemas semiabertos. A reutilização de água implica na necessidade de diversos cuidados de melhoria e adequação da sua qualidade às exigências do processo, em especial àqueles relativos à deposição e corrosão do sistema, visto que aumentam os custos de manutenção da planta, podendo inclusive provocar a cessação de produção.

Independentemente de fatores externos (aqueles decorrentes de contaminações, por exemplo) as águas utilizadas em processos industriais são naturalmente corrosivas.

Um número de fatores químicos/eletroquímicos e físicos determina a extensão dos problemas associados à corrosão em meio aquoso:

- Composição da água: pH, sais dissolvidos, gases dissolvidos, matéria dissolvida e suspensa, tendêncais à crescimento microbiológico, etc.
- Interação entre a água e os materiais normalmente utilizados em circuitos de resfriamento.
- Existência de materiais dissimilares em contato.
- Temperatura, taxas de transferência de calor, velocidade, tipo de fluxo (laminar ou turbulento).
- Fatores metalúrgicos (tipo de material) e características superficiais (nível de tensões, rugosidade, etc.)

Esses fatores devem ser considerados sempre para uma correta especificação do sistema, com o objetivo de mantê-lo sob controle

Não há dúvida que os problemas mais sérios associados à água de resfriamento são aqueles causados por corrosão decorrentes de processos eletroquímicos, seja por ataque direto, isto é inexistência de depósitos ou aqueles associados à formação de células de aeração diferencial por matéria inerte ou devido ao metabolismo de microorganismos.

As contaminações do sistema com H2S. Algumas correntes de hidrocarbonetos apresentam níveis bastante elevados de H₂S (inerentes ao tipo de produto processado). Seu resfriamento ocorre em permutadores de calor que utilizam a água de resfriamento do circuito semi-aberto. Apesar dos fluidos serem mantidos isolados, isto é, circulando em seções diferentes, a ocorrência de vazamentos (falha de vedação, ruptura de tubos) provoca a mistura desses fluidos. Em vários sistemas a pressão do circuito de água é menor que a do fluido resfriado, o que induz à contaminação da água pelo hidrocarboneto. Desconsiderando-se os efeitos contaminação com óleo e analisando apenas as consequências decorrentes do H2S, verifica-se descontrole do sistema, atingindo-se níveis de corrosão insustentáveis para projetos convencionais de permutadores de calor. A contaminação passa a ser generalizada a partir do momento que a água retorna da torre de resfriamento em direção às unidades de processo levando o problema a todos os equipamentos que fazem parte do circuito.

A SIX tem sofrido os problemas decorrentes dessas contaminações tendo que retubular totalmente - somente em uma de suas unidades de processo - 5 permutadores de calor em período inferior a 18 meses, O tempo de deteção, considerando-se exclusivamente os métodos que são utilizados (gravimétricos de corrosão e analíticos para análise da qualidade da água), depende do nível da contaminação, podendo ser imediato, caso sejam observados aumento de turbidez e queda do pH ou levar semanas, quando não ocorrer variações perceptíveis em variáveis de controle.

No caso de permutadores críticos que obriguem à parada da planta, os lucros cessantes podem chegar a dezenas de milhares de dólares por dia, além dos prejuízos ambientais por conta de emissão de gases ricos em óxidos de enxofre.

O fenômeno de corrosão pelo H_2S do aço carbono em meio aquoso. Desconsiderando o H_2S produzido metabolicamente pela redução de ions sulfato por bactérias redutoras de sulfato, a corrosão do aço por sulfetos em sistemas de água de resfriamento ocorre, como já apresentado, pelas contaminações que a água sofre a partir de fluidos com teores elevados de H_2S em solução. Esse gás promove a corrosão através de duas maneiras:

1. Pela redução do pH da água, criando condições à evolução de hidrogênio, através da reação:

$$H_2S \Rightarrow 2H^+ + 2HS^ Fe \Rightarrow Fe^{2+} + 2e^ 2HS^- + Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe_xS_y + S^{2-} + 2H^\circ$$
 $2H^\circ = > H_2$

Em baixos pHs a camada de sulfeto de ferro sofre dissolução, expondo o material novamente ao ataque.

O ataque é intensificado em regiões sob depósito (tubérculos) como decorrência da aeração diferencial, em função do efeito despolarizante do oxigênio (reação catódica).

As taxas de corrosão atingem valores superiores a 20 mpy (0,50 mm/ano), quando medidas em cupons. Porém, devido à característica alveolar do ataque (perfurante) o problema se torna muito mais sério.

2. Pela formação de camada de sulfeto de ferro estável em pHs mais elevados. Neste caso pode ocorrer corrosão galvânica , visto que o FeS é catódico em relação ao ferro. Normalmente as taxas de corrosão são desprezíveis e o aço carbono apresenta excelente desempenho nessa condição, a menos da ocorrência de fissuras no filme que predispõem o material a ataque localizado de elevada intensidade.

Com base no exposto , optou-se pelo estabelecimento de avaliação do sistema quanto à corrosão com as seguintes propostas:

- Avaliação e seleção de técnicas eletroquímicas consolidadas visando verificar sua sensibilidade e tempo de resposta a mecanismos de corrosão oriundas de processos de contaminação por sulfetos em sistemas de água de resfriamento industrial.
- Estabelecimento de modelo relacional de avaliação de corrosão entre as técnicas eletroquímicas e método gravimétrico, objetivando verificar sua consistência e aplicabilidade.
- Estabelecimento de condição ótima de operação do sistema (de mais elevada tolerância à sulfetos) com base no comportamento dos parâmetros físico-químicos da água em situação de contaminação.
- Definição de variáveis de controle para o estabelecimento de sistema de monitoração e gerenciamento de corrosão em tempo real, de modo a permitir controle contínuo e redução do tempo necessário para as ações contingenciais após o início do processo de contaminação por sulfetos.

2. METODOLOGIA

A simulação dos vários níveis de contaminação, seus efeitos e comparação das técnicas de monitoração em estudo foi realizada em estação de corrosão instalada no próprio sistema de água de resfriamento da planta, de modo a reduzir o número de variáveis interferentes e permitir uma correlação mais rápida e consistente com o sistema sob teste.

A estação de testes foi montada conforme desenho esquemático apresentado na figura 1 de modo a:

- Simular os vários níveis de contaminação por sulfetos através da injeção de sulfeto gasoso.
- Avaliar as técnicas sob estudo comparativamente com o método gravimétrico de maneira simultânea.
- Simular condições de velocidade, pressão e temperaturas críticas através de sistema de controle apropriado.
- Avaliar o comportamento físico-químico da água nas situações de contaminação, através de análises laboratoriais.

Considerando os sistemas de monitoração consolidos e disponíveis comercialmente, suas aplicações e domínio tecnológico propôs-se a avaliação, inicialmente, das seguintes técnicas:

- a. Resistência à polarização linear
- b. Impedância eletroquímica

A consistência dos resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas foi verificada comparando-se com os resultados do método gravimétrico (perda de massa), que é o ensaio mais convencional utilizado em sistemas de água de resfriamento.

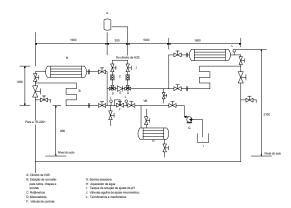


Figura 1. Esquema de montagem da estação de corrosão Considerações gerais sobre os métodos utilizados

a. Método gravimétrico (perda de massa). Este método consiste na avaliação da corrosividade do meio considerado, através da determinação de taxas de corrosão em materiais metálicos que sejam representativos daqueles utilizados nos equipamentos industriais da planta que se deseje avaliar. É o método universal para avaliação de corrosão em plantas industriais. Os corpos-de-prova metálicos utilizados para a avaliação, denominados cupons de corrosão, apresentam geometria padronizada, sendo colocados em estações de corrosão instaladas em locais representativos dos processos de corrosão observados ou esperados para o sistema sob investigação.

Observados os cuidados de preparação dos cupons de corrosão e as recomendações quanto à instalação da estação, a variável fundamental de controle passa a ser o tempo de exposição à condição de teste, de modo a tornar possível a correlação com os fenômenos corrosivos do sistema. De modo geral, o tempo deve ser o maior possível, recomendando-se nunca ser inferior, em horas, ao valor determinado pela razão entre 50 e a taxa de corrosão (em mm/ano) esperada para o sistema. Para sistemas de água de resfriamento recomenda-se normalmente 30 dias. Considerando a expectativa de taxa de corrosão para o sistema de água de resfriamento da PETROBRAS/SIX, optou-se pelo prazo médio de 22 dias.

As taxas de corrosão são determinadas pela perda de massa dos cupons no tempo considerado, através da equação 1.

$$TC = \frac{8,76.10^4 \Delta W}{A.t.\rho} \tag{1}$$

onde: TC é a taxa de corrosão em mm/ano, ΔW é a diferença entre as massas antes e após a exposição , em g; A é a área , em cm²; t é o tempo de exposição, em horas e ρ é a massa específica, em g/cm³.

Técnica da Resistência à Polarização Linear. A técnica da resistência à polarização linear consiste na aplicação de pequenas variações de potencial, da ordem de 10 a 20 mV em torno do potencial de corrosão, para que se obtenham respostas em corrente o mais linear possíveis. O objetivo desta técnica é o de medir a resistência que um dado material, exposto a determinado meio, oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo.

A técnica teve sua origem associada ao trabalho de Stern e Geary (1957). Sua concepção está baseada no fato de que, em

torno do potencial de corrosão, as parcelas anódicas e catódicas da corrente global num sistema eletroquímico são iguais, resultando em uma corrente global nula. Dessa maneira, aplicando pequenas diferenças de potencial em torno do potencial de corrosão e medindo-se as correntes associadas, é possível a determinação da *resistência à polarização linear* (R_p) do eletrodo, através da equação 2:

$$R_{p} = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i}\right)_{i=0.dE/di \to 0} \tag{2}$$

onde: R_p é a resistência à polarização linear em Ω .cm²; ΔE é variação da tensão em torno do potencial de corrosão e i é a densidade de corrente lida para cada variação de tensão

A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , está relacionada à R_p através do coeficiente de Stern-Geary, como indicado na equação 3:

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \tag{3}$$

onde: B é o coeficente de Stern-Geary; I_{corr} em $\mu A/cm^2$ e B em V

O coeficente de Stern-Geary está relacionado aos coeficentes das rampas anódica e catódica da curva de Tafel, sendo dado pela equação 4:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303.(\beta_a + \beta_c)} \tag{4}$$

onde: β_a é o coeficiente de Tafel para a polarização anódica e β_c é o coeficiente de Tafel para a polarização catódica

A taxa de corrosão pode então ser determinada pela equação 5:

$$TC = 3,27.10^{-3} \cdot \frac{i_{corr}EW}{\rho}$$
 (5)

onde: TC é a taxa de corrosão em mm/ano; EW é o peso equivalente do eletrodo e ρ é a massa específica do eletrodo

A técnica da resistência à polarização linear é simples e rápida. Sua utilização, porém tem aspectos restritivos que devem ser conhecidos e considerados.

Técnica da impedância eletroquímica. Nos casos em que eletrólitos de maior resistividade são utilizados e em processos corrosivos complexos que se alternam ao longo do tempo na superfície metálica, implicando na formação de produtos de corrosão de característica protetora ou não; ou nos casos em que se pretende analisar a influência e a qualidade de revestimentos aplicados ao metal base, a técnica de impedância eletroquímica se mostra bastante apropriada.

Essa técnica consiste na aplicação de uma pequena perturbação senoidal de potencial $\Delta E(w) = |\Delta E| senwt$, em torno de um potencial estacionário (E_0) e a análise de sua resposta em corrente, $\Delta i(w) = |\Delta i| sen(wt+\phi)$, sendo ϕ a diferença de fase entre potencial e corrente. Para perturbações suficientemente pequenas pode-se considerar uma relação linear de potencial e corrente, de maneira que se ΔE é senoidal, Δi também o será. Assim, define-se impedância como sendo (equação 6):

$$Z(w) = \frac{\Delta E(w)}{\Delta i(w)} \tag{6}$$

com $w = 2\pi f$, onde f é a freqüência da onda senoidal aplicada.

A impedância Z medida para um sistema é um número complexo do tipo Z = a - jb, onde a é a parte real, b é a parte imaginária e j é o número imaginário $\sqrt{-1}$.

Uma vez que a interface metal/solução é caracterizada por uma sucessão de estágios distintos dentro do processo corrosivo, cada um desses estágios apresentará uma constante de tempo definida, e sua resposta à perturbação senoidal aplicada será evidenciada num instante particular, fazendo com que para cada freqüência de um espectro de freqüências varrido, seja associado um valor de impedância. O conjunto desses valores define o chamado diagrama de impedância.

Existem diversos caminhos para representar graficamente os valores de impedância obtidos ao longo de um espectro de freqüências. Os dois métodos comumente utilizados são o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. A representação de sistemas corrosivos através de circuitos elétricos equivalentes é uma prática freqüente e se baseia na utilização de componentes elétricos passivos (resistores, capacitores e indutores) como ferramenta para obtenção de parâmetros elétricos. É importante salientar que esses circuitos não se constituem em modelos do sistema de corrosão, visto que implicam apenas em arranjos entre parâmetros elétricos e não em relacionamentos entre parâmetros físico-químicos e elétricos.

O cálculo de taxas de corrosão utilizando a técnica de impedância eletroquímica se dá primeiramente pela determinação do valor da resistência à polarização - R_p - através dos diagramas de Nyquist ou de Bode. Esse valor é então utilizado no mesmo equacionamento proposto para a técnica de polarização linear.

Uma das vantagens desse método em relação à técnica de resistência à polarização linear é a mensuração da resistência ôhmica, bastante útil em meios com baixa condutividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 2 e 3 mostram curvas típicas obtidas para as técnicas de resistência à polarização e impedância eletroquímica respectivamente.

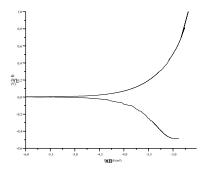


Figura 2. Curva potenciodinâmica para nível de sulfetos igual a 3 ppm

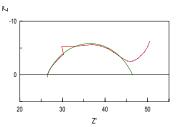


Figura3. Diagrama de Nyquist para nível de contaminação igual a 4 ppm

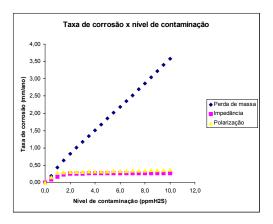


Figura 4. Comportamento predito por modelo de ajuste para as técnicas avaliadas

O gráfico apresentado na figura 4 correlaciona as técnicas avaliadas comparativamente com os resultados obtidos no método gravimétrico. A tabela 1 apresenta os modelos de corrosão para as técnicas após análise da variância e ajuste por regressão não-linear .

Tabela 1. Modelos ajustados para as técnicas avaliadas

Técnica	Taxa de corrosão $(TC) = f$ (nível sulfetos)	Coeficientes
LPR	θ_1	$\theta_1 = 0.171$
	$TC = \frac{\theta_1 + e^{-\theta_3.nivel} + e^{-\theta_4.(nivel)^3}}{\theta_2 + e^{-\theta_3.nivel} + e^{-\theta_4.(nivel)^3}}$	$\theta_2 = -0.410$
	$\theta_2 + e^{-0.3.mver} + e^{-0.4.(mver)}$	$\theta_3 = 0.013$
		$\theta_4 = 4.740$
IE	θ_1 .nível	$\theta_1 = 0.278$
	$TC = \frac{\theta_1 \cdot nivel}{\theta_2 + e^{-\theta_3 \cdot (nivel)^3} + nivel}$	$\theta_2 = 0.196$
		$\theta_3 = 0.704$
Cupom	$TC = \theta_1 + \theta_2 \sqrt[3]{nivel} + \theta_3 \sqrt[3]{nivel^2}$	$\theta_1 = -0.562$
	$IC = \theta_1 + \theta_2 \cdot \mathbf{v} mvel + \theta_3 \cdot \mathbf{v} mvel$	$\theta_2 = 0.898$
		$\theta_3 = 0.102$

A análise das curvas mostradas na figura 4 permite identificar desvios significativos de comportamento entre as técnicas eletroquímicas e o método gravimétrico. Esses desvios foram associados primeiramente à existência de mecanismos concorrentes de deterioração — corrosão microbiológica — por exemplo. Todavia em posterior análise das curvas de polarização potenciodinâmica observou-se que os coeficientes de Tafel apresentavam valores diferentes dos assumidos originalmente.

Os coeficientes de Tafel β_a e β_c são estimados através da equação de Butler-Volmer para o caso de elevados sobrepotenciais como função do coeficiente de simetria ou transferência(α) e do número de eletrons envolvidos na reação de transferência de carga principal, como mostrado nas equações 7 e 8 (os demais termos são constantes).

$$\beta_a = \frac{2,303RT}{\alpha nF}$$
 (7) $\beta_c = \frac{-2,303.RT}{(1-\alpha)nF}$ (8)

O valor de α típico é 0.5, podendo assumir valores entre 0.3 e 0.7. Os softwares adotam coeficiente de Stern-Geary padrão próximo de 26 mV/década, correspondendo a valores de β_a e β_c em torno de 0.25 e 0.75 respectivamente . Na determinação gráfica de β_a e β_c verificou-se que α apresentou maiores flutuações. Apesar de ainda não ter sido dado tratamento estatístico ao comportamento de α , aparentemente o mesmo não apresenta relação com o nível de sulfetos.

O cálculo das taxas de corrosão substituindo-se os valores padrão de β_a e β_c pelos obtidos experimentalmente, indicaram melhor correlação com as taxas determinadas através do método gravimétrico numa faixa mais ampla do que a originalmente verificada.

A completa análise da consistência entre os comportamentos observados deverá ser feita após remodelamento dos ajustes e análise de variância multivariada aplicada a perfis, que permitirá a comprovação das hipótese de similaridade das variáveis resposta obtidas nesta fase de caracterização.

4. CONCLUSÕES

Não foram observados desvios de resposta significativos entre as técnicas eletroquímicas analisadas nesta primeira fase de caracterização.

Verifica-se ser condição sine qua-non a determinação dos coeficientes de Tafel previamente à utilização de sistemas comerciais de modo a se obter respostas consistentes com o processo de corrosão existente.

A estimação estatística do espectro de freqüências-resposta para a técnica de impedância eletroquímica é variável essencial para seleção de sensor de monitoração de corrosão em tempo real baseado nessa técnica.

5. REFERÊNCIAS

- ASTM D-2688/83: Corrosivity of water in absence of heat-transfer (weight loss methods)
- ASTM G-1/94: Practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens
- ASTM G-102/94: Practice for calculations of corrosion rates and related information for electrochemical measurements
- ASTM G-15/97a: Terminology relating to corrosion and corrosion testing
- ASTM G-16/95: Guide for applying statisities to analysis of corrosion data
- 6. ASTM G-3/94: Practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing
- 7. ASTM G-4/95: Guide for conducting corrosion coupons tests in field applications
- ASTM G-46/94: Guide for examination and evaluation of pitting corrosion
- ASTM G-5/94:Reference test method for making potenciostatic and potenciodynamic anodic polarization measurements
- ASTM G-59/97: Practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements
- 11. ASTM G-96/96: Guide for on-line monitoring of corrosion in plant equipment (electrical and electrochemical methods)
- 12. D-2776/79: Corrosivity of water in absence of heat-transfer (electrical methods)
- NACE 3D170-84: Electrical and electrochemical methods for determining corrosion rates

- NACE Std RP0189-89: Standard recommended practice on-line monitoring of cooling waters
- ASM HANDBOOK, <u>American Society of Metals</u> <u>International Corrosion – volume 13,1987</u>
- ASTM STP1188 Electrochemical impedance Analysis and interpretation, 1993
- Manuais de operação de equipamentos e de uso de softwares (diversos)
- MONTGOMERY, D.C., <u>Design and Analysis of Experiments</u>
- NACE Cooling water treatment manual/90, group T-7A-14
- 20. RAMANATHAN, L.V., Corrosão e seu controle, 1992
- RATKOWSKY, D.A. <u>Nonlinear regression modeling</u>, Marcel Dekker, Inc., 1983.
- AZEVEDO, C., Avaliação de integridade deequipamentos usados no refino de óleos pesados, Dissertação de mestrado ,COPPE/UFRJ,1998.
- 23. BARRETO, W., Influência da contaminação da água de refrigeração com hidrocarboneto e sulfeto sobre a resistência à corrosão do aço carbono empregado em tubos de trocadores de calor, <u>Dissertação de mestrado</u>, USP, São Paulo, 1997.
- 24. EWING, S., <u>Electrochemical studies of the hydrogen sulfide corrosion mechanism</u>
- GABRIELLI C, AND KEDDAM M, <u>Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion</u>, Corrosion/92, vol 48,no 10
- MANSFELD,F. Don't be afraid of electrochemical techniques – but use them with care!, Corrosion/88, vol 44.n° 12
- MATSUNAMI, K., <u>Corrosion of carbon steel and its estimation in aqueous solution used in petroleum refineries</u>, International Journal of Pressure Vessel and piping, 45/1991
- MORRISON, D.F., <u>Multivariate Statisitics Methods</u>, 2th edition, 1976, pág. 108.
- NACE Corrosion of refinery equipment by aqueous hydrogen sulfide, publication 59-12/55
- 30. SMITH, J.S., <u>Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: a review</u>, British corrosion/75, vol.10, n°3.
- 31. STERN M. AND GEARY,A. <u>A theoretical analysis of</u> the shape of polarization curves, Journal of electrochemical society/57, vol.104, n°1
- 32. WACHTER A., <u>Evaluation of metals for process</u> equuipment, Chemical engineering progress, vol 43, n°6

6. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS, através da Superintendência da Industrialização do Xisto, pelo estímulo à pesquisa e desenvolvimento, fundamentais à realização deste trabalho.

SUMMARY

This paper presents partial results of avaliation of sulfide corrosion process observed in the cooling water system of PETROBRAS - Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX). In an integrated management system of corrosive processes, PETROBRAS/SIX staff has been working on a corrosion monitoring program in order to provide the effects of the sulfide contamination in real time. The simulation of several contamination levels, its effects and comparison of the monitoring techniques in study has been carried out in a corrosion test plant in the industrial cooling water .