

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO AO CARBONO EM
MEIO DE SULFETO”**

Alexsandro Mendes Zimer*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Lucia Helena Mascaro

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2009**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

Z71ec

Zimer, Aleksandro Mendes.

Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto / Aleksandro Mendes Zimer. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

241 f.

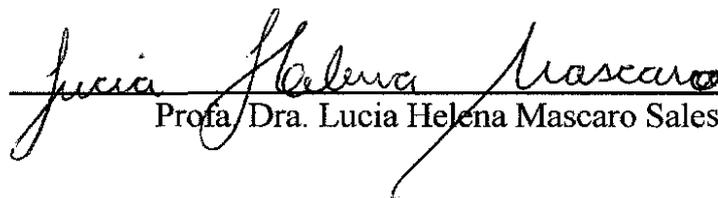
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Físico-química. 2. Corrosão. 3. Sulfeto de hidrogênio. 4. Íons bissulfeto. 5. Microscopia óptica in situ. 6. Espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

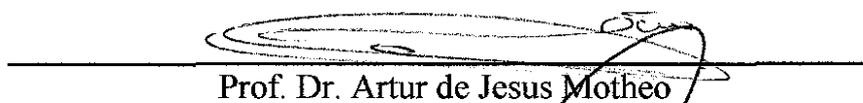
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Alexsandro Mendes Zimer**, realizada em 08 de setembro de 2009:*



Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



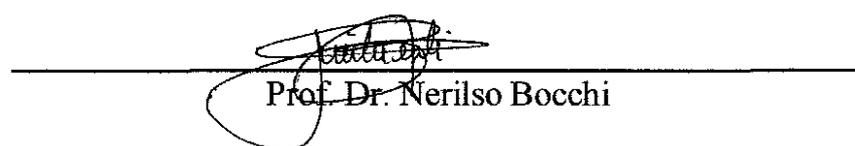
Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino



Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo



Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri



Prof. Dr. Nerilso Bocchi

Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus Pais:
Zauro Zimer (In memoriam)
e Maria Clara Mendes Zimer.*

Oferecimento

*Ofereço a minha irmã:
Michelle Aparecida Mendes Zimer.
Que este trabalho seja uma fonte de inspiração
a vossa carreira como Advogada.
Sandro.*

"É melhor tentar e falhar, que se preocupar em ver a vida passar. É melhor tentar ainda que em vão, que se sentar fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar a em dias tristes em casa me esconder. É melhor ser feliz embora louco, do que em conformidade viver"

Martin Luther King

"Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, SE NÃO FOSSE O MEDO DE TENTAR."

Willian Shakespeare

AGRADECIMENTOS

- ◆ A Prof(a). Dra. Lucia Helena Mascaro Sales, pela orientação, pela inspiração criativa deste projeto e por me conceder a honra de iniciar esta área de pesquisa em corrosão dentro de nosso laboratório. Obrigado pela dedicação e confiança.
- ◆ Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, pelo respeito e amizade.
- ◆ Ao grupo de eletroquímica do LIEC: Leandro Ap. Pocrifka (Kung Fu Panda), Renato Garcia de Freitas Sobrinho, Aline C. de Oliveira, Roberto Matos, Thiago Castain (Ovelha), Carol Sanz (Palmito), Ciro, Marco, Janaina Soares Santos, Mariana Sikora, Luiz F. Marchesi (Jaca), Cristiane Pontes, Fernando Henrique, Franciele Bergamaski, Murilo Gromboni, Francisco Strixino (Chico), Paola Marreto, Adriane V. Rosário, Sherlan Lemos, Adriano Rabelo (Engomado), Zilene Alves, Claudiane, Erlon e Flávio. Pela maravilhosa convivência e companheirismo. Em especial ao Doutorando Emerson Costa Rios (Ura) e ao aluno de iniciação Paulo de Carvalho Dias Mendes (Putz) pela efetiva participação e colaboração nesse trabalho.
- ◆ Aos amigos químicos: Osmair, Edcarlos, Joana Luiza, Emerson Boschetto, Giba, Erivelton, Karina, Eduardo, Betânia, Fábio (Sorriso), e ao casal Fabrício (Bidu) e Lilian (Lilica).
- ◆ Aos amigos físicos: Mario Kapp, Juliana Kapp e Cesar Deimling.
- ◆ Aos amigos da república: Emerson Finco Marques, Luiz Gourup e Livia. Pela amizade e pela convivência harmoniosa.
- ◆ A Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – e ao Departamento de Engenharia de Materiais pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.
- ◆ Aos técnicos: Madalena (LIEC), Rorivaldo (LIEC), Diego (DEMA) e Vitor (DEMA), pelas caracterizações das amostras.
- ◆ A CNPq pelo auxílio financeiro.
- ◆ Aos meus pais Zauro Zimer (*In memoriam*) e Maria Clara Mendes Zimer e a minha irmã advogada, Dra Michelle Ap. Mendes Zimer, pela base para um futuro promissor.
- ◆ A minha namorada Priscila Tomie Leme Ike (Cabelo), por ser uma pessoa muito especial pra mim. Especial, aliás é uma palavra usada para descrever algo admirável e precioso e que não pode ser trocado, uma coisa única, como um abraço, ou o por do sol. Especial é a melhor palavra que descreve você, Te Amo!
- ◆ A todos que contribuíram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.
- ◆ E finalmente, a Deus, pela força, paz e direção nos momentos difíceis.

SUMÁRIO

I - LISTA DE FIGURAS	I
II - LISTA DE TABELAS	VI
III - SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	VIII
IV - RESUMO	X
V - ABSTRACT.....	XI
VI - CONSIDERAÇÕES INICIAIS	XII
CAPÍTULO 1	1
1 - INTRODUÇÃO.....	2
1.1 - CORROSÃO DE METAIS E LIGAS.....	2
1.2 - CORROSÃO DO FERRO EM MEIO DE SULFETO.....	8
1.2.1 - Diagrama de Pourbaix para corrosão do aço em meio de sulfeto.....	12
1.2.2 - Comportamento eletroquímico do ferro em soluções alcalinas com sulfetos.....	14
1.2.3 - Diagrama de dissociação do H ₂ S e resumo das possíveis reações envolvidas na formação do filme de sulfeto de ferro.....	17
1.2.4 - Tipos, possíveis reações e interconversões de filmes de sulfeto de ferro.....	19
1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
1.4 - MOTIVAÇÃO E IMPACTOS SÓCIO-ECONÔMICOS DA CORROSÃO	31
1.5 - OBJETIVOS.....	34
1.5.1 - Objetivos gerais	34
1.5.2 - Objetivos específicos.....	34
CAPÍTULO 2	36
2 - TÉCNICAS EMPREGADAS.....	37
2.1 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO E DIAGRAMA DE EVANS	37
2.2 - RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO	40
2.3 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	42
2.3.1 - A técnica de impedância	42
2.4 - KRAMERS-KRONIG	53
2.5 - METALOGRAFIA CONVENCIONAL E COLORIDA.....	54
2.5.1.1 - Cálculo da fração de área ferrítica e perlítica	56
2.6 - MICROSCOPIA ÓPTICA CONVENCIONAL.....	57
2.6.1 - Possibilidades de medidas <i>in situ</i> com microscopia óptica	57
2.6.2 - Processamento digital de imagens no estudo da corrosão.....	58
2.7 - PLANEJAMENTO FATORIAL	60
CAPÍTULO 3	64
3 - EXPERIMENTAL	65
3.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES	65
3.2 - ELETRODO DE TRABALHO	66
3.3 - CÉLULA ELETROQUÍMICA 1	68
3.4 - CÉLULA ELETROQUÍMICA 2: ARRANJO PARA FILMAGEM DOS ELETRODOS	69
3.5 - EQUIPAMENTOS	71
3.5.1 - Microscópio óptico invertido.....	72
3.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura	73
3.6 - PROGRAMAS UTILIZADOS	74
3.7 - METALOGRAFIA CONVENCIONAL	74
3.7.1 - Cálculo da fração de área perlítica e ferrítica	76
3.8 - PROCEDIMENTO GERAL.....	77
3.8.1 - Procedimento para as filmagens <i>in situ</i> e fluxograma de tratamento das imagens das imagens obtidas	79
3.8.2 - Planejamento fatorial	81

CAPÍTULO 4	84
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO	85
4.2 - RESULTADOS DA METALOGRAFIA CONVENCIONAL E COLORIDA	87
4.2.1 - <i>Quantificação das fases do aço</i>	90
4.2.1.1 - Cálculo da área perlítica e ferrítica	93
4.3 - ESCOLHA DAS SOLUÇÕES PARA DISSOCIAÇÃO DO SULFETO COMO H ₂ S E HS ⁻	93
4.4 - RESPOSTA VOLTAMÉTRICA DO AÇO CARBONO EM MEIO DE SULFETO	96
4.5 - MONITORAMENTO POR EIE DA EVOLUÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO COM O TEMPO DE IMERSÃO NO MEIO DE SULFETO	99
4.5.1 - <i>Efeito da concentração</i>	99
4.5.2 - <i>Efeito do cloreto</i>	110
4.5.3 - <i>Efeito da espécie dissociada</i>	116
4.5.3.1 - Efeito do cloreto na espécie HS ⁻	122
4.5.4 - <i>Conclusões parciais</i>	126
4.6 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO	127
4.6.1 - <i>Conclusões parciais sobre as curvas de polarização</i>	134
4.7 - PLANEJAMENTO FATORIAL	135
4.7.1 - <i>Potencial de Circuito Aberto</i>	136
4.7.1.1 - Conclusões parciais para o potencial de circuito aberto	139
4.7.2 - <i>Curvas de polarização</i>	140
4.7.2.1 - O potencial de corrosão no planejamento fatorial	146
4.7.2.2 - Velocidade de corrosão no planejamento fatorial	150
4.7.2.3 - Conclusões parciais	154
4.7.3 - <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	155
4.7.3.1 - Resultados em meio de H ₂ S, faixa de pH de 3 a 5	156
4.7.3.2 - Resultados em meio de HS ⁻ , faixa de pH de 8 a 10	162
4.7.3.3 - Planejamentos fatorial	168
4.7.3.4 - Conclusões parciais	169
4.8 - ANÁLISE EX SITU DOS PRODUTOS DE CORROSÃO	170
4.8.1 - <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	171
4.8.1.1 - Aço Carbono 1020	171
4.8.1.2 - Aço Carbono 1040	177
4.8.2 - <i>Microanálise para os experimentos do planejamento fatorial</i>	181
4.8.2.1 - Aço Carbono 1020	182
4.8.2.2 - Aço Carbono 1040	185
4.8.2.3 - Razão molar do filme: Fe/S e Fe/O	188
4.8.3 - <i>Medidas de difração de raios X para os experimentos do planejamento fatorial</i>	190
4.8.4 - <i>Conclusões parciais</i>	193
4.9 - ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DA CORROSÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA IN SITU	194
4.9.1 - <i>Monitoramento durante a medida de potencial de circuito aberto</i>	195
4.9.1.1 - Aço Carbono 1020	196
4.9.1.1.1 - Experimento 1: E _{ca}	196
4.9.1.1.2 - Resumo dos resultados	198
4.9.2 - <i>Monitoramento durante a obtenção das curvas de polarização</i>	201
4.9.2.1 - Aço Carbono 1020	201
4.9.2.1.1 - Experimento 1: CP	201
4.9.2.1.2 - Resumo dos resultados	203
4.9.3 - <i>Meio de HS⁻</i>	209
4.9.3.1 - Potencial de circuito aberto	209
4.9.3.1.1 - Experimento 10: E _{ca}	209
4.9.3.2 - Curva de polarização	213
4.9.3.2.1 - Experimento 10: CP	214
4.9.3.2.2 - Experimento 16: CP	216
4.9.4 - <i>Conclusões parciais</i>	217
4.10 - PROPOSTA DE MECANISMO GERAL PARA O PROCESSO A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO DE SULFETO	219
4.10.1 - <i>Com a espécie H₂S em solução</i>	219
4.10.2 - <i>Com a espécie HS⁻ em solução</i>	220
CAPÍTULO 5	223
5 - CONCLUSÕES	224
CAPÍTULO 6	227

6	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	228
7	- ANEXOS	234
	ANEXO 3A - EXPERIMENTO 7: E_{CA} COM O AÇO 1020	236
	ANEXO 3B - EXPERIMENTO 1: E_{CA} COM O AÇO 1040	237
	ANEXO 3C - EXPERIMENTO 7: E_{CA} COM O AÇO 1040	238
	ANEXO 3D - EXPERIMENTO 7: CP COM O AÇO 1020	239
	ANEXO 3E - EXPERIMENTO 1: CP COM O AÇO 1040.....	240
	ANEXO 3F - EXPERIMENTO 7: CP COM O AÇO 1040.....	241

I - LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: CLASSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO SEGUNDO O TIPO DO ATAQUE [7].	4
FIGURA 1.2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ATAQUE SELETIVO AO CONTO RNO DOS FERRÍTICOS (A) E ENTRE AS LAMELAS DE A-FERRO E CEMENTITA NOS GRÃOS PERLÍTICOS (B).	5
FIGURA 1.3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE INCLUSÕES DE MnS EM UMA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PAREDE DO DUTO (A) E APÓS SOFRER ATAQUE CORROSIVO REVELANDO OS PITES (B).	6
FIGURA 1.4: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO ILUSTRANDO AS TRÊS REGIÕES ONDE O HIDROGÊNIO ATÔMICO PODE SE COMBINAR PARA FORMAR HIDROGÊNIO MOLECULAR (A, B E C). EMPOLAMENTO PELO HIDROGÊNIO QUANDO ESTA COMBINAÇÃO OCORRE EM DEFEITOS DA ESTRUTURA CRISTALINA NO INTERIOR DO MATERIAL METÁLICO (B) [16].	7
FIGURA 1.5: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO FILME DE CORROSÃO ELETROQUIMICAMENTE CRESCIDO SOBRE AÇO CARBONO EM 1 mol L^{-1} DE $(NH_4)_2S$ [28].	11
FIGURA 1.6: DIGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA TERNÁRIO FERRO-SULFETO- H_2O , MOSTRANDO O PRODUTO DAS DISSOCIAÇÕES DO H_2S NOS DIFERENTES PHs A $25^\circ C$ [31].	12
FIGURA 1.7: VOLTAMETRIAS CÍCLICAS REALIZADA A UMA $v_v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ NA FAIXA DE POTENCIAS DE $-1,4$ A $0,4$ mV. NOS MEIOS DE $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaOH$ (----) E $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaOH$ COM $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaHS$ (—) (A), E $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaOH$ E $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaHS$ (—) E $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ $NaOH$ COM $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $NaHS$ (---) (B) [26].	15
FIGURA 1.8: VOLTAMETRIAS CÍCLICAS REALIZADA A UMA $v_v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ NA FAIXA DE POTENCIAS DE $-1,4$ A 0 mV . NOS MEIOS DE $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaOH$ COM $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaHS$ (—) (A), E $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaOH$ E $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $NaHS$ (----) (B).	16
FIGURA 1.9: DIAGRAMA DE DISSOCIAÇÃO DO H_2S EM DIFERENTES PHs (FONTE: PRÓPRIO AUTOR, GERADO A PARTIR DA CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DO H_2S [33]).	17
FIGURA 1.10: PRINCIPAIS TIPOS E INTERCONVERSÕES DE SULFETO DE FERRO EM SOLUÇÃO AQUOSA.	20
FIGURA 1.11: GRÁFICO DE NYQUIST MOSTRANDO UMA GRANDE RESISTÊNCIA DO FILME DE SULFETO FORMADO. SOLUÇÃO DE NH_4OH (2 mol L^{-1}), $(NH_4)_2SO_4$ (2 mol L^{-1}), $NaCl$ (100 ppm) SATURADA COM H_2S [45].	25
FIGURA 1.12: DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A DISSOLUÇÃO DO FERRO EM MEIO DE H_2S . PH $0,75$ (O), PH 2 (Δ), PH 3 (+) E PH $3,5$ (\bullet), (A). AUMENTO DO MENOR PH (B).	27
FIGURA 1.13: CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA O ESTÁGIO INICIAL (A) E FINAL (B) DO PROCESSO DE CORROSÃO SIMULANDO DE UMA AMOSTRA DE AÇO CARBONO A 516 [47].	28
FIGURA 1.14: DIGRAMA ESQUEMÁTICO DE UMA SEÇÃO TRANSVERSAL DO GRÃO PERLÍTICO, MOSTRANDO A DISSOLUÇÃO PREFERENCIAL DA FASE α -FERRO COM PRESERVAÇÃO DA CEMENTITA E A FORMAÇÃO DE SULFETO NA PARTE CATÓDICA (A). E O CRESCIMENTO DO FeS LATERALMENTE ENTRE AS LAMELAS, SENDO QUE A CEMENTITA ENFRAQUECIDA E RETIRADA DO GRÃO PERLÍTICO DEVIDO AO AVANÇO DA CORROSÃO (B).	30
FIGURA 2.1: REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE EVANS PARA UM METAL EM SOLUÇÃO OBTIDO A PARTIR DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO. EQUAÇÃO 2.3	38
FIGURA 2.2: CIRCUITOS EQUIVALENTES UTILIZADOS COMO ANALOGIAS AS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS ENVOLVIDAS NA INTERFACE DO ELETRODO. CIRCUITO DE HANDLES (A), RC COM ELEMENTO DE WARBURG, RC/RC EM PARALELO (C) [29].	44
FIGURA 2.3: ESQUEMA DOS DEPÓSITOS DE CORROSÃO SOBRE UMA SUPERFÍCIE COM POROS LINEARES (A) E POROS E INTERCONECTADOS (B), [61].	47
FIGURA 2.4: ESQUEMA DO DIVERSOS PRODUTOS DE CORROSÃO E SEUS CIRCUITOS EQUIVALENTES. DEPÓSITO NÃO POROSO (A), DEPÓSITO COM FALHAS ESTREITAS TAIS COMO CONTO RNO DE GRÃOS OU FRATURAS MENORES (B), DEPÓSITO COM POROS DISCRETOS (C), COM POROS LARGOS (D), DEPÓSITO COM POROS BLOQUEADOS POR DEPÓSITOS HIDRATADOS (E): [61].	49
FIGURA 2.5: DIAGRAMA DE NYQUIST COM A DESCRIÇÃO DA OBTENÇÃO DOS VALORES DE R_s , R_p E C_{dl} .	50
FIGURA 2.6: DEFORMAÇÃO DO ARCO CAPACITIVO RELACIONADO A RELAXAÇÃO DE ESPÉCIES ADSORVIDAS [20].	50
FIGURA 2.7: GRÁFICO DE BODE PARA UM SIMPLES SISTEMA ELETROQUÍMICO.	51
FIGURA 2.8: CIRCUITO EQUIVALENTE QUE DESCREVE A RESPOSTA ELÉTRICA NA REAÇÃO ELETROQUÍMICA COM INTERMEDIÁRIOS FORTEMENTE ADSORVIDOS [59].	52
FIGURA 2.9: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO SOBRE A PREPARAÇÃO ABRASIVA DA SUPERFÍCIE EM METALOGRAFIA [62].	55
FIGURA 2.10: DADOS DA LITERATURA SOBRE TRATAMENTOS DE CORROSÃO POR PROCESSAMENTO DE IMAGENS DIGITAIS. EVOLUÇÃO DE PITES DE CORROSÃO COM O TEMPO (A), CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE PITES (B), (C), TAMANHO DE GRÃO EM 2D (D), 3D (E).	59

Lista de Figuras

FIGURA 2.11: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DOS EFEITOS NUM PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 . OS EFEITOS PRINCIPAIS APARECEM ENTRE AS FACES OPOSTAS, E OS DE INTERAÇÃO ENTRE OS PLANOS DIAGONAIS [75].	63
FIGURA 3.1: FOTOGRAFIA DO ELETRODO DE TRABALHO UTILIZADO EMBUTIDO EM RESINA.	66
FIGURA 3.2: FOTO DOS ELETRODOS DE AÇO CARBONO PARA MEDIDAS DE MEV-FEG (A), DIAGRAMA ESQUEMÁTICO CONTENDO AS DIMENSÕES DOS ELETRODOS (B).	67
FIGURA 3.3: FOTO DO ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020 E 1040, CONSTRUÍDO NOS MOLDE DO SUPORTE PARA MEDIDAS DE DRX.	67
FIGURA 3.4: FOTO DO ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020 E 1040, CONSTRUÍDO PARA SER ADAPTÁVEL PARA MEDIDAS PARA DRX, FEG E EDS (A). DIAGRAMA ESQUEMÁTICO CONTENDO AS DIMENSÕES DOS ELETRODOS (B).	67
FIGURA 3.5: FOTO DA HASTE ADAPTADA AOS ELETRODOS DE AÇO CARBONO 1020 E 1040, PARA MEDIDAS <i>IN SITU</i> E <i>EX SITU</i> .	68
FIGURA 3.6: FOTO DA CÉLULA DE VIDRO UTILIZADA NOS ENSAIOS DE CORROSÃO (A), ELETRODO DE AÇO PARALELO AO ELETRODO AUXILIAR (B).	68
FIGURA 3.7: CÉLULA ELETROQUÍMICA 2 COM FUNDO PLANO PARA FILMAGENS <i>IN SITU</i> .	69
FIGURA 3.8: FOTO DO ESQUEMA MONTADO PARA A FILMAGEM <i>IN SITU</i> ENVOLVENDO A CÉLULA ELETROQUÍMICA 2 E O MICROSCÓPIO ÓPTICO INVERTIDO (A). VISTA POR BAIXO DA CÉLULA EVIDENCIANDO A PARTE FRONTAL DO ELETRODO (B). DIAGRAMA ESQUEMÁTICO ENVOLVENDO A CÉLULA E A BASE DO MICROSCÓPIO INVERTIDO PARA MELHOR COMPREENSÃO DE COMO A PARTE FRONTAL DO ELETRODO DE TRABALHO FOI FOCALIZADA POR BAIXO EM AUMENTOS DE 100, 200X E 400X (C).	70
FIGURA 3.9: EQUIPAMENTO DE DRX, MARCA RIGAKU - MOD. D-MAX 2500PC.	71
FIGURA 3.10: MICROSCÓPIO ÓPTICO INVERTIDO MARCA OPTON - MOD. TNM-07T-PL, COM SISTEMA DIGITAL DE CAPTURA E PROCESSAMENTO DE IMAGEM FOTOGRAFADAS OU FILMADAS.	72
FIGURA 3.11: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV-FEG) MARCA ZEISS DSM-940A.	73
FIGURA 3.12: CORPOS DE PROVA DE AÇO ESCOLHIDOS PARA METALOGRAFIA.	74
FIGURA 3.13: FLUXOGRAMA EMPREGADO NO TRATAMENTO DAS IMAGENS DA SUPERFÍCIE CORROÍDA.	81
FIGURA 4.1: MICROGRAFIAS DO AÇO CARBONO 1020, 1040 E 1010. ATAQUE COM NITAL 2% POR 5 S E ATAQUE COM BEHARA POR 3 MIN TODOS AUMENTO DE 400X.	88
FIGURA 4.2: IMAGENS BINARIZADAS DO AÇO CARBONO 1020 (A), 1040 (B) E 1010 (C).	91
FIGURA 4.3: VARIAÇÃO DO pH COM A ADIÇÃO DAS SULFETO DE HIDROGÊNIO DENTRO DAS FAIXAS PARA AS ESPÉCIES H_2S E HS^- . TAMPÃO ACETATO (■, ●) E TAMPÃO FOSFATO (▲, ◀, ▼, ◆).	95
FIGURA 4.4: VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO 1020 REALIZADA NA FAIXA DE VARREDURA DE -1,4 A -0,2 V A UMA $v_v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ EM CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE 1600 PPM (50 mmol L^{-1}) EM pH 8 (AJUSTADO COM H_2SO_4) QUANDO SE TEM A ESPÉCIE HS^-_{Aq} .	97
FIGURA 4.5: VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO CARBONO 1020, CICLOS DE 1 A 8 A UM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV s^{-1} . TAMPÃO ACETATO pH 4.	98
FIGURA 4.6: GRÁFICO DE NYQUIST (A), BODE EM MÓDULO (B) E ÂNGULO DE FASE (C). PARA O AÇO CARBONO 1020 EM CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE 10 PPM QUANDO SE TEM A ESPÉCIE H_2S EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO. FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 10 KHZ A 10 MHz, AMPLITUDE DE 10 mV.	101
FIGURA 4.7: CIRCUITOS UTILIZADOS PARA OS POSSÍVEIS MECANISMOS DE REAÇÃO QUE PODEM OCORRER NA SUPERFÍCIE DO AÇO, ADSORÇÃO (A) E DIFUSÃO (B E C) COM SEUS RESPECTIVOS ELEMENTOS DE CIRCUITO.	103
FIGURA 4.8: RESISTÊNCIA A TRANSFERÊNCIA DE CARGA PARA O AÇO CARBONO 1020 EM TAMPÃO ACETATO MONITORADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO COM $[H_2S]$ VARIANDO.	104
FIGURA 4.9: CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA PARA O AÇO CARBONO 1020 EM TAMPÃO ACETATO MONITORADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO COM $[H_2S]$ VARIANDO (A), ZOOM EM TEMPOS INFERIORES A 180 MIN (REGIÃO MARCADA COM UM CÍRCULO PONTILHADO) (B).	105
FIGURA 4.10: CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA PARA O AÇO CARBONO 1020 EM TAMPÃO ACETATO MONITORADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO COM $[H_2S]$ VARIANDO.	107
FIGURA 4.11: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO REPRESENTANDO DOIS FILMES DE SULFETO DE FERRO, UM MAIS COMPACTO E COM MENOR CAPACITÂNCIA QUE FORNECE MAIOR PROTEÇÃO A SUPERFÍCIE (A), E OUTRO MAIS POROSO E COM MAIOR CAPACITÂNCIA, MAS QUE OFERECE MENOR PROTEÇÃO A SUPERFÍCIE POIS DEIXA ÁREAS EXPOSTAS (B).	108
FIGURA 4.12: PARÂMETRO DIFUSIONAL COM O CIRCUITO R-RCPE-(Ge).	109
FIGURA 4.13: GRÁFICO DE NYQUIST DO AÇO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM DE H_2S_{Aq} , pH 4, SEM CLORETO (A), COM Cl^- (B). GRÁFICO DE BODE PARA O ÂNGULO, SEM CLORETO (A'), COM Cl^- (B'). FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 10 KHZ A 10 MHz, AMPLITUDE DE 10 mV.	111
FIGURA 4.14: GRÁFICO DE BODE PARA O ÂNGULO DE FASE. AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A H_2S (1000 PPM, pH 3-5) MONITORADO POR 0, 15, 30 E 1080 MIN. FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 10 KHZ A 10 MHz, AMPLITUDE DE 10 mV.	112
FIGURA 4.15: CIRCUITOS UTILIZADOS PARA TESTAR AS HIPÓTESES SOBRE OS POSSÍVEIS PROCESSOS QUE PODEM ESTAR OCORRENDO NA SUPERFÍCIE DO AÇO.	113

Lista de Figuras

FIGURA 4.16: RESISTÊNCIA A TRANSFERÊNCIA DE CARGA PARA O AÇO CARBONO 1020 EM TAMPÃO ACETATO MONITORADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO COM $[H_2S]$ VARIANDO.	115
FIGURA 4.17: CAPACITÂNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO EM MEIO DE H_2S 1000 PPM SEM CLORETO (EXPERIMENTO 3) E COM CLORETO (EXPERIMENTO 5).	116
FIGURA 4.18: GRÁFICO DE NYQUIST DO AÇO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM DE HS^-_{AQ} (PH 8-10 SEM CLORETO) (A). GRÁFICO DE BODE PARA TENDÊNCIA COM O TEMPO DE IMERSÃO (B, C). FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 10 KHZ A 10 MHz, AMPLITUDE DE 10 mV. ZOOM EM ALTA FREQUÊNCIA (REGIÃO MARCADA COM UM CÍRCULO PONTILHADO) (INSERT).	118
FIGURA 4.19: VALORES DE R_{CT} E R_{FILME} COM O TEMPO DE IMERSÃO PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM DE HS^-_{AQ} (PH 8-10 SEM CLORETO) MONITORADO POR 15 E 1080 MIN (A).	119
FIGURA 4.20: CAPACITÂNCIA DO CPE (A) E CORRIGIDA PARA C (B). CAPACITÂNCIAS DA DUPLA CAMADA DO FILME DE SULFETO DE FERRO. ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020 EM TAMPÃO FOSFATO SEM 3,5% NaCl, MONITORADO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO NA $[H_2S]$ DE 1000 PPM.	121
FIGURA 4.21: GRÁFICO DE NYQUIST DO AÇO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM DE HS^-_{AQ} (PH 8-10 COM CLORETO) (A). GRÁFICO DE BODE PARA TENDÊNCIA COM O TEMPO DE IMERSÃO (B, C). FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 10 KHZ A 10 MHz, AMPLITUDE DE 10 mV.	123
FIGURA 4.22: VALORES DE R_{CT} E R_{FILME} COM O TEMPO DE IMERSÃO PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM DE HS^-_{AQ} (PH 8-10 COM CLORETO) MONITORADO POR 15 E 1080 MIN (A).	124
FIGURA 4.23: CAPACITÂNCIA DO CPE (A) E CORRIGIDA PARA C (B). CAPACITÂNCIAS DA DUPLA CAMADA DO FILME DE SULFETO DE FERRO. ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020 EM TAMPÃO FOSFATO COM 3,5% NaCl, MONITORADO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO NA $[H_2S]$ DE 1000 PPM.	125
FIGURA 4.24: E_{CA} DO AÇO 1020 EM TAMPÃO ACETATO NA FAIXA DE PH DE 3-5, COM SULFETO. $[H_2S]$ VARIANDO DE 0, 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 PPM. REALIZADA POR MEIO DE UM CRONOPOTENCIOMETRIA DE CORRENTE ZERO DURANTE 3600 s.	128
FIGURA 4.25: CURVA PARA UM ELETRODO DE AÇO 1020 OBTIDA APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO POTENCIAL (MONITORADO POR 3600 s), REALIZADA POR MEIO DE UM VOLTAMETRIA CÍCLICA A PARTIR DO E_{CA} A UMA $VV = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ E UM $\Delta E = 400 \text{ mV}$ EM CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO VARIANDO QUANDO SE TEM A ESPÉCIE H_2S EM SOLUÇÃO DE TAMPÃO ACETATO NA FAIXA DE PH DE 3-5 (A). DIGRAMA DE EVANS (B).	130
FIGURA 4.26: TENDÊNCIAS DO SISTEMA CORROSIVO ANALISADO A PARTIR DOS DADOS DA TABELA 4.8. COMPORTAMENTO DA J_{CORR} (A), DO E_{CORR} (B), DA V_{CORR} (C) E DA R_p (D) COM O AUMENTO DA $[H_2S]$ NA FAIXA DE PH 3-5 EM TAMPÃO ACETATO.	133
FIGURA 4.27: GRÁFICO NORMAL DOS VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS PARA O FATORIAL COMPLETO 2^4 NO ESTUDO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	137
FIGURA 4.28: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS RESPOSTAS EM FUNÇÃO DOS FATORES 1, 3 E 4.	138
FIGURA 4.29: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS RESPOSTAS MÉDIAS EM FUNÇÃO DOS FATORES 1, 3 E 4 COM O LIMITE DE SIGNIFICÂNCIA PARA OS FATORES LISTADOS.	139
FIGURA 4.30: CURVA DE POLARIZAÇÃO DO AÇO 1020 DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 , EXPERIMENTO 1, (A) E 4 (B). CURVA OBTIDA APÓS A ESTABILIZAÇÃO DO POTENCIAL (MONITORADO POR 3600 s), REALIZADA POR MEIO DE UM VOLTAMETRIA CÍCLICA A PARTIR DO E_{CA} A UMA $VV = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ E UM $\Delta E = 400 \text{ mV}$ EM CONCENTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE 100 PPM QUANDO SE TEM A ESPÉCIE H_2S (A) E HS^- (B) EM SOLUÇÃO DE TAMPÃO ACETATO (PH 4) E FOSFATO (PH 8), RESPECTIVAMENTE, AMBOS NA CONCENTRAÇÃO DE 100 PPM DE SULFETO.	140
FIGURA 4.31: EXTRAPOLAÇÃO DAS RETAS DE TAFEL PARA OS ELETRODOS DE AÇO 1020 (A) E 1040 (B), EM TAMPÃO ACETATO (PH 3-5) E FOSFATO (PH DE 8-10).	143
FIGURA 4.32: GRÁFICO NORMAL DOS VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS PARA O FATORIAL COMPLETO 2^4 NO ESTUDO DA POTENCIAL DE CORROSÃO.	147
FIGURA 4.33: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS RESPOSTAS MÉDIAS EM FUNÇÃO DOS FATORES 1, 3 E 4.	148
FIGURA 4.34: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS RESPOSTAS MÉDIAS EM FUNÇÃO DOS FATORES 1, 3 E 4 COM O LIMITE DE SIGNIFICÂNCIA PARA OS FATORES LISTADOS.	149
FIGURA 4.35: GRÁFICO NORMAL DOS VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS PARA O FATORIAL COMPLETO 2^4 NO ESTUDO DA VELOCIDADE DE CORROSÃO.	151
FIGURA 4.36: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS RESPOSTAS MÉDIAS EM FUNÇÃO DOS FATORES 1, 2 E 3.	152
FIGURA 4.37: INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DAS RESPOSTAS MÉDIAS EM FUNÇÃO DOS FATORES 1, 2 E 3.	153
FIGURA 4.38: GRÁFICO DE NYQUIST DO AÇO 1020 (A, B, C E D) E 1040 (A', B', C' E D') EXPOSTO A H_2S_{AQ} (FAIXA DE PH 3-5). EXPERIMENTO 1 (A), 3 (B), 7 (C) E 5 (D). EXPERIMENTO 9 (A'), 11 (B'), 15 (C') E 13 (D'). APÓS E_{CA} (-●-), E APÓS CURVA DE POLARIZAÇÃO (-■-).	158
FIGURA 4.39: GRÁFICO DE CAPACITÂNCIAS (□) E RESISTÊNCIAS (●) PARA O AÇO 1020 E 1040 EXPOSTO A H_2S_{AQ} (FAIXA DE PH 3-5), RETIRADAS POR IMPEDÂNCIA APÓS E_{CA} E APÓS CURVA DE POLARIZAÇÃO. EXPERIMENTO 1 E 9 (A), 3 E 11 (B), 7 E 15 (C) E 5 E 13 (D).	161

Lista de Figuras

FIGURA 4.40: GRÁFICO DE NYQUIST DO AÇO 1020 (A) E 1040 (A') EXPOSTO A HS^-_{AQ} (FAIXA DE PH 8-10). EXPERIMENTO 4 (A), 2 (B), 6 (C) E 8 (E). EXPERIMENTO 12 (A'), 10 (B'), 14 (C') E 16 (D'). APÓS E_{CA} (●), E APÓS CURVA DE POLARIZAÇÃO (■).	164
FIGURA 4.41: GRÁFICO DE CAPACITÂNCIAS (□) E RESISTÊNCIAS (●) PARA O AÇO 1020 E 1040 EXPOSTO A HS^-_{AQ} (FAIXA DE PH 8-10), RETIRADAS POR IMPEDÂNCIA APÓS E_{CA} E APÓS CURVA DE POLARIZAÇÃO. EXPERIMENTO 4 E 12 (A), 2 E 10 (B), 6 E 14 (C) E 8 E 16 (D).	166
FIGURA 4.42: GRÁFICO NORMAL DOS VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS PARA O FATORIAL COMPLETO 2^4 NO ESTUDO DA RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO OBTIDA POR IMPEDÂNCIA.	169
FIGURA 4.43: MICROGRAFIAS PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A H_2S_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000 PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	172
FIGURA 4.44: MICROGRAFIAS PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A H_2S_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	173
FIGURA 4.45: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DESCREVENDO AS CONDIÇÕES DO GRÃO PERLÍTICO INDICADAS PELA SETAS MARCADAS NA FIGURA 4.44 COMO "A" (EXPERIMENTO 3) E COMO "B" (EXPERIMENTO 5) [47]. .	174
FIGURA 4.46: MICROGRAFIAS PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A HS^-_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000 PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	175
FIGURA 4.47: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO OS PRODUTOS DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO COMPOSTO DE: POROS INTERCONECTADOS (A), RACHADURAS NO FILME (B).	176
FIGURA 4.48: MICROGRAFIAS PARA O AÇO CARBONO 1040 EXPOSTO A H_2S_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	178
FIGURA 4.49: MICROGRAFIAS PARA O AÇO CARBONO 1040 NO EXPERIMENTO 3 (A E B) E NO EXPERIMENTO 5 (C E D) NA CONCENTRAÇÃO DE 1000PPM, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE CLORETO. AS ZONAS FOCALIZADAS SE REFEREM: A = PERLITA, D = FERRITA, C = FILME GLOBULAR E D = BASE ESCURA DO FILME.	179
FIGURA 4.50: MICROGRAFIAS PARA O AÇO CARBONO 1040 EXPOSTO A HS^-_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	180
FIGURA 4.51: RESPOSTA DA MICROANÁLISE PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A H_2S_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	182
FIGURA 4.52: RESPOSTA DA MICROANÁLISE PARA O AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A HS^-_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	184
FIGURA 4.53: RESPOSTA DA MICROANÁLISE PARA O AÇO CARBONO 1040 EXPOSTO A H_2S_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	186
FIGURA 4.54: RESPOSTA DA MICROANÁLISE PARA O AÇO CARBONO 1040 EXPOSTO A HS^-_{AQ} NAS CONCENTRAÇÕES DE 100 E 1000PPM, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CLORETO.	187
FIGURA 4.55: RAZÃO ENTRE Fe/S E Fe/O PARA A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FILMES SEGUNDO O TIPO DE AÇO CARBONO, CONCENTRAÇÃO DE H_2S . SOLUÇÕES EM PRESENÇA DE CLORETO.	190
FIGURA 4.56: DRX DOS 8 PRIMEIROS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 . ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020.	191
FIGURA 4.57: DRX DE UM ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM H_2S , EXPERIMENTOS (3), (A). EXPERIMENTO (2) EXPOSTA A EXPOSTO A 1000 PPM HS^- (B).	191
FIGURA 4.58: DRX DE UM ELETRODO DE AÇO CARBONO 1020 EXPOSTO A 1000 PPM H_2S , EXPERIMENTOS (3), (A). EXPERIMENTO (2) EXPOSTA A EXPOSTO A 1000 PPM HS^- (B).	192
FIGURA 4.59: QUADRO EXTRAÍDOS DA FILMAGEM DO EXPERIMENTO 1, NOS TEMPOS = 0, 15, 30, 45, 60 MIN, DURANTE O MONITORAMENTO DO E_{CA} EM 100 PPM DE H_2S , PH 4, SEM NaCl. AUMENTO 200X.	197
FIGURA 4.60: ZOOM DIGITAL DA MEDIDA DE E_{CA} REALIZADA NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DO EXPERIMENTO 7.	198
FIGURA 4.61: RESOLUÇÃO 640x480, 1 FRAME s^{-1} , AUMENTO DE 200X, CÉLULA DE FUNDO CHATO. FILMAGEM DO EXPERIMENTO 1, EM AÇO 1020, DURANTE A CURVA DE POLARIZAÇÃO EM 100 PPM DE H_2S , PH 4, SEM NaCl. QUADROS RETIRADOS NOS TEMPOS = 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 E 66 MIN.	202
FIGURA 4.62: ZOOM DIGITAL DA REGIÃO MARCADA NO TEMPO DE 60 MIN NA FIGURA 4.61.	203
FIGURA 4.63: ZOOM DIGITAL DA REGIÃO MARCADA NOS TEMPOS DE 12, 15 E 18 MIN. VER SEQUÊNCIA COMPLETA DA FILMAGEM <i>IN SITU</i> PARA ESTE NO ANEXO 3F.	205
FIGURA 4.64: RESOLUÇÃO 1280x1024, 0,1 FRAME s^{-1} , AUMENTO DE 200X, CÉLULA DE FUNDO CHATO. INSTANTES INICIAIS DE APARECIMENTO E CRESCIMENTO DE PITES. REVELADO PELA FILMAGEM <i>IN SITU</i> DO EXPERIMENTO 10 APÓS O E_{CA} EM 1000 PPM DE HS^-_{AQ} , PH 8-10, SEM NaCl. QUADROS RETIRADOS NOS TEMPOS = 15, 19, 23, 29, 35, 42 E 45 MIN.	211
FIGURA 4.65: ZOOM DIGITAL DA REGIÃO MARCADA DA FIGURA 4.64 NOS TEMPOS DE 35 (A), 42 (B) E 45 MIN (C).	211
FIGURA 4.66: E_{CA} EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE ÁREA RECOBERTA (A). E_{CA} EM FUNÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DOS PITES ATÉ 30 MIN DE MONITORAMENTO, POUCO ANTES DA PASSIVAÇÃO (B). DADOS CALCULADOS PELO PROGRAMA <i>IMAGEJ</i> A PARTIR DA ANÁLISE DA IMAGEM FILMADA <i>IN SITU</i> DA SUPERFÍCIE DE UM ELETRODO DE AÇO 1040 EM 1000 PPM DE HS^-_{AQ} DURANTE O MONITORAMENTO DO E_{CA} (EXPERIMENTO 10).	212

Lista de Figuras

FIGURA 4.67: CURVA DE POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO RECOBRIMENTO ESTIPULADO PELA ANALISE DA IMAGEM FILMADA <i>IN SITU</i> DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE AÇO 1040 EM 100 PPM DE HS^-_{AQ} (EXPERIMENTO 12)....	214
FIGURA 4.68: <i>RESOLUÇÃO 1280x1024, 0,2 FRAME S⁻¹, AUMENTO DE 200X, CÉLULA DE FUNDO CHATO</i> . FILMAGEM DO EXPERIMENTO 10, EM AÇO 1040, DURANTE A CURVA DE POLARIZAÇÃO EM 1000 PPM DE HS^- , PH 8-10, SEM NaCl . QUADROS RETIRADOS NOS TEMPOS = 25 E 31 MIN.....	215
FIGURA 4.69: CURVA DE POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE UM PITE ESTIPULADO PELA ANALISE DA IMAGEM FILMADA <i>IN SITU</i> DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE AÇO 1040 EM 1000 PPM DE HS^-_{AQ} (EXPERIMENTO 10).....	215
FIGURA 4.70: <i>RESOLUÇÃO 1280x1024, 0,2 FRAME S⁻¹, AUMENTO DE 200X, CÉLULA DE FUNDO CHATO</i> . FILMAGEM DO EXPERIMENTO 16, EM AÇO 1040, DURANTE A CURVA DE POLARIZAÇÃO EM 1000 PPM DE HS^- , PH 8-10, COM NaCl . QUADROS RETIRADOS OS TEMPOS = 30 E 33 MIN.	217
FIGURA 4.71: CURVA DE POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE UM SÓ PITE ESTIPULADO PELA ANALISE DA IMAGEM FILMADA <i>IN SITU</i> DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE AÇO 1040 EM 1000 PPM DE HS^-_{AQ} (EXPERIMENTO 16).....	217
FIGURA 4.72: PROPOSTA DE MECANISMO DA CORROSÃO EM MEIO DE SULFETO QUANDO SE TEM A ESPÉCIE H_2S .	220
FIGURA 4.73: PROPOSTA DE MECANISMO DA CORROSÃO EM MEIO DE SULFETO QUANDO SE TEM A ESPÉCIE HS^- .	222

II - LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: MECANISMOS E DANOS CAUSADOS PELA ENTRADA DE HIDROGÊNIO NO AÇO [16].	8
TABELA 1.2: ALGUMAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NAS RESPECTIVAS INTERFACES DO DIAGRAMA DE POURBAIX NA FIGURA 1.6.	13
TABELA 1.3: CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E DE DISSOCIAÇÃO DO H ₂ S [33].	17
TABELA 1.4: REAÇÕES ENVOLVIDAS NA DISSOCIAÇÃO DO H ₂ S [33].	18
TABELA 1.5: REAÇÕES ENVOLVIDAS NA CORROSÃO E FORMAÇÃO DO FILME DE SULFETO DE ESTEQUIOMETRIA VARIÁVEL.	18
TABELA 2.1: ATRIBUIÇÃO DE DIAGNÓSTICO DE CORROSÃO PELA OBSERVAÇÃO DA VELOCIDADE DE CORROSÃO (V _{CORR}) DO SISTEMA EM ESTUDO [56].	39
TABELA 2.2: REPRESENTAÇÃO DOS ELEMENTOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE, SUAS EQUAÇÕES DE IMPEDÂNCIA E SUAS ANALOGIAS A PROCESSOS FARADAICOS QUE ENVOLVAM TRANSFERÊNCIA DE CARGA E/OU MASSA [14, 52, 59, 60].	45
TABELA 2.3: EVOLUÇÃO DE UM ESTUDO EMPÍRICO. O CONHECIMENTO DO SISTEMA, SOBRE ESTUDO, AUMENTA DE CIMA PARA BAIXO NA TABELA [75].	61
TABELA 2.4: VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ .	61
TABELA 2.5: MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ .	62
TABELA 3.1: REAGENTES UTILIZADOS NO PREPARO DE SOLUÇÕES PARA ATAQUE METALOGRÁFICO CONVENCIONAL E COLORIDO.	66
TABELA 3.2: ABRASIVOS E GRANULOMETRIA [62].	75
TABELA 3.3: PARÂMETROS CALCULADOS COM O PROGRAMA <i>IMAGE J</i> PARA AS IMAGENS BINARIZADAS DAS METALOGRAFIAS DOS DIFERENTES AÇOS UTILIZADOS.	77
TABELA 3.4: PARÂMETROS CALCULADOS COM O PROGRAMA <i>IMAGE J</i> PARA FRAÇÃO DE ÁREA ATACADA, EVOLUÇÃO DO PITE E DO CRESCIMENTO DO FILME DURANTE A CORROSÃO.	80
TABELA 3.5: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS.	82
TABELA 3.6: EXPERIMENTOS A SEREM REALIZADOS.	82
TABELA 3.7: MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ REPRESENTADO OS EFEITOS PRINCIPAIS E AS INTERAÇÕES ENTRE 2, 3 E 4 FATORES.	83
TABELA 4.1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE AÇO CARBONO OBTIDA PELA ANÁLISE DE ABSORÇÃO.	86
TABELA 4.2: COMPOSIÇÃO QUÍMICA TABELADA DO AÇO API.	86
TABELA 4.3: TIPOS DE AÇO EMPREGADOS EM OLEODUTOS DE PETRÓLEO [14, 38].	87
TABELA 4.4: PARÂMETROS CALCULADOS COM O PROGRAMA <i>IMAGE J</i> PARA ÁREA PERLÍTICA MÉDIA, TAMANHO MÉDIO DE GRÃO, QUANTIDADE MÉDIA DE GRÃOS E FRAÇÃO DE PERLITA NA AMOSTRA.	92
TABELA 4.5: ÁREA TOTAL REFERENTE AOS GRÃOS PERLÍTICOS E FERRÍTICOS NOS ELETRODOS DE AÇO 1020 E 1040 COM DIÂMETRO DE 0,95 CM.	93
TABELA 4.6: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE. AÇO 1020 EM 1000PPM DE H ₂ S COM CL.	113
TABELA 4.7: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE. AÇO 1020 EM 1000PPM DE H ₂ S SEM CL.	114
TABELA 4.8: PARÂMETROS OBTIDOS PELO AJUSTE AUTOMÁTICO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO NO MODO <i>CORROSION ANALYSIS</i> , DO PROGRAMA GPES.	132
TABELA 4.9: VALORES DE E _{CA} PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ .	136
TABELA 4.10: PLANEJAMENTO FATORIAL EM DUPLICATA OBTIDO PELA ELIMINAÇÃO DO FATOR 2 (PRESENÇA DE CLORETO):	138
TABELA 4.11: PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DA CP, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ EM AÇO 1020.	144
TABELA 4.12: PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DA CP, PARA UM PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ EM AÇO 1040.	145
TABELA 4.13: RESULTADOS DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ⁴ REALIZADO PARA SE ESTUDAR O POTENCIAL DE CORROSÃO OBTIDO POR MEIO DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO.	146
TABELA 4.14: FATORIAL EM DUPLICATA OBTIDO PELA ELIMINAÇÃO DO FATOR 2:	148
TABELA 4.15: RESULTADOS DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ⁴ REALIZADO PARA SE ESTUDAR VELOCIDADE DE CORROSÃO, OBTIDA POR MEIO DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO.	150
TABELA 4.16: FATORIAL EM DUPLICATA OBTIDO PELA ELIMINAÇÃO DO FATOR 4:	152
TABELA 4.17: SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL APRESENTANDO AS CONDIÇÕES EM QUE A EIE FOI REALIZADA.	156
TABELA 4.18: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE NOS EXPERIMENTOS 1, 3, 7 E 5 SOBRE AÇO 1020 E NOS EXPERIMENTOS 9, 11, 15 E 13 SOBRE AÇO 1040.	159

Lista de Tabelas

TABELA 4.19: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE NOS EXPERIMENTOS 1, 3, 7 E 5 SOBRE AÇO 1020 E NOS EXPERIMENTOS 9, 11, 15 E 13 SOBRE AÇO 1040.	160
TABELA 4.20: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE NOS EXPERIMENTOS 4, 2, 6, 8 SOBRE AÇO 1020 E NOS EXPERIMENTOS 12, 10, 14 E 16 SOBRE AÇO 1040.	164
TABELA 4.21: PARÂMETROS EXTRAÍDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE NOS EXPERIMENTOS 4, 2, 6 E 8 SOBRE AÇO 1020 E NOS EXPERIMENTOS 12, 10, 14 E 16 SOBRE AÇO 1040.	165
TABELA 4.22: RESULTADOS DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^4 REALIZADO PARA SE ESTUDAR O POTENCIAL DE PITE OBTIDO POR MEIO DE UMA CURVA DE POLARIZAÇÃO.	168
TABELA 4.23: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS (MOL%) DOS FILMES FORMADOS COMO PRODUTOS DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020 E 1040 SOBRE DUAS DIFERENTES REGIÕES: GRÃOS FERRÍTICOS E PERLÍTICOS EM PH 3-5 (H_2S).	189
TABELA 4.24: RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COM O AÇO 1020.	193
TABELA 4.25: TABELA DO PROGRAMA <i>IMAGEJ</i> COM <i>IN PUT</i> E <i>OUT PUT</i> (RESULTADOS).	197
TABELA 4.26: MONITORAMENTO DO E_{ca} E ÁREA ATACADA DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO MEIO DE H_2S	199
TABELA 4.27: TABELA DO PROGRAMA <i>IMAGEJ</i> COM <i>IN PUT</i> E <i>OUT PUT</i> (RESULTADOS).	203
TABELA 4.28: CURVA DE POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA ÁREA ATACADA EM MEIO DE H_2S	206
TABELA 4.29: TABELA DO PROGRAMA <i>IMAGEJ</i> COM <i>IN PUT</i> E <i>OUT PUT</i> (RESULTADOS).	213
TABELA 4.30: TABELA DO PROGRAMA <i>IMAGEJ</i> COM <i>IN PUT</i> E <i>OUT PUT</i> (RESULTADOS).	216

III - SÍMBOLOS e ABREVIATURAS

Abreviatura / Símbolo	Significado	Unidade
Corrosão:		
I_{corr}	Corrente de corrosão	A
j	Densidade de corrente	A cm^{-2}
I_c	Corrente catódica	A
I_a	Corrente de anódica	A
E_{corr}	Potencial de corrosão	V
E_{ca}	Potencial de circuito aberto	V
B	Coefficiente de Stern-Gearn	---
b_c	Coefficiente angular	---
b_a	Coefficiente angular	---
API	<i>American Petroleum Institute</i>	---
ASTM	<i>American Society of Testing Materials</i>	---
mm /ano	Milímetros de penetração por ano (Unidade de medida da taxa de corrosão)	mm ano^{-1}
mpy	Milésimo de polegada de penetração por ano (<i>Mils per year</i>).	mpy
V_{corr}	Velocidade de Corrosão	---
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i>	---
Impedância:		
CPE	<i>Constant Phase Element</i>	F
C_{dl}	<i>Double-layer capacitance</i>	F cm^{-2}
C_{filme}	Capacitância do filme	F cm^{-2}
C_{ads}	Capacitância de intermediários adsorvidos	F cm^{-2}
τ	Constante de fase	---
ϕ	Ângulo de fase	---
Z	Impedância	Ω
R_{ct}	Resistência a transferência de carga	Ω
R_s	Resistência da solução	Ω
R_p	Resistência à polarização	$\Omega \text{ cm}^2$
R_{ads}	Resistência de intermediários adsorvidos	Ω
Ws	<i>Warburg Short Circuit</i>	---
Wo	<i>Warburg Open Circuit</i>	---
Ge	Gerisher	---
ER	Eletrodo de Referência	---
ET	Eletrodo de Trabalho	---
EA	Eletrodo Auxiliar	---

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Sulfeto:

H ₂ S	Gás Sulfídrico (Sulfeto de Hidrogênio)	---
HS ⁻	Bissulfeto	---
S ²⁻	Sulfeto	---
ppm	Partes por milhão	mg L ⁻¹

Técnicas:

MEV/SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scan Electron Microscopy</i>)	---
FEG	<i>Field Emission Gun</i>	---
MO	Microscopia Óptica	---
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de raios X	---
DRX	Difração de raios X	---
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica	---
RPL	Resistência à Polarização Linear	---
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	---
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>	---
LS	Varredura Linear (<i>Linear Sweep</i>)	---
CV	Voltametria Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)	---
CPM	Cronopotenciometria	---
CP	Curva de Polarização	---

IV - RESUMO

ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇO AO CARBONO EM MEIO DE SULFETO

Este trabalho apresenta o estudo da corrosão dos aços carbono 1020 e 1040 em solução aquosa contendo H_2S dissolvido, em diferentes pHs de modo que se tivesse em solução as espécies H_2S_{aq} e HS^-_{aq} . Os eletrólitos usados foram: tampão acetato e fosfato, na presença e ausência de 3,5% de NaCl em uma solução contendo 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 e 2000 ppm de Na_2S . A corrosão do aço foi estudada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), curvas de polarização (CP), medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) e microscopia óptica *in situ*. Outros experimentos foram realizados buscando entender o processo de corrosão do aço em meio de sulfeto. Assim, a influência dos 4 fatores (espécie de sulfeto, concentração, presença de cloreto e tipo de aço) foi avaliada pela interpretação das interações e efeitos principais dentro de experimentos usando planejamento fatorial. A caracterização dos filmes foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica *in situ* e por técnicas *ex situ*, como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas EIE apresentaram duas regiões distintas, em alta e baixa frequências e a interpretação dos resultados envolveu uma combinação de parâmetros de circuitos equivalentes relacionados à difusão de espécies através do filme, resistências à transferência de carga, capacitâncias e elementos de fase constante (CPE). Esses elementos foram utilizados procurando descrever o mecanismo de corrosão do ferro na presença das diferentes espécies de sulfeto. A influência da concentração de H_2S e o efeito do tempo de imersão da amostra de aço no meio corrosivo foi investigado. Na presença do H_2S os valores R_{ct} apresentam um aumento inicial e depois diminuem com tempo de imersão. Conclui-se que há a formação de uma película protetora que atinge uma espessura máxima em 3 h e esta camada então se dissolve e volta a crescer novamente, até atingir um valor de equilíbrio com o tempo de imersão de 10 h. Valores elevados de capacitância foram obtidos para filmes porosos e que apresentaram um grande número de defeitos levando a um aumento da corrosão. Pelo planejamento fatorial concluiu-se que a espécie de sulfeto é o fator mais relevante para o processo de corrosão, seguido da concentração e da presença de cloreto no meio. Na presença de H_2S ocorre a dissolução ativa do ferro e na presença de HS^- pode haver a formação de um filme protetor. Pelas imagens de microscopia óptica *in situ*, realizadas durante as medidas eletroquímicas, pode-se observar a dissolução da ferrita na região da perlita e a formação dos filmes de sulfeto de ferro com diferentes cores. A análise morfológica e classificação dos tipos de corrosão de superfície, realizadas por processamento digital das imagens, mostraram que ocorre a corrosão intergranular e por pites e que a formação do filme ocorre inicialmente sobre uma das fases do aço carbono, os grãos perlíticos.

Palavras-chave: corrosão em meio de sulfeto, sulfeto de hidrogênio, íon bissulfeto, microscopia óptica *in situ*, processamento digital de imagens.

V - ABSTRACT

STUDY OF CARBON STEEL CORROSION IN SULFIDE SOLUTION

This work presents a study of the 1020 and 1040 carbon steel corrosion in aqueous solution containing dissolved H_2S in order to investigate the effect of H_2S_{aq} and HS^-_{aq} species. Some different electrolytes were used: acetic acid buffer and phosphate buffer in presence or absence of 3.5 wt% NaCl solution containing 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 and 2000 ppm of Na_2S . The corrosion steel was described by means electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potential polarization curves (PC), open circuit potential (E_{oc}) and in situ optical microscopy. Other experiments were carried out seeking to understand the steel corrosion process in sulfide solution. Thus, the influence of the 4 factors together (sulfide species, concentration, presence of chloride and steel type) was assessed by the interpretation of interactions and main effects in an experiments using factorial design. The characterization of the films was performed by electrochemical impedance spectroscopy in situ and ex situ techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The EIS measurements showed two distinct regions, high and low frequencies and the data analysis as a combination of diffusion and charge transference resistance, capacitances and constant phase elements (CPE). This parameters allow studying the corrosion of iron in presence of different sulfide species. The influence of total H_2S concentration as well as the effect of immersion time on the corrosion was investigated too. In presence of the H_2S the R_{ct} values increase initially with immersion time but then decrease gradually. We concluded that there is formation of a protective film that reaches its maximum thickness after 3 h, and this layer is later dissolved to grow back again until reaching an equilibrium value at immersion time over 10 h. If the sulfide films has many porous, the capacitance presents high values to the corrosion process. In this case the number of defects of the sulfide films is proportional to increasing of corrosion. For the factorial design it was concluded that the species of sulfide is the most relevant factor for the corrosion process, followed by concentration and the presence of chloride in the solution. In the presence of H_2S happens to active dissolution of iron and in the presence of HS^- can occur the formation of a protective film. By images of in situ optical microscopy, carried out during the electrochemical measurements, one can observe the dissolution of ferrite in the pearlitic region and a formation of iron sulfide films with different colors. Morphological analysis and classification of surface corrosion damage, carried out by digital processing of images, show that happens grain-boundaries corrosion, pitting corrosion and formation of sulfide film initially over pearlitic grains.

Keywords: sulfide corrosion, hydrogen sulfide, bisulfite, in situ optical microscopy, image digital processing.

VI - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

***D**entre os possíveis perigos aos quais os oleodutos estão expostos tais como: falhas mecânicas, acidentes naturais, erros humanos e corrosão. Esta última é o único evento que vem de um processo natural proveniente da operação contínua da tubulação, os outros são aleatórios e de difícil previsão.*

Estatísticas sobre falhas mais frequentes envolvendo dutos de petróleo apontam que a corrosão sempre ocupou uma parcela significativa destas causas. Um levantamento feito na Europa entre 1975 e 1995 aponta que cerca de 30 % destes acidentes podem ser atribuídos a corrosão dessas tubulações [1, 2]. Dentro deste contexto, o estudo, monitoramento, prevenção e estimativa, desse tipo de corrosão, tornam-se bastante importante.

A corrosão dessas tubulações se deve a presença de espécies agressivas na mistura de hidrocarbonetos que é transportada, tais como: sulfetos, polissulfetos, cianetos, ácidos naftêncios, compostos nitrogenados, compostos oxigenados, entre outros [3]. Uma vez que as reações que se tomam na superfície de um material metálico usado para uma dada aplicação são de caráter deteriorante, a precisa forma de ataque sobre o material metálico, a natureza dos produtos de corrosão, a velocidade e extensão das reações e a localização das reações de corrosão, devem ser todas levadas em conta [4].

Os três fatores mais importantes em um estudo de corrosão são: (i) o material metálico – que leva em conta a composição química (ligas), estrutura atômica, heterogeneidades (defeitos atômicos, microscópicos e macroscópicos), estresse (tensão, compressão, etc.), entre outros; (ii) o meio - natureza química e concentração de espécies reativas, impurezas, pressão, temperatura, velocidade do fluxo (tubulações), atrito (areia e partículas), etc.; (iii) a interfase (metal/meio) – de onde a cinética da reação de oxidação do metal e dissolução, a

cinética das reações de redução de espécies em solução, a natureza e localização dos produtos de corrosão, crescimento de filmes de passivação, dissolução ou ataque desses filmes, entre muitos outros [4, 5], são todos muito relevantes no estudo de quaisquer processos corrosivos.

Observando os três fatores mais importantes no estudo da corrosão de oleodutos de petróleo. As heterogeneidades microscópicas do material metálico são visíveis em um microscópio óptico e podem ser classificadas como: contornos de grãos, inclusões, fases metálicas, devido a aquecimento (soldas) ou atreladas a causas mecânicas [4]. O meio aquoso terá a presença de sulfetos e cloreto, por exemplo, onde a natureza química e concentração dessas espécies reativas são bastante importantes [3]. E por último, na interface entre o metal da tubulação e o meio agressivo, a velocidade de corrosão, o crescimento de filmes de passivação e a natureza destes, a dissolução ou ataque desses filmes, são importantes no estudo dos mecanismos dessa forma de corrosão.

Atrelando esses fatos com as técnicas e metodologias descritas na literatura, e indo um pouco mais além. Esta tese traz a contribuição do Grupo de Eletroquímica do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) no estudo da corrosão do aço carbono usado em oleodutos, em meio aquoso simulado com sulfeto de hidrogênio gerado pela dissociação do sal Na_2S em diferentes pHs e na presença e ausência de cloretos. O interesse foi o de se estudar a influência da concentração, da espécie dissociada em solução, $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ e HS^-_{aq} e de interferentes, na microestrutura dos aços carbono 1020 e 1040. Para tanto foi monitorados a evolução (*in situ*) da corrosão por técnicas ópticas ou eletroquímicas como a espectroscopia de impedância. Além da determinação (*ex situ*) da composição e morfologia desses filmes.

Todos os tópicos relacionados a estes estudos serão apresentados e discutidos nos 6 capítulos desta tese. Estas seções estarão subdivididas em seus referidos temas, onde teremos no Capítulo 1 uma breve **Introdução** sobre a corrosão de metais e ligas. Em seguida afunilando a discussão em direção ao

tema principal em que o trabalho está inserido, será apresentada a corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto com uma revisão bibliográfica dos trabalhos mais relevantes da literatura.

O Capítulo 2 então apresentará de forma resumida as **Técnicas Empregadas** no desenvolvimento desse trabalho, tais como: curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica, metalografia, microscopia óptica *in situ*, planejamento fatorial, entre outras.

Em seguida teremos a **Parte Experimental** deste trabalho apresentada no Capítulo 3 com a descrição do procedimento geral, dos eletrodos de trabalho feitos de aço carbono, das células eletroquímicas empregadas, bem como a descrição dos equipamentos e programas de tratamentos de dados e de imagens utilizados nesse trabalho.

O principal fica com o Capítulo 4 onde serão discutidos os **Resultados** obtidos nesse trabalho com destaque para: (i) monitoramento da evolução da corrosão com o tempo, por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica; (ii) análise da influência da concentração e das espécies de sulfeto dissociadas no meio corrosivo e o efeito de íon cloreto e da microestrutura do aço carbono no início da corrosão, por meio de impedância eletroquímica ou de curvas de polarização; (iii) análises *ex situ* dos produtos de corrosão formados; (iv) monitoramento *in situ*, por meio de microscopia óptica, dos instantes iniciais da corrosão em função do tempo de imersão, em circuito aberto ou com a polarização do sistema.

Finalizando a discussão, no Capítulo 5 serão apresentadas as **Conclusões** inerentes a este trabalho com a sumarização, no Capítulo 6, das principais **Referências Bibliográficas**.

Por último, nos **Anexos** será apresentado o material complementar, os diagramas de impedância em função do tempo para todas as concentrações, as curvas de polarização obtidas para os 16 experimentos do planejamento fatorial e o restante das filmagens obtidas pela microscopia óptica *in situ*.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Corrosão de metais e ligas

Corrosão do ferro em meio de sulfeto

1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada e discutida a corrosão de metais e ligas de uma maneira geral (Seção 1.1) e a corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto (Seção 1.2), tema principal em que o trabalho está inserido. Em seguida serão apresentados a revisão bibliográfica (Seção 1.3) e a motivação deste trabalho juntamente com os impactos sócio-econômicos da corrosão (Seção 1.4). O capítulo se encerrará com a apresentação dos objetivos desse trabalho (Seção 1.5).

1.1 - Corrosão de metais e ligas

A corrosão refere-se a processos que envolvem a deterioração de materiais metálicos, ligas ou materiais não metálicos pela sua interação química (reações com transferência de carga ou elétrons) ou eletroquímica (reações sem geração de corrente elétrica), aliadas ou não a desgaste mecânico, num determinado meio agressivo no qual o material está em contato [1]. Este processo é espontâneo e resulta na formação de produtos de corrosão, protetores ou não-protetores, e na liberação de energia. Quando os produtos de corrosão não inibem seu avanço, devido a baixa aderência, pouca espessura, porosidade ou a solubilidade destes [4], os materiais metálicos ou ligas atacadas perdem suas propriedades e podem não satisfazer mais aos fins a que se destinavam [6].

Estas ligas podem estar presentes nas estruturas metálicas enterradas ou submersas tais como minerodutos, oleodutos, gasodutos, adutoras, tanques de armazenamento de combustíveis como gasolina álcool e óleo diesel [7], ou seja, nas mais variadas atividades desenvolvidas pelo homem.

Um dos produtos de corrosão do ferro na presença de oxigênio gasoso é o óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Quando a oxidação do ferro ocorre em meio contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S), um dos produtos de corrosão é o sulfeto de ferro (FeS_2), semelhante ao minério de ferro conhecido como pirita [8, 9]. Desse fato, uma outra definição conhecida para a corrosão pode surgir, como sendo o inverso dos processos metalúrgicos [7].

Além da classificação geral da corrosão por química ou eletroquímica, diversas classificações tem existido ao longo do tempo. Uma visão mais ampla separa a corrosão em duas categorias, a corrosão que não é influenciada por outros processos como a presença de estresse ou erosão, e as que são [10]. Uma visão mais focada irá categorizar a corrosão como uniforme ou localizada [11], aquosa ou gasosa, líquida ou seca, etc. Mas existe também a classificação por formas (ou tipos) de corrosão, a qual tem a vantagem de processos com mecanismos similares poderem ser alocados juntos em subclasses [10].

As formas de corrosão podem ser classificadas de diversas maneiras, uma delas envolve cinco subclasses: (i) morfologia (tamanho e forma); (ii) causas ou mecanismos (galvânica entre metais distintos ou relacionada a diferenças microestruturais – intergranular, eletrolítica – por correntes de fuga¹, por aeração diferencial, seletiva – por desincação e grafitização, em contorno de solda, por empolamento ou fragilização pelo hidrogênio, etc.); (iii) fatores mecânicos (tensão, atrito, fadiga, erosão); (iv) meio corrosivo (corrosão microbiológica, atmosférica, pela água do mar, etc.) e (v) localização do ataque (punctiforme, intergranular, etc.) [7, 4, 5]. Uma classificação quanto ao tamanho e forma do ataque é dada na FIGURA 1.1, juntamente com as fotos de materiais metálicos atacados.

¹ Um exemplo desse tipo de corrosão relacionada a oleodutos ocorre quando estes se encontram próximos a ferrovias.



FIGURA 1.1: Classificação do processo de corrosão segundo o tipo do ataque [7].

Outra classificação por formas também encontrada envolve agora seis subclasses: (i) corrosão uniforme; (ii) corrosão localizada (pites); (iii) corrosão metalurgicamente influenciada (intergranular); (iv) corrosão microbiologicamente influenciada. Todas como formas de corrosão não influenciadas por outros processos, e (v) degradação mecanicamente assistida e (vi) ruptura ambientalmente induzida (danos por hidrogênio), como formas de corrosão influenciadas por outros processos [10].

A corrosão localizada (por pites), a corrosão metalurgicamente influenciada (intergranular) e ruptura induzida pelo meio (danos por hidrogênio), serão discutidas mais detalhadamente por serem importantes para o desenvolvimento do presente trabalho.

Na corrosão metalurgicamente influenciada, a corrosão de um material metálico ou liga depende da composição química da própria liga. No caso do aço carbono 1020, por exemplo, a porcentagem de carbono gira em

² A Norma-G-46-76-ASTM, apresenta diferentes formas de pites, os quais se assemelham a classificação usual no Brasil para corrosão por placas e alveolar. Shreir, L.L. [11] utiliza os termos pites arredondado e pites angulosos ou puntiformes para se citar a corrosão alveolar ou por placas, classificando estas duas também como formas de corrosão por pites.

torno de 0,18 a 0,23% e suas fases majoritárias dependentes da temperatura são, a fase ferrita FIGURA 1.2 (a) e a perlita FIGURA 1.2 (b). Na corrosão intergranular, o contorno de grão funciona como região anódica, devido ao grande número de discordâncias presentes nessa região (a). A diferença na composição pode desenvolver-se como um resultado da migração de impurezas ou elementos de liga, causando assim uma diminuição ou enriquecimento no teor de um elemento nas áreas do contorno de grão. Essa forma de corrosão diminui as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão da liga, e na presença de meios líquidos, pode ocorrer corrosão preferencial desses contornos de grãos em detrimento de outras regiões (a). Nesse momento, a história metalúrgica de uma liga torna-se importante, pois tratamentos térmicos não afetam somente o tamanho e forma de grãos, mas também a composição, localização, quantidade e tamanho dos constituintes intermetálicos [7].

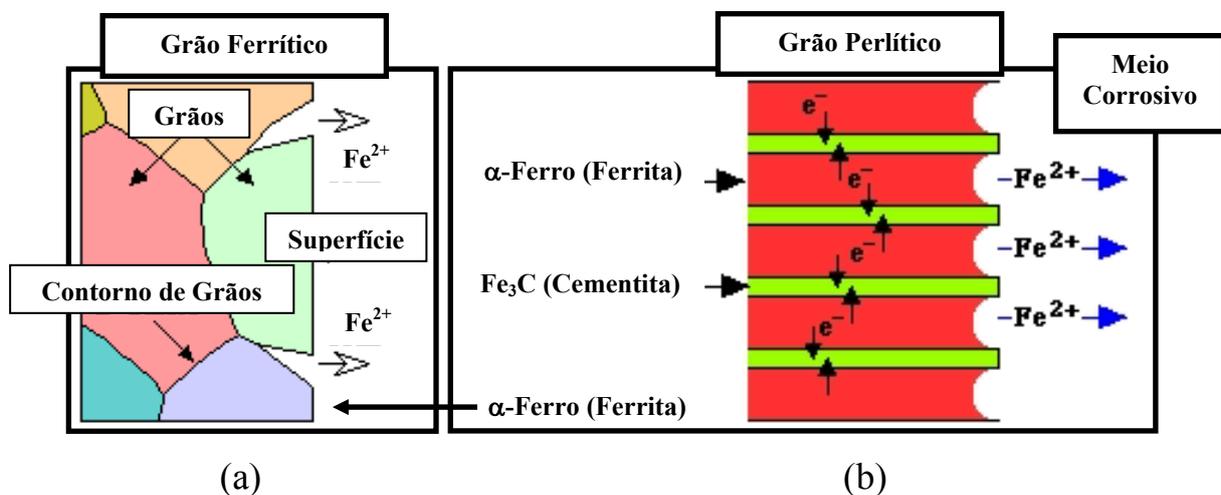


FIGURA 1.2: Representação esquemática do ataque seletivo ao contorno dos ferríticos (a) e entre as lamelas de α -ferro e cementita nos grãos perlíticos (b).

Na corrosão localizada ou corrosão por pites, de uma maneira geral, é caracterizada pela formação de pequenas cavidades de profundidade considerável. Ocorre nos metais que são particularmente sensíveis a esse tipo de corrosão devido a sua composição química. Por exemplo, no aço carbono a presença de Mn e S como elementos de liga pode gerar inclusões de MnS, que

são regiões pré-dispostas a sofrer corrosão por pites [12], FIGURA 1.3. Outro caso de corrosão por pites se enquadra em ligas metálicas que dependem de filme gerados devido a componentes presentes no meio corrosivo³, como é o caso do H₂S que gera filme de sulfeto de ferro sobre o aço carbono [13]. Esses filmes são destruídos por alta concentração de determinados íons (Cl⁻, CN⁻, Br⁻, H⁺, etc.) e a corrosão tende a se processar nessas falhas do filme que expõem a superfície metálica novamente ao meio corrosivo.

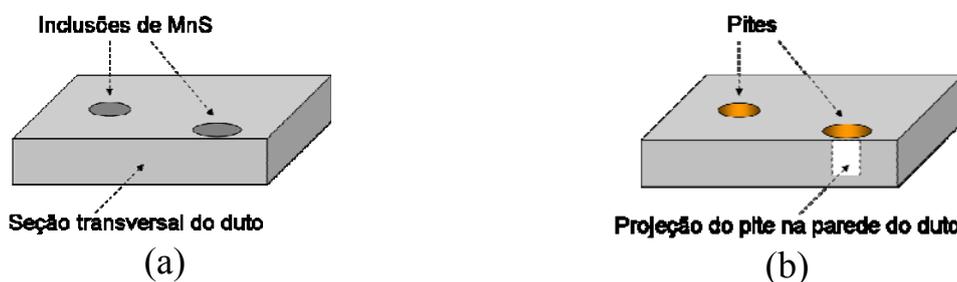


FIGURA 1.3: Representação esquemática de inclusões de MnS em uma seção transversal da parede do duto (a) e após sofrer ataque corrosivo revelando os pites (b).

Na ruptura ambientalmente induzida, a fragilização pelo hidrogênio de metais puros, aços e ligas não ferrosas é um dano decorrente da incorporação de hidrogênio atômico e retenção como gás hidrogênio acima de certo nível tolerado no interior do material metálico. Isso pode gerar tensões internas e diminuir principalmente a capacidade de deformação do material usado para constituição de peças sujeitas a tensões de trabalho ou mesmo livre de tensões [14, 15]. Dentre as muitas fontes de hidrogênio atômico estão o vapor d'água a altas temperaturas, decapagem por meios ácidos, eletrodeposição de metais, proteção catódica, eletrólise, entre outros [7, 15].

O hidrogênio atômico ou nascente pode se combinar na superfície do metal ou difundir para dentro da rede cristalina em três situações distintas, causando diversos tipos de danos na estrutura metálica, FIGURA 1.4 [16, 17 e 18].

³ O caso principal é o aço inox com a formação de Cr₂O₃ na superfície como filme protetor da corrosão, mas esse caso não será abordado nessa tese uma vez que o presente estudo enfoca o aço do tipo carbono em que Cr não está presente como um dos elementos na liga na constituição deste material.

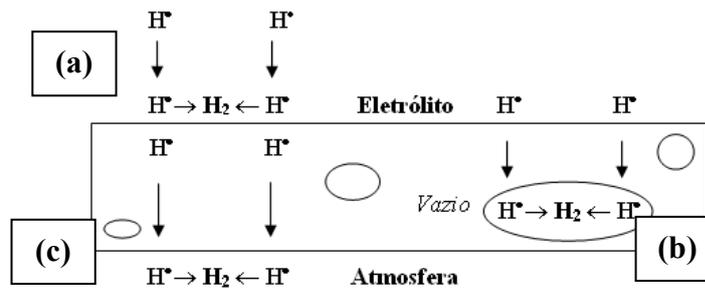


FIGURA 1.4: Diagrama esquemático ilustrando as três regiões onde o hidrogênio atômico pode se combinar para formar hidrogênio molecular (a, b e c). Empolamento pelo hidrogênio quando esta combinação ocorre em defeitos da estrutura cristalina no interior do material metálico (b) [16].

A primeira (a) ocorre na superfície metálica em contato com o eletrólito, na segunda (b), o hidrogênio pode difundir para dentro do aço e se alojar em defeitos na estrutura cristalina do mesmo e por último permear toda a estrutura metálica e se combinar do outro lado (c). O aumento da concentração de H_2 , e conseqüente o aumento da pressão no interior do espaço vazio, causam o empolamento pelo hidrogênio e ruptura do material [7, 16, 17 e 18].

No caso da corrosão do aço o sulfeto de ferro formado deposita-se sobre a superfície do aço e, apesar de contribuir para a absorção do hidrogênio atua como barreira física entre o material metálico e o meio, atenuando a corrosão [14, 19].

Existem outros danos causados pela entrada de hidrogênio no aço e estes estão apresentados de forma resumida na Tabela 1.1. O ocorrência destes outros mecanismos envolvidos na deterioração pelo hidrogênio depende, dentre outros fatores, da microestrutura do aço, da ocorrência de zonas termicamente afetadas (ZTA), da presença de tensões residuais ou aplicadas no aço, e das condições do meio em contato com o aço tais como, pH, concentração de sulfetos, presença de cloretos, etc.

Tabela 1.1: Mecanismos e danos causados pela entrada de hidrogênio no aço [16].

Tipo	Mecanismo	Característica	Ocorrência
HB	H [•] se recombinado para formar H ₂ (g), em defeitos da estrutura cristalina do aço.	Bolhas.	Aços de baixa resistência Ocorre em inclusões e descontinuidades.
SSC	H [•] se combinando em regiões de altas tensões no aço.	Trincas transgranulares e intergranulares.	Aços de alta resistência Ocorre a [H ₂ S] > 50 ppm com alto pH e ZTA.
HIC	Evolução de H ₂ (g) perto de inclusões no aço.	Trincas transgranulares e intergranulares com direção indefinida.	Igual a SSC em metais moles.
SOHIC	HIC com trinca em degraus junto com HB.	Trincas que atravessam o aço e se propaga na direção das tensões.	Regiões de tensões ZTA da solda.

HB = *Hydrogen Blistering*: Empolamento pelo hidrogênio.

SSC = *Sulfide stress cracking*: Trinca sob tensão por sulfetos.

HIC = *Hydrogen Induced Cracking*: Trinca induzida por hidrogênio.

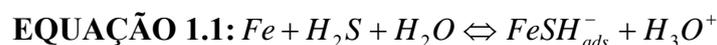
SOHIC = *Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking*: Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões.

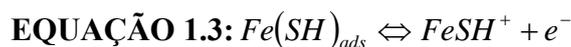
Todas as últimas três formas de corrosão listadas: localizada, intergranular e danos por hidrogênio, ocorrem em tubulações de transporte de hidrocarbonetos na indústria de prospecção do petróleo, onde o processo corrosivo se dá pela formação de filmes sulfeto de ferro na peça de aço atacada. A definição e descrição da corrosão nesse meio será o tema discutido a seguir.

1.2 - Corrosão do ferro em meio de sulfeto

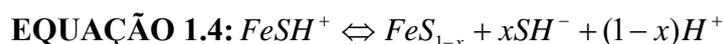
Esta forma de corrosão é chamada de corrosão do tipo sulfeto, devido à formação de sulfeto de ferro na superfície da peça de aço atacada [6, 13, 14, 16 e 19]. Esse sulfeto de ferro pode ainda ter diferentes graus de inibição ou ativação da corrosão do aço, o que dependerá das condições e composição do meio aquoso em contato com o metal e do próprio metal.

Segundo Ma *et al.* [20] e Shoesmith *et al.* [21] o provável mecanismo de dissolução do ferro em soluções contendo H₂S pode ser descrito via a EQUAÇÃO 1.1 até a 1.3, com formação de espécies adsorvidas.

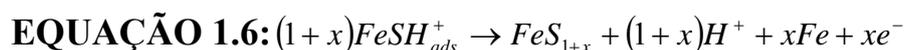




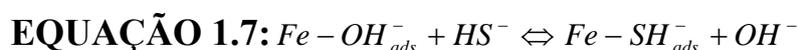
De acordo com Shoesmith *et al.* [21, 22] a espécie $FeSH^{+}$ pode ser incorporada diretamente no crescimento de camadas de mackinawita⁴ $FeS_{(1-x)}$ via EQUAÇÃO 1.4 em pH entre 3 e 5, ou pode ser hidrolisado para produzir Fe^{2+} via EQUAÇÃO 1.5, em pH 2 o que evita o espessamento do filme [20, 21].



A mackinawita, parcialmente formada na faixa de pH 3 a 4, em baixas concentrações de H_2S exibe inicialmente mais efeito de acelerar a corrosão do que inibir. O efeito de inibição pode ocorrer em tempos de exposição mais elevados onde a mackinawita se converte em outros sulfetos de ferro, com diferentes estequiometrias como pirita, pirrotita ou troilita⁵ [20, 23]. Segundo Ren, C. [24] a conversão de mackinawita a pirrotita ocorre segundo a EQUAÇÃO 1.6.



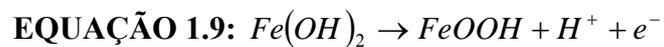
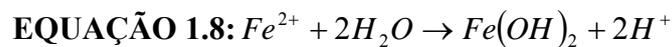
Em pHs inferiores a 5,5 não ocorre a formação significativa de filme de sulfeto de ferro a ponto de apresentar um caráter protetor a corrosão, mas em pHs mais elevados, a EQUAÇÃO 1.5 é desfavorecida e o filme de sulfeto agora pode se formar. Hansson *et al.* [25] e Shoesmith *et al.* [26, 27] estudaram o efeito do HS^{-} , na faixa de pH 6-12, sobre o crescimento do óxido de ferro e constataram a dependência da concentração de OH^{-} . Se $[HS^{-}]$ é maior que a de $[OH^{-}]$ ocorre preferencialmente à adsorção de HS^{-} levando a um processo competitivo na superfície, como demonstra a EQUAÇÃO 1.7.



⁴ Alguns autores considerarem mais adequada a representação $FeS_{(1-x)}$, para indicar que este composto é deficiente em enxofre, mas ela é comumente representada por $Fe_{(1-x)}S$.

⁵ A Pirrotita, $Fe_{(1-x)}S$, quando é estequiométrica costuma ser chama de Troilita, FeS .

A alta polarizabilidade dos anions HS^- faz com que estes reajam imediatamente com o ferro metálico de acordo com as equações EQUAÇÃO 1.1 a 1.3 [25]. A rápida formação de sulfeto de ferro causa um stress crescente no filme, possivelmente devido a tensões na rede, o que leva a quebra do filme e dissolução adicional em certas zonas pontuais, onde o ferro pode reagir novamente formando oxi-hidróxidos, EQUAÇÃO 1.8 e EQUAÇÃO 1.9, quando a concentração de sulfeto é reduzida na interface filme/solução. Isto configura a formação de filmes mistos de sulfeto de ferro e oxi-hidróxidos de ferro.



Se ocorrer processos difusionais a natureza das espécies que irá difundir vai depender do pH. Para Sosa *et al.* [28] que realizou um estudo sobre os processos difusionais através do filme de sulfeto em pH 8,8 (solução de $(NH_4)_2S$ com a presença de cianetos), o crescimento do filme pode estar ocorrendo pela difusão do ferro através dos produtos de corrosão. Por meio de uma análise do perfil da composição do filme de sulfeto de ferro, por espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS), em função de sucessivas decapagens do filme, se verificou que a razão Fe/S e Fe/O incrementava no sentido normal da interface filme/solução para a interface filme/aço carbono, ou seja, a porcentagem de enxofre no filme aumenta da direita para a esquerda (Ver seta na FIGURA 1.5). Segundo a composição determinada, as possíveis formas de sulfeto de ferro estão apresentadas na FIGURA 1.5. Nesse caso, pode ocorrer as reações em estado sólido envolvendo o mecanismo de dissolução e precipitação, segundo o autor.

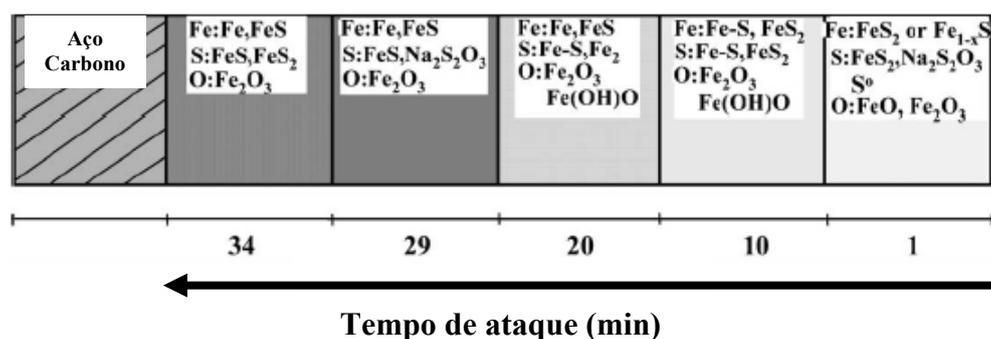


FIGURA 1.5: Diagrama esquemático da estrutura química do filme de corrosão eletroquimicamente crescido sobre aço carbono em 1 mol L⁻¹ de (NH₄)₂S [28].

A difusão, para Arzola *et al.* [29], ocorre envolvendo o H₂S e também o H⁺, espécies encontradas em pHs inferiores a 5,5. Seu trabalho envolveu a corrosão do aço em uma solução salina 3,5% de NaCl contendo H₂S nas concentrações de 100, 650 e 2550 ppm em diferentes temperaturas (20 e 60°C) utilizando impedância eletroquímica. Para a presença de difusão de espécies através de um filme de sulfeto de ferro que se formou durante a evolução da corrosão, foi verificado que existia diferenças de acordo com a temperatura nas medidas de impedância sobre o aspecto difusional e não foi constatada nenhuma proteção do filme contra a corrosão, pois nesta faixa de pH a EQUAÇÃO 1.5 ocorre e o filme de sulfeto de ferro não é protetor.

Como neste trabalho será abordado especificamente o efeito das espécies H₂S_{aq} e HS⁻_{aq}, estudos envolvendo a espécie S²⁻_{aq} não serão apresentados aqui.

Como visto, a corrosão do tipo sulfeto depende da espécie de sulfeto dissociada no meio. Um diagrama de pH e potencial para o ferro em meio de sulfeto será apresentado a seguir.

1.2.1 - Diagrama de Pourbaix para corrosão do aço em meio de sulfeto

Um levantamento inicial das possíveis reações e dos produtos de corrosão de um determinado sistema pode ser obtido por meio da observação de diagramas de equilíbrio entre potencial e pH – conhecidos como diagramas de Pourbaix – os quais mostram as regiões de estabilidade de diferentes espécies de um sistema. Um exemplo deste diagrama é apresentado na FIGURA 1.6, envolvendo espécies estáveis num sistema Fe – S – H₂O, onde a potenciais mais negativos apresenta-se a região de imunidade (azul). Na faixa de pH entre 0 até cerca de 4, a potenciais mais positivos do que a região de imunidade, encontra-se a região de corrosão ativa do metal, gerando íons Fe²⁺ e Fe³⁺ (amarelo). Nas três zonas centrais tem-se a região de passivação, com formação de filmes de FeS (verde) e FeS₂ (verde-claro) e óxidos de ferro Fe₃O₄ e Fe₂O₃ na outra (laranja). A eficiência da proteção ao metal dependente do tipo de sulfeto de ferro formado [14, 30].

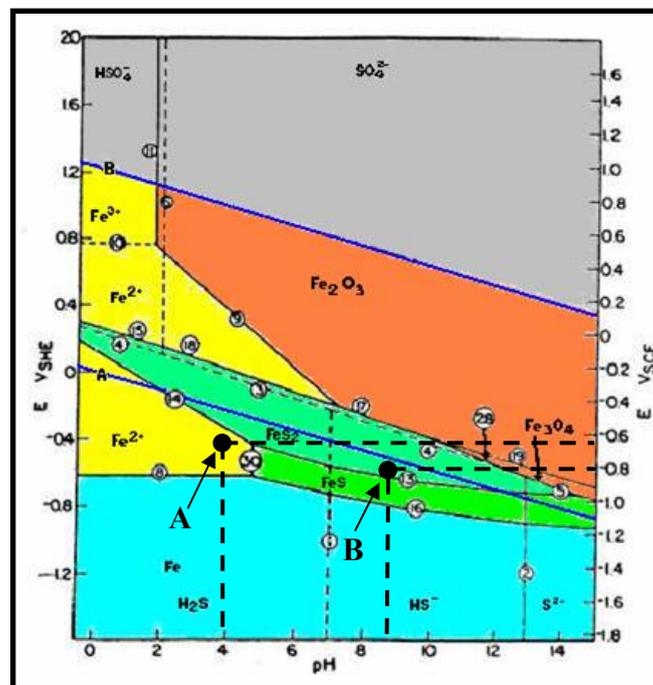


FIGURA 1.6: Diagrama de Pourbaix para o sistema ternário ferro-sulfeto-H₂O, mostrando o produto das dissociações do H₂S nos diferentes pHs a 25°C [31].

Neste diagrama também é possível observar as espécies estáveis de enxofre em cada região H_2S ($\text{pH} < 7$), HS^- ($7 < \text{pH} < 13$) e S^{2-} ($\text{pH} > 13$) e, a potenciais extremamente positivos, HSO_4^- e SO_4^{2-} (cinza). É importante ressaltar, no entanto, que os limites do diagrama e as espécies envolvidas variam conforme as condições do meio, sobretudo a composição. Algumas das reações envolvidas no diagrama de equilíbrio representado pela FIGURA 1.6 são apresentadas abaixo na TABELA 1.2 [4, 5, 10, 31].

TABELA 1.2: Algumas reações envolvidas nas respectivas interfaces do diagrama de Pourbaix na FIGURA 1.6.

Interfaces no Diagrama	Reações
$\text{FeS}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$
$\text{FeS}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-_{(\text{aq})}$
$\text{Fe}^{2+}/\text{FeS}_2$	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}_2\text{O}_3^- + 5\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}^{2+}/\text{FeS}_2$	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeS}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 18\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeS}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$

O digrama apresentado na FIGURA 1.6 será utilizado de forma comparativa com os dados experimentais com a finalidade de se entender a formação do filme de sulfeto de ferro sobre o aço carbono.

Neste caso, observando as regiões em estudo “A” e “B” enfocadas aqui. O potencial de corrosão, por exemplo, do aço carbono 1020 observado experimentalmente é de aproximadamente -0,65 em “A” e -0,78 V em “B”, vs Ag/AgCl (Sat.), nos pHs de 4 e 9, respectivamente. A oxidação do ferro com formação do filme de sulfeto é favorecida em pH 9, como indica o diagrama, e indo em direção a potenciais mais positivos outros filmes de sulfeto de ferro com outras estequiometrias podem ocorrer, além da formação de óxidos de ferro.

Neste sentido a próxima seção apresenta o comportamento eletroquímico do ferro em soluções alcalinas com sulfetos.

1.2.2 - Comportamento eletroquímico do ferro em soluções alcalinas com sulfetos

O comportamento eletroquímico do ferro foi extensivamente estudado na literatura [21, 25, 26, 27, 32]. Segundo Shoesmith *et al.* [26] na ausência de sulfeto (curva “a” tracejada), dois picos de formação de óxido foram identificados em meio básico. Este picos (I) e (II) vistos nas voltametrias cíclicas da Figura 1.7(a) são atribuídos, respectivamente, à formação de Fe(OH)_2 pelas reações: i) $\text{Fe} + \text{OH}^-_{\text{ads}} \rightarrow \text{Fe(OH)}_{\text{ads}} + \text{e}^-$, ii) $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2_{\text{ads}} + \text{e}^-$, iii) $x\text{Fe(OH)}_2_{\text{ads}} + \text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow (x+1)\text{Fe(OH)}_2_{\text{rede}} + 2\text{e}^-$. Com posterior formação de uma mistura de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir do filme formado no primeiro pico – reações: i) $\text{Fe} + 2\text{Fe(OH)}_2_{\text{rede}} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{rede}} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$, ii) $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{rede}} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3_{\text{rede}} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$. Para estas reações, os sub-índices “ads” e “rede” representam espécies adsorvidas e pertencentes à rede do filme, respectivamente. Já os picos (III) e (IV), da varredura no sentido catódico, foram relacionados à redução das camadas de óxido produzidas nos picos (II) e (I), respectivamente.

Quando o sulfeto é adicionado ao sistema (curva “a” sólida), foi observado na varredura anódica, além da redução de tamanho dos picos referentes aos óxidos, o aparecimento de um novo pico (V) no potencial de -0,484 V (ER usado foi um ECS). Este último foi atribuído parcialmente à deposição eletroquímica de enxofre segundo a reação: $8 \text{HS}^- \rightarrow \text{S}_8 + 8 \text{H}^+ + 16 \text{e}^-$. Na varredura catódica o pico (VI), em -1,336 V, é atribuído consequentemente a redução do enxofre depositado em (V).

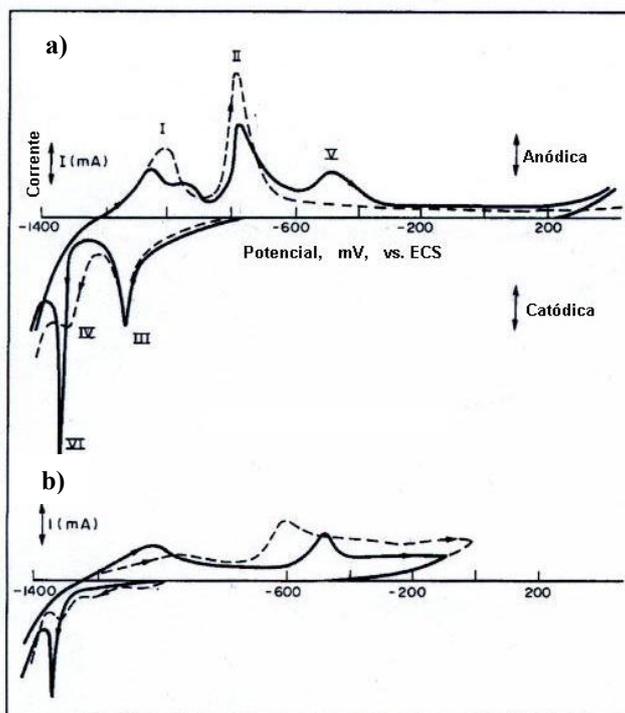


Figura 1.7: Voltametrias cíclicas realizada a uma $vv = 10 \text{ mV s}^{-1}$ na faixa de potenciais de $-1,4$ a $0,4 \text{ mV}$. Nos meios de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH (----) e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHS (—) (a), e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHS (—) e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaHS (----) (b) [26].

O aumento nas concentrações de HS^- e OH^- em solução (curva “b” sólida) causou a diminuição do pico (I), ausência do pico (II) e deslocamento do pico (V) para potenciais mais positivos. Neste caso, segundo os autores a presença de sulfeto provocava a inibição da formação do pico (I) de óxido e, principalmente, do pico (II) devido a um mecanismo de adsorção competitiva de OH^- e HS^- . Este fato também foi observado posteriormente por Hansson *et al.* [25], como a taxa de crescimento do óxido é proporcional ao número de locais disponíveis para adsorção de OH^- , a forte adsorção de HS^- nos sítios ativos da superfície do óxido reduz o crescimento deste.

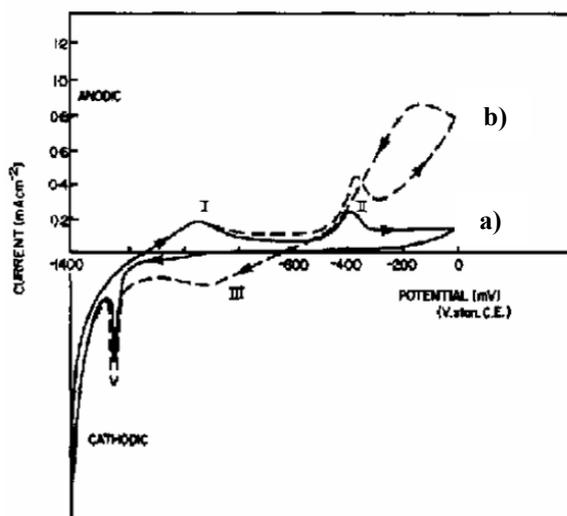


Figura 1.8: Voltametrias cíclicas realizada a uma $vv = 10 \text{ mV s}^{-1}$ na faixa de potencias de -1,4 a 0 mV. Nos meios de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH com $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHS (—) (a), e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHS (----) (b).

Em outro trabalho, Shoosmith *et al.* [27] como apresentado na Figura 1.8, em (a) se tem o mesmo comportamento observado anteriormente para os picos (I) e (II). Mas quando a concentração de OH^- é reduzida a Figura 1.8 (b) mostra que a deposição do enxofre não manteve a passivação, pois a corrente aumenta novamente e foi observado a formação de um filme sulfeto de ferro de cor preta sobre a superfície. Como a varredura catódica de (b) apresentou uma maior atividade da superfície, o autor concluiu que este filme de sulfeto é menos protetor do que o filme de óxido original. O pico largo de redução (III) que pode ser identificado em torno de -0,9 V, foi relacionado à redução do sulfeto. Este processo, no entanto, não é suficiente para reduzir totalmente o sulfeto formado em (II).

Portanto, a natureza dos produtos de corrosão que podem ser formados em meio de sulfeto na faixa de em pHs de 9 a 12 depende da concentração da espécie HS^- (espécie estável nesta faixa de pH) e da concentração de OH^- . Isto configura que em meios alcalinos com sulfetos ocorre a formação de filmes mistos de sulfeto de ferro e oxi-hidróxidos de ferro [27].

Um diagrama da dissociação do sulfeto e um resumo das reações apresentadas nas seções 1.2, 1.2.1 e 1.2.2 é apresentado a seguir.

1.2.3 - Diagrama de dissociação do H₂S e resumo das possíveis reações envolvidas na formação do filme de sulfeto de ferro

A Tabela 1.3 mostra as constantes de dissociação (pK) e a constante de equilíbrio (K) para o H₂S em solução. Na Figura 1.9 está representado graficamente a variação de concentração de H₂S e seus produtos de dissociação (HS⁻ e S²⁻) em função do pH.

TABELA 1.3: Constantes de equilíbrio e de dissociação do H₂S [33].

HA	A ⁻	K	pK	T / °C
H ₂ S	HS ⁻	9,1 x 10 ⁻³	7,04	25
HS ⁻	S ²⁻	1,1 x 10 ⁻¹²	11,96	25

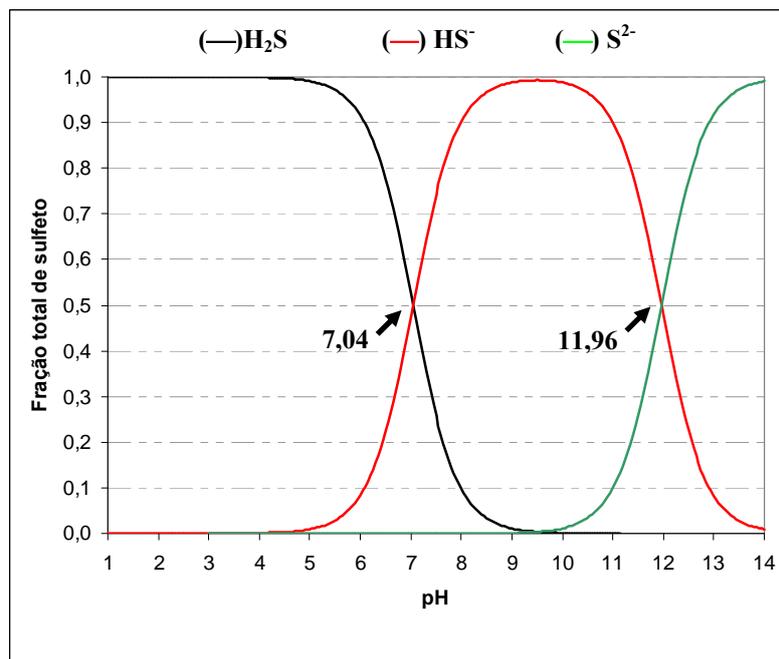


FIGURA 1.9: Diagrama de dissociação do H₂S em diferentes pHs (Fonte: Próprio Autor, gerado a partir das constantes de dissociação do H₂S [33]).

Em pHs menores que 4 a forma majoritária está como H₂S, não havendo dissociação do sulfeto. Entre pHs 7 e 9 há uma mistura do sulfeto de hidrogênio com seu primeiro produto de dissociação, o íon bissulfeto (HS⁻), o

qual atinge a dissociação completa entre os pHs 9 e 10. Acima deste valor, em pHs mais alcalinos, se encontra o último produto de dissociação do sulfeto de hidrogênio (S^{2-}). As reações envolvidas para a dissociação do H_2S , em solução aquosa, estão listadas na Tabela 1.4.

TABELA 1.4: Reações envolvidas na dissociação do H_2S [33].

pH	Conversão	Reação
7,04	H_2S/HS^-	$H_2S \rightarrow H^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$
11,96	HS^-/S^{2-}	$HS^- + H_2O \rightarrow H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$

Dentro desse contexto o aço carbono pode sofrer corrosão nesses meios segundo as reações descritas na TABELA 1.5, podendo haver até formação de filme de passivação se as condições de pH e a espécie corrosiva presente forem adequadas [4, 5]. Para um meio livre de O_2 dissolvido, são encontradas, ao final desta tabela, as respectivas reações globais envolvendo cada uma das três espécies de sulfeto dissociadas segundo as respectivas faixas de pHs.

TABELA 1.5: Reações envolvidas na corrosão e formação do filme de sulfeto de estequiometria variável.

Reações envolvidas			
Anódica	A	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ($E_0 = -0,44$ V)	
Catódica	B	pH < 4	$H_2S \rightarrow H_2S_{aq}$ ou $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$
		4 < pH < 12	$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$
		pH > 12	$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$ ou $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$
	C	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ou $2H^* (Evolução de Hidrogênio)$ ($E_0 = 0$ por definição)	
	D	$2HS^- + 2e^- \rightarrow 2H^* + 2S^{2-}$ (Redução do íon bissulfeto em meio neutro e básico)	
	E	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ (Redução da H_2O em meio neutro ou básico) ($E_0 = -0,83$ V)	
	F	$*O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (Redução de Oxigênio em meio ácido) ($E_0 = 1,23$ V)	
	G	$*O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ (Redução de Oxigênio em meio neutro ou básico) ($E_0 = 0,40$ V)	
	H	$**S_y^{2-} + 2xH^+ + 2(x-1)e^- \rightarrow xH_2S + S_{y-x}$	
I	$2H_2S + 2e^- \rightarrow 2HS^- + H_2$ [29]		
Global*	Soma: A, B(pH < 4), I e C		$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H^*$
	Soma: A, B(pH < 12) e D		$Fe + HS^- \rightarrow Fe_xS_y + H^+$
	Soma: A, B(pH > 12) e E		$Fe + 2HS^- \rightarrow FeS + H_2 + S^{2-}$

* em meio com O_2 dissolvido.

** equação generalizada.

Pela Tabela acima pode-se concluir que na presença do H_2S , dependendo do pH tem-se no processo de corrosão do Fe como reação anódica a dissolução do metal (reação A) e como possíveis reações catódicas: a redução do H^+ (reação C), redução do HS^- (reação D) ou a redução da água (reação E). Como observado na TABELA 1.5 os potenciais de redução do O_2 em meio ácido, neutro ou básico são mais positivos que o do Ferro. As reações catódicas F e G podem então serem favorecidas em meios contendo oxigênio dissolvido. A espécie S^{2-} pode reagir de acordo com a equação “H” e por fim, o sulfeto de hidrogênio pode reagir segundo reação “I” liberando o íon bissulfeto e hidrogênio atômico.

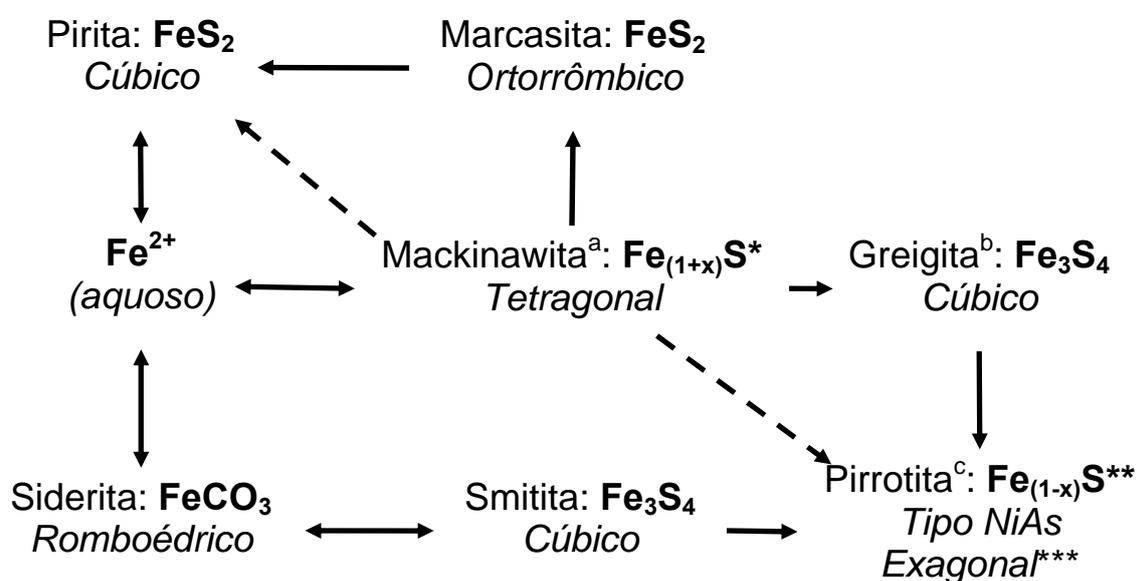
Deve-se ressaltar a possibilidade de formação de hidrogênio atômico (H^\bullet) nas reações “C” e “D” na presença de polissulfetos, o qual por sua vez pode ser formado segundo a reação “H”. A formação de polissulfetos funciona como um catalisador negativo, diminuindo a velocidade com que os átomos de hidrogênio se combinam para formar hidrogênio molecular. A presença de H atômico pode levar à corrosão por empolamento e a outros mecanismos como anteriormente apresentado na Tabela 1.1.

O diagrama de Pourbaix apresentado anteriormente apenas relaciona as regiões e condições de dissolução ativa e de formação de filme de acordo com o pH e potenciais, mas não apresenta se este filme é protetor ou não. A próxima seção enfocará os tipos de filmes de sulfeto de ferro e, como indicado por Ma *et al.* [20] e Yin *et al.* [23], as possíveis interconversões destes filmes.

1.2.4 - Tipos, possíveis reações e interconversões de filmes de sulfeto de ferro

A camada de sulfeto formada sobre o aço varia muito em composição química, estequiometria, estrutura cristalográfica, porosidade e,

consequentemente, em poder de proteção, de acordo com as condições do meio em que são formados (pH da solução, concentração de H_2S , tempo de formação ou imersão, composição da solução, etc.). Pode ainda haver interconversão [14, 28] entre os diferentes tipos de estruturas, ou espécies metaestáveis como a mackinawita formando espécies mais estáveis como a pirita ou troilita [20]. Na FIGURA 1.10 são apresentadas as espécies de sulfeto de ferro e as formas cristalinas que podem ser obtidas em solução aquosa.



^aMackinawita também pode ser chamada de Kansita.

^bGreigita também pode ser chamada de Melnikovita.

^cA Pirrotita estequiométrica é chamada de Troilita

*composição química com X variando de 0,57 a 0,64.

**composição química com X variando de 0,14 a 0.

***composição química com X variando de 0,1 a 0,06.

FIGURA 1.10: Principais tipos e interconversões de sulfeto de ferro em solução aquosa.

A mackinawita também chamada de kansita, possui estrutura cristalina tetragonal e de composição $Fe_{(1+x)}S$, com “x” variando entre 0,057 e 0,064 [30, 34]. Alguns autores consideram mais adequada a representação $FeS_{(1-x)}$, para indicar que este composto é deficiente em enxofre, possui coloração preta e opaco, é solúvel em HCl concentrado (liberando H_2S), sofre rápida oxidação em contato com o ar, formando γ -FeOOH (lepidocrocita) e enxofre ortorrômico. Com o aumento da concentração de H_2S no meio, a quantidade de mackinawita no filme formado sobre o metal também aumenta, principalmente,

em pHs entre 3-5 [20]. Devido aos defeitos que sua estrutura sólida apresenta este tipo de sulfeto de ferro não oferece boas características protetoras [14, 20].

A pirrotita é um sulfeto de ferro deficiente em ferro, com composição variando de Fe_7S_8 a FeS (troilita, que é a pirrotita estequiométrica) e sua estrutura cristalina é do tipo do arseneto de níquel, mas também ocorre na forma hexagonal, na faixa de composição de $\text{Fe}_{0,90}\text{S}$ a $\text{Fe}_{0,94}\text{S}$ [34]. Suas propriedades magnéticas dependem da temperatura e da composição. A temperaturas maiores que 200°C a pirrotita tende ao ferromagnetismo com o aumento da deficiência de cátion, porém, abaixo de 200°C a pirrotita hexagonal é antiferromagnética e possui coloração marrom ou, no caso da troilita, preta.

A greigita é um tio-espinélio de ferro, Fe_3S_4 , com um arranjo cúbico densamente empacotado com oito íons de ferro em coordenação tetraédrica e dezesseis íons de ferro em coordenação octaédrica. Tem sido relatado que esta espécie de sulfeto pode ocorrer como produto de corrosão de aço em um eletrólito aquoso de sulfeto de hidrogênio, é ferromagnético [34] e apresenta propriedades semicondutoras [30].

A smitita possui uma mistura de empacotamento cúbico e hexagonal denso, apresenta coloração marrom é ferromagnética [30].

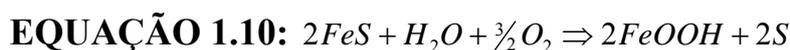
A marcassita é um dissulfeto ferroso com estrutura ortorrômbica com o enxofre apresentando-se sob a forma de polissulfeto (S_2^{2-}) [34], apresenta coloração amarela e é magnética.

A piritita é a espécie de sulfeto de ferro mais comumente encontrada na natureza. Trata-se de um polissulfeto de ferro (II) que possui estrutura cristalina cúbica. Aliás, esta foi uma das primeiras estruturas analisadas pela técnica de difração de raios X. 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. Espectroscopias Mossbauer mostraram que a ligação ferro-enxofre na piritita é

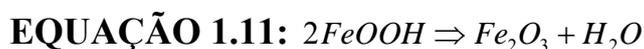
mais forte do que na marcassita, o que torna a pirita mais iônica [14, 30] e amarela.

Em soluções livres de oxigênio [14] observou-se que os produtos de corrosão sobre eletrodos de ferro evoluíram de fases ricas em ferro para as ricas em enxofre, conforme a sequência: mackinawita → sulfeto de ferro cúbico → troilita → pirrotita → pirita, sendo a última fase termodinamicamente favorecida. A proteção contra corrosão é maior nas fases pirita e pirrotita do que na fase inicial mackinawita [8].

Além da interconversão, segundo Bernard *et al.* [9], o sulfeto pode reagir com o O₂ dissolvido para formar oxi-hidróxi de ferro quando este é exposto ao ar, EQUAÇÃO 1.10.



Na formação da hematita o O₂ pode ser totalmente consumido e o próprio íon bissulfeto SH⁻ pode reagir diretamente com o filme de sulfeto de ferro, EQUAÇÃO 1.11, e EQUAÇÃO 1.12.



Quando o filme de sulfeto e óxido ferro é exposto ao ar, o ferro é rapidamente oxidado em poucos minutos formando um produto de corrosão verde, akaganeita, β-FeOOH. Este produto de corrosão ocorre quando a quantidade de O₂ é baixa para assegurar a oxidação a Fe³⁺ [9].

1.3 - Revisão bibliográfica

A corrosão por H₂S na produção e transporte de hidrocarbonetos é uma das mais importantes áreas da pesquisa em corrosão [35, 36]. A corrosão do ferro na presença de H₂S dissolvido em água depende da dissociação molecular

do H_2S [37], como descrito anteriormente na TABELA 1.4, de modo que o aço se oxida a Fe^{2+} com a dissociação do sulfeto.

O Instituto Americano de Petróleo (API) [37] classifica o aço para uso em ambiente de H_2S como API 5LX, onde o X indica o número identificador do aço [38]. Em geral, o aço mais usado na indústria de petróleo é o aço microligado, também conhecido como aço HLSA (High Strength Low Alloy) para a manufatura de tubulações (oleodutos).

Como o material metálico constituinte da tubulação é um dos fatores que influenciam a corrosão do tipo sulfeto. O trabalho de Fragieli *et al.* [39] enfoca o comportamento eletroquímico de duas ligas microligadas de aço do tipo APX 5L65 em meio de H_2S a temperatura ambiente e a $55^\circ C$. Eles concluíram que a degradação superficial deste aço é devido a vários mecanismos combinados sendo que a corrosão uniforme representa um papel menos importante, enquanto que a corrosão localizada e o controle difusional (onde difusão de espécies tais como H_2S , HS^- é possível) são mecanismos chave para o processo de corrosão neste aço. O controle difusional foi estudado observando a **corrente limite** (i_l), a qual aumenta proporcionalmente com o incremento da temperatura, levando a uma evidência clara da existência de um controle difusional no processo de corrosão em meio de sulfeto.

Além do tipo de aço, estes vários mecanismos combinados acabam tornando o estudo da corrosão de oleodutos bastante complexo, pois dentro da tubulação se estabelece um fluxo multifásico entre água do mar e óleo, por exemplo, o que é muito comum na extração e transporte de hidrocarbonetos. Neste sentido, Wang *et al.* [40] e Hong *et al.* [41] estudaram os fluxos multifásicos de água/óleo/gás e água do mar/óleo/ CO_2 , respectivamente para estes dois autores, sendo que foi observado um aumento na corrosão diretamente proporcional ao incremento do volume de óleo na mistura.

Como a composição do petróleo (óleo cru) é quase que majoritariamente de hidrocarbonetos: alifáticos (25%), aromáticos (17%),

naftênicos (50%), sendo o restante de compostos sulfurados, nitrogenados oxigenados, além da presença de metais [42]. Papavinasam *et al.* [43] e Gayosso *et al.* [44] mostram que parte do problema surge do fato que os hidrocarbonetos atuarem como uma excelente fonte de alimento levando a um tipo corrosão microbiológica. Mas o aumento na corrosão surge pelo fato de existir uma solução aquosa em contato com o metal que, além de diversos compostos orgânicos corrosivos, a parte aquosa contém sais e sulfetos dissolvidos, dentre outros compostos como ácidos naftênicos, cianetos, etc. Este tipo de abordagem mais simplificada enfocando a parte aquosa em meios simulados é o mais encontrado no estudo da corrosão destas tubulações.

Neste contexto, Garcia *et al.* [45] estudaram a corrosão do ferro usando soluções que simulavam a agressividade do meio como: solução 1 - NACE TM 0177 0,5% CH₃COOH e 5% de NaCl; solução 2 - NH₄OH (2 mol L⁻¹), (NH₄)₂SO₄ (2 mol L⁻¹), NaCl (100 ppm) e saturado com H₂S. Foi observado que nem o H₂S nem o CN⁻ aumentaram o processo de corrosão em meio alcalino. Entretanto a ação acoplada destes dois contaminantes causou o aumento da permeação de hidrogênio através da parede de aço do equipamento, dando origem à corrosão do tipo hidrogênio (rever Tabela 1.1). Isto ocorreu porque o filme de sulfeto é destruído pelo cianeto ocorrendo uma reação segundo a equação: $\text{FeS} + 6\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}^{2-}$. Por meio do sistema montado por estes autores foi demonstrado que é possível detectar distúrbios operacionais, ou seja, os momentos em que a corrente de permeação de hidrogênio atômico (H[•]) aumenta. Como se enfoca o controle da corrosão, quando esta corrente é detectada, podem ser tomadas as devidas providências na planta do processo, como a injeção de H₂O₂ para consumir o CN⁻ e com isso reduzir seu ataque ao filme de FeS reduzindo a permeação H[•]. A técnica utilizada foi a impedância eletroquímica (EIE). O diagrama de impedância teve correlação direta com o processo de permeação o qual apresentou um valor infinito de R_p, caracterizando a formação de um filme passivo e com baixa

passivo e com baixa corrente de permeação, FIGURA 1.11, e um valor finito de resistência, quando ocorre o processo de dissolução causado pelo ataque do cianeto sobre o filme de sulfeto. Uma desvantagem da célula proposta pelos autores está relacionada ao longo intervalo de tempo necessário para detectar esta corrente de permeação, isto devido a grande espessura da parede do equipamento, mas ainda assim, o sistema proposto mostrou bons resultados nos testes de campo.

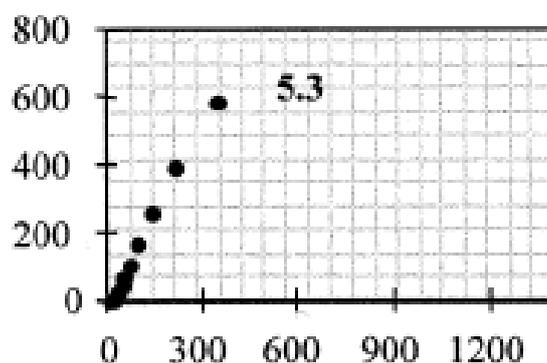


FIGURA 1.11: Gráfico de Nyquist mostrando uma grande resistência do filme de sulfeto formado. Solução de NH_4OH (2 mol L^{-1}), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2 mol L^{-1}), NaCl (100 ppm) saturada com H_2S [45].

As condições operacionais da tubulação tais como, concentração de sulfeto no meio e pH também influenciam no tipo de sulfeto de ferro formado e conseqüentemente na corrosão do aço. Shoosmith *et al.* [32] verificou que a deposição de enxofre foi encontrada apenas em soluções contendo baixas concentrações ferro solúvel, para altas concentrações a formação de pirita e marcassita foi encontrada sendo a concentração de polissulfetos na superfície do metal também bastante importante. Para Fragieli *et al.* [39] no estudo em baixas concentrações de H_2S o produto da corrosão pode ter diversas estequiometrias, ou seja, pode ocorrer uma combinação de pirita, troilita e pequenas quantidades de kansita. Quando os valores de pH estão entre 3 e 4 ou maiores do que 9, os produtos de corrosão são compostos por pirita e troilita. Para valores de pH entre 6,3 e 8,8 os produtos de corrosão podem ser uma combinação de kansita

(componente majoritário), pirita e troilita. A presença de Cl^- e CO_2 pode variar a composição destes produtos de corrosão, ou como mostrado por Garcia *et al.* [45], até causar a sua dissolução, quando CN^- está presente. A corrosão, portanto está diretamente ligado ao filme passivante de sulfeto de ferro formado, ou seja a sua estequiometria e as condições do meio que podem causar a sua destruição expondo a superfície do metal ao meio corrosivo.

Tentando entender o papel destes filmes passivantes, Arzola *et al.* [46] estudaram por medidas eletroquímicas a corrosão de canos de aço do tipo API SL X-70 imersos em solução de 3% (m/m) de NaCl contendo H_2S dissolvido em concentrações de 100, 650 e 2550 ppm em diferentes pHs: 4,1, 4,38 e 5,34. A corrosão do aço é descrita novamente por EIE e existem dois processos envolvidos na sua corrosão neste meio, quando analisadas pelo gráfico de Nyquist. Em altas frequências ocorre um processo de transferência de carga (a dissolução do ferro) e a baixas frequências um processo difusional (de H^+ ou H_2S), de acordo com as seguintes reações propostas: anódica ($\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) e catódica ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ e/ou $2\text{H}_2\text{S} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HS}^- + \text{H}_2$). Os autores concluíram que existe uma dependência clara entre a corrosão de aço e a concentração de H_2S a partir da variação da resistência à polarização do sistema. Para todas as condições analisadas eles não encontraram evidência de proteção contra corrosão do filme de FeS formado na superfície do aço na faixa de pH inferior a 5,5 (rever o diagrama de Pourbaix da FIGURA 1.6). Embora a velocidade de corrosão decresça com o tempo de exposição, devido a formação do filme, ainda são valores muito elevados para serem considerados protetores. Por fim, o efeito do tempo torna-se importante para promover a transferência de massa da fase volume para a superfície do metal, na formação do filme de sulfeto.

Ma *et al.* [20] em seus estudos por EIE de aço em meio de sulfeto também observou no diagrama de Nyquist dois processos, *loops* capacitivos bem separados em pH 0,75 e 2, mas não separados nos pHs 3 e 3,5. O primeiro

loop capacitivo, em altas frequências, pode ser associado com a relaxação da dupla camada (DL), embora alguns rápidos processos faradaicos pseudo-capacitivos também possam estar acoplados a DL. O segundo *loop* pode ser atribuído a relaxação de intermediários adsorvidos, ou seja, $FeSH_{ads}^-$, FIGURA 1.13. A medida do potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo de imersão mostrou que o potencial de corrosão (E_{corr}) se altera de 0,653 para 0,690 mV quando H_2S é adicionado, mas com o tempo de imersão de 3 h o E_{corr} é de 0,620 mV, o qual é mais positivo que o monitorado na ausência de H_2S indicando segundo eles, um efeito de inibição da corrosão que é atribuído a formação do filme de sulfeto.

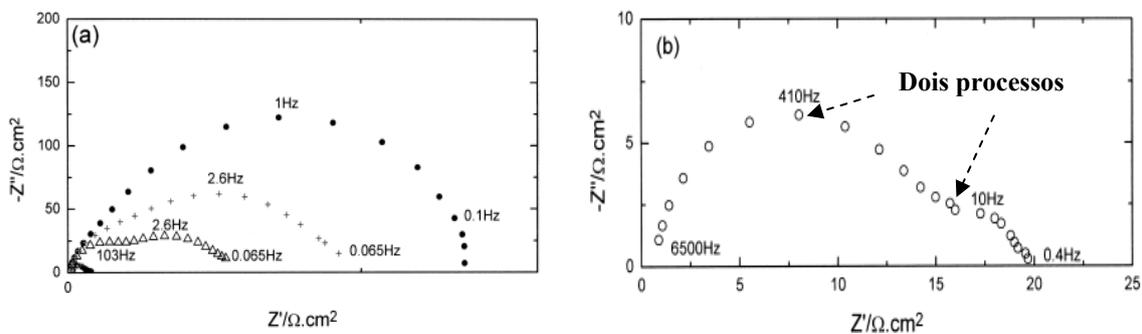


FIGURA 1.12: Diagrama de Nyquist para a dissolução do ferro em meio de H_2S . pH 0,75 (O), pH 2 (Δ), pH 3 (+) e pH 3.5 (\bullet), (a). Aumento do menor pH (b).

A influência da microestrutura do aço é estudada por EIE e medidas do E_{ca} por Huang *et al.* [47, 48] na formação do filme de sulfeto de ferro. Em seu trabalho foi estudado o comportamento eletroquímico de zonas termicamente afetadas (ZTA) no aço carbono (A 516) em soluções a temperatura ambiente de HCl desaeradas e saturadas com H_2S . As medidas de aquecimento foram feitas em amostras com três diferentes condições de aquecimento (15, 30 e 45 $kJ.cm^{-1}$) para simular as ZTA, isto irá alterar a distribuição dos grãos da microestrutura do material metálico, podendo causar regiões mais pré-dispostas a corrosão. Os resultados mostraram que o processo de corrosão simulando pode ser dividido em dois estágios controlados pelas condições de aquecimento da região atacada. Segundo os autores, no primeiro

estágio a impedância que é caracterizada por um semicírculo largo no gráfico de “Nyquist”, aumenta com o tempo de imersão da amostra no meio corrosivo. No último estágio, onde aparecem ranhuras [47] ou poros [48], a precipitação do filme de sulfeto modifica as propriedades da superfície e leva a uma variação nos dados de EIE pela revelação de um efeito capacitivo na região de baixa frequência. A resistência à polarização (R_p) inicialmente aumenta com o tempo para uma imersão de cerca de 3 hs, que é controlada pelo crescimento da região afetada. Com tempos de imersão maiores que 3 hs a R_p começa a decrescer gradualmente. Isto é devido ao descolamento do filme de sulfeto da superfície do metal. Para tentar explicar os processos de corrosão, nos diferentes estágios, os autores propuseram circuitos equivalentes contendo duas ou três constantes de tempo que descrevem a formação de um filme de sulfeto na superfície do ferro e/ou aço carbono durante o processo de corrosão em meio contendo H_2S . Nesse modelo os autores acreditam que o potencial de circuito aberto é fortemente dependente do hidrogênio adsorvido. Estes circuitos simulam o comportamento eletroquímico do metal no meio corrosivo nos primeiros e últimos estágios de imersão. A resistência da solução (R_s), resistência à transferência de carga (R_{ct}), capacitância da dupla camada (C_{dl}) e a resistência e capacitância do filme de sulfeto (R_{sf} e C_{sf} respectivamente), para os estágios iniciais de corrosão estão representados na FIGURA 1.13 (a). No estágio final de corrosão uma resistência e capacitância adicionais são, devido ao aparecimento de ranhuras sobre a superfície do filme de sulfeto, somadas ao circuito equivalente como pode ser observado na FIGURA 1.13 (b). O circuito equivalente proposto foi bastante razoável para interpretar os fenômenos de corrosão no sistema estudado segundo Huang *et al.* [47, 48].

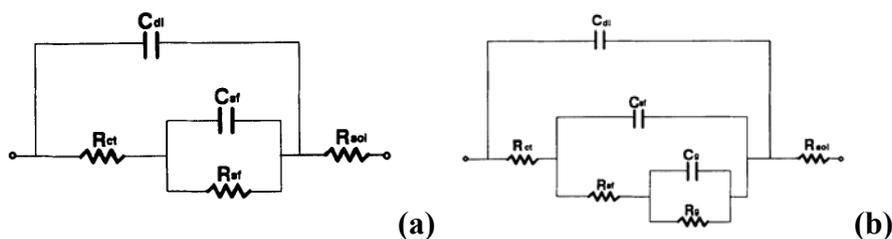


FIGURA 1.13: Circuito equivalente proposto para o estágio inicial (a) e final (b) do processo de corrosão simulando de uma amostra de aço carbono A 516 [47].

O mesmo autor em outro trabalho em colaboração com Tsai e Lee [49], observou que a formação do filme de sulfeto ocorre de maneira distinta nas diferentes regiões composicionais da microestrutura do material metálico. Foi proposto que ocorre um ataque preferencial aos grão perlíticos do aço carbono. Segundo a literatura a microestrutura deste material metálico é composta de grãos ferríticos e perlíticos, sendo o grão perlítico composto de duas fases: α -ferro, que se comporta como zona anódica, e cementita, como zona catódica, durante a corrosão destes grãos. A cementita é uma fase de baixo sobrepotencial para a reação de evolução de hidrogênio e dessa forma atua como um catodo durante a corrosão. Do ponto de vista de uma célula local de corrosão, como reação anódica tem-se a dissolução do metal $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, da fase α -ferro. A reação catódica, reação de hidrogênio $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, ocorre paralelamente na fase cementita levando ao esgotamento dos íons H^+ e ao aumento local do pH sobre estas regiões causando a precipitação de um filme de FeS , Figura 1.14. No potencial de circuito aberto o estado superficial do metal é fortemente dependente do hidrogênio adsorvido. Os autores atribuem o *loop* indutivo, que aparece na região de baixa frequência no diagrama de impedância, a relaxação do hidrogênio adsorvido sobre a superfície do metal. Outra hipótese é a desorção de espécies tais como: H_2S , HS^- e S^{2-} , que podem contribuir para o aparecimento desse *loop*. A fase α -ferro entre as vizinhanças das lamelas de cementita na região da perlita pode ser recoberta por um filme de sulfeto que cresce lateralmente, Figura 1.14 (b). Com a contínua dissolução da fase α -ferro da região da perlita, a cementita pode ser enfraquecida e retirada da região da perlita, Figura 1.14 (b).

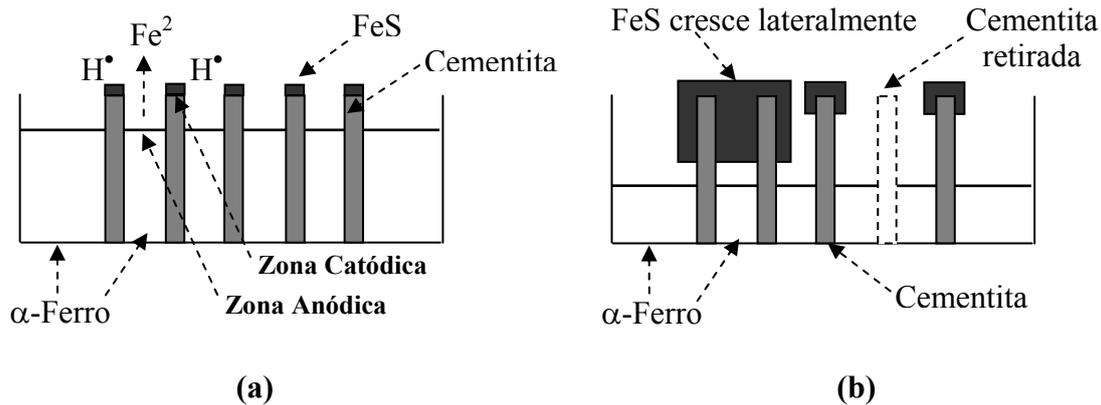


Figura 1.14: Digrama esquemático de uma seção transversal do grão perlítico, mostrando a dissolução preferencial da fase α -Ferro com preservação da cementita e a formação de sulfeto na parte catódica (a). Crescimento do FeS lateralmente entre as lamelas, sendo que a cementita enfraquecida pode ser retirada do grão perlítico devido ao avanço da corrosão (b).

Segundo Shoesmith *et al.* [22] muito pouco sulfeto de ferro é formado em baixos pHs e a solubilidade do sulfeto sólido decresce com o incremento do pH. Desse modo, um incremento do valor do pH leva a precipitação de um filme de sulfeto preferencialmente sobre a cementita, enquanto que a dissolução ocorre sobre a região da ferrita na fase α -ferro (ver também FIGURA 1.2 b). É conhecido que o ferro é sempre anódico para o sulfeto em solução ácida (por exemplo, contendo HCl). Dessa forma uma vez que o filme de sulfeto está formado sobre a cementita o filme de sulfeto será um sítio adicional para reação catódica mantendo-se o processo de corrosão e assim a precipitação do filme continua.

De um modo geral, é encontrado na literatura um grande número de trabalhos que estudam a corrosão do ferro em ambientes simulados, tanto para se verificar a influência do sulfeto de hidrogênio no papel de acelerar – causando corrosão por pites por exemplo, ou no papel de inibir, pela formação de filme de sulfeto de ferro sobre a superfície atacada. É importante ressaltar que a formação desse filme diminui a cinética de combinação de próton e pode causar o empolamento pelo hidrogênio que compromete as propriedades mecânicas das estruturas metálicas em geral.

Deste modo, o presente trabalho utilizará técnicas eletroquímicas com a aplicação de curvas de polarização e medidas de impedância no estudo dos filmes de sulfeto de ferro formados em meios simulados. Os fatores apontados pela literatura como mais importantes no estudo deste tipo de corrosão, tais como: a concentração de sulfetos [39], a espécie de sulfeto dissociada no meio [39], a presença de cloretos [45], a microestrutura da liga [39, 45, 47, 48, 49], serão estudados em um planejamento fatorial que correlaciona estas variáveis e aponta qual tem um efeito mais significativo. Para verificar a hipótese de Huang *et al.* [47, 48, 49], a influência da microestrutura da liga é estudada também por Microscopia óptica *in situ* e por técnicas *ex situ* como MEV, EDS e DRX.

1.4 - Motivação e impactos sócio-econômicos da corrosão

A extração, prospecção e transporte do petróleo é uma atividade de alto risco ambiental [1] e essa prática irá ocorrer até a transição para energias renováveis se tornar mais consolidada.

Apesar da tendência atual pela busca de energias renováveis, apontar pela substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis como o etanol ou biodiesel entre outras opções, a matriz energética do país é ainda bastante dependente dessa forma de energia. O balanço energético do Brasil em 2005 apontou que 55% da energia usada para fins residenciais, comerciais, industriais, de transporte e para exportação, vêm de fontes não renováveis [50]. No resto do mundo a situação é ainda mais complicada, pois 86,5% desta energia vêm de fontes não renováveis (Dados de 2001) [51]. Nesse contexto, a busca por novos campos de extração de petróleo levou a empresa brasileira Petrobrás a extrações até em alto mar. Isso agravou ainda mais o problema da corrosão dessas tubulações, pois a extração é feita juntamente com a água salina, onde a presença de sais e microorganismos são novos agentes agressivos ao aço

da tubulação que veem a se somar aos agentes agressivos do próprio petróleo. Um dos episódios negativos dessa atividade foi responsável pelo vazamento de um milhão de litros do óleo negro na baía de Guanabara em janeiro de 2002 [2]. Visando o impacto ao meio ambiente, que um vazamento de quaisquer proporções destes oleodutos poderia causar. O emprego de esforços para tentar minimizar esse problema, é de grande valia para todos nós.

Além de impactos ambientais, deve-se levar em conta a relação da corrosão com o desenvolvimento tecnológico de um país. Em regiões mais industrializadas se observam problemas com a corrosão não só nas partes internas dos equipamentos, mas também nas estruturas metálicas expostas à agressividade da atmosfera industrial, que é altamente corrosiva. Em nosso país, as indústrias automobilísticas, naval, petrolífera e petroquímica, possuem seu crescimento evidentemente atrelado à elevação dos gastos com medidas de proteção contra corrosão.

Os impactos econômicos da corrosão podem ser obtidos pela soma de três frentes de custos: (i) custos diretos – relativos a reparos e substituições dos materiais corroídos; (ii) custos preventivos – são gastos com o desenvolvimento e aplicação de revestimentos anticorrosivos, desenvolvimento de materiais mais resistentes a corrosão, substituição de anodos em proteções do tipo catódica, uso de inibidores de corrosão (catódicos ou anódicos), etc. e (iii) custos indiretos – interrupção de um linha de produção, redução de eficiência, contaminação de produtos alimentícios, etc.

Por fim, os impactos sociais são: (i) acidentes (como perda de vidas ou invalidez) – queda de pontes, aviões, explosões de caldeiras, vazamentos de oleodutos, etc. (ii) contaminação (riscos a saúde) - tubulações de chumbo, alambiques de cobre, contaminação de produtos alimentícios, etc.; (iii) insalubridade – umidade causada por vazamentos, vazamentos de produtos tóxicos, etc.

Tendo em vista todas estas considerações, o projeto enfoca o estudo do processo de corrosão de aço carbono em meio de sulfeto devido a aplicabilidade deste material na confecção de tubulações e máquinas que são utilizadas para extração de petróleo. No âmbito nacional, este estudo se torna ainda mais importante tendo-se em vista que o petróleo brasileiro possui um alto teor de material corrosivo, como o gás sulfeto (H_2S). O processamento deste petróleo reduziria os gastos com o processo de dessulfurização e com a importação do produto de outras regiões, onde este nível de material corrosivo é menor, para que seja misturado ao nacional com o intuito de reduzir a taxa de corrosão durante o processamento e transporte.

1.5 - Objetivos

1.5.1 - Objetivos gerais

O objetivo principal deste projeto é descrever o mecanismo de corrosão do aço ao carbono por sulfetos. Deste modo, procurou-se desenvolver uma metodologia para analisar o processo de corrosão levando em conta a composição química do aço, microestrutura, tipo de corrosão, concentração de sulfetos, presença de cloretos e pH. O aço utilizado será semelhante ao que é empregado na confecção de tubulações e máquinas na indústria petrolífera.

1.5.2 - Objetivos específicos

- i) Preparação dos eletrodos de aço, com composição similar a usada na indústria petrolífera, como aço carbono 1020 e 1040. O qual será caracterizado por metalografia convencional e colorida, quanto a sua microestrutura, e por absorção atômica, para revelar sua composição química;
- ii) Desenvolvimento de uma célula eletroquímica que permita medidas de microscopia óptica *in situ*;
- iii) Caracterização das soluções que fornecerão distintos pH de modo a observar qual produto de dissociação do sulfeto de hidrogênio é mais corrosivo;
- iv) Monitoramento do potencial de circuito aberto;
- v) Levantamento das curvas de polarização e das condições experimentais ótimas para o sistema a ser investigado (aço/filme/eletrolito);

- vi)** Medidas de impedância eletroquímica (EIE), antes e após uma curva de polarização anódica para caracterizar a cinética de corrosão do aço em meio de sulfeto;
 - vii)** Utilização de um planejamento fatorial que auxilie a correlacionar todos os efeitos principais e de interações entre as variáveis modificadas;
 - viii)** Avaliação da microestrutura por MEV e por microscopia óptica;
- Análise dos produtos de corrosão formados por difração de raios X e microanálises (EDS).

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EMPREGADAS

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Planejamento Fatorial

Microscopia óptica in situ

2 - TÉCNICAS EMPREGADAS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos alguns aspectos das técnicas eletroquímicas empregadas no desenvolvimento deste trabalho. Dentre elas se destacam as curvas de polarização (Seção 2.1), a espectroscopia de impedância eletroquímica (Seção 2.3), microscopia óptica *in situ* (Seção 2.6.1) e o planejamento fatorial (Seção 2.7).

2.1 - Curvas de polarização e Diagrama de Evans

Uma curva de polarização, se tomada em condições ideais, é um ensaio de corrosão acelerado em que se polariza um metal em duas regiões distintas: i) na direção de potenciais mais positivos que o E_{ca} onde ocorre a dissolução ativa do metal (polarização anódica) e ii) na direção de potenciais mais negativos que o E_{ca} onde ocorre a redução de espécies em solução, tais como H^+ , O_2 , H_2O , entre outras (polarização catódica) (ver tabela TABELA 1.5). Em certas condições a dissolução pode ser interrompida pela passivação e formação de filme [10, 11]. A amplitude de potenciais de uma curva de polarização pode ser de 200 mV ou de até alguns volts a partir do potencial de circuito aberto (E_{ca}).

A partir de curvas de polarização e das retas de Tafel o sistema eletroquímico é analisado por meio do um Diagrama de Evans, FIGURA 2.1, de modo a se encontrar a corrente e o potencial de corrosão, i_{corr} e E_{corr} , respectivamente [39].

Como pode ser observado na FIGURA 2.1, i_{corr} é o ponto onde se tem o cruzamento dos ramos de corrente catódica e anódica. Pela extrapolação nos eixos de potencial se determina o E_{corr} e se obtém um indicativo do início da corrosão, ou seja, o potencial a partir do qual o sistema sofrerá oxidação. A

partir do valor de i_{corr} pode-se determinar a velocidade de corrosão (V_{corr}) do sistema por meio da lei de Faraday, segundo a EQUAÇÃO 2.3 [7, 52, 53].

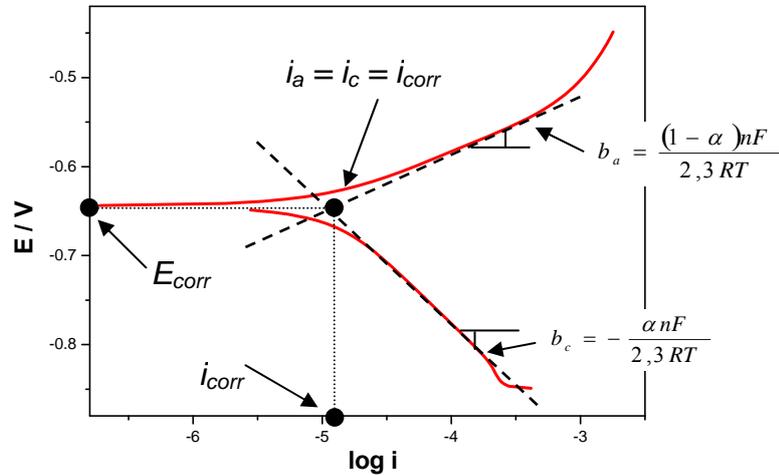


FIGURA 2.1: Representação do diagrama de Evans para um metal em solução obtido a partir de uma curva de polarização. EQUAÇÃO 2.3

Na FIGURA 2.1 α e n são o coeficiente de transferência de carga e n o número de elétrons envolvidos na reação, respectivamente. Das retas de Tafel pode ser determinado os coeficientes angulares anódico (b_a) e catódico (b_c), que combinados, segundo a EQUAÇÃO 2.1, fornecerá o coeficiente de Stern-Gearn (B) [54, 55].

$$\text{EQUAÇÃO 2.1: } B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)}$$

Da relação deste coeficiente (B) com o valor da resistência à polarização (R_p) pode ser encontrada a corrente de corrosão (i_{corr}) relacionado ao referido processo corrosivo, como pode ser observado na EQUAÇÃO 2.2.

$$\text{EQUAÇÃO 2.2: } i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

A velocidade de corrosão (V_{corr}) pode ser determinada pela Equação 2.3 em mm ano^{-1} , onde “ i_{corr} ” é a corrente de corrosão retirada do

gráfico ou calculada pela equação anterior⁶, “M” é a massa molar do constituinte majoritário da liga, ou seja, ferro para o aço carbono, “t” é o tempo em segundos estipulado para um ano, “n” é o número de elétrons envolvidos na reação, “A” é a área em cm² do eletrodo de aço, “F” é a constante de Faraday e “d” a densidade da liga em g cm³. As unidades referidas estão listadas na Equação 2.3, juntamente com o fator de conversão de cm ano⁻¹ para mm ano⁻¹. Como se estuda a corrosão do ferro em uma liga é necessário conhecer a densidade do aço carbono (d = 7,8 g cm³) e a massa molar do ferro (M_{Fe} = 55,86 g mol⁻¹), e a porcentagem de ferro na liga, (cerca de 99% determinada experimentalmente ou tabelada).

$$\text{EQUAÇÃO 2.3: } V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \times M \times t}{n \times A \times F \times d} \xrightarrow{\text{unidades}} \frac{\text{cm}}{\text{ano}} \times \frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} = \frac{\text{mm}}{\text{ano}}$$

Os valores calculados pela Equação 2.3 em mm ano⁻¹ podem ser comparados na Tabela 2.1 para se atribuir ao sistema em estudo, material metálico e meio corrosivo, um diagnóstico quanto a sua resistência a corrosão. Também é apresentado o fator de conversão de mm ano⁻¹ para mpy.

Tabela 2.1: Atribuição de diagnóstico de corrosão pela observação da velocidade de corrosão (V_{corr}) do sistema em estudo [56].

V_{corr} calculada (mm ano⁻¹)⁷		Diagnóstico
Corrosão uniforme	Corrosão por pites	
V _{corr} < 0,025	V _{corr} < 0,130	Corrosão Baixa
0,025 < V _{corr} < 0,126	0,130 < V _{corr} < 0,200	Corrosão Moderada
0,127 < V _{corr} < 0,254	0,210 < V _{corr} < 0,280	Corrosão Alta
V _{corr} > 0,254	V _{corr} > 0,380	Corrosão Severa

O valor de R_p usado na EQUAÇÃO 2.2 pode ser retirado da própria curva de polarização pela inclinação do gráfico i vs. E dentro do limite de até 30 mV do potencial de circuito aberto (E_{ca}) [16]. A R_p também pode ser

⁶ A i_{corr} calculada pela EQUAÇÃO 2.1 e EQUAÇÃO 2.2 é mais usada para valores tabelados de b_a e b_c para um determinado meio corrosivo.

⁷ Fator de conversão: 1000 mpy equivalem a 25,4 mm ano⁻¹.

determinada pela técnica de RPL (Seção 2.2) ou por espectroscopia de impedância eletroquímica (Seção 2.3).

2.2 - Resistência à polarização

A técnica de resistência à polarização linear (RPL) consiste na aplicação de pequenas variações⁸ de potencial, da ordem de 10 a 20 mV em torno do potencial de corrosão na direção anódica, catódica ou ambas (escolhido pela observação do sistema, por exemplo, se ocorre a formação de produtos de corrosão ou evolução de gás em uma direção), podendo ser essa uma aplicação direta se a velocidade de varredura for inferior a 1,6 mV s⁻¹ [57] ou ponto a ponto⁹ (denominada assim RPL_{pp}). Trata-se na verdade de uma varredura linear de potenciais, onde a resposta a esta perturbação, a corrente, é colhida em função da aplicação deste potencial. Nesse caso se mede a resistência que um dado material oferece a polarização aplicada durante a medida. Quando se compara dois meios agressivos a superfície do metal, o que apresentar uma menor resistência a polarização será o mais corrosivo a este material [14].

A desvantagem desta técnica é o erro experimental atrelado a resistência obtida que pode surgir das contribuições de inúmeras resistências ôhmicas do sistema [58], como representado na EQUAÇÃO 2.4.

$$\text{EQUAÇÃO 2.4: } R_p' = R_p + \sum_i R_{\Omega}^i$$

Com o intuito de se minimizar essa desvantagem experimental a medida de RPL pode ser efetuada com um caráter de aquisição ponto a ponto, realizado por meio de um cronoamperometria (CA) em que se aplica um degrau de potencial de 1,0 mV, na direção anódica, por um tempo curto, e se monitora a

⁸ Segundo a norma ASTM-59 é recomendada a aplicação de potenciais entre $-30 < E_{ca} > 30$ mV [57].

⁹ Feito nesse caso por meio de um cronoamperometria (CA) em que se aplica um degrau de potencial de 1 mV por um tempo curto, e se monitora a corrente pela CA até a estabilização. Após o sistema atingir novamente E_{ca} é aplicado um novo degrau só que um incremento maior até o estabelecido pela norma anterior.

corrente pela cronoamperometria (CA) até a estabilização. Após o sistema atingir novamente E_{ca} é aplicado um novo degrau só que um incremento de potencial maior, e assim sucessivamente até o valor máximo de 20 mV estabelecido pela norma anterior. Os pontos de corrente estabilizados são utilizados para construir um gráfico de corrente (i) vs. potencial aplicado (E) e o valor da resistência à polarização (R_p), pode ser determinado segundo a EQUAÇÃO 2.5 pela inclinação (m) da reta obtida.

$$\text{EQUAÇÃO 2.5: } \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_{corr}} = \frac{1}{R_p} \rightarrow m = \frac{1}{R_p} \rightarrow R_p = \frac{1}{m}$$

Como a RPL é uma polarização do sistema em estudo, seu valor pode ser retirado da própria curva de polarização pela inclinação do gráfico i vs. E dentro do limite de até 20 mV do potencial de circuito aberto (E_{ca}) inicial antes da aplicação da curva.

É importante ressaltar que a R_p é obtida quando a corrente do sistema é nula, ou seja, no E_{ca} o potencial não varia com o tempo e é muito próximo do potencial de corrosão do sistema (E_{corr}), como pode ser observado na EQUAÇÃO 2.6.

$$\text{EQUAÇÃO 2.6: } R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \xrightarrow{\text{Unidades}} \frac{V}{A \text{ cm}^{-2}} = \Omega \text{ cm}^2$$

Uma alternativa a esta técnica para se determinar a resistência à polarização de um sistema e conseqüentemente sua suscetibilidade a corrosão no meio em questão, se tem o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Essa técnica separa as inúmeras contribuições ôhmicas como o da resistência a solução (R_s), de modo que a resistência a polarização (R_p) é obtida com um menor erro experimental. Ela também é usada em meios muito resistivos para compensar o alto valor da resistência da solução (R_s) para um determinado valor de resistência à polarização (R_p)

2.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Esta é uma técnica bastante consolidada na literatura que se refere aos estudos de corrosão nos mais diversos meios corrosivos, até mesmo no próprio petróleo, embora ainda se mostre controversa quando se atribui circuitos equivalentes como analogia aos processos que podem estar ocorrendo nas interfaces metal/filme/solução.

Paralelamente as medidas de impedância algumas técnicas podem ser empregadas (desde que o eletrodo utilizado permita a posterior adaptação a novos equipamentos), tais como: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para se determinar a morfologia; a microanálise por EDS, como técnica para se determinar a composição química local; e a Difração de raios X como técnica para se determinar as fases dos produtos de corrosão (filme de FeS₂, por exemplo). Estas técnicas permitem o melhor entendimento do processo de corrosão *ex situ*, e podem servir de *feedback* para futuras atribuições de circuitos equivalentes para as medidas de impedância.

2.3.1 - A técnica de impedância

Por analogia com a lei de Ohm, uma resistência (R), passa a ser interpretada como uma impedância (Z), quando a frequência (f) da corrente (I) ou do potencial (E) diferem de zero. Isto pode ser observado na EQUAÇÃO 2.7.

$$\text{EQUAÇÃO 2.7: } E = IR \xrightarrow{f \neq 0} E = IZ$$

(teoria DC) (teoria AC)

Neste caso sistemas eletroquímicos podem ser estudados com métodos baseados em medidas de impedância. Estes métodos envolvem a aplicação de uma pequena perturbação, um pulso de potencial ou de corrente cujo número de oscilações por segundo varia com o tempo. A impedância é aplicada quando o estado estacionário é atingido, enquanto que nos métodos

baseados em varredura linear ou degrau de potencial, o sistema é perturbado longe do equilíbrio.

Esta pequena perturbação imposta pode ser do potencial aplicado ou da corrente aplicada, ou em eletrólitos hidrodinâmicos, a velocidade de convecção. O fato de a perturbação ser pequena apresenta vantagens em termos da solução das equações matemáticas que são relevantes nessa técnica.

A resposta a perturbação aplicada, geralmente senoidal, pode diferir em fase ou amplitude do sinal inicial. A medida da diferença de fase ou amplitude permite a análise da impedância (grandeza vetorial cujo módulo é calculado pelo produto escalar dos vetores perturbação e resposta), ou seja, a análise dos processos no eletrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, das reações homogêneas acopladas, entre outros estudos [52, 53]. Estas contribuições podem ser isoladas e estudadas separadamente pelo emprego desta técnica, pois vão responder em determinadas faixa de frequências distintas, aplicadas ao sinal da perturbação escolhido [19]. Dentro deste contexto, verificam-se importantes aplicações nos estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iônicos, de eletrólitos sólidos, de polímeros condutores e de interfaces líquido/líquido, bem como em meios altamente resistivos.

A interpretação dos resultados, FIGURA 2.2, é feita por analogias com circuitos equivalentes que são associações em série ou paralelo de elementos de circuito tais como: resistências, capacitâncias, indutâncias, (reatâncias), etc., de modo a configurar a impedância do processo faradaico que se encontra em estudo com o circuito utilizado [53].

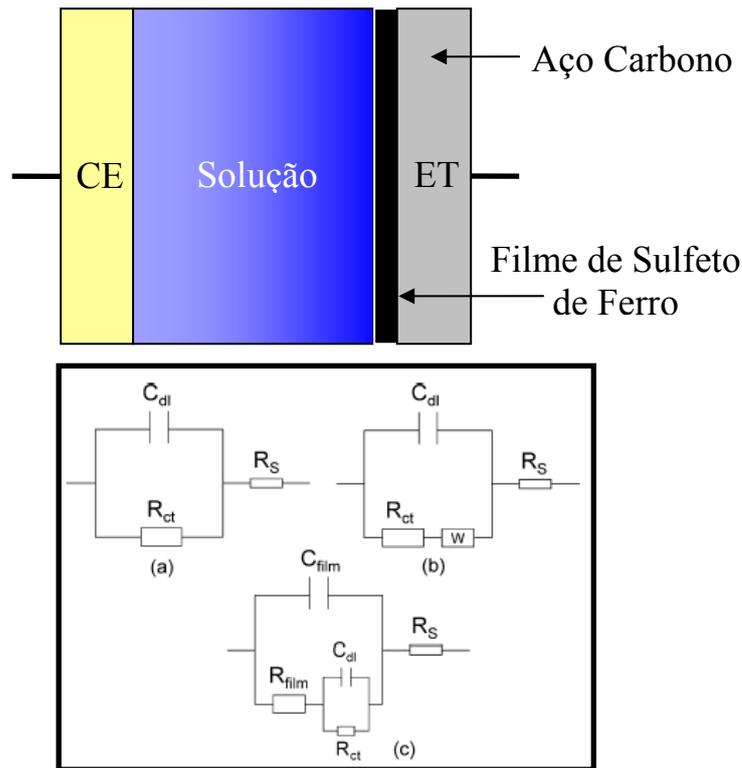
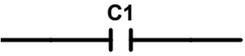
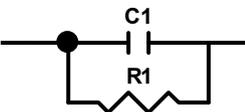
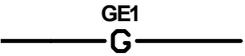


FIGURA 2.2: Circuitos equivalentes utilizados como analogias as reações eletroquímicas envolvidas na interface do eletrodo. Circuito deandles (a), RC com elemento de Warburg, RC/RC em paralelo (c) [29].

Desse modo, pode-se relacionar esses parâmetros, a resistência da solução (R_{sol} ou R_{Ω}), a resistência à transferência de carga ou a polarização (R_{ct} ou R_p), a capacitância da dupla camada (C_{dl}), a resistência e capacitância do filme de sulfeto (R_{filme} e C_{filme} , respectivamente) [29] ou a intermediários adsorvidos [20, 22, 25] (R_a e C_a), quando o sistema sobre análise é governado por processos de transferência de carga somente [14]. Quando processos de transferência de massa também estão presentes, novos parâmetros podem ser adicionados, os quais levam em conta processos difusionais (W – Warburg ou G - Gerisher) dentro filme (produtos de corrosão da reação faradaica), podendo ocorrer adsorção e conseqüente reação na interface metal/filme, caracterizando reações de múltiplas etapas [59]. A representação dos elementos de circuito equivalente, equações de impedância [14, 52, 59] e analogias [60] a processos faradaicos que envolvam transferência de carga [14] e/ou massa [59] estão agrupados na TABELA 2.2.

TABELA 2.2: Representação dos elementos do circuito equivalente, suas equações de impedância e suas analogias a processos faradaicos que envolvam transferência de carga e/ou massa [14, 52, 59, 60].

Símbolo	Circuito	Equação da Impedância	Analogias
R		$Z = R + 0j \quad j = \sqrt{-1}^*$	<i>Resistências:</i> solução, transferência de carga, filme, polarização, etc.
C		$Z = 0 - \frac{1}{j\omega C} \quad \omega = 2\pi f^{**}$	<i>Capacitância:</i> dupla camada, filme, intermediários adsorvidos, etc.
L		$Z = 0 + j\omega L \quad \omega = 2\pi f$	<i>Indutância:</i> reações de intermediários com adsorção/desorção,
R-C		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$ $\omega = 2\pi f$	<i>Handles:</i> relaxação da dupla camada, de intermediários adsorvidos, processos faradaicos pseudo-capacitivos,
W_s		$Z = R \cdot \tanh \frac{[j\omega T]^P}{(j\omega T)^P}$ $T = W_s = (W_s - T)^{***}$ $T \text{ ou } s = l^2 / D$ $P = n_{W_s} = (W_s - P)$	<i>Warburg:</i> difusão dentro do filme com reação na interface. Inclinação de 45° a alta frequência. R finito a baixas frequência.
W_o		$Z = R \cdot \coth \frac{[j\omega T]^P}{(j\omega T)^P}$ $T = W_o = (W_o - T)^{***}$ $T \text{ ou } s = l^2 / D$ $P = n_{W_o} = (W_o - P)$	<i>Warburg:</i> difusão dentro do filme e com interface bloqueante. Inclinação de 45° a alta frequência. R infinita a baixas frequência.
Ge		$Z = \frac{1}{T\sqrt{P + j\omega}}$ $T = GE = (GE - T)$ $T \text{ ou } s = l^2 / D$ $P = n_{ge} = (GE - P)$	<i>Gerischer:</i> difusão dentro do filme com reação na interface. Inclinação diferente de 45° a alta frequência. R finito a baixas frequência.
CPE		$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P}$ $T = CPE = (CPE - T)^{****}$ $P = n = (CPE - P)$	<i>Elemento de fase constante:</i> Capacitor não ideal, mesmas analogias para o capacitor*****

OBS: Os termos descritos entre parênteses (W_s-T ou P), ($Ge-T$ ou P) e ($CPE-T$ ou P) são nomenclaturas empregadas pelo programa Zview.

* j = operador imaginário.

** ω = frequência senoidal.

*** No caso de W_s e Ge se pode obter a espessura l do filme, sabendo-se coeficiente de difusão D .

**** $0,5 < n < 1,0$ (se $= 1$, $CPE = C$)

***** Alguns dos possíveis fatores dessa não idealidade são apresentados na FIGURA 2.6

A presença de processos de corrosão controlados por difusão não invalida o método de impedância eletroquímica, mas requer uma precaução

extra e a modificação do circuito com R-C em série com (RC) em paralelo, TABELA 2.2. Nesse caso uma impedância difusional finita é adicionada em série com esse modelo, ficando R-(RC)-(Ge). A função de transferência para uma impedância difusional finita dependente da frequência, $Z_D(\omega)$ [10], que pode ser descrita na EQUAÇÃO 2.8.

$$\text{EQUAÇÃO 2.8: } Z_D(\omega) = R_D \left[\frac{\tanh \sqrt{(j\omega s)}}{\sqrt{(j\omega s)}} \right]$$

Onde: R_d é a resistência difusional, $s = \frac{\ell^2}{D}$ onde D é o coeficiente de difusão da espécie até o limite para reação na interface, e ℓ a espessura do filme, ou seja o comprimento do poro. Este último leva em conta a tortuosidade dos poros que nada mais é do que uma correção em que $\tau \ell = \ell_{eff}$, onde τ é o coeficiente de tortuosidade.

Uma característica experimental no caso de reações eletroquímicas controladas por difusão é que são necessárias baixas frequências (ou velocidades de varredura) para a correta medida de R_p . Neste caso, EQUAÇÃO 2.8 pode ser utilizada para encontrar o limite de baixa frequência necessário para se obter um valor de R_p mais preciso [10].

A resistência à polarização total é a soma do controle por transferência de carga, R_{ct} e do controle difusional, R_d de modo que vale a seguinte condição: $R_d + R_{ct} \gg R_s$ portanto, $R_s = R_{ct} + R_D$.

Segundo o modelo de formação de filme porosos ou compactos [61] a seguinte descrição da difusão em filme com poros lineares e interconectados pode ser encontrada na literatura, FIGURA 2.3. Nesse caso a Figura levará em conta a formação de um filme de sulfeto de ferro que é o caso em estudo.

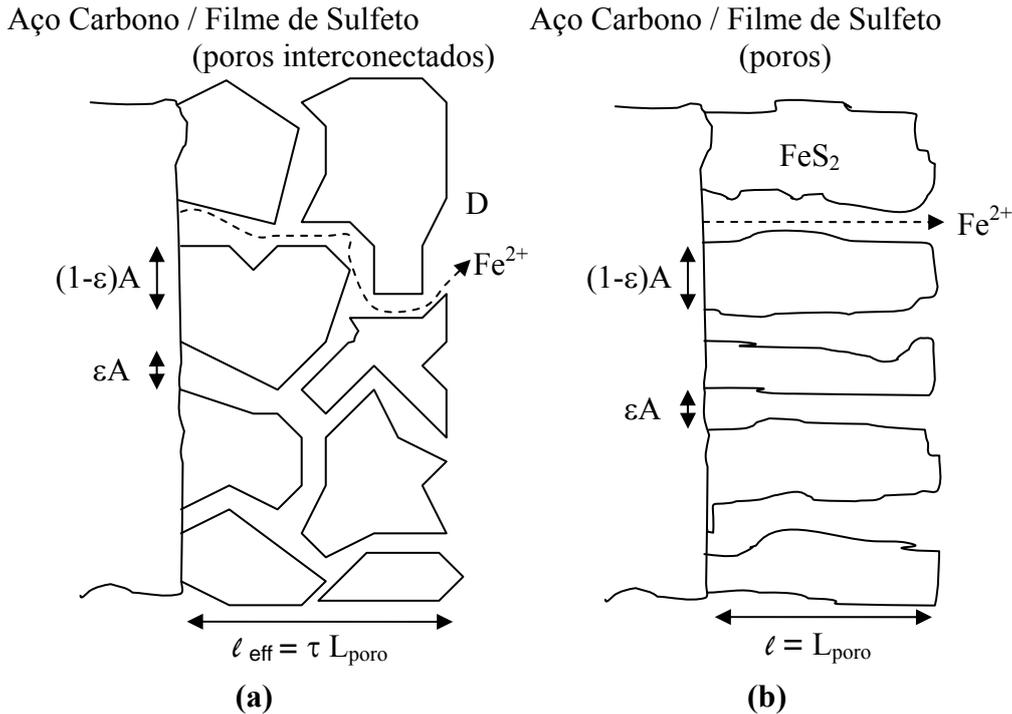


FIGURA 2.3: Esquema dos depósitos de corrosão sobre uma superfície com poros lineares (a) e poros e interconectados (b), [61].

Pode ser empregada a analogia também para o coeficiente de difusão efetiva para o modelo com poros interconectados onde $D_{efetiva} = D \tau \varepsilon$ e para o modelo com poros lineares: $D_{efetiva} = D \varepsilon$. Segundo a literatura [10, 61], a fração de área total dos poros “ ε ” de um filme é dada pelo somatório das áreas dos poros pela área total segundo a EQUAÇÃO 2.9, onde r e A são o raio e a área dos poros.

$$\text{EQUAÇÃO 2.9: } \varepsilon = \sum_i \frac{\pi r_i^2}{A}$$

Consequentemente a fração de área total dos poros “ ε ” de um filme nada mais é do que a fração de área superficial exposta a corrosão. Assim um parâmetro chave que influência a velocidade de corrosão sobre o depósito será a porosidade do mesmo, porque esta porosidade determina a disponibilidade da área superficial do material para a corrosão e o coeficiente de difusão é, portanto atenuado pela porosidade. No caso de depósitos com poros interconectados,

onde o tamanho dos poros é maior que a espessura do filme, a tortuosidade irá também influenciar a difusão das espécies dentro destes poros [61].

A metodologia primária para a investigação de tais processos é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A interpretação dos dados de EIE usando circuitos equivalentes pode produzir uma quantidade substancial de informação destes filmes, mas a EIE produz uma resposta geral da superfície e não de um sítio específico. Desse modo, ela pode detectar a baixa impedância de caminhos associados a poros, mas não pode diferenciar facilmente poros estreitos de poros largos [61].

Alguns modelos de circuitos podem ser atribuídos a esses filmes de passivação, como pode ser observado na FIGURA 2.4. Em (a) temos o circuito análogo ao filme em que “1” representa a capacitância do filme e “2” a resistência a transferência de carga através do filme. Esse circuito é empregado quando existem depósitos não porosos em que a superfície está passivada por uma camada de óxido, por exemplo, onde a corrosão só pode se processar pela dissolução do filme na interface filme/solução. Em (b) temos um depósito com baixa porosidade que ainda responde com o mesmo circuito, mas em (c) temos um depósito com poros maiores. Como a superfície do metal está exposta na base dos poros, a capacitância interfacial “3” e a resistência da solução *bulk* “4” aparecem agora como elementos de circuito novos para esclarecer a detecção destes poros. Para um grande número de poros (d), é possível detectar a influência do transporte difusional nessas regiões, sobre estas circunstâncias, o uso da impedância de Warburg “6” é necessário para uma boa correlação entre dados experimentais e a resposta do circuito equivalente. Por fim, se o poro for preenchido por um depósito hidratado este tende a atuar como um capacitor “7”, como representado na FIGURA 2.4(e) [61].

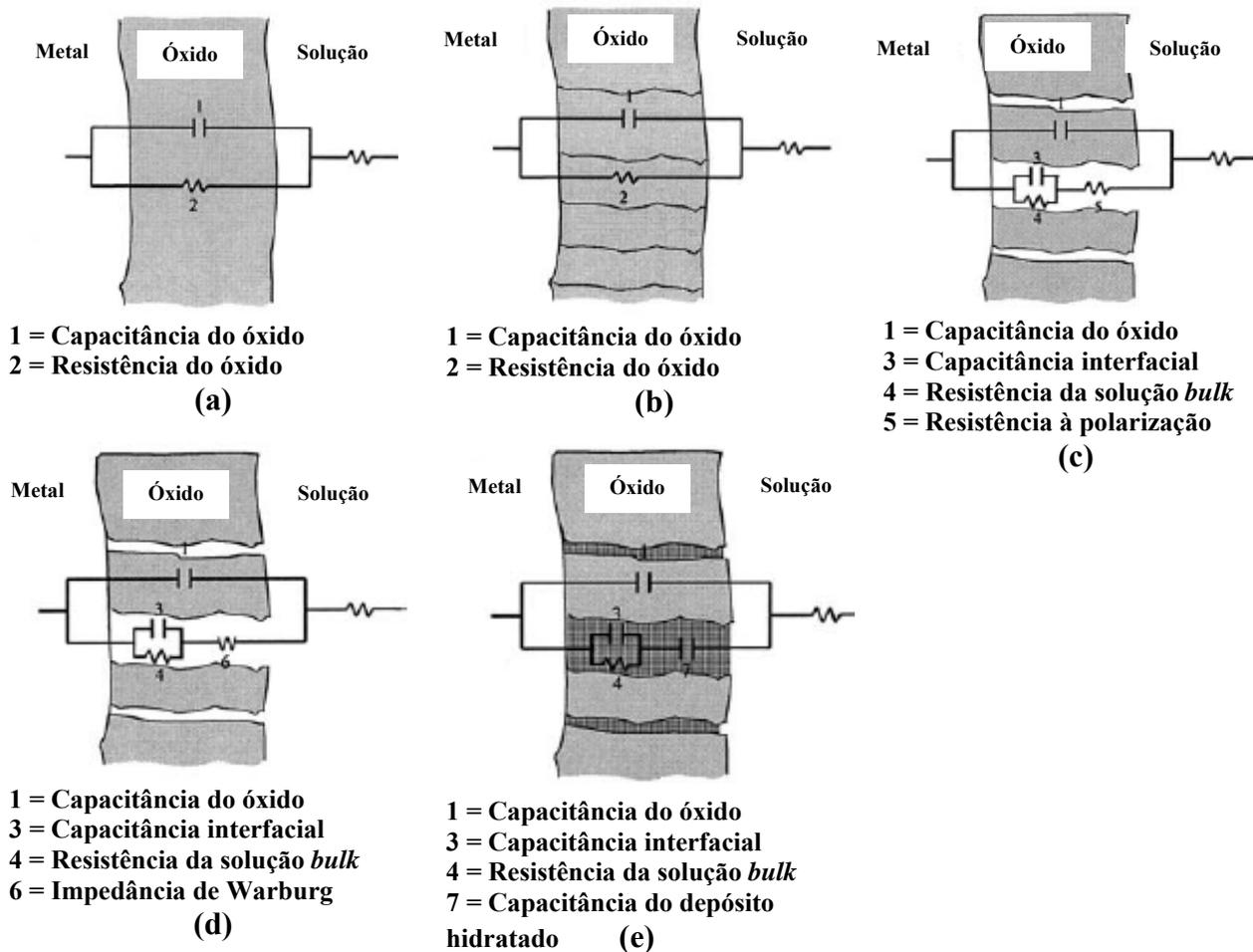


FIGURA 2.4: Esquema do diversos produtos de corrosão e seus circuitos equivalentes. Depósito não poroso (a), depósito com falhas estreitas tais como contorno de grãos ou fraturas menores (b), depósito com poros discretos (c), com poros largos (d), depósito com poros bloqueados por depósitos hidratados (e): [61].

Uma das possíveis representações da resposta de uma medida de impedância é o gráfico de Nyquist apresentado na FIGURA 2.5, o qual permite observar a separação entre R_s e R_p que esta técnica oferece. Isso possibilita uma medida mais precisa da R_p , quando comparada com a obtida através de resistência à polarização linear (RPL) [58], ou seja, a impedância fornece o valor da R_p sem a contribuição da R_s . No ponto mais alto da curva também é possível retirar o valor da C_{dl} como pode ser observado no gráfico abaixo.

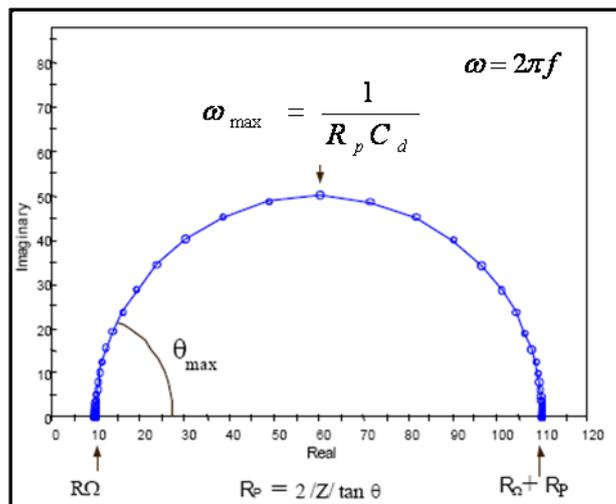


FIGURA 2.5: Diagrama de Nyquist com a descrição da obtenção dos valores de R_s , R_p e C_{dl} .

O elemento de fase constante (CPE) pode substituir o capacitor (C) quando este arco capacitivo apresentar certa deformação, onde $n \neq 1$, representa um capacitor não ideal, sendo $n = 1$ um capacitor ideal. Essa não idealidade pode ser atribuída: a rugosidade da superfície do eletrodo; a inerente natureza heterogênea da superfície; a não uniforme da distribuição da densidade de corrente na superfície do eletrodo; dispersão da frequência, além é claro de efeitos acoplados na mesma faixa de frequência [20], FIGURA 2.6.

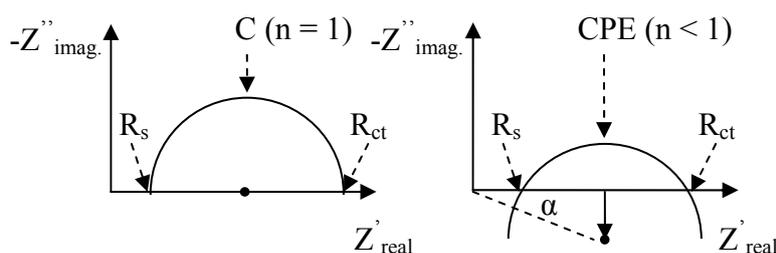


FIGURA 2.6: Deformação do arco capacitivo relacionado a relaxação de espécies adsorvidas [20].

O valor de n associado à impedância de um CPE, está relacionado com α , o ângulo que indica o grau de depressão do arco capacitivo e é dado por $n = \alpha/(\pi/2)$. Quando $n = 1$ e $\alpha = 90^\circ$, CPE pode ser associado a um capacitor.

Quando $n = 0,5$ e $\alpha = 45^\circ$, o CPE está relacionado à impedância de Warburg devido ao controle por difusão [60].

Como apresentado na TABELA 2.2, o elemento de fase constante (CPE), pode ser convertido a um capacitor puro segundo a EQUAÇÃO 2.10. A unidade do CPE é $s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, enquanto que a do capacitor é $s \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$\text{EQUAÇÃO 2.10: } \bar{C}_{dl}^\theta = CPE \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{tc}} \right]^{n-1}$$

Exemplos de parâmetros extraídos de uma capacitância interfacial incluindo a área do eletrodo são: capacitância da dupla camada, recobrimento da superfície, ou ainda quando ocorre adsorção: a pseudo-capacitância, e por fim a espessura de depósitos dielétricos.

Para uma melhor visualização e comparação dos processos que são estudados pela técnica de impedância, outras formas de observação gráfica também são empregadas, entre elas se destaca o gráfico de **Bode** pela facilidade em se observar uma mudança de ângulo de fase com a frequência que caracteriza a melhor visualização de alguns processos não bem definidos com o gráfico de Nyquist. Os gráficos do ângulo de fase e do módulo da impedância são obtidos pela EQUAÇÃO 2.11 e pela EQUAÇÃO 2.12, respectivamente e FIGURA 2.7. Pelas extrapolações indicadas na figura abaixo, pode-se obter a separação da resistência ôhmica, de polarização e da capacitância da dupla camada.

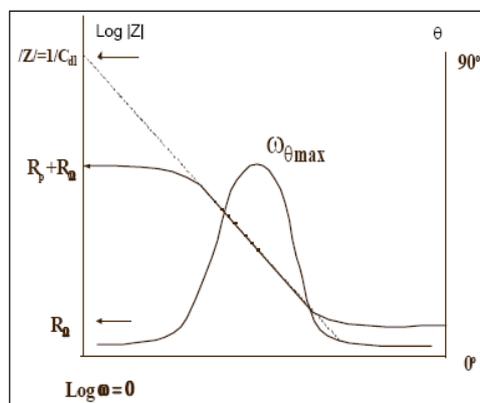


FIGURA 2.7: Gráfico de Bode para um simples sistema eletroquímico.

$$\text{EQUAÇÃO 2.11: } \theta = \frac{\pi}{180} \arctan \left[\frac{(-Z'')}{(Z')} \right]$$

$$\text{EQUAÇÃO 2.12: } |Z| = \sqrt{(-Z'')^2 + (Z')^2}$$

Como citado anteriormente, para reações de múltiplas etapas, a corrente parcial de cada etapa individual deve ser apropriadamente acoplada e o transporte difusional definido para cada uma dessas etapas. Para espécies adsorvidas na superfície, intermediada em duas etapas de reação, $\partial\Gamma/\partial t$ onde Γ é a concentração de intermediários adsorvidos produzidos pela reação na etapa 1 e removidos pela etapa 2 [59], como demonstra a EQUAÇÃO 2.13.

$$\text{EQUAÇÃO 2.13: } \frac{\partial\Gamma}{\partial t} = \frac{\Delta i_F^1}{n_1 F} - \frac{\Delta i_F^2}{n_2 F}$$

Este caso é de considerável importância em eletroquímica. A forma da impedância e o circuito equivalente esperado foi discutido por Gerischer e Mehl [1955], Armstrong e Henderson [1972], Grahame [1952], e Epelboin e Keddam [1970]. Na ausência do controle por transporte de massa o circuito é como se segue, FIGURA 2.8, onde R_{ads} e C_{ads} são componentes que contém a contribuição da concentração superficial (recobrimento) de intermediários adsorvidos e a velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente. Sobre certas circunstâncias R_{ads} e C_{ads} podem tornar-se negativos, levando ao aparecimento de um comportamento indutivo [59].

Por um diagrama de Nyquist para mostrar o processo indutivo.

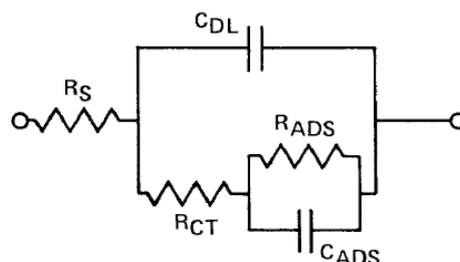


FIGURA 2.8: Circuito equivalente que descreve a resposta elétrica na reação eletroquímica com intermediários fortemente adsorvidos [59].

Esse arco **indutivo** que aparece na região de baixa frequência pode ser atribuído a relaxação do hidrogênio adsorvido sobre a superfície do metal. Outra hipótese é a dessorção de espécies adsorvidas, tais como H_2S , HS^- e S^{2-} .

Por fim, se utiliza um programa especial (Programa Zview: ver seção 3.6) que compara os dados da impedância a um tipo de circuito equivalente de modo a criar um ajuste, ou seja, uma recriação da curva experimental, mas embasada em componentes físicos de um sistema eletrônico. Os valores destes componentes, na simulação teórica, podem agora ser analogamente atribuídos aos dados experimentais.

2.4 - Kramers-Kronig

Como em uma parte deste trabalho a técnica de impedância será aplicada em condições não estacionárias para se monitorar a evolução da corrosão com o tempo. É necessário se verificar a validade destes dados uma vez que o espectro de impedância poderá ser corrompido pelo comportamento não estacionário deste sistema em análise.

As medidas de impedância no domínio da frequência tem que possuir a parte imaginária e real da resposta internamente consistentes. A expressão desta consistência toma diferentes formas que são popularmente conhecidas como relações de Kramers-Kronig [60]. Elas determinam se o espectro de impedância foi corrompido pelo comportamento não estacionário.

Stoynov e Savora-Stoynov descrevem um método gráfico de estimativa instantânea deste comportamento para de uma série consecutiva de diagramas de impedância obtidos durante a evolução temporal do sistema [60].

A transformada de Kramers-Kronig¹⁰ (KK) permite checar a validade dos dados de impedância obtidos por sistemas lineares sobre uma

¹⁰ Pode ser usada para se retirar a real resistência a transferência de carga, quando ocorre de um circuito com adsorção na interface de intermediários adsorvidos ou de H^+ .

grande faixa de frequência. Macdonald e Urquidi-Macdonald [1985] tem aplicado essa técnica em eletroquímica e sistemas de corrosão. O critério de avaliação por Kramers-Kronig analisa os valores de dispersão da parte imaginária e real ambas em função da faixa de frequência utilizada. Valores de dispersão inferiores a 5% para validação em sistemas eletroquímicos são aceitas como normais [59].

2.5 - Metalografia convencional e colorida

A metalografia é o estudo da morfologia e estrutura dos metais, em outras palavras, é utilizada para a verificação e constatação de fases presentes na microestrutura dos materiais. Para tanto, um plano de interesse da amostra é cortado e embutido em resina constituindo assim um corpo de prova metalográfico. A precisão dos resultados depende não só do conhecimento prévio das estruturas, mas também é muito importante uma superfície bem preparada. Para que uma micrografia ofereça bons resultados é necessário fazer a escolha do local de onde serão retiradas as amostras a serem analisadas, execução do corte de modo que não altere as propriedades do material analisado, embutimento, lixamento, polimento, lavagem, secagem, ataque com reagente químico adequado e observação ao microscópio de modo a revelar as interfaces e os distintos constituintes que compõe o material metálico [62, 63]. A FIGURA 2.9 apresenta um diagrama esquemático da sequência de preparação abrasiva da superfície de amostras sujeitas ao ensaio metalográfico. Com o polimento final a estrutura de grãos pode ser revelada com o subsequente macro ou microataque.

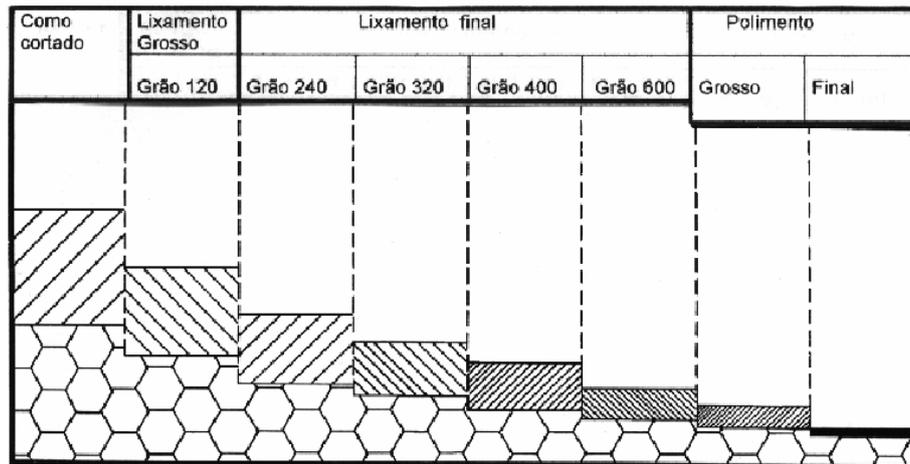


FIGURA 2.9: Diagrama esquemático sobre a preparação abrasiva da superfície em metalografia [62].

O que se vê ao microscópio são diferenças cristalinas e mecânicas evidenciadas em função da dissolução seletiva, ou da coloração seletiva do ataque químico escolhido [64]. O papel do reagente químico neste ponto é de causar uma corrosão nos locais de maior energia e desordem, que são os contornos de grãos. O reagente mais utilizado é o nital 2% constituído de uma solução de HNO_3 em Etanol (2% v/v). Para que o ataque seja considerado de boa qualidade deve deixar uma imagem clara, limpa e nítida que não ofereça dúvidas a quem as analisa. Quando se faz uso do ataque colorido este serve para realçar fases diferentes, mostrando-as de cores diferentes, em função da composição de cada constituinte.

Com o surgimento do aço de alta resistência e com microestrutura multifásica complexa somente o ataque químico com nital não é suficiente para revelar distintamente todas as fases que podem ser encontradas neste tipo de estrutura. Trabalhos com o intuito de melhorar o contraste entre as fases utilizaram vários tipos de ataques, sendo que o que apresentou melhor resultado foi o metabissulfito de sódio [64], que empregava uma mistura de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 1%, diluído em água, e ácido pícrico ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO})_3\text{OH}$) 4%, diluído em álcool etílico. Com este ataque, a martensita aparece branca, a bainita aparece preta e a ferrita aparece marrom e em muitos casos, os contornos de

grão não são fortemente delineados. Neste ataque verifica-se que a composição química do material tem forte influência sobre a estrutura que será revelada e os contornos de grão não ficam sempre bem evidentes; este último problema resolve-se com um pré-ataque de nital a 2%.

2.5.1.1 - Cálculo da fração de área ferrítica e perlítica

Segundo trabalhos apresentados na literatura [10, 61], a fração de ocupada por uma estrutura “ ε ”, por exemplo, a fase ferrita e perlita, de uma determinada região observada, é dada pelo somatório das áreas das fases pela área total segundo a EQUAÇÃO 2.9, apresentada anteriormente em outra aplicação. Nesse caso, como foi determinada a área média dos grãos de uma fase ($\bar{A}_{grão}$) e a número dos grãos existentes dessa fase ($n_{grãos}$) em uma fração de área observada na micrografia ($A_{micrografia}$), temos a possibilidade de calcular a fração ocupada por uma estrutura, Equação 2.14

$$\text{EQUAÇÃO 2.14: } \varepsilon = \frac{n_{grãos} \bar{A}_{grão}}{A_{micrografia}}$$

E extrapolar os cálculos para as áreas ocupadas pela fase perlita e ferrita, Equação 2.15 e Equação 2.16

$$\text{EQUAÇÃO 2.15: } A_{perlita} = \varepsilon A_{total}$$

$$\text{EQUAÇÃO 2.16: } A_{ferrita} = (1 - \varepsilon) A_{total}$$

Portanto, a fração de área perlítica para os aços estudados é proporcional a porcentagem da perlita determinada pela metalografia qualitativa.

$$\varepsilon \cong f_{área}$$

A metalografia quantitativa empregada utilizou os *softwares* que serão descritos mais adiante na parte experimental deste trabalho (seção 3.6).

2.6 - Microscopia óptica convencional

Existem diversas técnicas para a observação de detalhes ampliados de superfícies, dentre elas, o microscópio óptico (inventado no século XVIII), emprega o uso de lentes que ampliam a imagem, luz, proveniente da superfície visualizada. Esta técnica é comumente utilizada, segundo a literatura, para observações rotineiras das superfícies, em teste de corrosão e em metalografia convencional ou colorida. Imagens aumentadas da superfície de eletrodos metálicos podem ser feitas com aumentos de 100, 200, 400 e até 1000x dependendo do tipo e marca do microscópio utilizado. Os microscópios trioculares fornecem a opção de a imagem ser separada para observação em um terceiro campo focal no qual pode ser acoplada uma máquina fotográfica, ou nos mais recentes, uma câmera de filmagem digital. Neste último caso, o microscópio triocular metalográfico é conectado a um microcomputador para aquisição e tratamento de imagens digitais por meio de programas específicos. Estes microscópios apresentam dois tipos de observação um sendo de cima para baixo da amostra e o outro de baixo para cima. Estes últimos são designados como microscópios metalográficos invertidos. Esta última opção pode permitir ainda ao usuário o acompanhamento *in situ* de reações de corrosão desde que a célula forneça as condições adequadas para isto.

2.6.1 - Possibilidades de medidas *in situ* com microscopia óptica

Apesar das limitações dessa técnica, como impossibilidade de aumentos maiores que 1200 vezes. A microscopia óptica pode ser usada para acompanhar reações *in situ*, tais como a superfície de um material metálico sofrendo uma reação de corrosão. O microscópio óptico invertido, comumente usado em metalografia, se adaptado a uma célula especial com fundo de vidro plano, com espessura inferior a 2 mm devido a baixa distância focal. Pode

possibilitar focalização da parte frontal do eletrodo de trabalho, constituído com o metal, sobre o qual se estuda o processo corrosivo, e filmar a evolução da corrosão com o tempo ou ainda durante uma curva de polarização anódica. Se o meio corrosivo possibilitar as condições necessárias para que ocorra a formação de filmes de passivação, estes podem ser observados de modo a se elucidar o mecanismo de crescimento desses filmes.

As imagens extraídas podem ser quantificadas com o auxílio de programas de tratamento de imagens de modo a se atribuir valores a variação da fração atacada da imagem. Ou se quantificar o tamanho de pites e efetuar o monitoramento de sua evolução com o tempo ou polarização anódica.

2.6.2 - Processamento digital de imagens no estudo da corrosão

A análise e classificação dos danos de superfícies por corrosão utilizando processamento de imagens digitais é um novo conceito de interpretação e estudo de ataques corrosivos. A classificação de imagens é comumente usada em diversos campos das ciências como medicina, biologia [65], mas pouco usada em análises de processos corrosivos, embora, ainda hoje se encontre peritos em corrosão que costumam atribuir diagnóstico sobre superfícies atacadas apenas pela análise a olho nu.

A observação da superfície corroída pode oferecer muitas informações sobre o processo de corrosão. Por exemplo, a evolução dos ataques por pites (FIGURA 2.10a), que podem também ser quantificados em termos de profundidade, em alguns casos, bem como pela distribuição espacial e de tamanhos sobre a superfície (FIGURA 2.10b) [66].

A modelagem da imagem pode envolver técnicas de análise de estatística espacial para prever interação entre sítios de pites metaestáveis na nucleação de eventos futuros [67], utilizando, por exemplo, a contagem destes

pites por quadrantes (FIGURA 2.10c) [68], ou estimar a menor distância entre eles e agrupar estes eventos (*inter-event*) [69].

A imagem da zona atacada pode ser usada para se determinar o tamanho de grãos nas amostras e com isso correlacioná-los com o histórico de processamento do material, através do processamento de imagens obtidas por revelação metalográfica (FIGURA 2.10d) [70], ou também para se realizar a extrapolações da estrutura através de modelos tridimensionais (FIGURA 2.10e) [71].

Por fim, a dimensão fractal dos produtos de corrosão pode ser determinada e comparada a modelos fractais da superfície para se classificar a morfologia da corrosão [72]. Nesse caso, as imagens podem ser classificadas por três categorias através da cor, textura e forma [73, 74], podendo ainda ser empregado tratamentos matemáticos e de processamento de imagens por inteligência artificial.

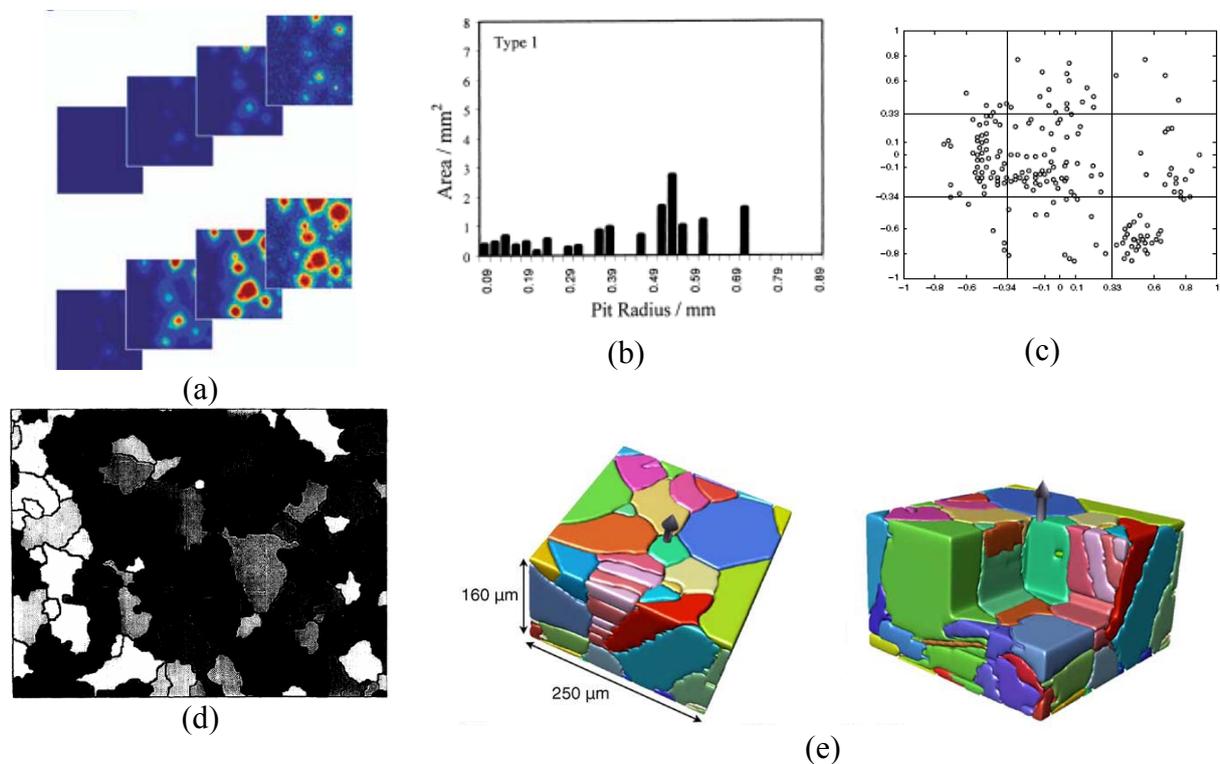


FIGURA 2.10: Dados da literatura sobre tratamentos de corrosão por processamento de imagens digitais. Evolução de pites de corrosão com o tempo (a), curva de distribuição de diâmetro de pites (b), (c), tamanho de grão em 2D (d), 3D (e).

Normalmente o processamento digital de imagens no estudo da corrosão é usado como alternativa a técnicas eletroquímicas, mas pode ser usada como técnica complementar na elucidação do mecanismo do processo corrosivo.

2.7 - Planejamento fatorial

É uma ferramenta estatística que proporciona ao pesquisador estimar uma propriedade de interesse, podendo esta ser o rendimento de uma reação, por exemplo, a concentração de reagentes para fornecer um determinado produto, ou até mesmo o potencial de corrosão de um determinado sistema, dentre outros é claro. Essa propriedade de interesse é chamada de **resposta**, e as variáveis que influenciam esta resposta são chamadas de **fatores e a** função que descreve o **nível** dessa influência é chamada de **superfície de resposta**. O objetivo final é descobrir quais os níveis desses fatores produzem a maior resposta possível [75].

Como as variáveis podem se influenciarem mutuamente e o valor mais adequado para uma variável pode depender do valor da outra, nesse caso, ocorre **interação** entre os fatores, ou seja, são muitas as informações que podem ser extraídas de um sistema. Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos pode-se extrair do sistema de estudo o máximo de informação útil, com um número mínimo de experimentos.

Para uma investigação experimental completa, parte-se de uma situação de praticamente nenhuma informação até a construção de um modelo (hipotético) mecanístico global. Esse caminho é resumido na TABELA 2.3, abaixo.

TABELA 2.3: Evolução de um estudo empírico. O conhecimento do sistema, sobre estudo, aumenta de cima para baixo na tabela [75].

Objetivo	Técnica
<i>Triagem de variáveis</i>	<i>Planejamentos fracionários</i>
<i>Avaliação da influência de variáveis</i>	<i>Planejamentos fatoriais</i>
<i>Construção de modelos empíricos</i>	<i>Modelagem de mínimos quadrados</i>
<i>Otimização</i>	<i>RSM, Simplex</i>
<i>Construção de modelos mecânicos</i>	<i>Dedução a partir de princípios gerais</i>

O uso de planejamentos fatoriais fracionários é um dos primeiros passos e pode ser usado para se estudar vários fatores com o mínimo de experimentos a serem realizados. Com os fatores mais importantes selecionados por meio de gráficos como o gráfico normal dos efeitos, pode-se partir para uma análise da influência destes sobre a resposta e também os graus de suas interações diretas ou cruzadas [75].

Por fim para obter modelos mais sofisticados, com uma descrição mais detalhada do sistema, pode ser empregada a modelagem **por mínimos quadrados**, ou ainda, se o objetivo é otimizar o sistema, o mais conveniente é empregar a **metodologia por superfície de resposta** (RSM).

Como exemplo, para um planejamento fatorial 2^3 , serão observados três fatores, variáveis do sistema em questão, em dois níveis distintos cada um, ver TABELA 2.4. Pela combinação destes parâmetros tem-se um total de 8 experimentos a serem realizados, TABELA 2.5.

TABELA 2.4: Variáveis do planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Fatores	Níveis 2^3	
		-1	1
1	Variável 1	-	+
2	Variável 2	-	+
3	Variável 3	-	+

TABELA 2.5: Matriz do planejamento fatorial 2^3

Exp.	Variáveis 2^3		
	1	2	3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	1
3	-1	-1	1
4	1	-1	-1
5	-1	1	1
6	1	1	-1
7	-1	1	-1
8	1	1	1

Os 8 ensaios da matriz de planejamento, TABELA 2.5, correspondem aos vértices de um cubo, FIGURA 2.11 a), em outras palavras, são as coordenadas de um plano cartesiano com eixo x, y e z. Os efeitos principais são contrastantes entre duas faces opostas do cubo, FIGURA 2.11 b), c) e d), já as interações entre dois fatores são contrastantes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definidos pelos eixos das duas variáveis envolvidas, FIGURA 2.11e), f) e g).

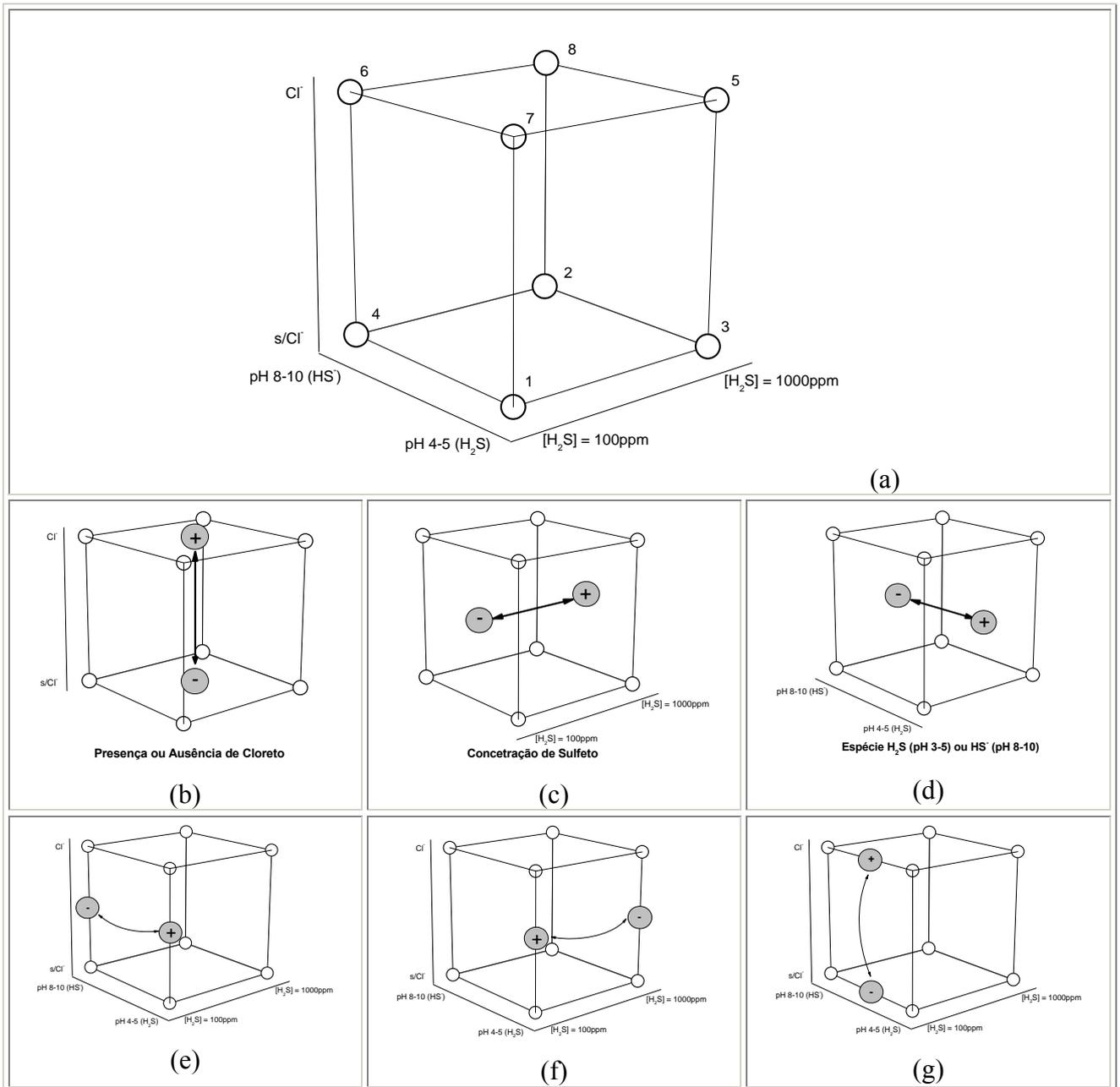


FIGURA 2.11: Interpretação geométrica dos efeitos num planeamento fatorial 2^3 . Os efeitos principais aparecem entre as faces opostas, e os de interação entre os planos diagonais [75].

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3 - EXPERIMENTAL

*N*este capítulo serão apresentados os reagentes, materiais, equipamentos e a metodologia utilizada para a realização deste trabalho.

3.1 - Reagentes e soluções

As soluções utilizadas nas medidas voltamétricas foram preparadas com água obtida pelo Sistema de Osmose Reversa da marca Gehaka - mod. OS-20-LX- FARMA.

O H₂S foi gerado pela dissociação do sal Na₂S.9H₂O (Synth) na concentração de 0,311 mol L⁻¹, o que conferia a solução final de 100 mL uma concentração de 10.000 ppm a qual foi usada como solução estoque para futuras diluições obtendo as concentrações de 10, 25, 50 , 100, 200, 500, 100, 2000 ppm.

Foram preparados tampões acetato e fosfato nos pHs 3,5 e 8, respectivamente, para que a estas soluções fosse adicionado alíquotas da solução estoque de sulfeto preparada anteriormente e com isto gerar as faixas de pHs 4-5 para a espécie H₂S e 8-10 para o HS⁻ (ver mais detalhes na seção 4.3). O tampão acetato obtido pela mistura de 0,2 mol L⁻¹ de CH₃COOH (Mallinckrovd) com 0,017 mol L⁻¹ de CH₃COONa (Merck) e o tampão fosfato pela mistura de 0,01 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄H₂O (Synth) com 0,2 mol L⁻¹ de Na₂HPO₄ (Vetec). Estas duas soluções também foram preparadas na presença de NaCl 3,5% (concentração de 0,6 mol L⁻¹ para cada 100 mL de solução aquosa) para verificar a corrosão na mistura cloreto-sulfeto.

Para a revelação metalográfica foram preparadas as soluções descritas na TABELA 3.1, abaixo.

TABELA 3.1: Reagentes utilizados no preparo de soluções para ataque metalográfico convencional e colorido.

Reagente	Composição
Nital 2%	2 mL de HNO ₃ em 98 mL de Etanol (99%)
Behara	3 g K ₂ S ₂ O ₅ , 10 g de Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O em 100 mL de água destilada
Na ₂ S ₂ O ₅	1 g de Na ₂ S ₂ O ₅ em 10 mL de água destilada

3.2 - Eletrodo de trabalho

Tipo cilindro: Foram construídos alguns eletrodos de aço carbono e embutidos em tubos de vidro com a ajuda de uma resina do tipo poliéster ou epóxi tipo Araldyte[®]. O contato elétrico foi feito por meio de um tubo de latão soldado e adaptado ao corpo de teste de aço. O aço possuía uma forma cilíndrica e com diâmetro de 0,48 cm o que conferia uma área geométrica de 0,181 cm² exposta para as medidas de corrosão, ver FIGURA 3.1.



FIGURA 3.1: Fotografia do eletrodo de trabalho utilizado embutido em resina.

Tipo suporte para medidas de MEV-FEG: Foram confeccionados inicialmente 16 eletrodos nas dimensões de um suporte para MEV como pode ser observado na FIGURA 3.2. Dimensões da área exposta de aço carbono: diâmetro = 0,48 cm e Área = 0,181 cm².

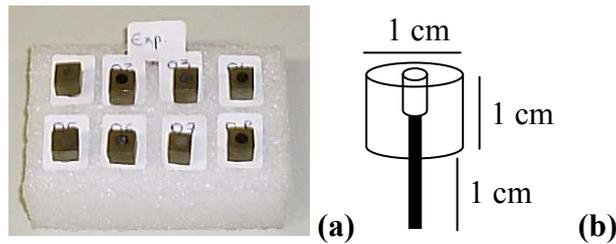


FIGURA 3.2: Foto dos eletrodos de aço carbono para medidas de MEV-FEG (a), Diagrama esquemático contendo as dimensões dos eletrodos (b).

Tipo suporte para medidas de DRX: Foram confeccionados inicialmente 16 eletrodos nas dimensões de um suporte de DRX, como pode ser observado na FIGURA 3.3, para cada aço testado, totalizando 32 eletrodos. Posteriormente esses eletrodos foram adaptados para medidas de MEV-FEG e microanálise por EDS, FIGURA 3.4. Dimensões da área exposta de aço carbono: diâmetro = 0,95 cm e Área = 0,709 cm².



FIGURA 3.3: Foto do eletrodo de aço carbono 1020 e 1040, construído nos molde do suporte para medidas de DRX.

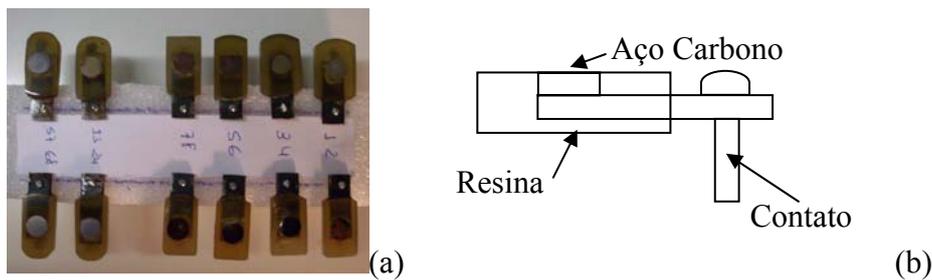


FIGURA 3.4: Foto do eletrodo de aço carbono 1020 e 1040, construído para ser adaptável para medidas para DRX, FEG e EDS (a). Diagrama esquemático contendo as dimensões dos eletrodos (b).

Haste de contato universal: Foi confeccionado uma haste de contato que permitisse a adaptação dos eletrodos para as medidas de MEV-FEG, FIGURA 3.2, e dos eletrodos para medidas de Raios-X e EDS, FIGURA 3.4, de

modo que pudessem ser utilizadas nas duas células eletroquímicas confeccionadas, ver FIGURA 3.5.



FIGURA 3.5: Foto da haste adaptada aos eletrodos de aço carbono 1020 e 1040, para medidas *in situ* e *ex situ*.

3.3 - Célula eletroquímica 1

Durante os ensaios de corrosão foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento com capacidade de 50 mL com tampa de vidro selada com juntas apropriadas. A célula possuía entradas para eletrodos de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER), contra eletrodo (CE) e com entrada para borbulhamento de nitrogênio (N_2) ou sulfeto (H_2S) e saída com saturador adaptado para neutralizar o gás de saída com uma solução de NaOH. A célula também possui uma camisa externa de vidro para controle da temperatura com termostato. Na FIGURA 3.6 abaixo, segue uma foto da célula eletroquímica utilizada.

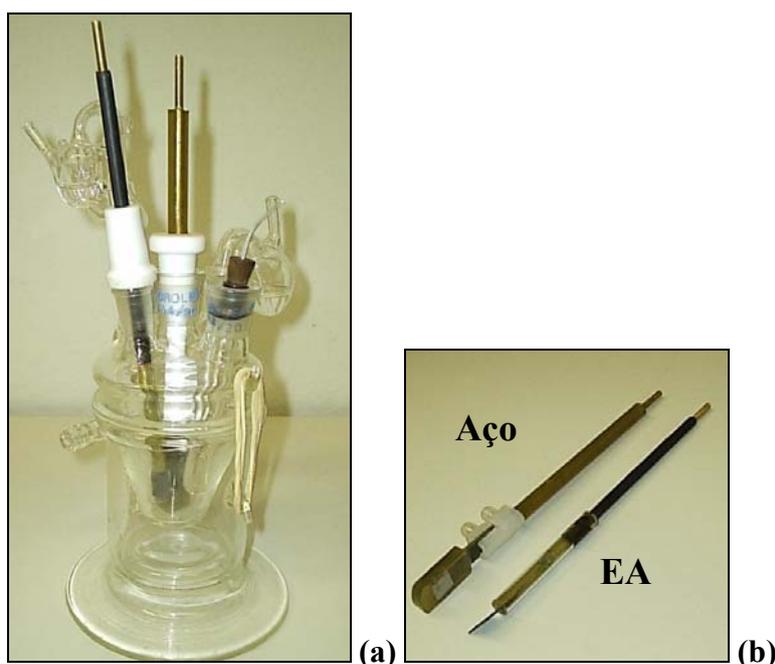


FIGURA 3.6: Foto da Célula de vidro utilizada nos ensaios de corrosão (a), eletrodo de aço paralelo ao eletrodo auxiliar (b).

Como referência foi empregado um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) em meio de KCl saturado e como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio em espiral ou placa de Pt.

3.4 - Célula eletroquímica 2: Arranjo para filmagem dos eletrodos

Foi construído mais uma outra célula eletroquímica, a qual possuía um fundo de vidro plano, tampa de Teflon[®] e entrada para três eletrodos juntamente com entrada e saída de gás, FIGURA 3.7. A nova célula poderia então ser acoplada a um microscópio triocular metalográfico invertido de modo que as curvas de polarização fossem efetuadas junto com a aquisição de imagem digitais, e se pudesse filmar, em tempo real, a superfície do eletrodo no momento em que a corrosão se inicia e durante sua evolução, quando uma curva de polarização anódica é aplicada ao sistema.

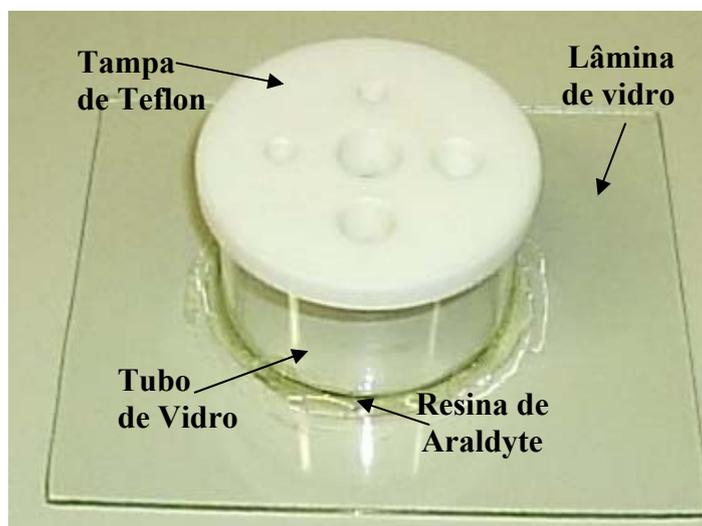


FIGURA 3.7: Célula eletroquímica 2 com fundo plano para filmagens *in situ*.

Foi utilizada para a construção da célula uma lâmina de vidro de 2 mm de espessura e uma secção transversal de um tubo de vidro de raio 5,5 cm.

As extremidades deste tubo de vidro foram polidas em seguida foi colada no centro da placa de vidro com cola Araldyte®.

A célula eletroquímica foi acoplada a um microscópio metalográfico invertido como apresentado na FIGURA 3.8.

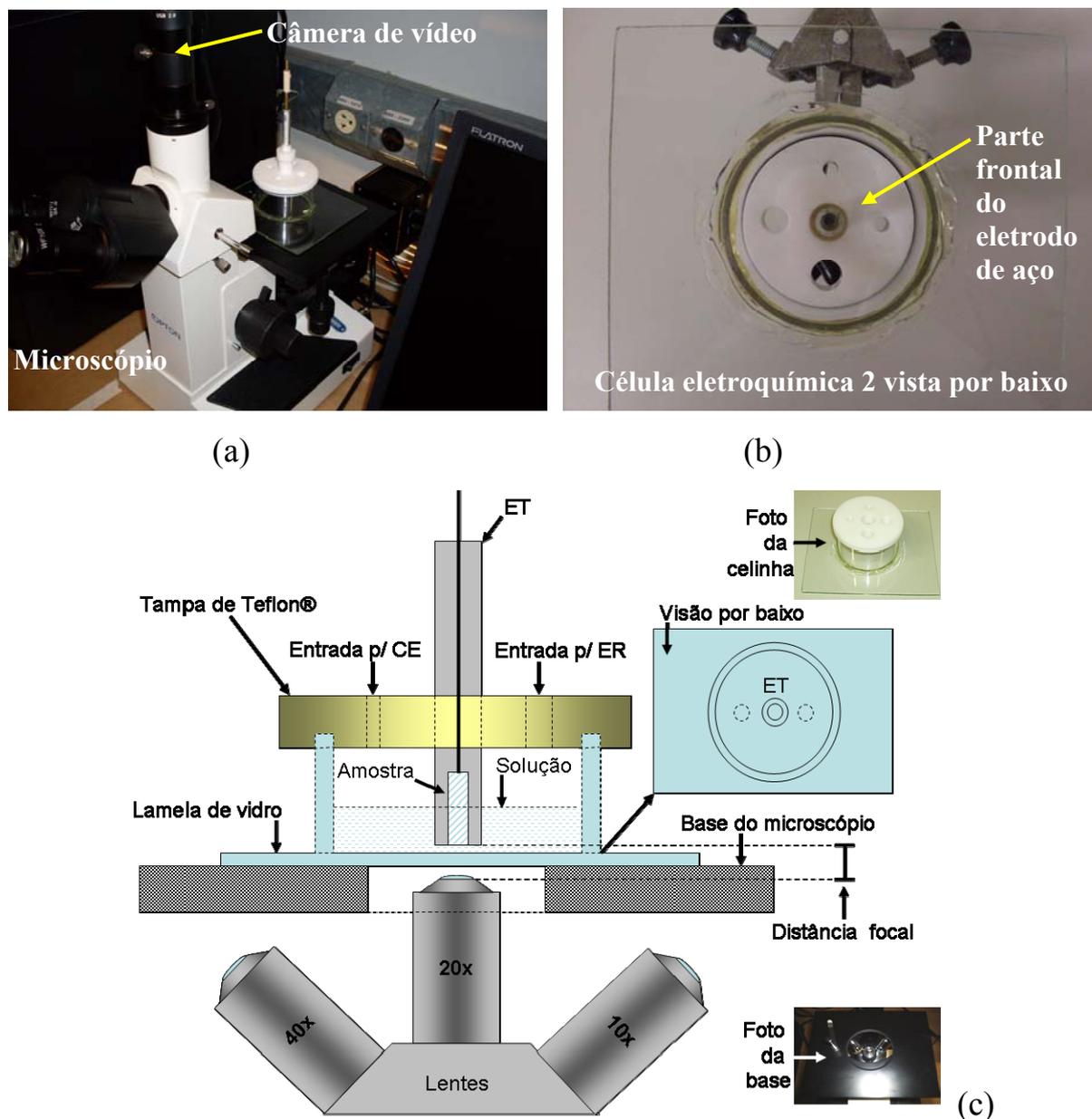


FIGURA 3.8: Foto do esquema montado para a filmagem *in situ* envolvendo a célula eletroquímica 2 e o microscópio óptico invertido (a). Vista por baixo da célula evidenciando a parte frontal do eletrodo (b). Diagrama esquemático envolvendo a célula e a base do microscópio invertido para melhor compreensão de como a parte frontal do eletrodo de trabalho foi focalizada por baixo em aumentos de 100, 200x e 400x (c).

3.5 - Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato da **AutoLab** mod. **PGSTAT 30**, conectado a um microcomputador PC para controle e aquisição de dados com o programa **GPES** e para as medidas de impedância eletroquímica o programa **FRA**, ambos na versão 5.9.006. Nesse sistema a célula eletroquímica era posicionada dentro de uma gaiola de Faraday aterrada para evitar interferências de frequências externas durante a medida de impedância eletroquímica.

Também foi utilizado um potenciostato - mod. **PAR 273**, conectado a um microcomputador para controle e aquisição de dados com o programa **ECHEM**. Nesse sistema a célula eletroquímica era posicionada dentro de uma capela de exaustão para conter os vapores do meio corrosivo com H_2S .

As microanálises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura **FEG** da marca Philips, modelo **XL-30**, do DEMA – UFSCar.

As análises de DRX foram realizadas em um aparelho da marca Rigaku, modelo D-Max 2500 PC, com fonte emissora de Cu/40 kV/150 mA, do LIEC – DQ-UFSCar, FIGURA 3.9.



FIGURA 3.9: Equipamento de DRX, marca Rigaku - mod. D-MAX 2500PC.

A determinação da composição química das amostras de aço carbono 1020 e 1040 foi feita por absorção atômica em um Espectrômetro de Emissão de Massa com Plasma Induzido, mod. **VISTA**, da marca **Varian** (IT AQ-240 ver.005). Dos metais analisados, carbono e enxofre determinados em combustão direta em equipamento **LECO CS-444** (IT AQ-242 ver.008), do CCDM – DEMA-UFSCar.

Outros equipamentos como pH-metro da marca **Denver** (Ultrabasic) – mod. **UB-10** e uma Politriz marca **Arotec APL-4**, foram utilizados para a verificação do pH das soluções utilizadas e para o polimento dos eletrodos, respectivamente.

3.5.1 - Microscópio óptico invertido

Imagens ampliadas da superfície dos eletrodos de aço carbono foram feitas com a ajuda de microscópio triocular metalográfico invertido Marca Opton - mod. TNM-07T-PL, conectado a um microcomputador para aquisição, tratamento de imagens digitais e para a filmagem com o programa Scope Photo[®], versão 1.0, como pode ser observado na FIGURA 3.10.



FIGURA 3.10: Microscópio óptico invertido marca Opton - mod. TNM-07T-PL, com sistema digital de captura e processamento de imagem fotografadas ou filmadas.

Este equipamento é comumente utilizado segundo a literatura para observações rotineiras das superfícies em testes de corrosão, bem como para metalografia. Nesse caso ele foi adaptado para observações *in situ* da parte frontal dos eletrodos de aço posicionados dentro de uma célula especial com uma lâmina de vidro no fundo, assim como descrito na FIGURA 3.8. Nesse caso a captura de vídeo foi realizada numa resolução de 640x480 e 1280x1024, a uma taxa de aquisição de 1, 0,5 e 0,1 frames por segundo e com um aumento de 100x e 200x.

3.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um **MEV-FEG** da marca **Zeiss**, modelo **DSM-940A**, do LIEC – DQ-UFSCar, FIGURA 3.11. Foram preparados eletrodos de aço carbono 1020 e 1040 com as especificações definidas anteriormente. As amostras utilizadas foram obtidas a partir dos experimentos gerados no planejamento fatorial 2^3 e 2^4 quando se alteravam condições como pH, presença de cloreto, concentração de H_2S e composição química da liga.

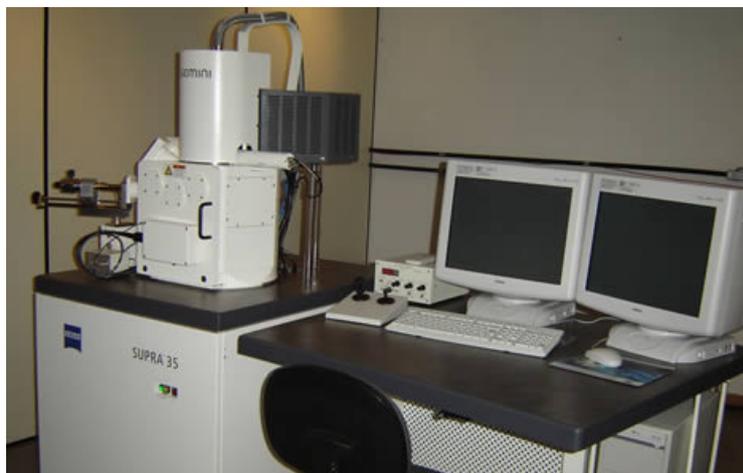


FIGURA 3.11: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-FEG) marca ZEISS DSM-940A.

3.6 - Programas utilizados

- Na determinação da fração volumétrica das fases presentes no material – (caracterização por metalografia), na análise da corrosão durante o E_{ca} e na curva de polarização anódica (monitoramento da evolução da corrosão *in situ*), utilizou-se os programas:

Gwyddion, versão 2.7  [76] e *Image J*, versão 1.40g  [77].

- Para simular os espectros de impedância eletroquímica foi utilizado o programa:

Zview, versão 3.1 .

- Para os cálculos estatísticos e planejamento fatorial:

Statgraphics plus, versão 3.0 .

- Para os se extrair os frames das filmagens:

Virtua Dub[®], versão 1.7.8.

3.7 - Metalografia convencional

Os corpos de prova de aço, FIGURA 3.12, foram embutidos em resina de poliéster (Massa Fix[®]), identificados e em seguida sofreram lixamento e polimento de acordo com a sequência descrita na TABELA 3.2 [78].

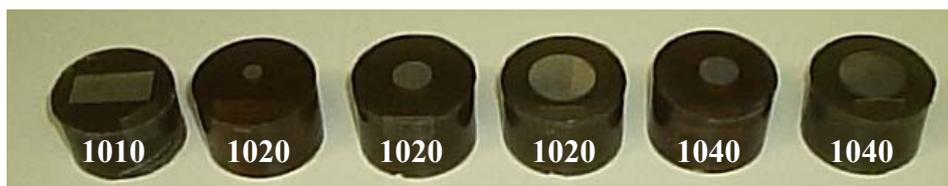


FIGURA 3.12: Corpos de prova de aço escolhidos para metalografia.

Para tanto, foram levadas em consideração as técnicas adequadas para este tipo de operação [62, 63], tais como: rotação das amostras em 90° e aumento do tempo de exposição ao material abrasivo durante a sequência do processo até garantir que todos os riscos da abrasão anterior fossem removidos; utilização de água e óleo como material refrigerante para o lixamento e polimento, respectivamente; feltros de polimentos de amostra de aço mais duro não foram utilizados para abrasão de amostras mais moles, evitando assim que resíduos de polimentos anteriores riscassem as amostras e atrasassem o processo. Todo o procedimento foi realizado em uma politriz com um cuidado adicional entre a mudança de operações de lixamento para polimento. Após o polimento final, nestes momentos, os corpos de prova foram limpos em ultrassom por 3 min em solução de etanol e lavados com água destilada.

TABELA 3.2: Abrasivos e granulometria [62].

n° Lixa ou Pasta	Granulometria / μm
80	210 – 177
120	125 – 105
240	53 – 45
400	31 – 27
600	22 – 18
1200	11 – 8
2000	8 – 5
Diamante	1
Diamante	0,25

O ataque metalográfico envolveu o procedimento convencional e/ou colorido utilizando os reagentes apresentados na TABELA 3.1.

Para revelação da microestrutura da liga metálica e contorno de grão das fases foi empregado o reagente Nital 2% em tempos de exposição do corpo de teste de 5, 10 e 20s. Em seguida, a amostra foi lavada com água destilada, seca mecanicamente em ar quente. Para as análises de metalografia as

micrografias foram colhidas com a ajuda de um microscópio óptico invertido e analisadas em campo claro com aumentos de 100, 200 e 400x.

Para o ataque colorido, foi empregado o reagente Behara e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ em tempos de exposição do corpo de teste a solução por 3 e 5 min, em seguida a amostra foi lavada com água destilada e seca mecanicamente em ar quente forçado. Imagens nos aumentos de 100, 200 e 400x foram retiradas da superfície para visualização das cores apresentadas pelas fases.

3.7.1 - Cálculo da fração de área perlítica e ferrítica

No caso da metalografia a revelação dos grãos pode ser quantificada por meio de programas como o *ImageJ*. Para o aumento de 400x, foi realizada a captura de 10 campos de observação, devido a possíveis diferenças de homogeneidade das amostras de aço, norma ASTM E-1382 [79]. A metalográfica qualitativa foi feita em cima de uma média dos valores obtidos.

Primeiramente, é atribuído à imagem metalográfica uma distância em *pixels* que é calculada a partir da resolução inicial (1280x1024) com a qual a imagem foi obtida e do aumento empregado: aumento de 400x (173,0 x 138,4 μm) chegando ao valor de 7,4 pixel/micra; aumento de 200x (340,0 x 272,0 μm), 3.77 pixel/micra e para o aumento de 100x (680,0 x 544,0 μm), 1.88 pixel/micra.

Em seguida, as imagens são convertidas para 8 bit e os ajustes de cor e saturação (*threshold*) são estabelecidos. Esta etapa termina com a binarização de todas as imagens.

Por fim a área total de cada cor, que corresponde a fases distintas no material, pode ser determinada, bem como a porcentagem entre elas.

Os dados de entrada no programa são listados na Tabela 3.3 juntamente com os parâmetros que podem ser calculados, tais como média total de área de cada fase, fração entre elas, quantidade e tamanho médio dos grãos

perlíticos. Também é apresentada a descrição do ataque metalográfico usado em todas as quantificações.

Tabela 3.3: Parâmetros calculados com o programa *Image J* para as imagens binarizadas das metalografias dos diferentes aços utilizados.

<i>Programa</i>	<i>Image J</i>		
Aço	1020	1040	1010
Diâmetros ou área	0,95 cm	0,95 cm	1 cm ²
Aumento	400x	400x	400x
Ataque:	Nital 2% por 5 s	Nital 2% por 5 s	Nital 2% por 10 s
Tipo de Imagem	8 bit	8 bit	8 bit
Resolução / pixel	1280 x 1024	1280 x 1024	1280 x 1024
Tamanho original / μm	173,0 x 138,4	173,0 x 138,4	173,0 x 138,4
Distância em Pixels	7.4	7.4	7.4
Área total (A_{total}) / μm^2	23943,2	23943,2	23943,2
Threshold¹¹ inferior	0	0	0
Threshold superior	80	80	80
Resultados			
Média total de área da Perlita ($A_{perlita}$) / μm^2			
Média dos pontos adquiridos ($n_{grãos}$)			
Tamanho médio de grão ($A_{grão}$) / μm^2			
Fração de área da Perlita ($f_{área}$)			

3.8 - Procedimento geral

Antes de cada medida eletroquímica o eletrodo era polido em uma politriz, esta etapa envolve uma abrasão com lixas de diferentes granulometrias como descrito na TABELA 3.2 e posterior polimento com pasta de diamante até a exposição de uma superfície plana e espelhada quando se observasse a amostra ao microscópio, se o objetivo era efetuar uma filmagem da reação durante a polarização do sistema corrosivo. Por fim era efetuada uma lavagem com água destilada e um banho de ultrassom em etanol por 3 min.

Todas as curvas de polarização foram realizadas após a estabilização do E_{ca} , o qual ocorria a partir de 3600 s. Este potencial foi monitorado por meio de uma cronopotenciometria de corrente zero ($i = 0$). Em

¹¹ Do inglês: Início, começo. Marcador de seleção do programa *Image J* para a saturação da imagem.

seguida, a polarização do sistema foi realizada pela técnica de voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, com um intervalo de potenciais (ΔE) de 200 mV no lado anódico e catódico [14, 57] totalizando 400mV na varredura direta de potenciais. Esta velocidade foi escolhida simplesmente para se reduzir a imprecisão do valor medido para a resistência à polarização quando este é retirado diretamente da curva de polarização nos primeiro 10 a 20 mV aplicados de potencial anódico, catódico ou ambos (Seção 2.2). Este procedimento também resultou em uma grande economia de tempo, porque a determinação ponto a ponto da RPL seria muito demorada tendo em vista o grande número de medidas que são necessárias dentro de um planejamento fatorial 2^4 , por exemplo.

Com estes dados experimentais representados na forma de retas de Tafel e o conhecido Diagrama de Evans, foi possível determinar graficamente o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (i_{corr}), a resistência à polarização (R_p), e por último, sabendo-se a densidade do metal e peso equivalente, determinar também a velocidade de corrosão (V_{corr}). Para a varredura inversa foi observado o ponto onde havia o cruzamento de corrente com a varredura direta de modo a se determinar o potencial de pite (E_{pite}) para as condições estudadas.

As medidas de EIE foram realizadas no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com a aquisição de 61 pontos (10 pontos por década) e foi aplicado uma amplitude de pulso de 5 a 10 mV dependendo da dispersão de pontos que o sistema apresentasse. Nesse sistema a célula eletroquímica era posicionada dentro de uma gaiola de Faraday aterrada e a célula ainda era conectada a uma entrada de gás N_2 e a uma saída, para fora do laboratório, passando por um saturador de NaOH. O borbulhamento com N_2 foi realizado por 15 min antes das medidas de monitoramento da corrosão em função do tempo. O contra eletrodo de platina foi posicionado paralelamente ao eletrodo de trabalho de aço.

As medidas de MEV-FEG e EDS foram realizadas após os experimentos do planejamento fatorial. Tais experimentos foram realizados com os eletrodos apresentados na FIGURA 3.2 e FIGURA 3.4, confeccionados nas dimensões do suporte do próprio aparelho de MEV ou adaptados. Para as microanálises cada eletrodo teve dois campos de observação verificados, um na fase da ferrita e outro na perlita, que são fases que a microestrutura do aço carbono apresenta.

As medidas de DRX foram realizadas segundo a rotina de 5 a 80 graus, numa varredura de 2 graus por min, com fenda de 10 mm.

3.8.1 – Procedimento para as filmagens *in situ* e fluxograma de tratamento das imagens das imagens obtidas

Imagens ampliadas da superfície foram feitas com aumentos 100 e 200x com o arranjo experimental apresentado na FIGURA 3.8 envolvendo o Microscópio Triocular Metalográfico Invertido e a célula eletroquímica 2. A amostra de aço foi preparada com um polimento com lixas de granulometria cada vez menor até 1/4 μm e desengraxada em acetona por 3 min em banho ultrassônico. As filmagens *in situ* foram coletadas da superfície do eletrodo de aço carbono (eletrodo de trabalho) durante a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{ca}) e durante a curva de polarização. A curva de polarização, realizada após o estado estacionário ter sido atingido, foi feita por meio de uma voltametria linear (VL), empregando os seguintes parâmetros experimentais: velocidade de varredura de 0,1 mV s^{-1} com um intervalo de potenciais (ΔE) de 200 mV na direção anódica [57]. A taxa de aquisição foi de 0,1 e 0,5 frames s^{-1} para o E_{ca} e a curva de polarização, respectivamente, simplesmente porque não houve a necessidade de uma resolução temporal menor nas medidas de E_{ca} uma vez que as mudanças observadas foram lentas

Primeiramente, o vídeo foi separado nos frames adquiridos por meio do programa *Virtua Dub*[®] resultando em uma sequência de imagens representativa da evolução da corrosão com o tempo.

Para o tratamento quantitativo, as imagens com uma resolução de 1280x1024 pixels, foram, inicialmente, calibradas para o aumento de 200x utilizado na aquisição resultando em uma imagem de 340,0 x 272,0 μm . Este procedimento é realizado pela atribuição de uma distância em pixels de 3.77 pixel/micra para este aumento, assim como já apresentado para o tratamento qualitativo das imagens obtidas por metalografia (Seção 3.7.1).

Em seguida, as imagens foram convertidas para 8 bit, com o auxílio do programa *ImageJ*, em 256 tons de cinza. Os ajustes de cor e saturação (*threshold*) foram estabelecidos e os demais parâmetros configurados, durante as filmagens *in situ*, estão alocados na Tabela 3.4. Esta etapa termina com a binarização de todas as imagens. Desta forma, comparando-se as áreas das regiões pretas (bit 0) e brancas (bit 1) pode-se facilmente determinar quais regiões superficiais foram corroídas e quantificá-las em função do tempo.

Tabela 3.4: Parâmetros calculados com o programa *Image J* para fração de área atacada, evolução do pite e do crescimento do filme durante a corrosão.

Programa Image J	
Aço	1020 ^a e 1040 ^b
Diâmetro	0,48 ^a 0,95 ^b cm
Aumento	200x
E_{ca}	3600 s
Curva de Polarização	Ver Procedimento Experimental
Tipo de Imagem	8 bit
Resolução	1280 x 1024 pixel
Tamanho original	340,0 x 255,0 μm
Distância em Pixels	4.02x e 3.76y
Área total	86700 μm^2
Threshold inferior	0
Threshold superior	132 (E_{ca}) ou 168 (CP)
Circularidade	1
Resultados	
Fração de área atacada na corrosão	
Evolução do pite na corrosão	
Crescimento de filme de passivação	

Por fim a variação de fração total que corresponde a zonas atacadas do material (zonas escuras) pode ser determinada em função do tempo de aquisição de cada imagens.

É importante frisar que o programa utilizado permite o tratamento dos resultados em lote (*batch analysis*) o que leva a uma grande economia no tempo de tratamento de resultados.

Um fluxograma deste procedimento é apresentado na Figura 3.13.

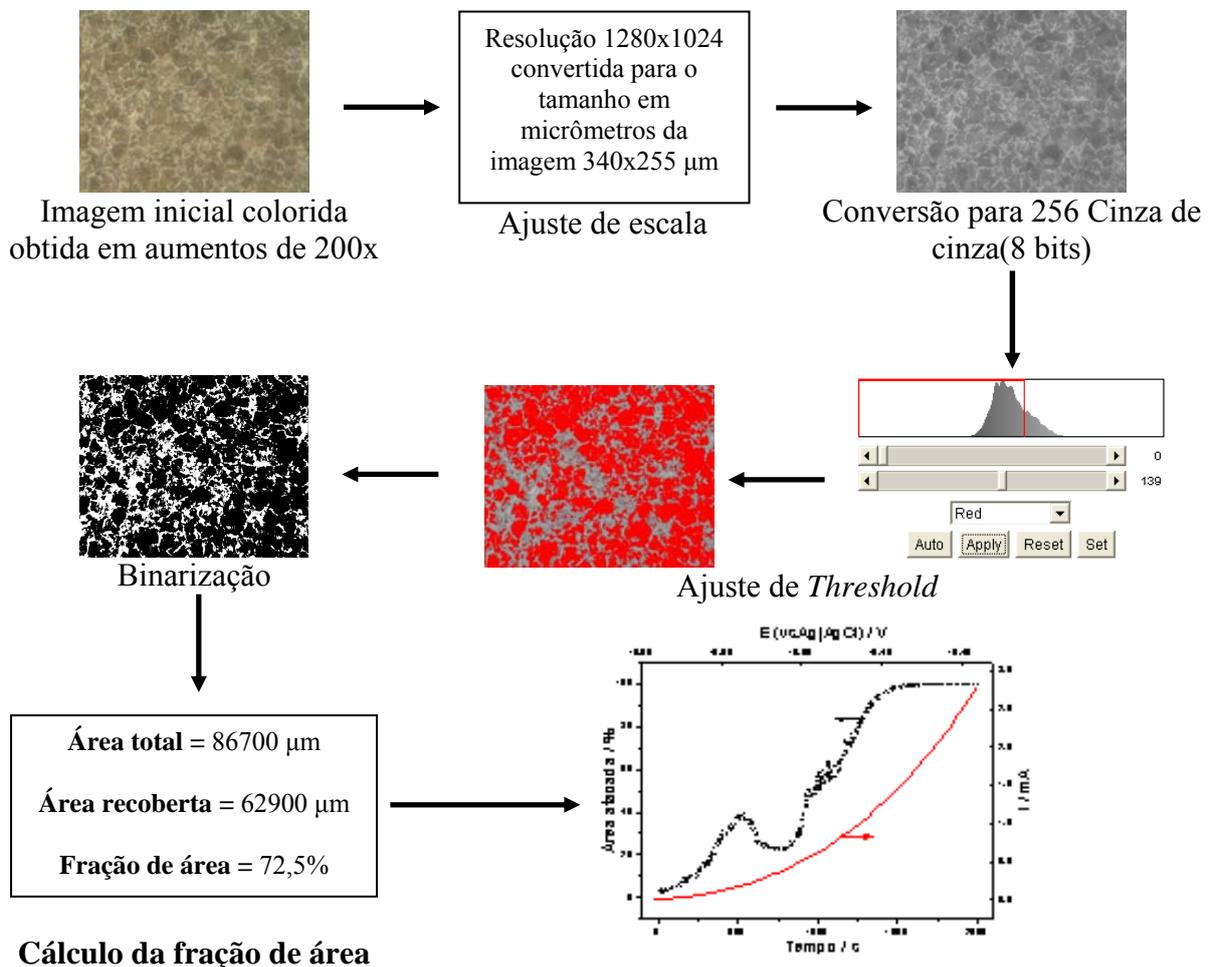


Figura 3.13: Fluxograma empregado no tratamento das imagens da superfície corroída.

3.8.2 - Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial 2^4 com as variáveis: espécie corrosiva de sulfeto (1), em função do pH; presença de cloreto no meio (2), concentração de

sulfeto (3) e tipo de aço carbono, em função da microestrutura da liga metálica (4), foi realizado neste trabalho conforme as condições experimentais apresentadas na TABELA 3.5, onde se tem os 4 fatores estudados em dois níveis (-1) e (1). A combinação desses dois níveis nestes quatro fatores dá um total de 16 experimentos, TABELA 3.6.

TABELA 3.5: Condições experimentais usadas.

Fatores	Níveis 2 ⁴	
	-1	1
1 : Espécie	H ₂ S (pH 3-5)	HS ⁻ (pH 8-10)
2 : NaCl 3,5 %	Não	Sim
3 : [H ₂ S] / ppm	100	1000
4 : Aço	1020	1040

TABELA 3.6: Experimentos a serem realizados.

Experimentos a serem realizados	Fatores (2 ⁴)			
	Espécie de sulfeto dissociada	Presença de Cloreto	[Sulfeto] / ppm	Tipo de Aço Carbono
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	H ₂ S	Não	100	1020
2	HS ⁻	Não	1000	1020
3	H ₂ S	Não	1000	1020
4	HS ⁻	Não	100	1020
5	H ₂ S	Sim	1000	1020
6	HS ⁻	Sim	100	1020
7	H ₂ S	Sim	100	1020
8	HS ⁻	Sim	1000	1020
9	H ₂ S	Não	100	1040
10	HS ⁻	Não	1000	1040
11	H ₂ S	Não	1000	1040
12	HS ⁻	Não	100	1040
13	H ₂ S	Sim	1000	1040
14	HS ⁻	Sim	100	1040
15	H ₂ S	Sim	100	1040
16	HS ⁻	Sim	1000	1040

Destes experimentos, as respostas foram obtidas por impedância eletroquímica e por curvas de polarização. A impedância foi realizada após o

sistema atingir o estado estacionário, monitorado pelo E_{ca} , e após a obtenção da curva de polarização, caracterizando o estado inicial e final do sistema.

Das medidas de EIE retirou-se as respostas relacionadas a resistência (R_{filme}) e capacitância (C_{filme}) do filme antes e após ensaio acelerado de corrosão.

Da curva de polarização foram analisadas as respostas referentes a corrente (I_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), velocidade de corrosão (V_{corr}), o potencial de pite (E_{pite}) e resistência à polarização (R_p).

A matriz resposta foi gerada e os efeitos principais e interações foram calculados segundo as combinações apresentadas na TABELA 3.6, e serão apresentados e discutidos na parte dos resultados e discussão. O cálculo dos efeitos e interações é efetuado pela operação entre a matriz resposta, TABELA 3.6 e a matriz dos efeitos e interações, Tabela 3.7 [75].

TABELA 3.7: Matriz do planejamento fatorial 2^4 representado os efeitos principais e as interações entre 2, 3 e 4 fatores.

Exp.	Efeitos Principais				Interações entre 2 fatores						Int. 3				Int.4
	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
3	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
4	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
5	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
6	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
7	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
8	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
10	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
11	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
12	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
13	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
14	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
15	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

*N*este capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando as técnicas e metodologias descritas na parte experimental.

Antes dos testes de corrosão foi determinado a composição química e a microestrutura dos aços por espectroscopia de absorção atômica e metalografia, respectivamente. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos para a análise da corrosão do aço carbono em meio de sulfeto, por impedância eletroquímica e planejamento fatorial. Na parte final serão apresentadas as análises de microscopia *in situ* e *ex situ* dos produtos de corrosão.

4.1 - Composição das amostras de aço

Na TABELA 4.1 são dadas as porcentagens de cada um dos elementos de liga presentes nas amostras de aço analisadas como recebido (TT), ou seja, sem tratamento térmico. A determinação destes valores foi realizada por meio de uma espectroscopia de absorção atômica (AAS), onde foram analisadas amostras de aço 1010, sendo esta uma placa com espessura de 2 mm; dois cilindros de aço 1020 um com diâmetros de 0,48 cm e outro com 0,95 cm e por último um cilindro de aço 1040 com diâmetro de 0,95 cm. O teor de carbono nas diferentes amostras de aço ficou entre 0,08, 0,18 e 0,42, o qual está de acordo com a classificação do fabricante para os aços 1010, 1020 e 1040, respectivamente.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

TABELA 4.1: Composição química das amostras de aço carbono obtida pela análise de absorção.

Aço	Composição Química % (m/m)											
	C	Mn	P	S	<Zn	Cr	Ni	Mo	Al	<Si	Cu	Fe
1010	0,081	0,477	0,003	0,010	5E-4	0,012	0,006	5E-4	0,041	0,005	0,004	99,36
1020 a	0,186	0,509	0,003	0,030	5E-4	0,022	0,013	0,002	5E-4	0,106	0,017	99,11
1020 b	0,179	0,509	0,005	0,024	5E-4	0,030	0,008	0,004	0,028	0,130	0,004	99,62
1040 b	0,419	0,703	0,007	0,018	0,003	0,031	0,035	0,007	0,003	0,088	0,132	98,55

^a diam. 0,48 , ^b diam. 0,95 cm

Esta análise é importante para se comparar a composição química das amostras de aço carbono com as comumente usadas em tubulações na indústria petrolífera. A norma API 5L [80] estipula uma nomenclatura nova para os aços empregados nesse tipo de tubulação denominados de: A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70, X80, os quais apresentam os teores máximos dos elementos C, Mn, P, S e Ti de acordo com os valores dados na Tabela 4.2. Como pode ser observado quando se compara as TABELA 4.1 e 4.2 o aço carbono 1020 apresenta metade do teor de “Mn” e 10 vezes menos “P” se comparado ao do aço do tipo API 5L “A”, mas é semelhante no teor de “C” e “S”, exceto pela ausência de Ti o qual é encontrado apenas nos aços do tipo API. Este componente de liga aumenta muito a resistência mecânica deste material metálico devido a formação de carbeto de titânio.

TABELA 4.2: Composição química tabelada do aço API.

Nomenclatura interna	Composição Química ^a % (m/m)				
	C	Mn	P	S	Ti
A	0,22	0,90	0,03	0,03	0,04
B	0,28	1,20	0,03	0,03	0,04
X42	0,28	1,30	0,03	0,03	0,04
X46	0,28	1,40	0,03	0,03	0,04
X52	0,28	1,40	0,03	0,03	0,04
X56	0,28	1,40	0,03	0,03	0,04
X60	0,28	1,40	0,03	0,03	0,04
X65	0,28	1,40	0,03	0,03	0,04
X70	0,26	1,65	0,03	0,03	0,04

^a Norma API 5L (2000), [80].

O emprego de cada aço carbono, classificados segundo a norma API 5L, é definido conforme a pressão sobre a qual o duto de aço estará submetido, como dado na Tabela 4.3, e não leva em conta a resistência à corrosão. Conforme pode ser observado o aço carbono do tipo A é empregado em dutos não submetidos à pressão e onde a economia em peso é importante.

TABELA 4.3: Tipos de aço empregados em oleodutos de petróleo [14, 38].

<i>Pressão</i>	<i>Tipos</i>	<i>Utilização</i>
217 MPa	A, B, X42, X46, X52, X56	Dutos não submetidos à pressão e onde a economia em peso é importante
453 MPa	X60, X65	Dutos submetidos à média pressão e onde a preocupação com a economia em peso é considerada.
522 MPa	X70	Dutos submetidos à alta pressão e onde a economia em peso é importante.
551 MPa	X80	Dutos submetidos à alta pressão e onde a economia em peso é muito importante para o projeto

No estudo de corrosão de ligas é conhecido que há possibilidade de formação preferencial de filmes em uma das fases e no caso do aço essa formação ocorre primeiramente na fase perlita [47]. Desse modo, optou-se por utilizar nos estudos de corrosão também os aços perlíticos com maior ou menor percentagem de C, ou seja, os aços 1010, 1020 e 1040 e verificar se realmente o processo de corrosão está relacionado à porcentagem desta fase na liga. Para este estudo foi necessário quantificar a porcentagem dessas fases para esses aços, o que foi feito por análise metalográfica.

4.2 - Resultados da metalografia convencional e colorida

A metalografia foi utilizada para quantificar a microestrutura dos aços carbono 1010, 1020 e 1040 em termos de porcentagem de suas fases, pois segundo a literatura [47] o crescimento do filme de sulfeto de ferro, durante o processo de corrosão, pode ocorrer preferencialmente em cima das lamelas de cementita (Fe_3C) que juntamente com lamelas de α -ferro constituem o grão perlítico. Portanto, a caracterização microestrutural é de grande interesse para

esse estudo, uma vez que a microestrutura pode influenciar o processo de corrosão nas amostras de aço carbono utilizadas.

As metalografias, convencional e colorida, foram realizadas seguindo os procedimentos descritos anteriormente. A revelação convencional foi feita usando uma solução de Nital 2% empregada com um tempo de exposição do aço de 5s. Para a revelação colorida das fases foi empregada a solução Behara com tempo de exposição de 3 min. Os resultados para os aços carbono 1020, 1040 e 1010 estão apresentados na Figura 4.1 no aumento de 400x.

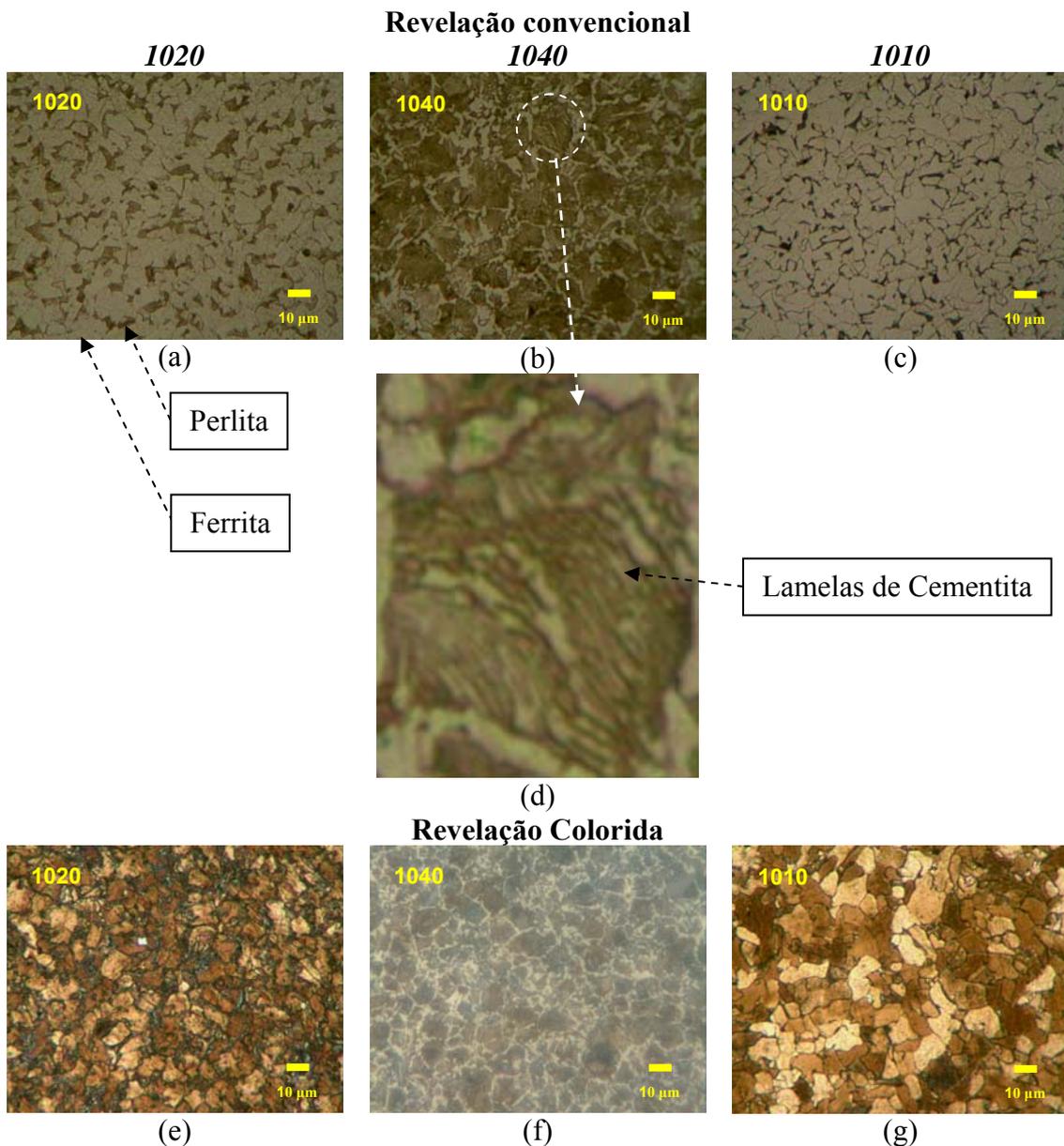


Figura 4.1: Micrografias do aço carbono 1020, 1040 e 1010. Ataque com Nital 2% por 5 s e ataque com Behara por 3 min todos aumento de 400x.

Com estes dados é possível identificar uma liga, prever o comportamento mecânico e o método como o material foi processado que depende do tratamento térmico.

A microestrutura da liga está intimamente ligada à composição química, além é claro, de outros fatores tais como o tratamento térmico e tratamento mecânico, processo de fabricação e outros processos a que o material tenha sido submetido [6, 81].

Para o aço suas principais constituintes são: a **ferrita**, composta por α -ferro e baixos teores de carbono, que apresenta média dureza e resistência e alta ductibilidade; a **perlita**, composta por lamelas intercaladas de α -ferro; a **cementita**, carbeto de ferro (Fe_3C), apresenta alta dureza e resistência e baixa ductibilidade; a **martensita**, resultante de tratamentos térmicos e de têmpera e a **austenita**¹², constituinte básico dos aços inoxidáveis [4, 5].

Para os aços carbono utilizados neste trabalho, quando se observa a caracterização microestrutural obtida experimentalmente, apenas a ferrita e a perlita estão presentes em porcentagens que serão quantificadas na próxima seção (4.2.1).

Como pode ser observado na Figura 4.1(a, b e c) o ataque convencional se concentrou nos contornos de grãos, regiões pré-dispostas à corrosão (regiões de maior energia e desordem) e revelou zonas em cinza em contraste com regiões escuras (marrom claro e escuro). O resultado foi uma revelação bastante seletiva que apresentou a ferrita, grão em “cinza”, e a perlita, caracterizada pelas manchas escuras. Quando se observa um zoom digital da imagem, para o aço carbono 1040, outra característica microestrutural própria da perlita pode ser melhor observada, o aparecimento das lamelas de cementita intercaladas a lamelas de α -ferro. Tal morfologia dá ao grão perlítico o aspecto de uma impressão digital, Figura 4.1(d) – círculo tracejado – que apresenta o

¹² Essa última não será abordada por se apresentar em aços com teores mais elevados de Ni e Cr em temperatura ambiente, que não é o caso dos aços carbono abordados nesse estudo.

maior espaçamento interplanar das lamelas. Para os outros grãos, isso só é visível em aumentos maiores¹³. Isso é um indício do tratamento térmico, onde diferentes taxas de resfriamento diminuem as condições favoráveis à difusão dos átomos de carbono, reduzindo o espaçamento interlamelar da perlita [4, 5, 6].

Para o ataque colorido, Figura 4.1 (e, f e g), a perlita aparece azulada (melhor visualizada na Figura 4.1 (e) e (f) e a ferrita em marrom claro e escuro. A coloração variada de marrom na fase perlita é característica de ataques coloridos realizados com reagentes que depositam filmes de sulfeto na superfície da amostra (solução Behara, por exemplo), sendo o crescimento dos filmes de sulfeto sensível à orientação cristalográfica dos grãos de ferrita. A coloração variada em azul na fase perlita é devida a diferentes espessuras do filme de sulfeto nessas regiões, portanto, depende do tempo de ataque utilizado também [82, 83].

Os resultados da análise metalográfica mostraram que as fases esperadas para o aço carbono, a ferrita e a perlita, estavam presentes. Para o estudo do processo de corrosão em meio de sulfeto é preciso quantificar a porcentagem destas fases e escolher quais os tipos de aços serão utilizados no planejamento fatorial como variável de estudo. Portanto, a próxima abordagem deste trabalho foi quantificar as fases presentes nas amostras de aço utilizadas.

4.2.1 - Quantificação das fases do aço

Para os aços carbono utilizados é possível observar que os grãos perlíticos variam de tamanho conforme a porcentagem de carbono. Dessa forma, para uma análise mais detalhada, programas de tratamento de imagens podem ser empregados, tais como *Image J*. Nesse caso, o objetivo da metalografia quantitativa é determinar o tamanho médio dos grãos, a porcentagem de cada fase constituinte do material, a forma e o tipo de inclusões não metálicas, etc.

¹³ Análises por microscopia eletrônica de varredura após ensaios de corrosão confirmaram esta afirmação.

Para cada amostra atacada foram capturados 10 campos de observação para ser realizada uma média dos parâmetros calculados para cada imagem. Este procedimento está de acordo com a norma ASTM E-1382 [79] estabelecida devido a possíveis diferenças de homogeneidade das amostras de aço.

Na FIGURA 4.2 são apresentadas as imagens binarizadas utilizadas para estes cálculos. A imagem analisada foi obtida para um aumento de 400x nas três amostras de aço carbono e os resultados obtidos pelo tratamento das imagens com o *software ImageJ* estão agrupados na Tabela 4.4. Esta tabela apresenta a descrição do tratamento das imagens, segundo o procedimento descrito na parte experimental, e os parâmetros quantificados tais como fração de área perlítica, tamanho médio de grão e porcentagem da fase perlita.

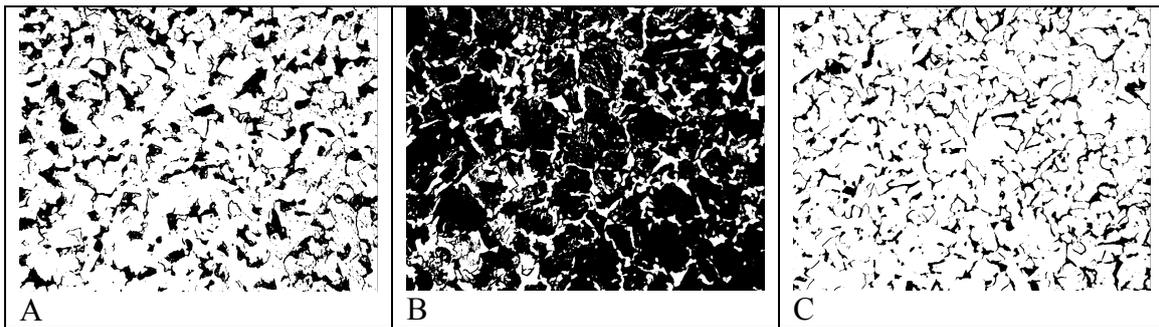


FIGURA 4.2: Imagens binarizadas do aço carbono 1020 (A), 1040 (B) e 1010 (C).

Observa-se na Tabela 4.4 que a fração da fase perlita é de **28,51% ± 3,97**, **96,57% ± 2,06** e **15,13% ± 1,16** e o tamanho médios dos grãos perlíticos é de **3,3 ± 0,63**, **416,3 ± 250,25** e **2,99 ± 0,25 μm^2** nos aços carbono 1020, 1040 e 1010, respectivamente. Desse modo, tem-se um aço com seu componente majoritário ferrítico (aço 1010) e o outro perlítico (aço 1040).

Capítulo 4: Resultados e Discussão

TABELA 4.4: Parâmetros calculados com o programa *Image J* para área perlítica média, tamanho médio de grão, quantidade média de grãos e fração de perlita na amostra.

<i>Programa</i>	<i>Image J</i>		
Aço	1020	1040	1010
Área total do corpo de prova / μm^2	23943,2	23943,2	23943,2
<i>Resultados</i>			
Média total de área da Perlita / μm^2	6812,38 \pm 952,42	23070,42 \pm 493,05	3976,16 \pm 276,98
Média dos pontos adquiridos	2091,89 \pm 268,67	71,1 \pm 34,03	1472,2 \pm 143,73
Tamanho médio de grão / μm^2	3,3 \pm 0,63	416,3 \pm 250,25	2,99 \pm 0,25
Fração de área da Perlita	28,51% \pm 3,97	96,57% \pm 2,06	15,13% \pm 1,16

Por fim, o aço carbono 1010, com 15 % de estruturas perlíticas, não foi utilizado nos estudos posteriores por dois motivos: primeiro porque se tratava de uma amostra em chapa e isso poderia introduzir erros nas medidas de corrosão desse material devido as tensões dessa placa, e segundo, pelo baixo teor da fase perlita desse material.

Com estes estudos passou-se a confeccionar eletrodos de aço 1020 e 1040 e usá-los no planejamento fatorial. O aço 1040 foi utilizado apesar de não se enquadrar nos tipo de aços usados em tubulações, pelo fato de tornar melhor a visualização da fase perlítica, uma vez que trabalhos da literatura relatam que a nucleação do filme de sulfeto se inicia nessa fase [47-49]. Por isso a determinação da porcentagem dos constituintes destes aços se julgou necessário, pois para investigar essa hipótese, serão realizadas filmagens da superfície dos eletrodos durante a corrosão (Seção 4.9).

Os teores da perlita determinados para os aços 1020 e 1040 com sendo de 28 e 96% diferem do estabelecido na literatura na para esses aços (25 e 50%) [4], porque as amostras foram usadas como recebido, sem tratamento térmico.

4.2.1.1 - Cálculo da área perlítica e ferrítica

Como apresentado anteriormente, a fração de área perlítica para os aços estudados é proporcional a porcentagem da perlita determinada na Tabela 4.4. A área de perlita e ferrita para o aço 1020 e 1040 pode ser calculada e os resultados obtidos são apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5: Área total referente aos grãos perlíticos e ferríticos nos eletrodos de aço 1020 e 1040 com diâmetro de 0,95 cm.

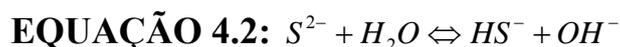
<i>A / cm²</i>	<i>Aço carbono</i>	
	<i>1020</i>	<i>1040</i>
<i>A_{total}</i>	0,709	0,709
<i>A_{perlita}</i>	0,204	0,685
<i>A_{ferrita}</i>	0,504	0,024

Na próxima seção as soluções escolhidas para os ensaios de corrosão em meio de sulfeto serão apresentadas e discutidas.

4.3 - Escolha das soluções para dissociação do sulfeto como H₂S e HS⁻

Como o propósito deste trabalho era estudar a corrosão das amostras de aço carbono em meio contendo sulfeto de hidrogênio, foram desenvolvidos alguns experimentos para se estabelecer quais seriam as melhores soluções para se utilizar neste caso. Esse meio pode ser gerado pela saturação da solução por meio do borbulhamento do gás H₂S e nesses casos a concentração de H₂S em solução é determinada pela concentração de H⁺. O H₂S pode se dissociar segundo as reações da TABELA 1.4, e suas constantes de dissociação são 1x10⁻⁷ e 1x10⁻¹⁴ [84].

Como nesse método o estabelecimento de concentrações distintas é mais complicado, optou-se por gerar H₂S em solução pela dissociação do sal de Na₂S·9H₂O. A dissociação desse sal ocorre conforme as reações listadas abaixo nas EQUAÇÃO 4.1 a EQUAÇÃO 4.3.



Segundo as reações acima, devido a liberação de OH^- ocorre o aumento do pH durante o preparo da solução de sulfeto. Nesse método verificou-se experimentalmente o $pH \cong 12$ para uma concentração de 1000 ppm¹⁴ de H_2S ($3,11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). O pH dessa solução foi reduzido a $pH = 4$ com a adição de H_2SO_4 , mas verificou-se que este valor não se mantinha no decorrer do tempo, provavelmente, devido a um novo equilíbrio estabelecido entre as EQUAÇÃO 4.2 e EQUAÇÃO 4.3.

Optou-se então por dissolver o Na_2S em soluções tampão. Na literatura são encontradas algumas soluções utilizadas para estudos de corrosão em meio contendo sulfeto, tais como: a solução NACE¹⁵ TM-0177 [48], NACE com cloreto [45, 47, 85], $NaCl$ [29, 86], entre outras para estudos em $pHs < 5$. Na faixa de $8 < pH < 11$ são usados as soluções: $NaCl$ [86], $NaHCO_3$ [25], $(NH_4)_2S$ com CN^- [28], NH_4OH [87], etc. Poucos trabalhos empregam solução tampão, mesmo podendo ocorrer a variação de pH da solução com a evolução do processo de corrosão. Têm-se alguns trabalhos em tampão acetato [88], benzoato e fosfato [89].

Desse modo, foram preparadas as soluções de tampão acetato e fosfato para gerar os pHs de 3,5; 7,2; 7,9 e 8,6. Determinou-se qual era a concentração ideal do tampão, para que o mesmo suportasse a adição de sulfeto sem variação significativa do pH. Isto foi necessário porque a intenção era que os estudos de corrosão ocorressem na presença das espécies H_2S e HS^- e a presença destas espécies dependem do pH como pode ser visto no diagrama de dissociação do H_2S , FIGURA 1.9. Assim, foi adicionado as estes tampões

¹⁴ A concentração de 1000 ppm foi calculada a partir da massa molar do $Na_2S \cdot 9H_2O$ ($M = 240,18 \text{ g mol}^{-1}$) e da porcentagem de enxofre existente nessa massa (%S = 13,4%). A designação “ppm” significa miligramas por litro de solução, ou seja, 1000 mg de “S” como “ H_2S ” por litro de solução.

¹⁵ Solução de CH_3COOH 0,5% estabelecido em norma para estudo de corrosão em meio de H_2S .

alíquotas de uma solução padrão de sulfeto de sódio 10000 ppm de modo que fossem geradas a faixa de concentração de sulfeto de 10 a 2000 ppm. O pH foi acompanhado com a ajuda de um pHmetro e os resultados podem ser observados na FIGURA 4.3. O mesmo comportamento foi avaliado quando, além do Na₂S, uma solução de NaCl 3,5% foi adicionada a tampões. Nessa figura as linhas pontilhadas delimitam a faixa de pH onde cada uma das espécies H₂S e HS⁻ está presente de forma predominante, segundo o estabelecido pelo diagrama de equilíbrio da FIGURA 1.6.

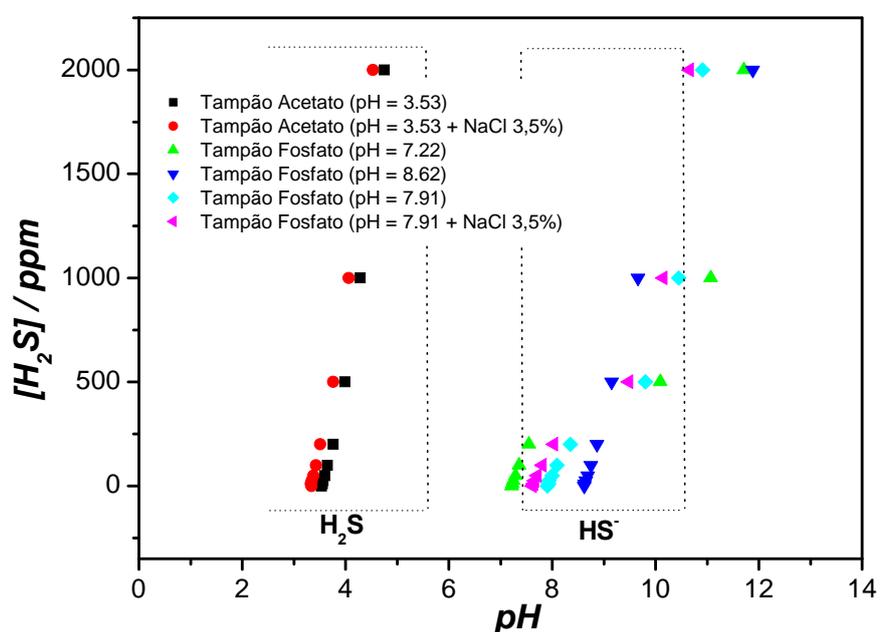


FIGURA 4.3: Variação do pH com a adição das sulfeto de hidrogênio dentro das faixas para as espécies H₂S e HS⁻. Tampão acetato (■, ●) e tampão fosfato (▲, ◆, ▼ e ◆).

Como pode ser observado na FIGURA 4.3, o tampão acetato em pH 3,5 (preto) mesmo na presença de NaCl 3,5% (vermelho) permanece dentro da faixa de pHs inferior a 5, a qual é necessária para que o sulfeto se apresente na forma H₂S. Já a espécie HS⁻ gerada pelo tampão fosfato na faixa de pH de 8-10, só permite uma adição de até 1000 ppm de sulfeto, sem sair da faixa de pHs necessária para que esta espécie seja gerada. Portanto foram escolhidos para os experimentos do planejamento fatorial as soluções de tampão acetato e fosfato em pHs 3,53 e 7,91, respectivamente, com e sem NaCl 3,5%.

Dentro desse contexto o aço carbono pode sofrer corrosão nesses meios segundo as reações descritas na introdução, TABELA 1.5 podendo haver até formação de filme de passivação se as condições de pH e espécie corrosiva forem adequadas. Como por exemplo, no pH 8 observado no digrama de Pourbaix, em que pode ocorrer a formação de sulfeto de ferro de diferentes estequiometrias, como camada de passivação na superfície do material metálico ver FIGURA 1.6.

Para uma análise inicial do sistema foram realizadas algumas voltametrias cíclicas para verificar a região de potenciais onde ocorre a formação do filme de sulfeto de ferro. Estas análises serão apresentada a seguir.

4.4 - Resposta voltamétrica do aço carbono em meio de sulfeto

Com o auxílio da bibliografia sobre comportamento eletroquímico do aço carbono em solução de sulfeto, selecionou-se inicialmente a faixa de -1,4 a -0,2 V para se iniciar os testes eletroquímicos. Na Figura 4.4 pode-se ver uma voltametria cíclica obtida nesta região de potenciais, a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em 50 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1600 ppm), com pH ajustado para aproximadamente 8 com H_2SO_4 para se gerar a espécie HS^-_{aq} . A solução foi borbulhada com N_2 por 30 min e em seguida o eletrodo de aço foi colocado na célula eletroquímica para o início do experimento.

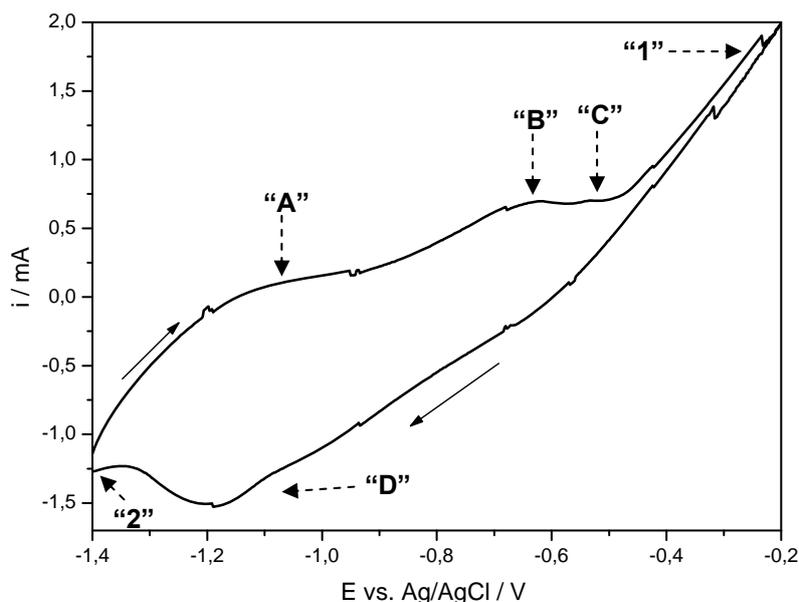


Figura 4.4: Voltametria cíclica do aço carbono 1020 realizada na faixa de varredura de -1,4 a -0,2 V a uma $vv = 10 \text{ mV s}^{-1}$ em concentração de sulfeto de hidrogênio de 1600 ppm (50 mmol L^{-1}) em pH 8 (ajustado com H_2SO_4) quando se tem a espécie HS^-_{aq} .

O patamar indicado na Figura 4.4 pela “seta A”, e o pico “seta B” em -0,7 V, assemelha-se ao par observado por Shoemith *et al.* [26] que foram atribuídos à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e posterior formação de uma mistura de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Em -0,63 V, “seta B”, temos a formação do filme de sulfeto de ferro como mackinawita o que justifica a película preta observada após as voltametrias [27]. Portanto, pode ocorrer a presença simultânea de sulfeto de ferro e oxi-hidróxido de ferro na superfície do eletrodo [25].

Ainda no ramo anódico existe um leve ombro “seta C” em -0,5 V que pode ser atribuído oxidação do FeS formado anteriormente, a transformação do FeS na superfície para Fe_2O_3 e “S”, ou ainda a oxidação direta dos íons HS^- , também gerando “S” na superfície metálica, conforme a reação: $8\text{HS}^- \rightarrow \text{S}_8 + 8\text{H}^+ + 16\text{e}^-$ [16].

Quanto ao ramo catódico, o pico em -1,2 V, “seta D”, pode estar relacionado à redução do enxofre elementar depositado em “C” segundo a reação: $\text{S}_8 + 8\text{H}_2\text{O} + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{HS}^-$. Nesta mesma região em -0,9 V, também foi observado por Shoemith *et al.* [32] a ocorrência de um pico largo de redução, semelhante ao “D”, atribuído à redução de sulfeto de ferro.

A região onde se tem um rápido aumento de corrente, “seta 1”, ocorre a ruptura do filme. Por fim, a “seta 2” onde indica o início da redução dos íons bissulfeto da solução sobre a superfície do filme, conforme a reação: $\text{HS}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}^\bullet + \text{S}^{2-}$. Nesta região também podem estar compreendidos os fenômenos de redução do óxido observado por Shoosmith *et al.* [26, 27] entre os potenciais de -1,2 a -1,4 V, mas limitados aqui pela faixa de varredura.

Outro experimento mostrado na FIGURA 4.5 apresenta a resposta voltamétrica do aço carbono 1020 em meio de H_2S 1000 ppm ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 32 mmol L^{-1}), na mesma faixa de potenciais, a 10 mV s^{-1} , mas em pH 4.

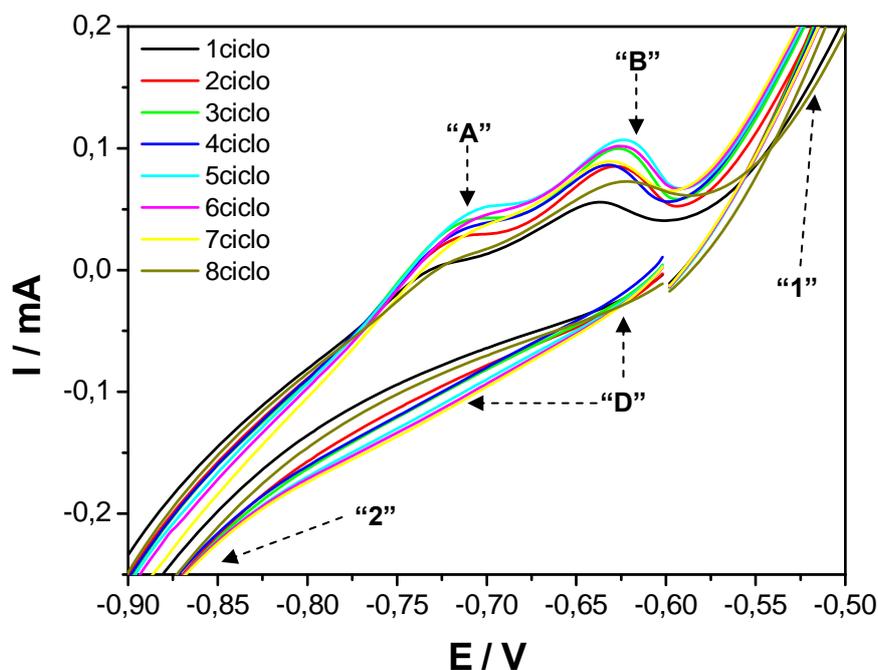


FIGURA 4.5: Voltametria cíclica do aço carbono 1020, ciclos de 1 a 8 a um velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Tampão acetato pH 4.

As mesmas considerações podem ser inferidas para as regiões “A”, “B”, “D”, “1” e “2”. Mas a região “A” agora se encontra bastante deslocada, e ambos os picos aumentam até o 5º ciclo e diminuem em seguida como visto até o 8º ciclo. O pico “A” é drasticamente reduzido e o pico “B” permanece, isto

pode ter relação com a adsorção competitiva entre SH^- e OH^- vista por Shoosmith *et al.* [26, 27] e Hansson *et al.* [25].

4.5 - Monitoramento por EIE da evolução da corrosão do aço carbono com o tempo de imersão no meio de sulfeto

*N*essa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pela técnica EIE, quando se monitora a evolução da corrosão do aço carbono com o tempo de exposição a um meio contendo sulfeto. Será abordado o efeito da concentração deste (Seção 4.5.1), da presença de cloreto (Seção 4.5.2), da espécie de sulfeto dissociada (Seção 4.5.3) e da presença de cloreto na espécie HS^- (Subseção 4.5.3.1)

4.5.1 - Efeito da concentração

Nos ensaios iniciais foi escolhida a espécie H_2S e as medidas foram realizadas para o aço 1020 em uma solução de tampão acetato com diferentes concentrações de H_2S . A técnica empregada neste estudo foi a EIE, sendo as medidas realizadas em função do tempo de imersão de 0 a 38 hs. Nesse caso foram determinadas nos diagramas de impedância a resistência da solução “ R_s ”, resistência à transferência de carga “ R_{ct} ” e capacitância da dupla camada “ C_{dl} ”. Dos experimentos realizados apenas os diagramas de Nyquist e Bode obtidos para 10 ppm de H_2S são apresentados na FIGURA 4.6, uma vez que os resultados obtidos nas demais concentrações têm um comportamento semelhante e são dados no anexo 1. Todos os parâmetros retirados destes diagramas são apresentados e discutidos a seguir.

Na FIGURA 4.6 observa-se no diagrama de Nyquist, em todos os tempos, um semicírculo (arco capacitivo) cujo raio aumenta até 60 min e depois

começa a reduzir, FIGURA 4.6a “1”. Este comportamento pode indicar uma modificação da superfície do eletrodo devido a relaxação da dupla camada ou a intermediários adsorvidos [20]. Observa-se ainda um arco indutivo para baixas frequências na presença de sulfeto que é característico de processos de adsorção FIGURA 4.6a “2”, que segundo Huang *et al.* [47], pode ser atribuído a relaxação do hidrogênio adsorvido sobre a superfície do metal. Nesse último caso, a reação “C” (redução de H^+) da, TABELA 1.5, pode ocorrer como outra possível reação catódica. Outras possíveis hipóteses para explicar o arco indutivo são a dessorção de espécies adsorvidas, tais como H_2S , HS^- ou S^{2-} . Neste caso é mais provável que só a primeira possa estar acontecendo neste meio devido a faixa de pH usada.

O processo de dissolução é referente ao primeiro arco capacitivos que ocorre na região de alta frequência, FIGURA 4.6. Esta primeira constante de tempo é atribuída a processos na interface.

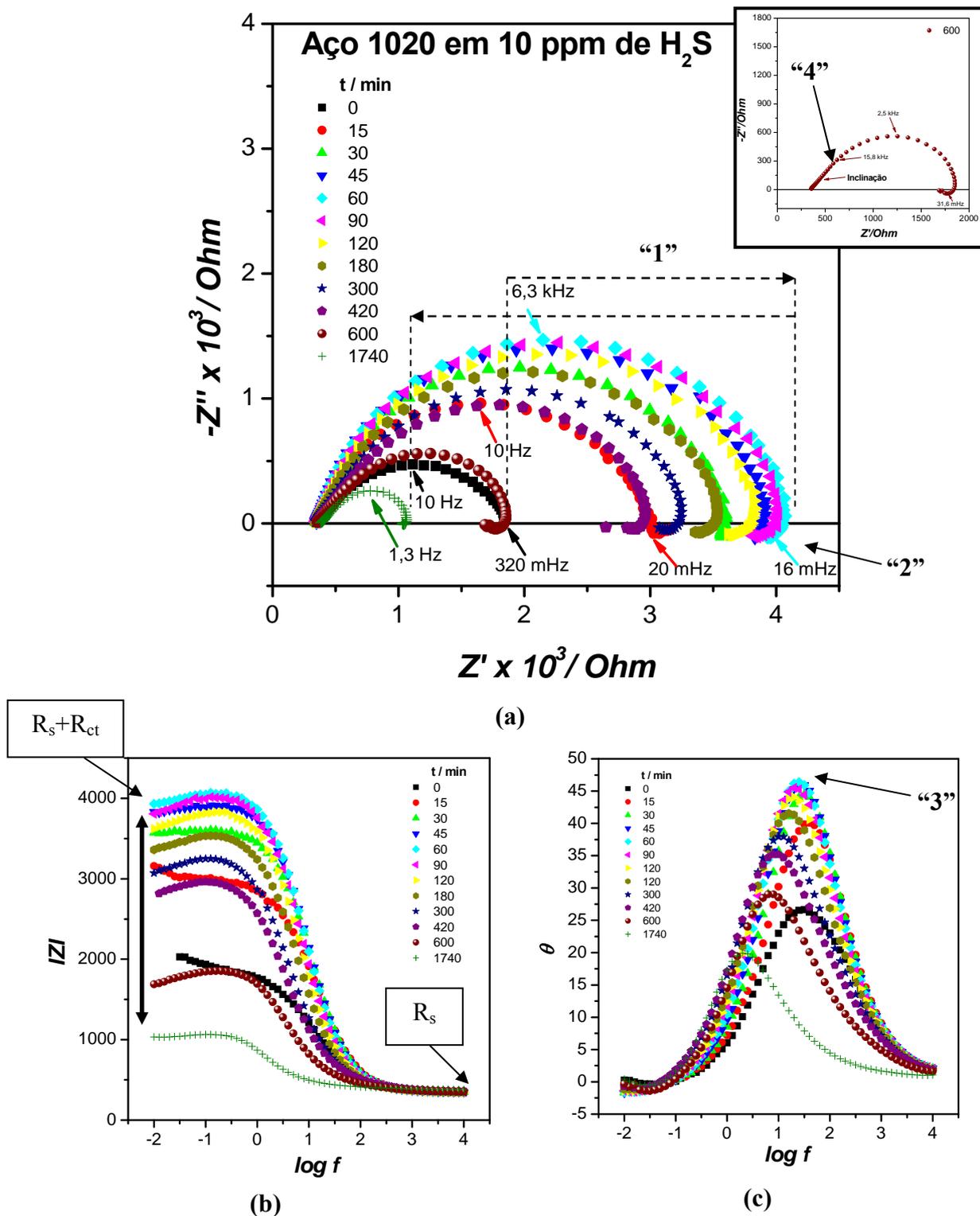


FIGURA 4.6: Gráfico de Nyquist (a), Bode em módulo (b) e ângulo de fase (c). Para o aço carbono 1020 em concentração de sulfeto de hidrogênio de 10 ppm quando se tem a espécie H₂S em solução em função do tempo de imersão. Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de 10 mV.

Conclusões semelhantes são tiradas do gráfico de Bode. Para o módulo da impedância FIGURA 4.6b, onde observa-se que a R_{ct} passa por um máximo uma vez que a R_s não varia. Esse comportamento indica que a

modificação da superfície do eletrodo de aço exposto ao meio de sulfeto no início inibe e depois acelera a dissolução do metal. Por fim, a existência apenas uma única constante de tempo no ângulo de fase FIGURA 4.6c, que é caracterizada pelo aparecimento de apenas uma inflexão neste gráfico, “3” [20].

Considerando que neste pH a espécie em solução é o H_2S_{aq} . Esta espécie pode se adsorver e atuar como reação catódica segundo a reação “ I ”, TABELA 1.5, liberando HS^- e, desta forma, acelerar a oxidação do aço carbono exposto a este meio, como proposto por Ma *et al.* [20], segundo a EQUAÇÃO 1.1, 1.2 e 1.3 com a formação de espécies adsorvidas, $FeSH^+$. Estas espécies adsorvidas podem se incorporar diretamente no crescimento de camadas de sulfeto de ferro como mackinawita ($FeS_{(1-x)}$ ou $Fe_{(1+x)}S$) via EQUAÇÃO 1.4, em pH entre 3-5, como proposto por Shoesmith *et al.* [27].

Este fato poderia justificar o incremento da R_{ct} com o tempo de imersão nos primeiros 60 min de exposição do metal ao meio corrosivo. Já o decréscimo na R_{ct} , em tempos maiores, pode ser explicado porque a condições de pH não foram favoráveis, como sugerido por Ma *et al.* [20] em pH 2, o filme pode ser hidrolisado para produzir Fe^{2+} via EQUAÇÃO 1.5, e com isso acelerar a dissolução do metal. Esta última afirmação pode também ser confirmada pelo diagrama de Pourbaix, FIGURA 1.6. Segundo este diagrama, não deve ocorrer uma formação significativa de filme de sulfeto de ferro sobre a superfície do aço carbono nessa faixa de pH quando o H_2S_{aq} está presente.

Por último ocorre uma estabilização da R_{ct} . Segundo Ramanarayanan e Smith [34], o decréscimo termina quando o estado estacionário é atingido. Segundo Vedage *et al.* [90] o crescimento do filme é balanceado pela dissolução do Fe na fase aquosa, o que leva a um espessura limite do filme de sulfeto de ferro formado. Com um tempo de imersão superior a 1h, pode estar ocorrendo ainda a queda ou rompimento deste filme, o que justificaria também a redução na R_{ct} .

Considerando esses fatos, a representação dos dados da FIGURA 4.6 pode ser descrita por diferentes circuitos que são semelhantes aos circuitos propostos por Arzola [29]. Nesse caso é importante frisar que no presente trabalho, adicionalmente levamos em conta além da dissolução do metal a presença de espécies como o H^+ , H_2S ou do próprio Fe^{2+} , que poderiam ser responsáveis pelo processo de desorção e adsorção na dupla camada elétrica e responsável pelo arco indutivo (FIGURA 4.6a “2”) e também pelo processo difusional. Este último pode ser observado na FIGURA 4.6a “4” pela inclinação que o gráfico de Nyquist apresenta em tempos maiores que 10 h.

A FIGURA 4.7 apresenta o diferentes circuitos equivalentes que forma testados para a resposta experimental obtida.

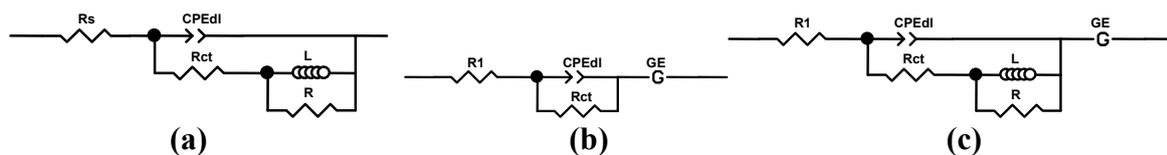


FIGURA 4.7: Circuitos utilizados para os possíveis mecanismos de reação que podem ocorrer na superfície do aço, adsorção (a) e difusão (b e c) com seus respectivos elementos de circuito.

Nos circuito com o elemento Ge, o termo “T ou s” (ver TABELA 2.2) pode ser relacionado à difusão de uma espécie pela relação $T = l^2/D$ (ver FIGURA 2.3). Onde D é o coeficiente de difusão do ânion, cátion, ou moléculas dissolvidas, até o limite para reação na interface. Se D é conhecido, a relação anterior pode ser rearranjada obtendo-se a expressão: $\sqrt{TD} = l$. Desse modo o termo T pode ser considerado como sendo diretamente proporcional ao aumento da espessura do filme [61].

Os resultados obtidos com o circuito equivalente (a), FIGURA 4.7, tiveram uma ótima correlação com os dados experimentais, e os valores encontrados de R_{ct} em função do tempo estão agrupados na FIGURA 4.8. Nesta Figura é possível observar que o valor da R_{ct} além de passar por um máximo, como já comentado anteriormente, se estabiliza em uma resistência de cerca de 700Ω acima da R_{ct} da solução branco, quando o sulfeto não está presente.

A magnitude da R_{ct} pode representar a existência de uma camada barreira bastante fina na superfície do aço pois as condições de pH não são favoráveis ao crescimento desse filme (ver diagrama de Pourbaix, FIGURA 1.6). Essa camada barreira apresenta a tendência a dissolução com o tempo, o que pode ser observado pela inclinação negativa entre os tempos de 600 e 2300 min na FIGURA 4.8.

Quando se observa a menor concentração de H_2S – 10 ppm – em 60 min de exposição, esse máximo foi atingido em um tempo mais tardio seguido de uma queda mais amena até valores semelhantes as demais concentrações. Este fato sugere que a menor concentração de sulfeto pode oferecer uma maior proteção da superfície, ou que se tem nesse caso, um meio menos agressivo ao qual o metal ou o filme formado, estão expostos.

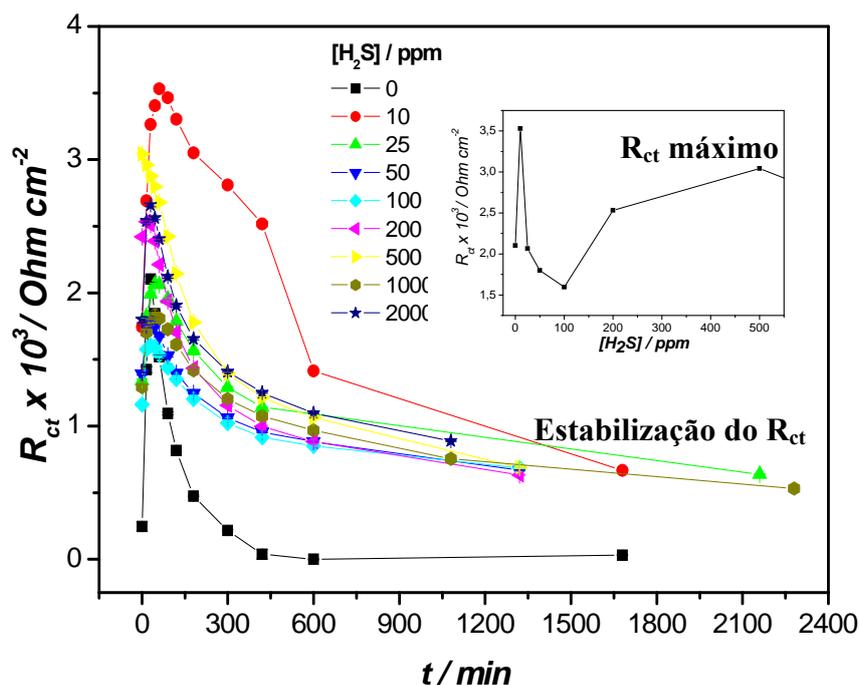


FIGURA 4.8: Resistência a transferência de carga para o aço carbono 1020 em tampão acetato monitorada em função do tempo de imersão com $[H_2S]$ variando.

A variação da R_{ct} não chega a uma ordem de grandeza quando se tem a espécie H_2S em solução, mas um estudo envolvendo a espécie HS^- será apresentado mais adiante, seção 4.5.3, na faixa de pH 8-10 onde, segundo o diagrama de pourbaix, ocorrem condições mais favoráveis para a formação do filme de sulfeto de ferro.

Além da R_{ct} analisada até o momento, outros parâmetros como a capacitância (C) também podem ser calculados a partir do gráfico de Nyquist da FIGURA 4.6 (a). Para tanto, é preciso conhecer o valor da frequência máxima do ponto mais elevado do arco capacitivo (ver FIGURA 2.5).

Estes valores de capacitância foram retirados do circuito equivalente com analogia ao elemento de circuito CPE, elemento de fase constante (ver TABELA 2.2), empregado quando o comportamento do capacitor não é ideal (como já discutido na FIGURA 2.6).

A FIGURA 4.9a apresenta a capacitância em cada concentração em função do tempo de imersão. Primeiramente iremos analisar o comportamento do CPE comparando-o a resultados obtidos na literatura.

Como observado por Ma *et al.* [20] na concentração de 10 ppm de sulfeto de ferro em um tempo de 3 h, a C_{dl} é muito menor do que o valor de $1.0 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ para um sistema na ausência de H_2S determinado por ele, FIGURA 4.9 (b), e isso indica um efeito de inibição da corrosão. Aqui se pode comparar com o tempo de 90 min, porque até este ponto foram realizadas 6 medidas de impedância, e o tempo de aquisição de cada medida é de 15 min aproximadamente.

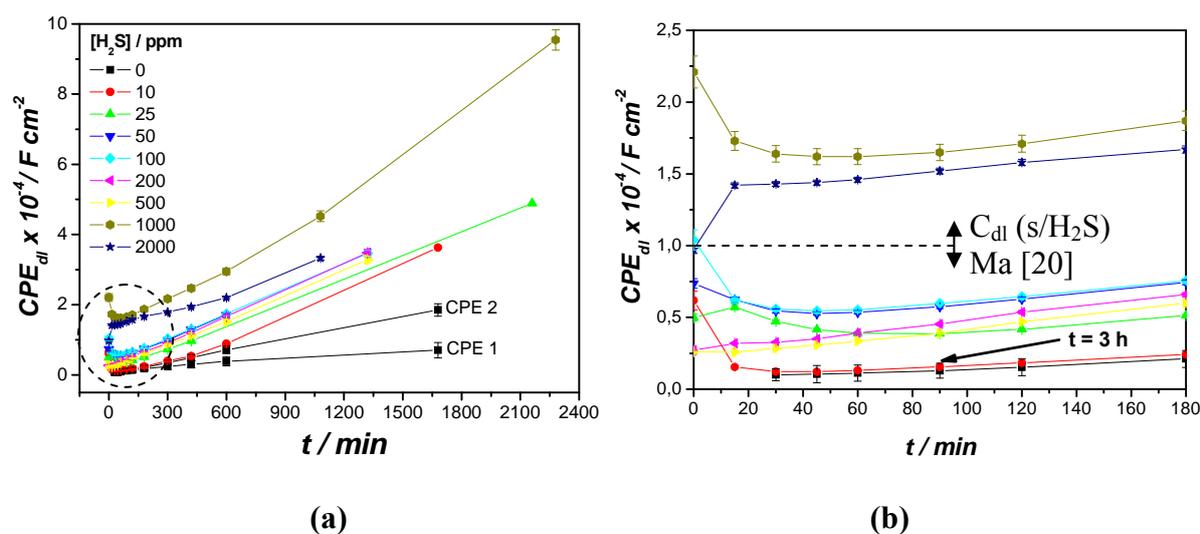


FIGURA 4.9: Capacitância da dupla camada para o aço carbono 1020 em tampão acetato monitorada em função do tempo de imersão com $[\text{H}_2\text{S}]$ variando (a), zoom em tempos inferiores a 180 min (região marcada com um círculo pontilhado) (b).

Inicialmente os dados experimentais da FIGURA 4.9 (b) revelam um resultado semelhante ao encontrado na literatura para a concentração de 10 ppm. Mas com o monitoramento em tempos maiores, realizado aqui, observa-se que ocorre um aumento dessa capacitância, FIGURA 4.9 (a), o que indica que o caráter protetor não é sustentável em altos tempos de exposição em todas as concentrações. Isso pode estar relacionado à dissolução dessa fina camada de filme protetor em cima da superfície do aço carbono, ou com a formação de um filme poroso com um elevado aumento de área. Mesmo que a R_{ct} reduza com o tempo de exposição, acredita-se que o filme formado seja poroso, outra hipótese para o aumento da capacitância está relacionado com o aumento da área superficial, aumento de rugosidade devido a evolução do processo de corrosão. Para confirmar estas hipóteses, ou seja, se o filme formado é poroso, e se ocorre dissolução deste filme sobre as regiões ferríticas do aço, perlíticas ou em ambas, serão realizados experimentos *ex situ* (Seção 4.8) e *in situ* (Seção 4.9), respectivamente.

O elemento de fase constante é um capacitor não ideal e pode ser corrigido pela EQUAÇÃO 2.10 para revelar a capacitância da dupla camada (C_{dl}) [59]. O resultado é apresentado na FIGURA 4.10 em função da concentração e do tempo de imersão.

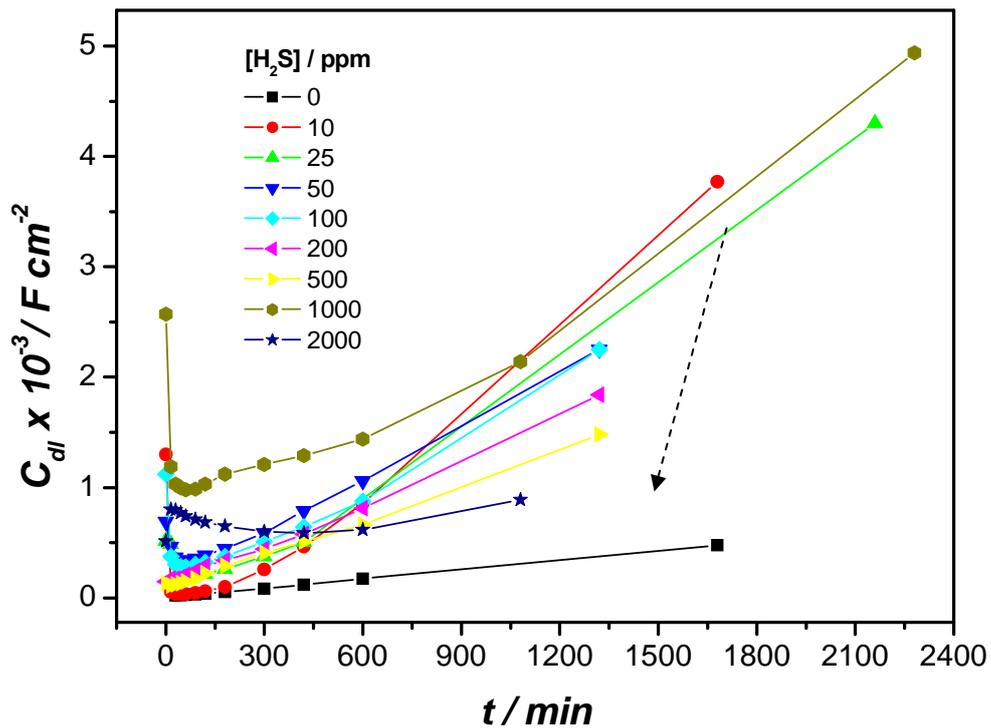


FIGURA 4.10: Capacitância da dupla camada para o aço carbono 1020 em tampão acetato monitorada em função do tempo de imersão com $[H_2S]$ variando.

Como observado por Ma *et al.* [20], na concentração de 10 ppm em um tempo de 3 h (90 min), ocorre uma proteção da corrosão, mas novamente em tempos mais elevados, ocorre o aumento da capacitância, FIGURA 4.10. Nessa concentração o aumento é muito mais abrupto do que em concentrações maiores. Isso indica que é necessária uma maior concentração de sulfeto para promover um filme mais compacto e mais protetor. A concentração de 1000 ppm parece não seguir essa tendência apresentada pela seta na FIGURA 4.10, o que pode estar relacionado a um erro experimental.

A relação comentada no parágrafo anterior pode ser melhor visualizada pelo diagrama esquemático da FIGURA 4.11 que apresenta um filme mais compacto e com menor capacitância, uma vez que ela é diretamente proporcional a área, sendo este um filme mais protetor, e outro mais poroso com maior capacitância. Este último é menos protetor pois deixa regiões da superfície propensas a dissolução.

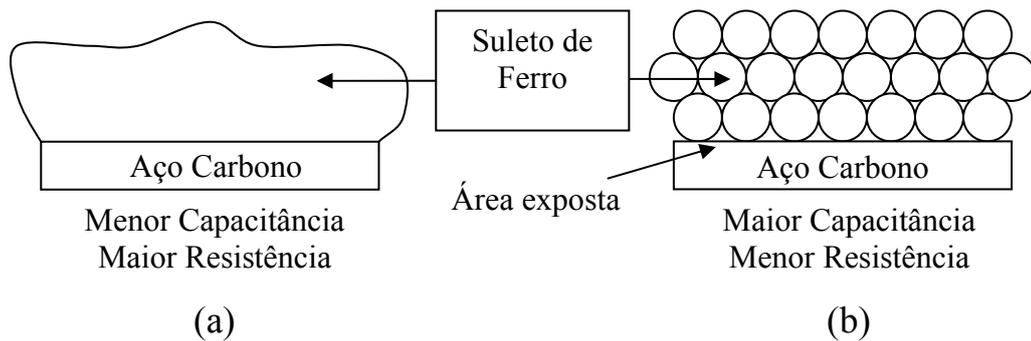


Figura 4.11: Diagrama esquemático representando dois filmes de sulfeto de ferro, um mais compacto e com menor capacitância que fornece maior proteção a superfície (a), e outro mais poroso e com maior capacitância, mas que oferece menor proteção a superfície pois deixa áreas expostas (b).

A fim de verificar um possível controle difusional que possa estar ocorrendo no processo envolvendo diferentes espécies, tais como: HS^- , H^+ , H_2S e Fe^{2+} , os outros circuitos propostos na FIGURA 4.7 (b) e (c) foram testados e os resultados são apresentados a seguir na FIGURA 4.12, com o circuito (c).

Se ocorrer um controle difusional em relação ao aumento da espessura do filme que está sendo formado, o termo T-Ge é um indicativo dessa hipótese de Gerisher [59, 91], FIGURA 4.12. Nessa Figura vemos um aumento no coeficiente angular da reta que representa a difusão, mostrando que neste sistema ocorre um controle difusional proporcional ao aumento da concentração de sulfeto e do tempo de imersão no meio em questão.

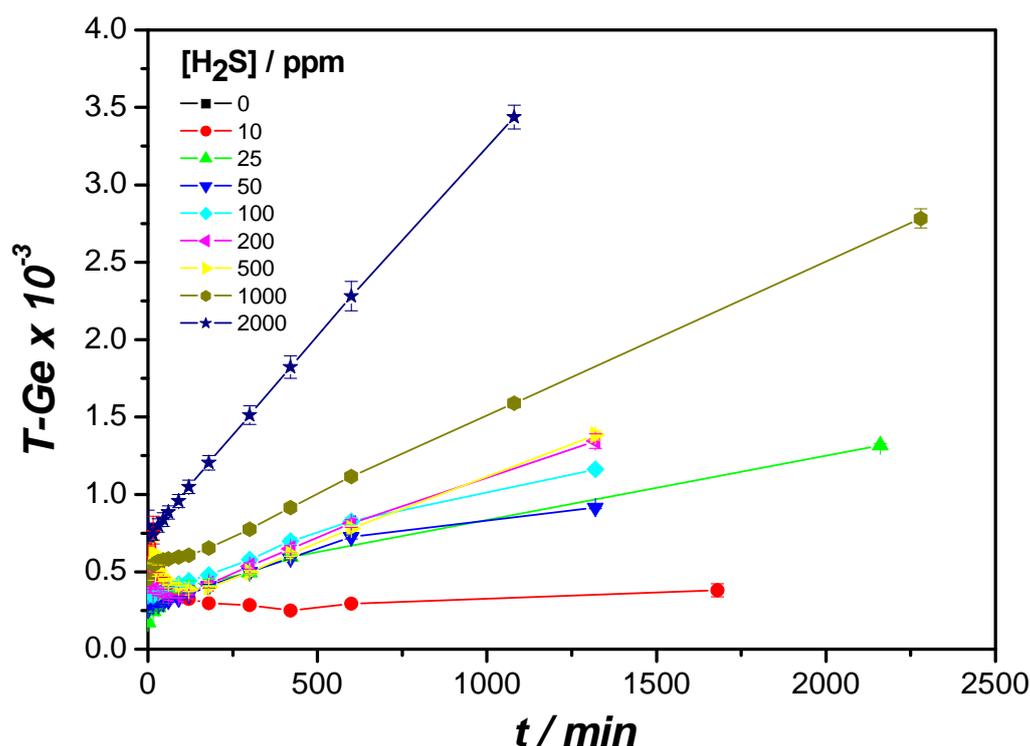


FIGURA 4.12: Parâmetro difusional com o circuito R-RCPE-(Ge).

Como proposto por Huang *et al.* [47], se o filme estiver se formando sobre as lamelas da perlita haverá aumento no tempo de difusão explicado pelo incremento na espessura do filme devido a um ganho na tortuosidade, ou seja, um aumento no caminho que o Fe^{2+} tem que percorrer para formar esse filme de sulfeto de ferro na interface filme/solução (ver FIGURA 2.3).

Como visto até agora a R_{ct} reduz com o tempo de exposição, mas o filme formado pode ser poroso, o que explicaria o aumento na capacitância e do termo difusional de Gerisher com o aumento da concentração e com o aumento do tempo de exposição.

A seguir será investigado o efeito do cloreto diante das mesmas condições experimentais anteriores, mas envolvendo apenas a concentração de 1000 ppm de sulfeto de modo comparativos na presença e ausência de cloreto.

4.5.2 - Efeito do cloreto

O fluxo aquoso em contato com o petróleo possui, além de sulfetos dissolvido, sais dissolvidos e dentre eles aquele com maior concentração é o NaCl. Desse modo optou-se por analisar o efeito da presença de cloreto no meio de sulfeto durante o processo de corrosão do aço. Segundo a literatura, a presença de cloreto pode acelerar a dissolução da liga metálica ou ainda estabilizar a dissolução de regiões favoráveis tais como contornos de grãos ou inclusões de MnS [12]. Assim, o papel do cloreto foi estudado adicionando-se 3,5% de NaCl em uma das concentrações de H₂S analisadas anteriormente. Foi escolhida a concentração de 1000 ppm de H₂S_(aq) na faixa de pH 3-5. Os resultados estão apresentados na Figura 4.13, de forma comparativa com o experimento descrito na seção anterior quando cloreto não estava presente.

Quando se analisa o gráfico de Nyquist da Figura 4.13b, temos a mesma tendência observada para a R_{ct}, isto é, seus valores passam por um máximo e diminuem com o aumento de tempo de exposição. O decréscimo termina quando o estado estacionário é atingido [34], ou devido ao rompimento ou queda do filme [90]. Aqui as diferenças ficam no fato do valor máximo da R_{ct} ser menor na presença de cloreto, além é claro da menor resistência da solução.

Outra diferença pode ser observada também no gráfico de Nyquist, ou seja, uma variação de simetria do arco capacitivo quando comparado a FIGURA 4.6b. Este fato indica que agora esteja ocorrendo dois processos na superfície do eletrodo de aço, mas isto só é observado no gráfico de Bode da Figura 4.13b', que será discutido a seguir.

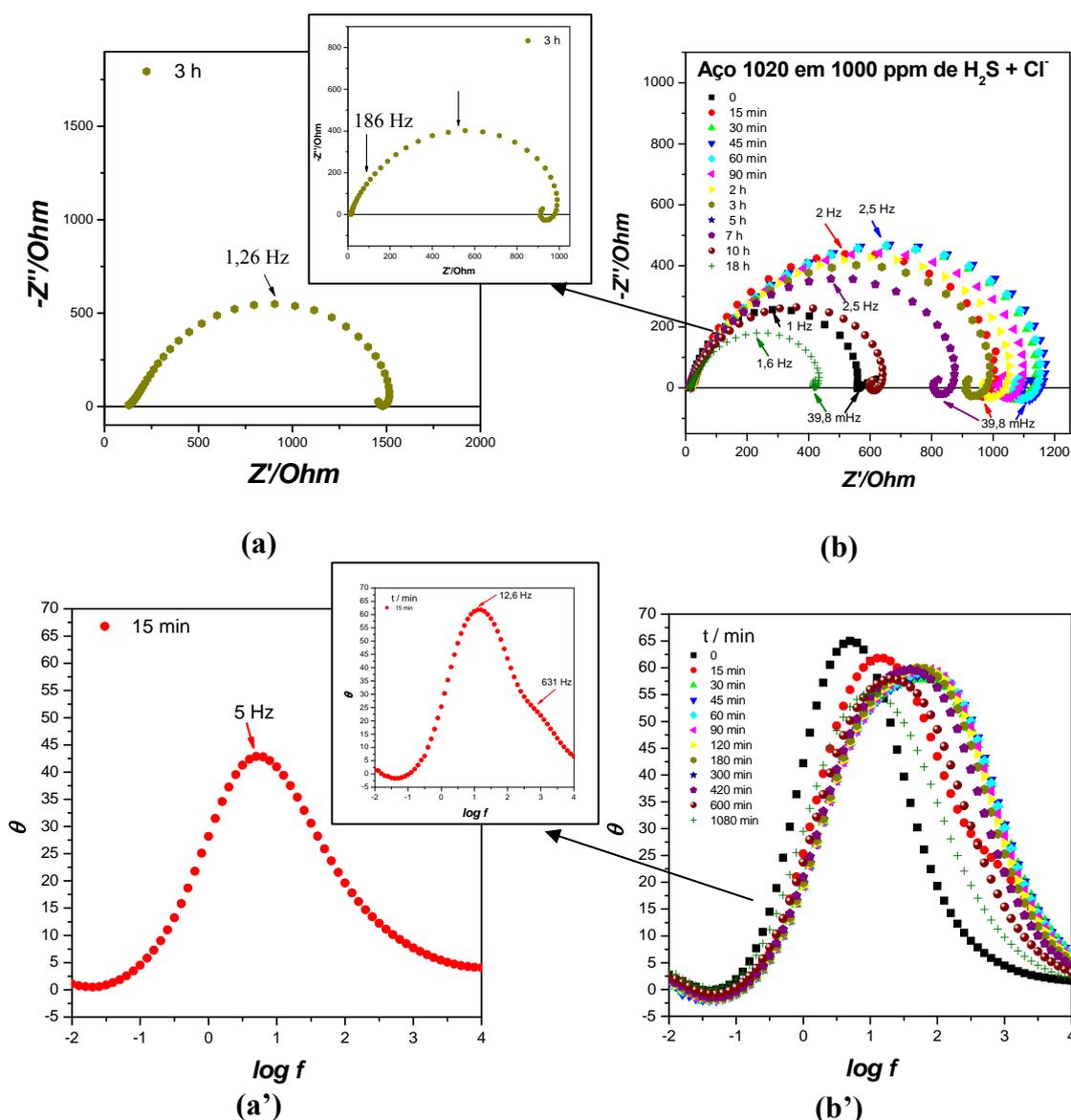


FIGURA 4.13: Gráfico de Nyquist do aço 1020 exposto a 1000 ppm de H_2S_{aq} , pH 4, sem cloreto (a), com Cl (b). Gráfico de Bode para o ângulo, sem cloreto (a'), com Cl (b'). Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de 10 mV.

A representação do gráfico de Bode, Figura 4.13b', permite observar que para tempos superiores a 30 e inferiores a 600 min, o sistema apresenta este segundo processo mais nitidamente, como pode ser visualizado na Figura 4.14, devido ao aparecimento de duas constantes de tempo já aos 15 min de exposição da superfície do aço carbono a este meio (Ver seta).

Acredita-se que devido à presença de cloreto, a liga metálica tenha sofrido uma maior dissolução, e dessa forma, mesmo que as condições de pH não sejam favoráveis, o filme formado pode ter uma maior espessura. Este filme

mais espesso, pode ser detectado durante a medida de impedância no gráfico de Nyquist e Bode da Figura 4.14 b e b', respectivamente.

Segundo a literatura este novo processo pode estar relacionado ao crescimento do filme de sulfeto de ferro [20,29,47,85]. Como visto anteriormente, alguns trabalhos na literatura ressaltam o caráter protetor desse filme sulfeto de ferro [20], mas em tempos muito pequenos para que ocorra a dissolução do filme com o tempo de imersão. O desaparecimento da segunda constante de tempo, após 600 min, aponta para a dissolução desse filme com o tempo, Figura 4.14 b'.

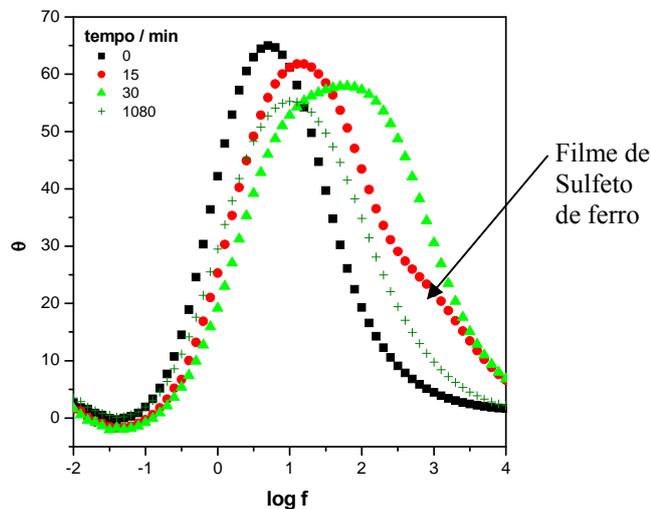


FIGURA 4.14: Gráfico de Bode para o ângulo de fase. Aço carbono 1020 exposto a H₂S (1000 ppm, pH 3-5) monitorado por 0, 15, 30 e 1080 min. Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de 10 mV.

Pelos resultados obtidos acima pode-se propor que a sequência de reações que ocorrem na superfície de aço são: i) há a formação de um filme de sulfeto de ferro na superfície, reação: $FeSH^+ \Leftrightarrow FeS_{1-x} + xSH^- + (1-x)H^+$. ii) o filme de sulfeto perde o caráter protetor, em altos tempos de exposição (pH < 5), reação: $FeSH^+ + H_3O^+ \Leftrightarrow Fe^{2+} + H_2S + H_2O$ [20, 25].

Com o filme de sulfeto de ferro presente após 15 min o circuito (a) da FIGURA 4.7 foi modificado com a adição de uma capacitância e uma resistência, ambas relacionado ao filme que se forma, utilizado os elementos de circuito CPE_{filme} e a R_{filme} , respectivamente, que aparecem como parâmetros novos na Figura 4.15 (a) e (b).

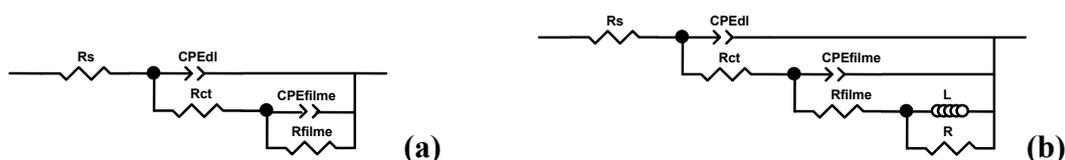


FIGURA 4.15: Circuitos utilizados para testar as hipóteses sobre os possíveis processos que podem estar ocorrendo na superfície do aço.

Os parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais da FIGURA 4.13, considerando o circuito proposto da Figura 4.15 (a), estão apresentados na TABELA 4.6, em uma solução de 1000ppm de $H_2S_{(aq)}$ com cloreto. Estes resultados são comparados com o meio sem cloreto, apresentados na seção anterior para esta mesma concentração de sulfeto, mas utilizando o circuito da FIGURA 4.7 (a) para correlação dos experimentais como discutido na seção anterior.

TABELA 4.6: Parâmetros extraídos do circuito equivalente. Aço 1020 em 1000ppm de H_2S com Cl.

Tempo / min	Chi-Sqr (X 10 ⁻⁴)	Rs / Ω	Rs (E%)	CPE1-T / Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ (x10 ⁻⁴)	CPE1 -T (E%)	CPE1-P	CPE1-P (E%)	Rct / Ω	Rct (E%)
0	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15	---	---	---	---	---	---	---	---	---
30	3.54	14.89	0.35	0.67	2.8	0.82	0.42	598	6.2
45	3.38	14.91	0.33	0.56	2.6	0.84	0.39	520.1	5.2
60	3.32	14.91	0.31	0.56	2.5	0.85	0.37	541.5	5.0
90	3.64	14.84	0.32	0.6	2.5	0.85	0.38	573.6	5.2
120	3.31	14.77	0.30	0.66	2.3	0.85	0.36	599.5	5.0
180	3.32	14.7	0.29	0.76	2.2	0.84	0.35	630.4	5.1
300	3.84	14.56	0.28	1	2.1	0.83	0.35	682.4	5.1
420	3.84	14.56	0.28	1	2.1	0.83	0.35	682.4	5.1
600	8.31	14.41	0.32	1.82	1.8	0.82	0.34	594.3	5.3
1080	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2280	---	---	---	---	---	---	---	---	---
				CPE2-T / Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ (x10 ⁻⁵)	CPE2 -T (E%)	CPE2-P	CPE2-P (E%)	Rfilme / Ω	Rfilme (E%)
0	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15	---	---	---	---	---	---	---	---	---
30				3.33	7.0	0.97	2.9	456	8.2
45				4.80	4.6	0.90	2.1	558	4.9
60				5.24	4.4	0.90	2.2	518	5.2
90				5.69	4.9	0.91	2.6	434	7.0
120				5.91	5.3	0.94	2.8	360	8.4
180				6.58	6.2	0.96	3.3	273	11.7
300				7.88	10.1	1.06	5.1	118	29.3
420				7.88	10.1	1.06	5.1	118	29.3
600				7.37	34.0	1.18	10.4	---	---
1080				---	---	---	---	---	---
2280				---	---	---	---	---	---

Como o filme não é detectado após 1080 min, a TABELA 4.6 apresenta os resultados durante a permanência deste filme, ou seja, entre 30 e 600 min.

TABELA 4.7: Parâmetros extraídos do circuito equivalente. Aço 1020 em 1000ppm de H₂S sem Cl⁻.

Tempo / min	Chi-Sqr (X 10 ⁻³)	Rs / Ω	Rs (E%)	CPE1-T / Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ (x 10 ⁻⁴)	CPE1-T (E%)	CPE1-P	CPE1-P (E%)	Rct / Ω	Rct (E%)
0	7.9	126.8	1.12	2.21	5.0348	0.62	1.64	1293	1.33
15	4.4	128.6	0.78	1.73	3.7734	0.67	1.15	1705	0.96
30	4.1	129.8	0.74	1.64	3.5264	0.68	1.06	1790	0.91
45	4.0	130.7	0.72	1.62	3.4727	0.69	1.05	1833	0.90
60	4.0	131.9	0.72	1.62	3.44	0.69	1.04	1809	0.90
90	4.2	133.3	0.72	1.65	3.4493	0.69	1.05	1725	0.91
120	4.4	133.9	0.72	1.71	3.4674	0.69	1.07	1613	0.92
180	4.5	133.9	0.70	1.87	3.5562	0.69	1.10	1418	0.91
300	4.5	131.8	0.64	2.17	3.5004	0.70	1.10	1202	0.88
420	4.2	129.5	0.59	2.47	3.4222	0.70	1.09	1073	0.85
600	4.1	127.8	0.55	2.95	3.3905	0.71	1.10	967	0.83
1080	3.7	126.2	0.46	4.52	3.3469	0.71	1.16	753.8	0.81
2280	2.7	130.6	0.33	9.55	3.0492	0.70	1.20	531.7	0.80

Os valores extraídos do circuito equivalente podem dar informações sobre as tendências do sistema com o tempo de imersão ao meio agressivo. Na FIGURA 4.16 são apresentados os valores de R_{ct} da TABELA 4.7 (meio sem cloreto), e da TABELA 4.6 (meio com cloreto), ambos para uma solução de 1000ppm de H₂S_(aq). Também é apresentado de forma comparativa nesta Figura os valores de R_{ct}, em função do tempo, da solução branco onde só o tampão acetato (pH 3,5) estava presente.

A FIGURA 4.16 mostra que todos os experimentos passam por um máximo, inclusive o da solução branco, e se estabilizam em valores distintos de R_{ct}. A presença de sulfeto torna o meio mais agressivo que o próprio tampão acetato em tempos pequenos. Isto é observado no gráfico pelo maior valor de R_{ct} da solução branco se comparado ao dois meios com sulfeto “1”.

Em tempos maiores que 60 min, para um meio sem cloreto, e maiores que 120 min, para o meio com cloreto, ocorre uma inversão, ou seja, os

maiores valores de R_{ct} passam a ser do meios com sulfeto. Neste momento o sulfeto torna o meio mais protetor que o da solução branco.

Por fim, com a presença de cloreto e sulfeto temos menores valores de resistência do que em um meio apenas com sulfeto “2”, embora ambos ainda sejam mais protetores que o tampão acetato.

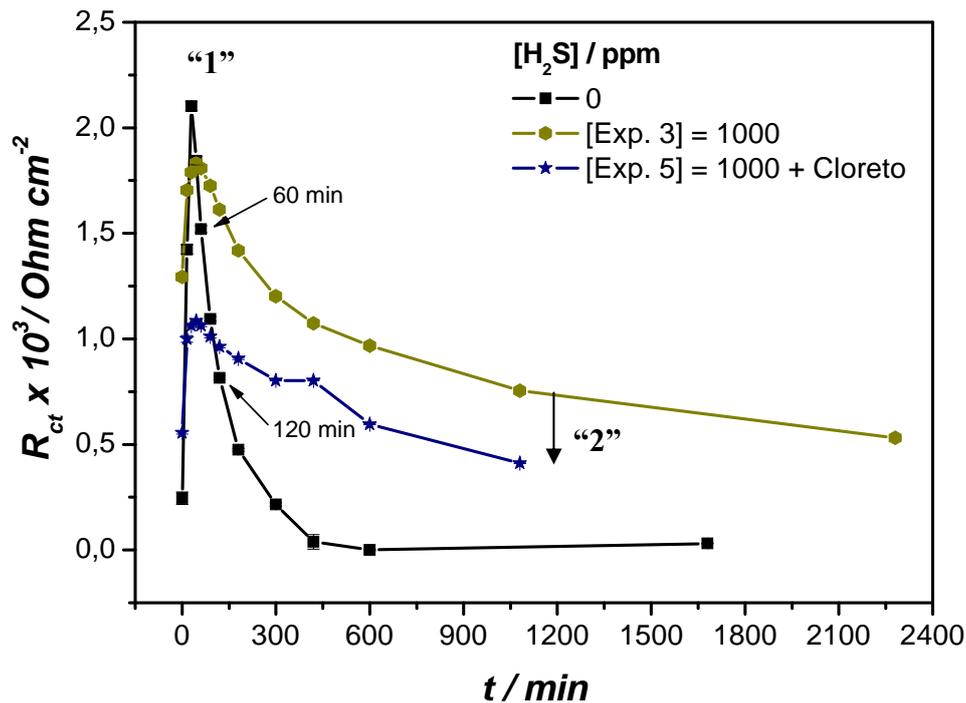


FIGURA 4.16: Resistência a transferência de carga para o aço carbono 1020 em tampão acetato monitorada em função do tempo de imersão com $[H_2S]$ variando.

Quando se compara a tendência das capacitâncias da dupla camada na ausência de cloreto (Experimento 3) e na presença cloreto (Experimento 5)¹⁶, vê-se que ocorre uma diminuição no valor da C_{dl} em uma ordem de grandeza, ver seta da FIGURA 4.17. Isto pode sugerir a formação de um filme mais compacto ou mais fino na superfície do aço carbono. Entretanto, com o tempo de imersão ambos os sistemas apresentam uma tendência a valores maiores de

¹⁶ Aqui em diante o experimento em 1000 ppm de H_2S e em 1000 ppm de H_2S com cloreto, serão chamados de experimentos 3 e 5, respectivamente. Para facilitar a correlação com os experiemntos do planejamento fatorial que serão apresentados mais adiante nesse trabalho.

C_{dl} , o que é visto pela inclinação positiva após 60 min do experimento com 1000 ppm de sulfeto, e após 400 min no experimento com cloreto. Estes casos podem estar indicando a dissolução do filme ou o aumento da área superficial pelo aumento da porosidade.

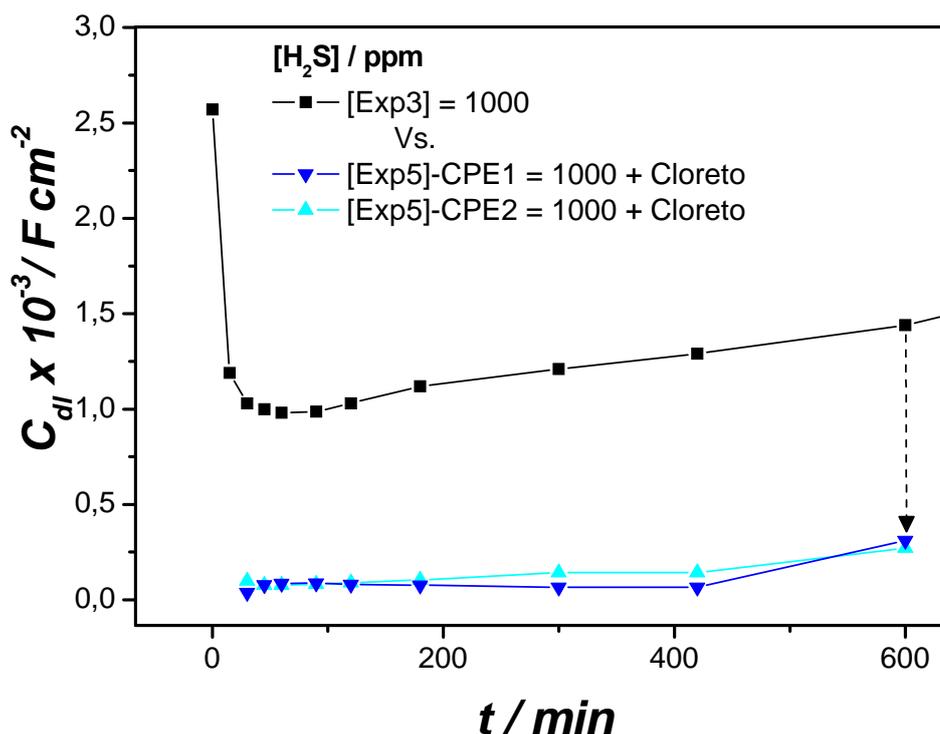


FIGURA 4.17: Capacitância em função do tempo de exposição em meio de H₂S 1000 ppm sem cloreto (Experimento 3) e com cloreto (Experimento 5).

Estas suposições só podem ser confirmadas mais adiante pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) destes experimentos. Por hora veremos na próxima seção o efeito da espécie dissociada de sulfeto na formação do filme de sulfeto de ferro.

4.5.3 - Efeito da espécie dissociada

O efeito da espécie no comportamento da corrosão foi realizado na faixa pH 8-10 para gerar a espécie HS⁻_{aq} em uma concentração de 1000 ppm

(Experimento 2)¹⁷. Nesse caso o diagrama de Pourbaix, FIGURA 1.6, revela que ocorrer a formação de sulfeto de ferro de diferentes estequiometrias além de óxido de ferro.

Os resultados obtidos pela técnica de impedância estão apresentados em função de tempo de exposição (FIGURA 4.18) e da presença de cloreto no meio (FIGURA 4.21). O gráfico de Nyquist apresenta resposta semelhante às encontradas anteriormente para a espécie H_2S_{aq} quando se verificou que no sistema os valores de R_{ct} e R_{filme} passam por um máximo. O segundo arco capacitivo, FIGURA 4.18a “2”, não se fecha e apresenta um elevado valor de resistência [45], que caracteriza a formação de um filme protetor na superfície. Isso justifica o aumento significativo da resistência referente a esse processo “2”, quase mascarando o efeito da capacitância da dupla camada “1”. O valor dessa resistência pode ser visualmente acompanhado observando o gráfico de Bode para o módulo da impedância, FIGURA 4.18 (b e b’), onde a intersecção no eixo do $Z_{módulo}$ se refere a soma das resistências: R_s , R_{ct} e R_{filme} .

¹⁷ Aqui em diante o experimento em 1000 ppm de HS^- e em 1000 ppm de HS^- com cloreto, serão chamados de experimentos 2 e 8, respectivamente. Para facilitar a correlação com os experiemntos do planejameto fatorial que serão apresentados mais adiante nesse trabalho.

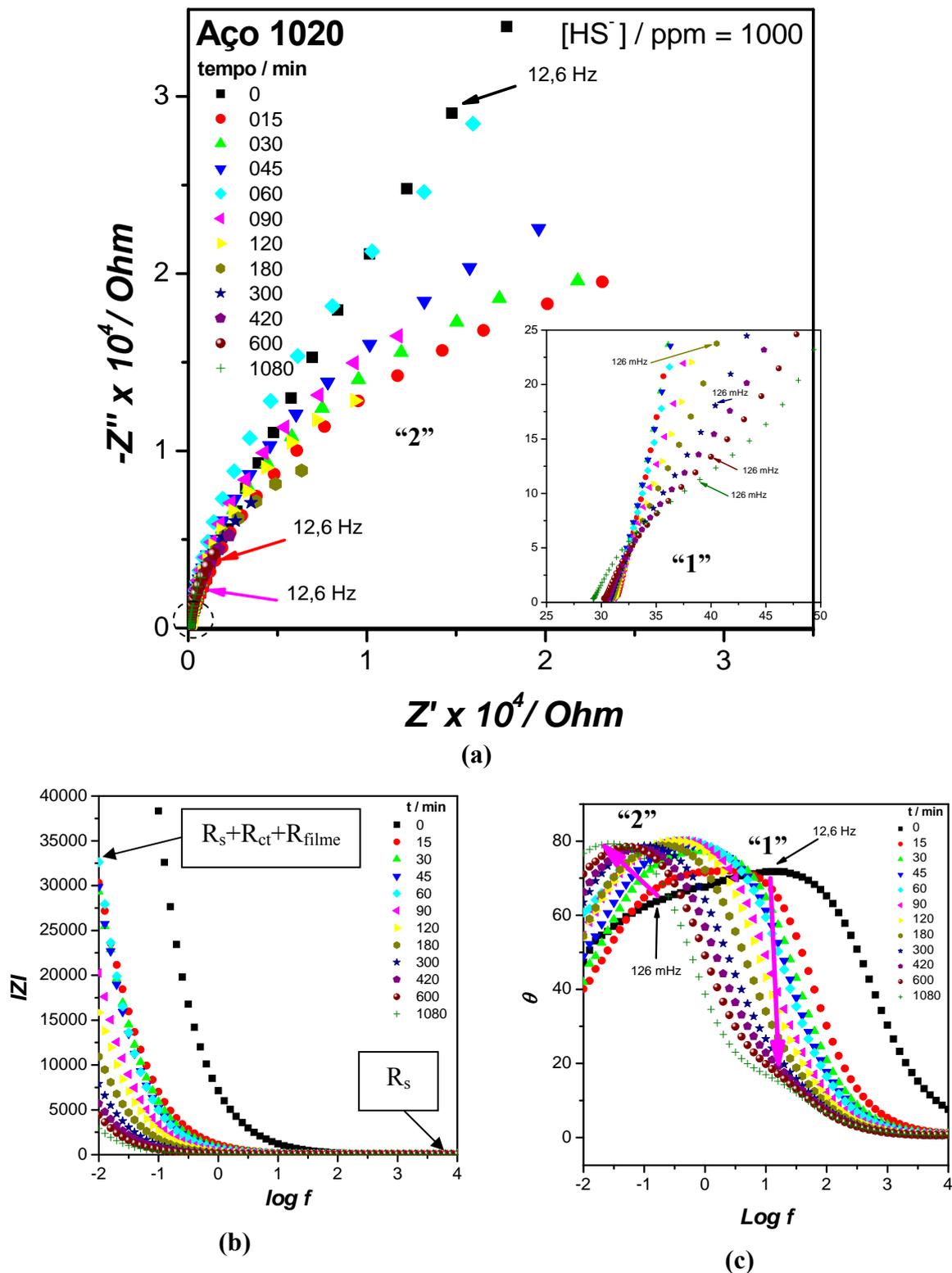


FIGURA 4.18: Gráfico de Nyquist do aço 1020 exposto a 1000 ppm de HS^-_{aq} (pH 8-10 sem cloreto) (a). Gráfico de Bode para tendência com o tempo de imersão (b, c). Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de 10 mV. Zoom em alta frequência (região marcada com um círculo pontilhado) (*Insert*).

Quando a aço carbono está exposto a um meio corrosivo com a espécie HS^-_{aq} , duas constantes de relaxação são bem visíveis na FIGURA 4.18c. Assim como visto anteriormente a primeira constante de tempo (representada por “1” na FIGURA 4.18a) é atribuída à relaxação da dupla camada e a segunda constante (em “2”), a relaxação de intermediários adsorvidos [20]. Esses intermediários adsorvidos podem ser incorporados ao filme de sulfeto de ferro formando a mackinawita, segundo a reação: $FeSH^+ \leftrightarrow FeS_{1-x} + xSH^- + (1-x)H^+$ [20, 25]. Outro fato pode ser observado no gráfico de Bode é que a magnitude desses processos varia também com o tempo de imersão, FIGURA 4.18b.

Utilizando o circuito (a) da FIGURA 4.15, pode-se calcular a R_{ct} e R_{filme} . A R_{ct} não varia muito com o tempo de imersão apenas apresenta uma ligeira redução. A R_{filme} , diferentemente do foi observado nos resultados em meio de H_2S_{aq} , passa por um mínimo em tempos curtos e tende a um máximo em tempos maiores.

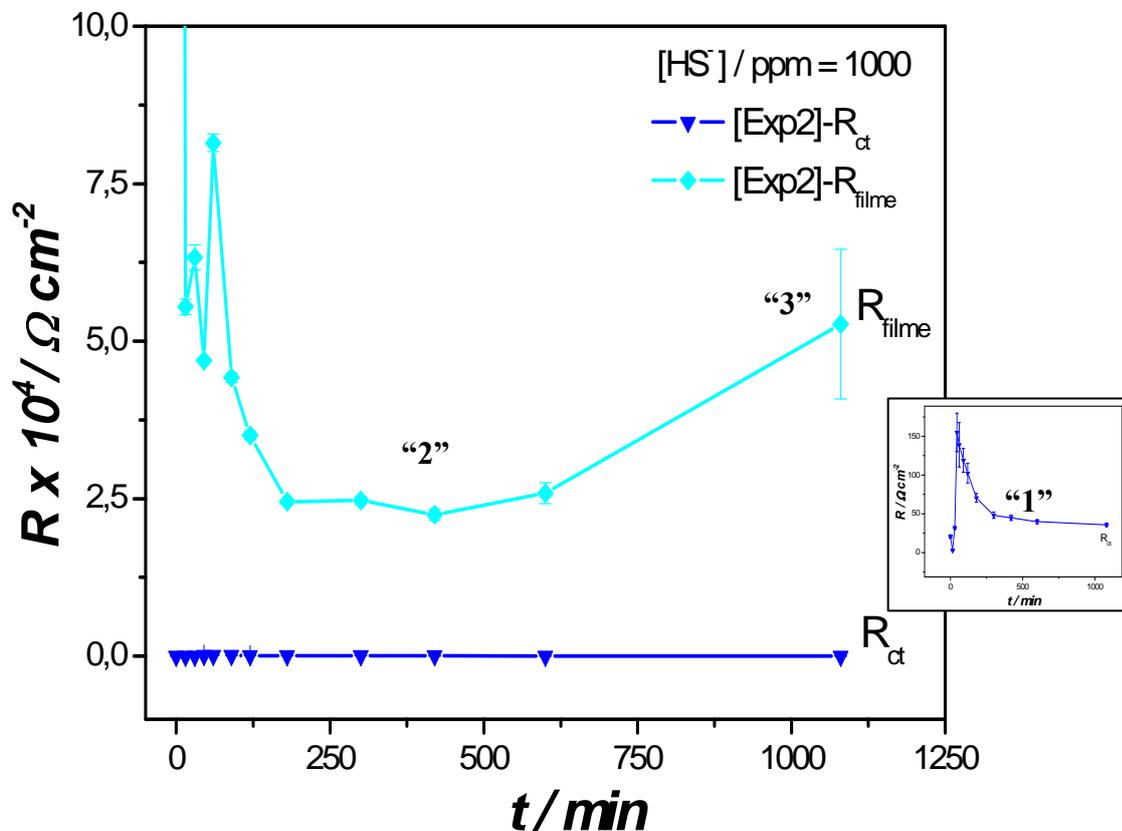
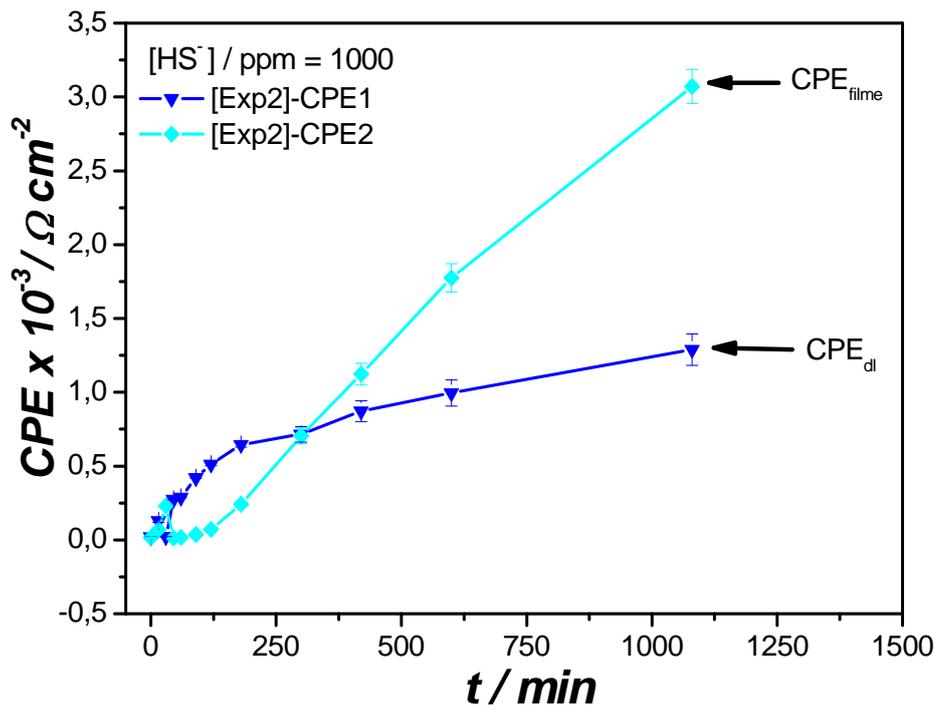


FIGURA 4.19: Valores de R_{ct} e R_{filme} com o tempo de imersão para o aço carbono 1020 exposto a 1000 ppm de HS^-_{aq} (pH 8-10 sem cloreto) monitorado por 15 e 1080 min (a).

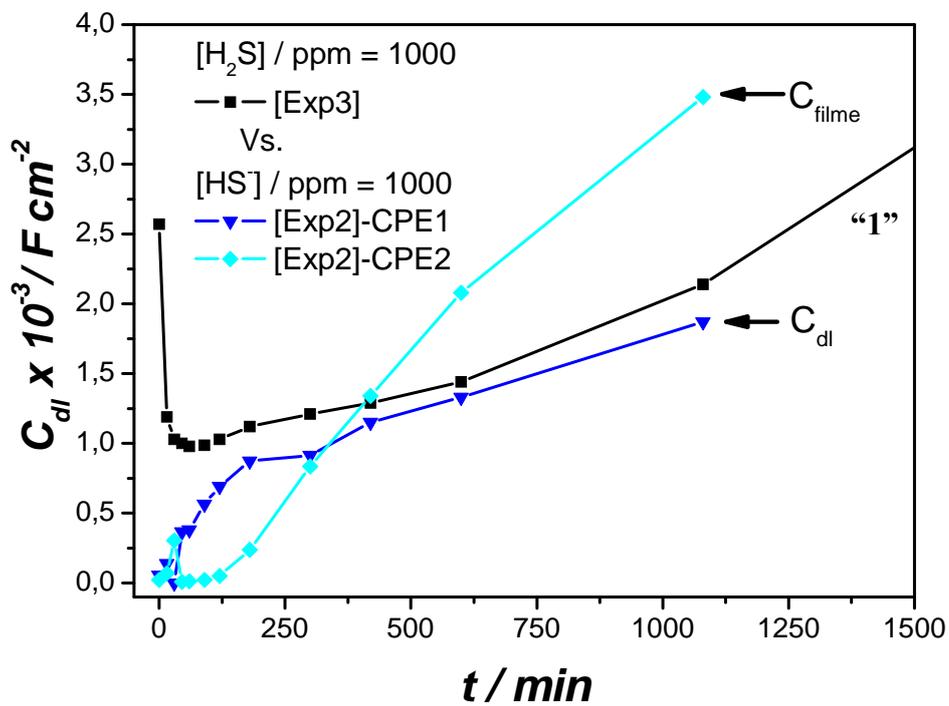
A capacitância, ao contrário, apresenta a mesma tendência observada para a outra espécie de sulfeto, FIGURA 4.20. Um das hipóteses para o aumento da capacitância com o tempo de imersão aponta para a interconversão do filme de sulfeto em outras formas de sulfeto que sejam mais protetoras, como pirita e troilita [20], o que justifica também o aumento da R_{filme} observado na FIGURA 4.19. Em contrapartida, este incremento também indica um aumento de área superficial, o que pode ser atribuído a formação de um filme mais poroso, o qual oferece também certa proteção, FIGURA 4.11. Esta suposição só poderá ser confirmada mais adiante pelas análises de MEV.

A capacitância da dupla camada também aumenta com o tempo de imersão em meio de HS_{aq}^- , mas com uma variação de menor intensidade quando comparada a C_{filme} . Em comparação com a capacitância do Experimento 3 se tem a mesma tendência em tempos maiores, FIGURA 4.20b.

Pro fim, a C_{dl} parece tender a estabilização quando se tem o filme de sulfeto formado em condições de pH.



(a)



(b)

FIGURA 4.20: Capacitância do CPE (a) e corrigida para C (b). Capacitâncias da dupla camada do filme de sulfeto de ferro. Eletrodo de aço carbono 1020 em tampão fosfato sem 3,5% NaCl, monitorado em função do tempo de imersão na $[H_2S]$ de 1000 ppm.

Na próxima seção será observado o efeito do cloreto sobre a formação do filme de sulfeto de ferro com esta mesma espécie dissociada de sulfeto.

4.5.3.1 - Efeito do cloreto na espécie HS^-

Os mesmos experimentos da seção anterior foram realizados na presença de cloreto e da espécie HS^-_{aq} e os resultados estão apresentados na FIGURA 4.21.

Segundo a literatura, pode ocorrer uma adsorção competitiva do cloreto pelo íon bissulfeto como proposto por Yan *et al.* [Citado em 85]:



O gráfico de Nyquist apresenta respostas semelhantes às encontradas anteriormente na ausência de cloreto, FIGURA 4.21a. No diagrama de Bode para o ângulo de fase, também aparecem duas constantes de tempo, indicadas por “1” e “2” na FIGURA 4.21c, devido a formação de filme de sulfeto de ferro como mackinawita que pode se converter com o tempo em pirita e troilita que são formas mais protetoras. Como pode ser visto na FIGURA 4.21b, o valor da resistência total (R_s , R_{ct} e R_{filme}) tende a um mínimo novamente.

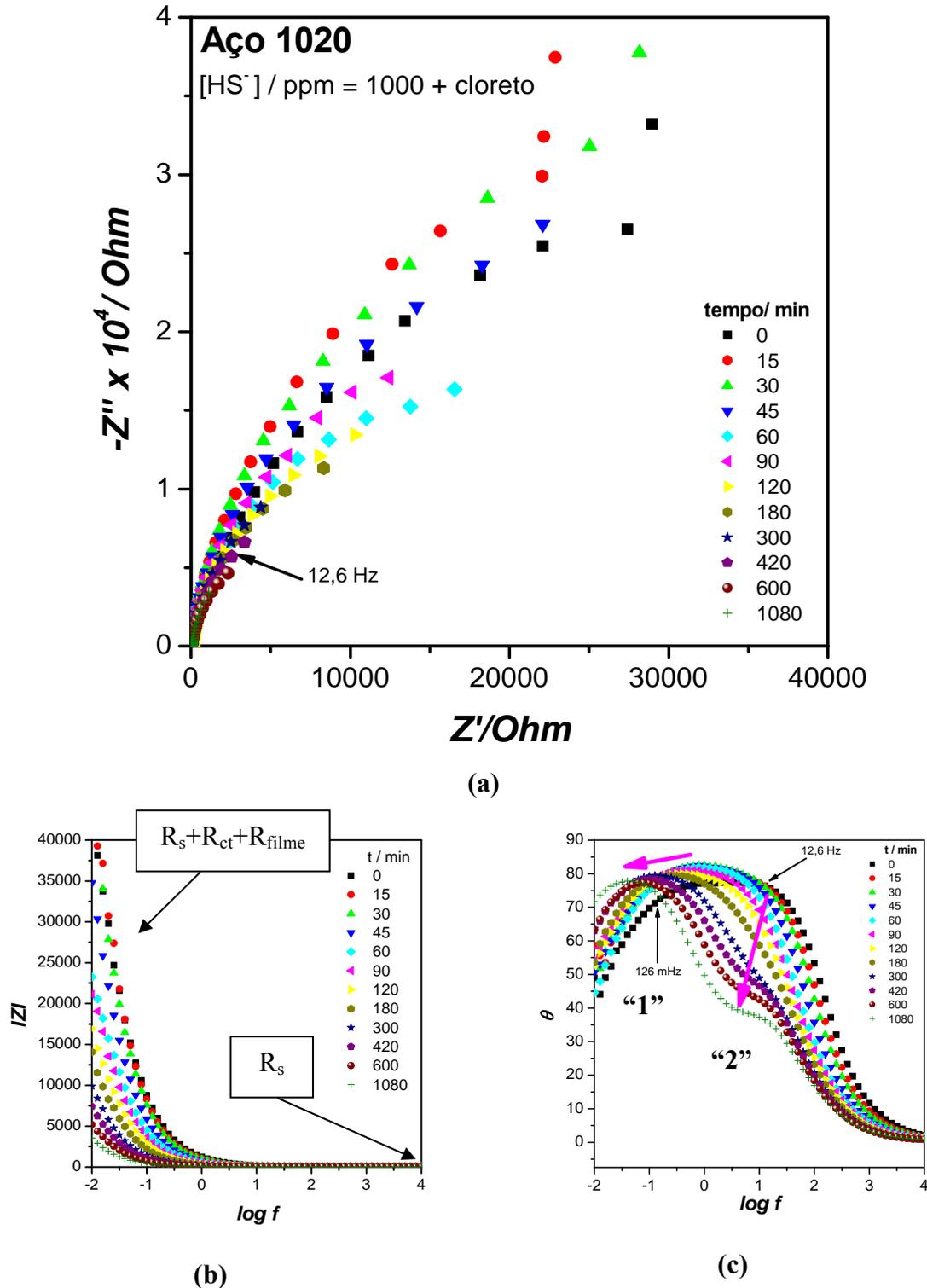


FIGURA 4.21: Gráfico de Nyquist do aço 1020 exposto a 1000 ppm de HS^-_{aq} (pH 8-10 com cloreto) (a). Gráfico de Bode para tendência com o tempo de imersão (b, c). Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de 10 mV.

O mesmo circuito utilizado na seção anterior foram empregado aqui e os valores de R_{ct} , R_{filme} , C_{dl} e C_{filme} foram calculados e são apresentados a

seguir. O valor da R_{ct} novamente não varia com o tempo de imersão e a R_{filme} apresenta a mesma tendência observada anteriormente na ausência de cloreto, exceto pelo valor final de resistência, que aqui aparentemente é muito maior, FIGURA 4.22. Tem-se um aumento considerável na resistência do filme de sulfeto de ferro formado nestas novas condições ficando em aproximadamente 150 k Ω , se comparado aos 5 k Ω da FIGURA 4.19 (Experimento 2).

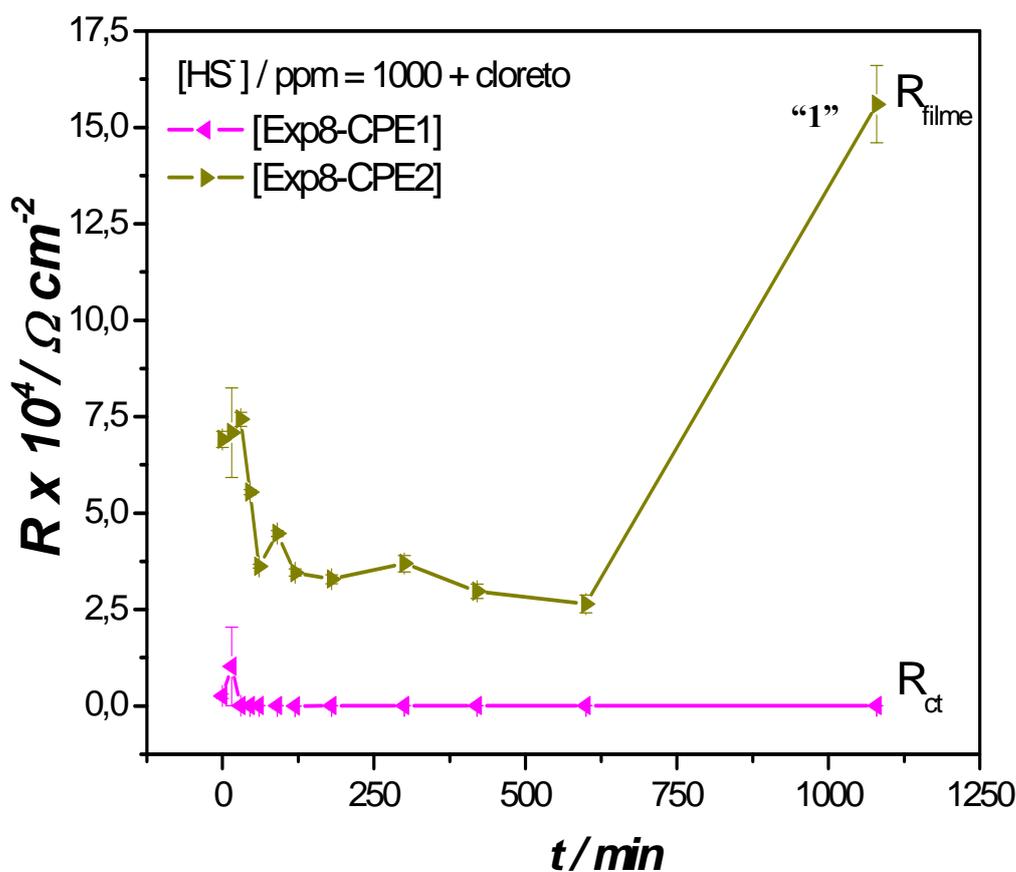
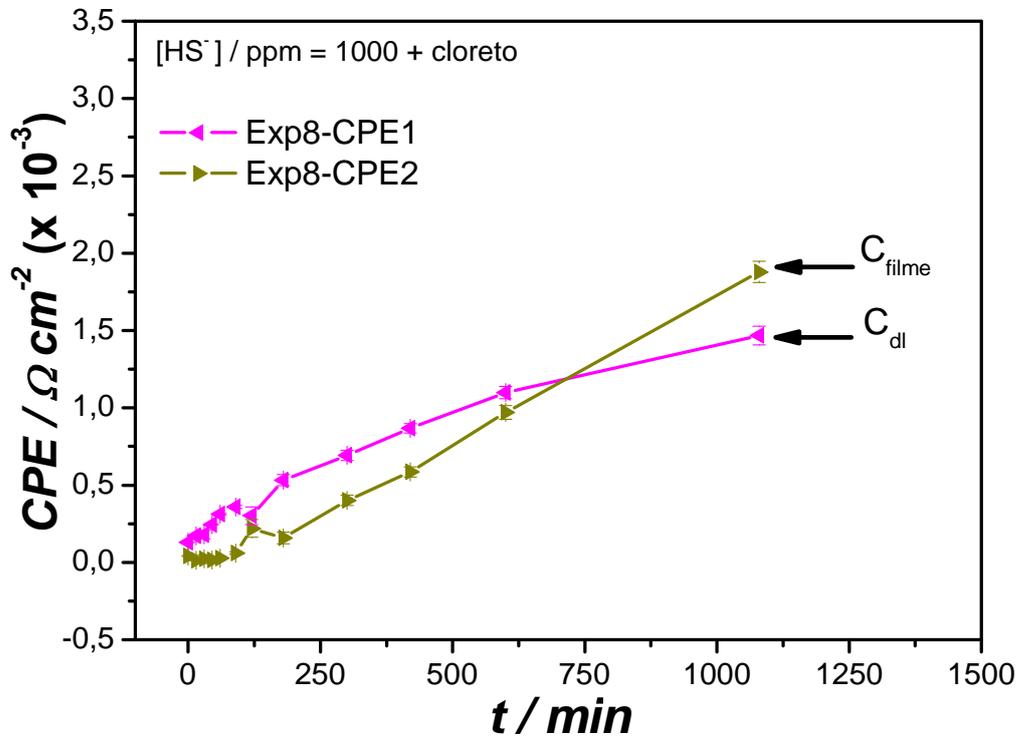


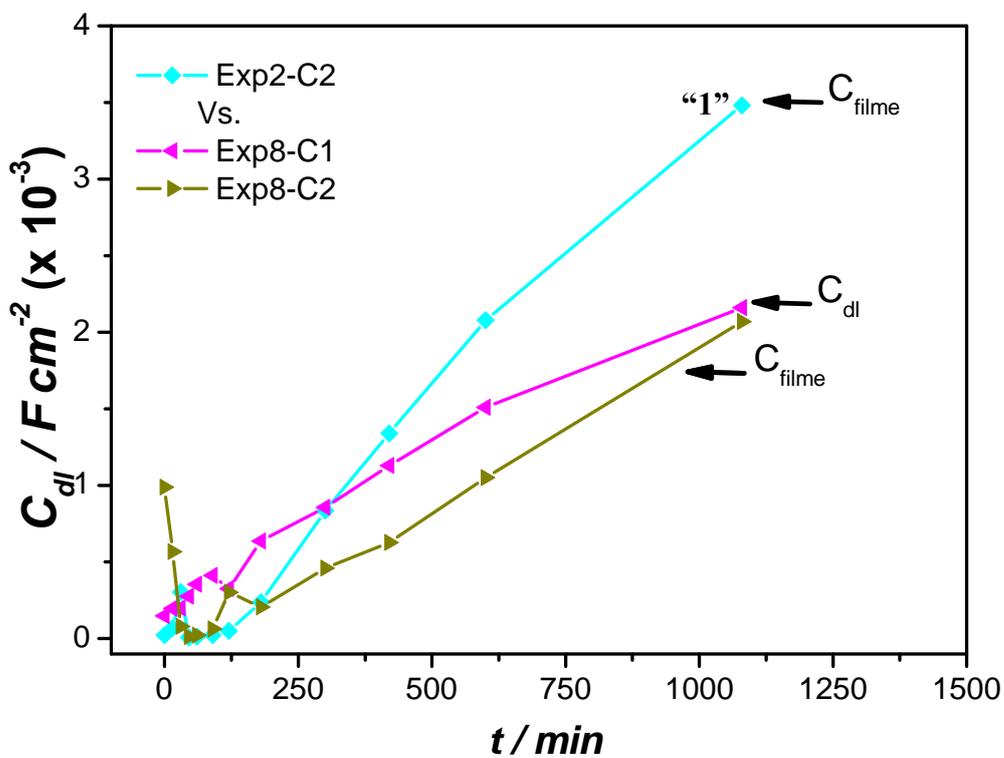
FIGURA 4.22: Valores de R_{ct} e R_{filme} com o tempo de imersão para o aço carbono 1020 exposto a 1000 ppm de HS^-_{aq} (pH 8-10 com cloreto) monitorado por 15 e 1080 min (a).

Na ausência de cloreto, ocorria o aumento no valor da capacitância, o que pode ser um indicativo de um filme mais poroso com certa proteção ao avanço da corrosão. Mas, na presença de cloreto FIGURA 4.23b, o aumento na C_{filme} é menos acentuado, se comparado ao da FIGURA 4.19 (Experimento 2). Isto pode ser indicativo da formação de um filme mais compacto e, portanto, mais protetor de sulfeto de ferro na superfície metálica. Esta resposta está de

acordo com o observado para o valor da R_{filme} , FIGURA 4.22, que neste caso é quase duas ordens de grandeza maior.



(a)



(b)

FIGURA 4.23: Capacitância do CPE (a) e corrigida para C (b). Capacitâncias da dupla camada do filme de sulfeto de ferro. Eletrodo de aço carbono 1020 em tampão fosfato com 3,5% NaCl, monitorado em função do tempo de imersão na [H₂S] de 1000 ppm.

Como a R_{ct} aumenta muito sendo acompanhada de um aumento não muito significativo de C_{filme} , pode estar ocorrendo a formação de um filme mais compacto no experimento apresentado na FIGURA 4.22 e FIGURA 4.23 se comparado ao experimento 2 da FIGURA 4.19 e FIGURA 4.20. Dessa forma, a hipótese sugerida por Ma *et al.* [20] de interconversão do filme de sulfeto em outras formas de sulfeto que sejam mais protetoras é válida. Lembrando que a pirita e troilita tem forma de empacotamento distintas, cúbica e hexagonal, respectivamente, que são diferentes da mackinawita, que é tetragonal. Isso justificaria o observado experimentalmente, pois mudanças no empacotamento mudam a dureza e força da ligação (ligação Fe-S é a mais forte na pirita) [ver FIGURA 1.10].

Mais adiante os produtos da corrosão serão observados dentro de um planejamento fatorial 2^4 e a hipótese de estar se formando um filme mais poroso e mais compacto, que ocorreu quando se comparava o experimento realizado em meio de HS^- 1000 ppm (FIGURA 4.18) com o mesmo experimento mas com a adição de cloreto meio (FIGURA 4.21), poderá ser verificada e elucidada. Nesse planejamento estas duas condições experimentais serão chamados de experimentos 2 e 8, respectivamente.

Também nesse planejamento farão parte os experimentos realizados nessa seção em meio de H_2S 1000 ppm, sem e com cloreto, os quais serão identificados como experimentos 3 e 5, respectivamente.

4.5.4 - Conclusões parciais

- O monitoramento por impedância do aço carbono em função do tempo de imersão ao meio corrosivo revelou duas situações distintas: i) em meio de H_2S se tem a R_{ct} , em tempos pequenos, passando por um máximo e diminuindo com o tempo de imersão, para qualquer concentração de H_2S .

- ii) em meio de HS^- se tem o comportamento inverso, a R_{ct} passa por um mínimo e aumenta em tempos superiores a 10 h. Este comportamento indica que na presença de H_2S houve inicialmente a formação de um filme que se dissolve com o tempo de imersão, não apresentando uma característica protetora, e na presença de HS^- esse filme não se dissolve e recobre a superfície, como indicado pelo aumento da R_{ct} .
- Nesse último caso a presença de cloreto altera os valores de capacitância do filme formado. É observado que o aumento na capacitância para os produtos de corrosão formados é menor na presença de cloreto. Isso indica a formação de um filme mais compacto. Nesse caso essa afirmação só poderá ser confirmada por medidas de MEV dos filmes formados desses experimentos.
 - Os dados de EIE levaram a proposta de que, no caso de crescimento e espessamento do filme, este ocorre por um mecanismo de difusão das espécies como: H_2S , HS^- , Fe^{2+} , H^+ , o que pode ser visto pelo termo difusional de Gerischer no circuito equivalente proposto, que aumenta proporcionalmente com a concentração de sulfeto no meio e com o tempo de imersão.
 - A presença de um *loop* indutivo nos experimentos em meio de H_2S indica dentre as possíveis hipóteses a adsorção de H^+ .

4.6 - Curvas de polarização

*N*essa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio de curvas de polarização e serão avaliados os parâmetros relativos ao E_{ca} , E_{corr} , i_{corr} , V_{corr} e R_p apenas em função da concentração de sulfeto de hidrogênio.

Como descrito na parte experimental, primeiramente foi realizada uma medida potencial de circuito aberto (E_{ca}) durante o intervalo de 1h, e os

resultados são apresentados na FIGURA 4.24. O E_{ca} é um potencial misto e é um indicativo do potencial de corrosão (E_{corr}) de um sistema em análise. Como pode ser observado nesta figura todos os sistemas estudados atingiram o estado estacionário após 3600 s, exceto o experimento realizado em 10 ppm de H_2S . O potencial inicial é praticamente independente da concentração de sulfeto, ou seja, sua variação não é significativa, mas ocorre entretanto uma tendência inicial, indicada pela seta “B” na FIGURA 4.24, em que se tem valores de E_{ca} mais positivos se comparado a ausência de sulfeto, ver seta “A”. Ao final do período de 1 hora os E_{ca} obtidos dependem da concentração de sulfeto e valores mais negativos são obtidos quanto maior a sua concentração. Isso indica que com o tempo de imersão o processo de corrosão é acelerado quanto maior for a concentração de sulfeto. Os processos de corrosão neste caso poderiam ser descritos pela EQUAÇÃO 1.1 até a EQUAÇÃO 1.5.

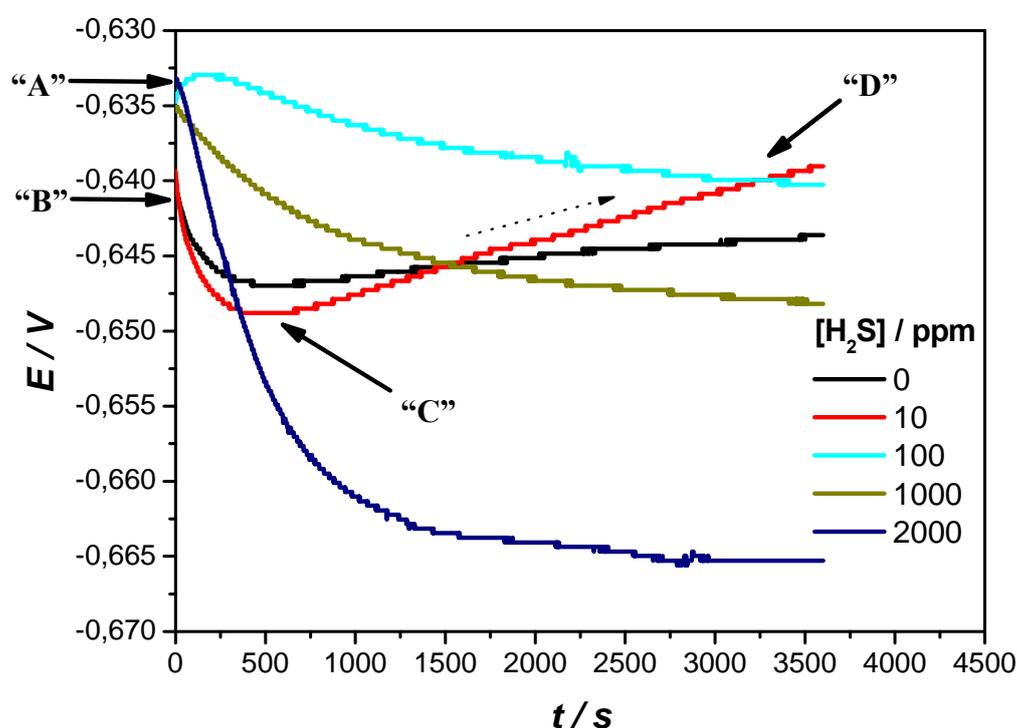


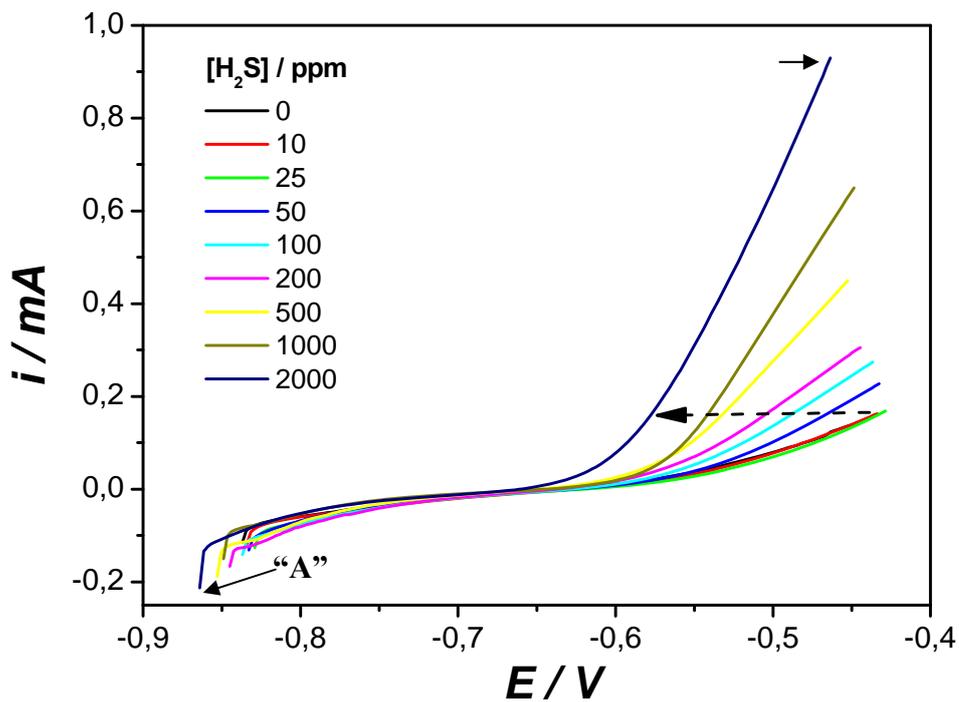
FIGURA 4.24: E_{ca} do aço 1020 em tampão acetato na faixa de pH de 3-5, com sulfeto. $[H_2S]$ variando de 0, 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ppm. Realizada por meio de um cronopotenciometria de corrente zero durante 3600 s.

Observando a concentração de 10 ppm, FIGURA 4.24, a redução no potencial, “seta C”, indica primeiramente que o metal está se oxidando segundo a EQUAÇÃO 1.1, e em seguida ocorre o aumento do potencial, “seta D”, o que indica uma modificação da superfície pela formação de filme de sulfeto sendo esta superfície agora mais protetora, EQUAÇÃO 1.4. Essa modificação da superfície pode ser visualizada nas outras curvas pela estabilização do potencial.

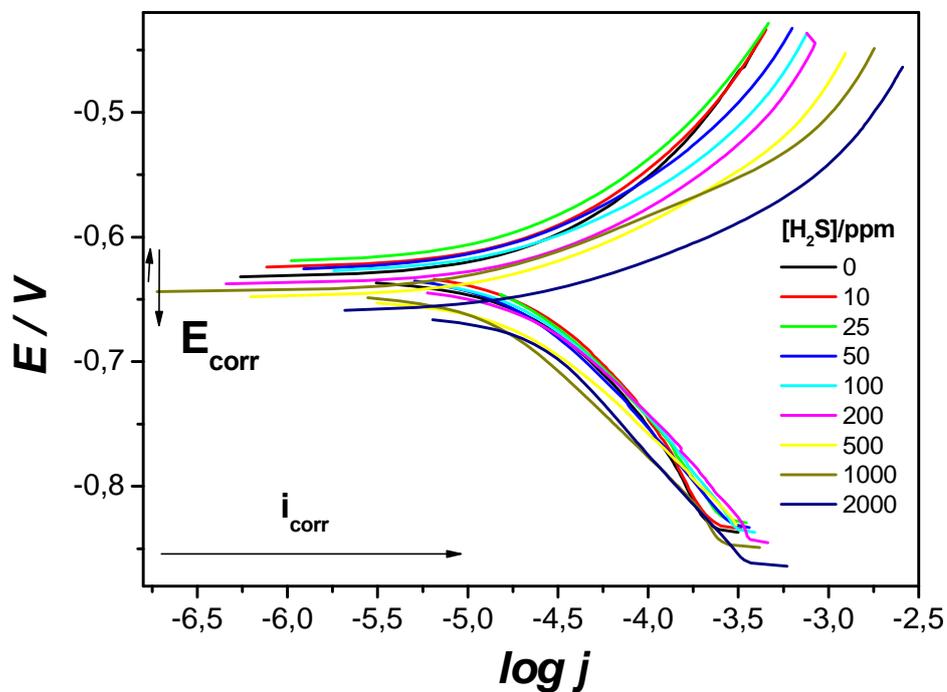
Em seguida foram obtidas as curvas de polarização a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e com um intervalo de potenciais (ΔE) de 200 mV no lado anódico e catódico. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.25a. Nessa figura é possível observar uma curva de polarização, onde na direção de potenciais negativos tem-se como reação catódica mais provável a redução do próton ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), indicada pela “seta A”, e na direção de potenciais positivos, tem-se a dissolução ativa do ferro ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$), reação anódica caracterizada pelo aumento da corrente, indicada pela “seta B”, seguida ou não da formação de um filme de $FeS_{(1-x)}$ (Ver reações na TABELA 1.5).

Após a adsorção do H_2S_{aq} na superfície do metal, pode também ocorrer a reação de redução do Sulfeto de Hidrogênio como reação catódica ($2H_2S + 2e^- \rightarrow 2SH^- + 2H^*$ ou H_2). Segundo Veloz *et al.* [85] o H_2S_{ads} atua como ponte para adsorção de Hidrogênio na superfície do metal.

Por fim, com o aumento da concentração de H_2S_{aq} ocorre o deslocamento do início da dissolução ativa para potenciais cada vez mais negativos, “seta C” indicada na FIGURA 4.25a. Isso significa que quanto maior a concentração de sulfeto mais fácil o processo de dissolução do metal. Desse modo, pode-se concluir que as curvas de polarização estão associadas à diferentes processos catódicos e anódicos, os quais dependem da concentração de sulfeto no meio.



(a)



(b)

FIGURA 4.25: Curva para um eletrodo de aço 1020 obtida após a estabilização do potencial (monitorado por 3600 s), realizada por meio de um voltametria cíclica a partir do E_{ca} a uma $vv = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e um $\Delta E = 400 \text{ mV}$ em concentração de sulfeto de hidrogênio variando quando se tem a espécie H_2S em solução de tampão acetato na faixa de pH de 3-5 (a). Digrama de Evans (b).

Na FIGURA 4.25b se tem a representação dos diagramas de Evans obtidos a partir das curvas de polarização apresentadas como retas de Tafel. Observa-se que para a maior concentração de sulfeto há um deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos, o que indica que o processo de corrosão foi facilitado neste meio. Entretanto, a I_{corr} diminui e com isso a velocidade de corrosão. Portanto, a presença de altas concentrações de H_2S torna o processo de dissolução do ferro mais fácil, mas a velocidade desse processo é diminuída.

Pela extrapolação das retas de Tafel (Diagrama de Evans) como mostrado na FIGURA 2.1 da seção 2 - TÉCNICAS EMPREGADAS, foi possível determinar graficamente o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) dos sistemas estudados. A velocidade de corrosão (V_{corr}) foi calculada a partir da I_{corr} pela EQUAÇÃO 2.3. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 4.8, para a concentração de 0 e 2000 ppm de H_2S . Os parâmetros foram calculados usando o programa do GPES no modo *corrosion analysis* e também manualmente pelo método gráfico e os resultados foram semelhantes.

Cabe ressaltar que estes resultados são utilizados para comparação qualitativa entre si, pois o fato de haver a possibilidade de ocorrer diversas reações anódicas e catódicas, durante a polarização, pode comprometer a análise quantitativa destes resultados com aplicação das equações dadas no Capítulo 2.

Como os experimentos foram realizados a uma velocidade de varredura baixa que permite a resposta da corrente, ao pulso de potencial aplicado, voltar ao equilíbrio durante a varredura, pode-se ainda utilizar os dados da FIGURA 4.25a para determinar a resistência à polarização (R_p). A R_p é determinada pela inclinação desta curva, como demonstrado na EQUAÇÃO 2.6 em uma faixa de 10 a 30 mV a partir do E_{ca} . Este resultados também são apresentados na TABELA 4.8 mas não apresentam uma boa correlação com o aumento da concentração de sulfeto nos experimentos realizados. Isto pode estar

relacionado aos problemas atrelados a determinação da R_p por esta técnica, ver seção 2.2.

A área do eletrodo utilizada para os cálculos foi de $0,181 \text{ cm}^2$.

TABELA 4.8: Parâmetros obtidos pelo ajuste automático das curvas de polarização no modo *corrosion analysis*, do programa GPES.

[H₂S] / ppm	0	10	25	50	100	200	500	1000	2000
$I_{\text{corr}} / \mu\text{A}$	10,01	17,89	13,05	16,06	8,62	11,74	8,22	4,69	7.66
$bc / \text{mV Dec}^{-1}$	209	324	252	274	183	192	161	148	166
$ba / \text{mV Dec}^{-1}$	135	191	166	162	98	115	90	67	59
$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	3568	2914	3325	2749	3207	2653	3040	4253	2480
$E_{\text{corr}} / \text{V}_{\text{Obs}}$	-0,633	-0,625	-0,621	-0,627	-0,629	-0,638	-0,649	-0,644	-0,660
$V_{\text{corr}} / \text{mm ano}^{-1}$	0,642	1,147	0,836	1,029	0,552	0,752	0,527	0,301	0,491

Os dados relevantes da TABELA 4.8 foram apresentados em forma de gráfico em função do logaritmo da concentração de sulfeto de hidrogênio, para uma melhor visualização, e serão apresentados na FIGURA 4.26.

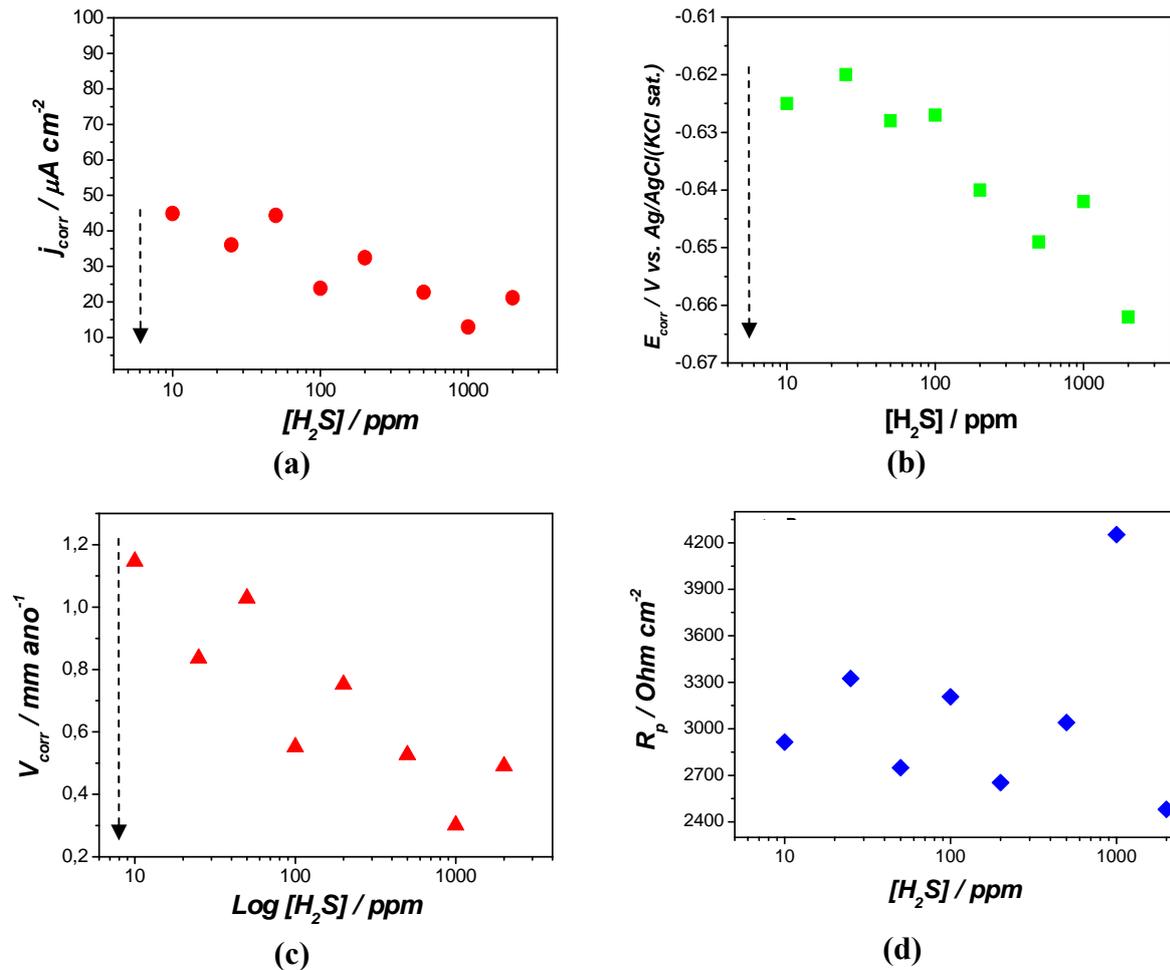


FIGURA 4.26: Tendências do sistema corrosivo analisado a partir dos dados da TABELA 4.8. Comportamento da j_{corr} (a), do E_{corr} (b), da V_{corr} (c) e da R_p (d) com o aumento da $[H_2S]$ na faixa de pH 3-5 em tampão acetato.

Analisando o comportamento do sistema pela metodologia gráfica pode-se observar que as densidades de corrente e as velocidades de corrosão, FIGURA 4.26 (a) e (c), apresentam um variação de até uma ordem de grandeza para as diferentes concentrações de sulfeto. A V_{corr} cai em 3 vezes quando a concentração de sulfeto varia de até 3 décadas. Mas, o E_{corr} tem uma tendência a se deslocar para valores mais negativos com o aumento da concentração de sulfeto, FIGURA 4.26 (b). Esse comportamento indica que quanto mais concentrada for a solução de H_2S uma menor energia é necessária para que a corrosão se inicie.

Os valores de R_p oscilam bastante e não se pode tirar conclusões significativas quanto a sua dependência com a concentração de H_2S , pois todos

os valores são da mesma ordem de grandeza, mas se pode observar uma certa tendência a redução com o aumento da concentração de sulfeto, FIGURA 4.26 (d).

4.6.1 - Conclusões parciais sobre as curvas de polarização

Portanto, apesar da corrosão ser ativada em termos de potencial, esse processo ocorre com menor velocidade quanto maior for a concentração de sulfeto.

Destes resultados pode-se concluir que essa técnica pode ser empregada na próxima etapa dentro de um planejamento fatorial 2^4 para se verificar além da influência da concentração de sulfeto, também a influência da espécie de sulfeto dissociada no meio, da presença de cloreto, e do tipo de aço carbono na corrosão por sulfetos. Um planejamento fatorial nesse caso é interessante porque estudar as variáveis duas a duas, como apresentado nessa seção, pode estar mascarando alguma interação entre elas.

Os resultados apresentados pelas curvas de polarização foram satisfatórios, exceto para a resistência à polarização. Na próxima seção, esta será analisada por espectroscopia de impedância eletroquímica dentro do planejamento fatorial, antes e após a curva de polarização.

4.7 - Planejamento fatorial

*N*essa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio de um planejamento fatorial para verificar a influência de quatro fatores na corrosão do por sulfetos: espécie de sulfeto dissociada, presença de cloreto, concentração de sulfetos e tipo de aço carbono. Foram usados os resultados obtidos pelo potencial de circuito aberto (E_{ca}) potencial em que os experimentos se estabilizaram após 3600s (Seção 4.7.1); curva de polarização de onde foi calculado o E_{corr} e a V_{corr} (4.7.2) e espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar as resistências e capacitâncias do filme de sulfeto formado (4.7.3).

Como o número de fatores que influenciam a corrosão é muito grande, o planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que pode ajudar a estimar uma propriedade de interesse como, por exemplo, o E_{corr} ou E_{ca} . Nesse caso um menor valor de E_{ca} indicaria que é necessário se fornecer menos energia para que a corrosão ocorra, ou seja, nesse meio o sistema está mais propenso a corrosão em comparação com um maior valor de E_{ca} como discutido anteriormente.

No planejamento fatorial realizado verificou-se a influência de quatro fatores, os quais foram identificados com os números de 1 a 4: espécie (1), presença de cloreto (2), concentração de sulfetos (3) e tipo de aço carbono (4). Para o planejamento fatorial 2^4 foram realizados 16 experimentos em duplicata totalizando 32 medidas nas condições descritas na parte experimental. As várias respostas obtidas foram conseguidas por meio de técnicas eletroquímicas seguindo o procedimento já descrito na parte experimental.

Das curvas de polarização foram analisadas as respostas referentes a de corrente (I_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}), velocidade de corrosão (V_{corr}), potencial de pite (E_{pite}) e da resistência à polarização (R_p). Das medidas de impedância se retirou as respostas relacionadas à resistência (R_{filme}) e capacitância (C_{filme}) do filme antes a após a obtenção da curva de polarização, sendo que esses dados de impedância serão apresentados em uma seção a parte.

Por fim, o potencial de circuito aberto também pode ser usado como resposta, como é apresentado a seguir.

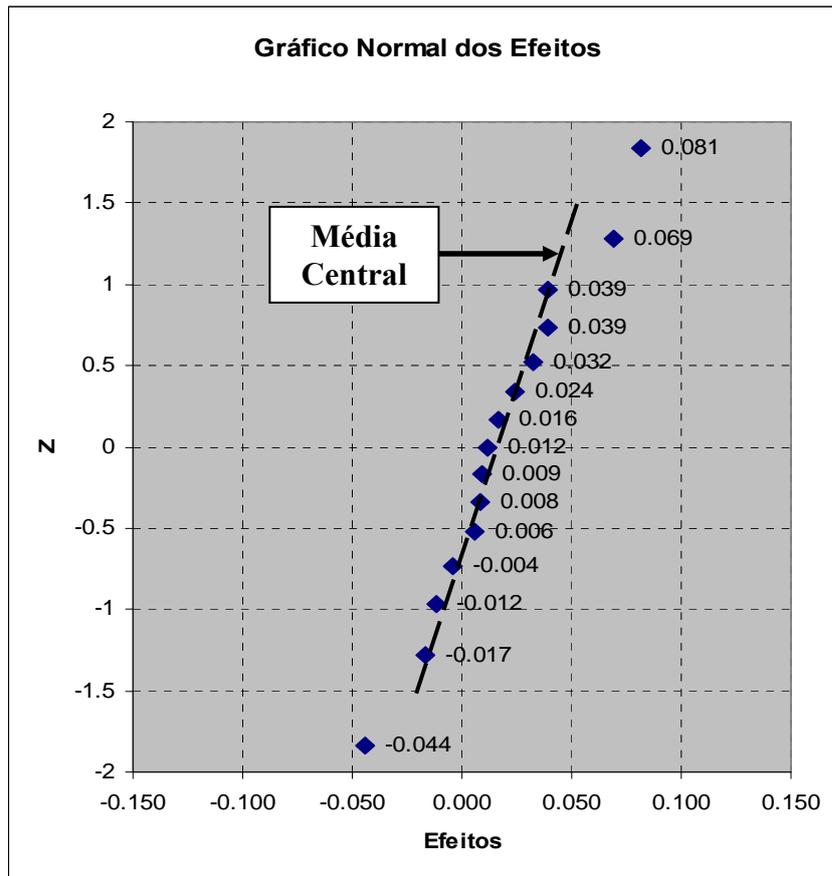
4.7.1 - Potencial de Circuito Aberto

Os resultados obtidos para o E_{ca} no planejamento fatorial 2^4 são apresentados na TABELA 4.9.

TABELA 4.9: Valores de E_{ca} para o planejamento fatorial 2^4 .

Ensaio	Fatores		Níveis 2^4		E_{ca}/ V
	1	2	-1	1	
	1: Espécie		H ₂ S (pH 3-5)	HS ⁻ (pH 8-10)	
	2: NaCl 3,5 %		Não	Sim	
	3: [Sulfeto] / ppm		100	1000	
	4: Aço		1020	1040	
	1	-1	-1	-1	-0.635
	2	1	-1	-1	-0.626
	3	-1	-1	1	-0.646
	4	1	-1	-1	-0.751
	5	-1	1	1	-0.646
	6	1	1	-1	-0.714
	7	-1	1	-1	-0.634
	8	1	1	1	-0.694
	9	-1	-1	-1	-0.496
	10	1	-1	1	-0.559
	11	-1	-1	1	-0.614
	12	1	-1	-1	-0.696
	13	-1	1	1	-0.625
	14	1	1	-1	-0.702
	15	-1	1	-1	-0.597
	16	1	1	1	-0.503

Primeiramente, quando se verifica a resposta do E_{ca} se pode relacionar quais são os efeitos principais e de interação por meio do gráfico normal dos efeitos, FIGURA 4.27. Os efeitos que mais se destacam da média central são os mais importantes. O sinal (+) e (-) nessa tabela indica o tipo de contribuição, ou seja, se um determinado fator contribui para aumentar ou baixar o valor do E_{ca} , indicando uma redução ou incremento da corrosão, respectivamente.



Efeitos:

Média	-0.634
Efeitos principais	
1	-0.044
2	-0.012
3	0.039
4	0.069
Interação de 2 Fatores	
12	0.016
13	0.081
14	0.012
23	0.006
24	-0.004
34	0.008
Interação de 3 Fatores	
123	-0.017
124	0.024
134	0.039
234	0.032
Interação de 4 Fatores	
1234	0.009

Resultado: *Efeitos 1 e 4*

Interação 13

FIGURA 4.27: Gráfico normal dos valores dos efeitos calculados para o fatorial completo 2^4 no estudo do potencial de circuito aberto.

Esse primeiro procedimento serve apenas para indicar quais fatores são mais importantes e qual é o tipo de contribuição, as quais podem ser melhor visualizadas com a interpretação geométrica da resposta média, FIGURA 4.28.

Os efeitos mais significativos são os que desviam da média central, ver seta da FIGURA 4.28, ou seja, a espécie de sulfeto com um peso de -0,044 e o tipo de aço carbono com peso de 0.069, fatores 1 e 4, respectivamente. A interação 1-3 (interação da espécie com a concentração de sulfeto) também se destaca da média central, mas o fator 3 (concentração de sulfeto) sozinho, não se destaca. Isso se deve a um efeito cruzado entre eles que pode ser observado na FIGURA 4.28. Observando as setas tem-se uma redução no valor do E_{ca} para a espécie H_2S e um aumento para a espécie HS^- quando a concentração é variada de 100 para 1000 ppm.

O fator 2 (presença de cloreto) é de interesse secundário e será tomado como inerte na próxima etapa para se fazer um planejamento fatorial 2^3 , com os experimentos em duplicata dos outros três fatores.

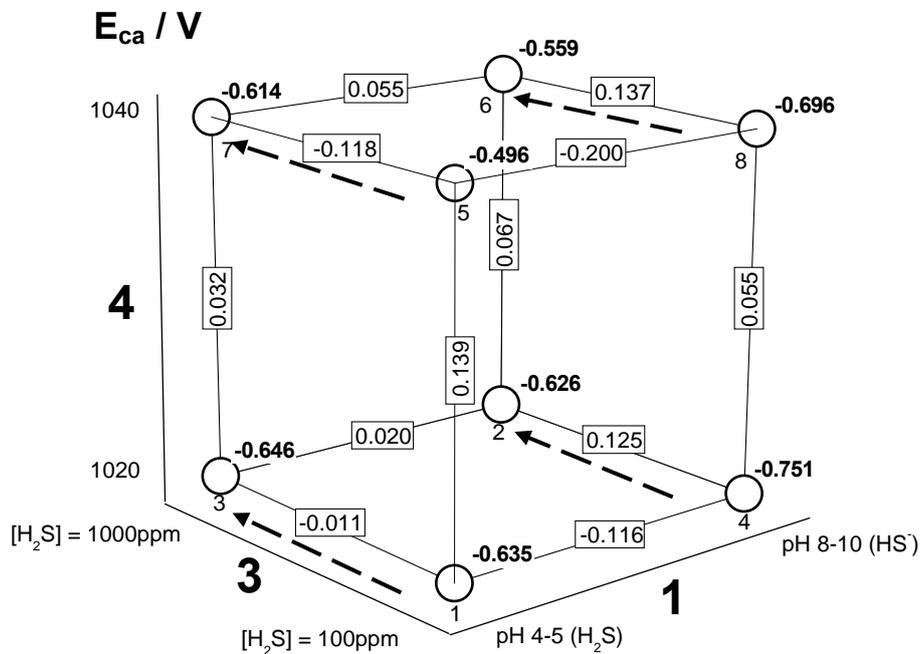


FIGURA 4.28: Interpretação geométrica das respostas em função dos fatores 1, 3 e 4.

Com as variáveis selecionadas o planejamento fatorial 2^3 (TABELA 4.10) pode ser realizado, onde o valor médio e a variância desses experimentos são usados para calcular o limite de significância. O limite de significância serve para definir se os fatores escolhidos são realmente importantes.

TABELA 4.10: Planejamento fatorial em duplicata obtido pela eliminação do fator 2 (presença de cloreto):

Ensaio	1 pH	3 [Sulfeto]	4 Aço	Replicata 1	Replicata 2	Média E / V	Variância
1	-1	-1	-1	-0.635	-0.644	-0.640	4.05E-05
2	1	1	-1	-0.626	-0.680	-0.653	1.46E-03
3	-1	1	-1	-0.646	-0.551	-0.599	4.51E-03
4	1	-1	-1	-0.751	-0.761	-0.756	5.00E-05
5	-1	1	1	-0.496	-0.535	-0.516	7.61E-04
6	1	-1	1	-0.559	-0.719	-0.639	1.28E-02
7	-1	-1	1	-0.614	-0.623	-0.619	4.05E-05
8	1	1	1	-0.696	-0.712	-0.704	1.28E-04

Analisando a média dos efeitos, observa-se que a fator 1 (espécie de sulfeto dissociada) se encontra acima do limite de significância, além da interação dos três fatores 1-3-4 (espécie, concentração de sulfeto e tipo de aço), FIGURA 4.29, mas este último não é relevante pois se encontra pouco acima do limite estabelecido.

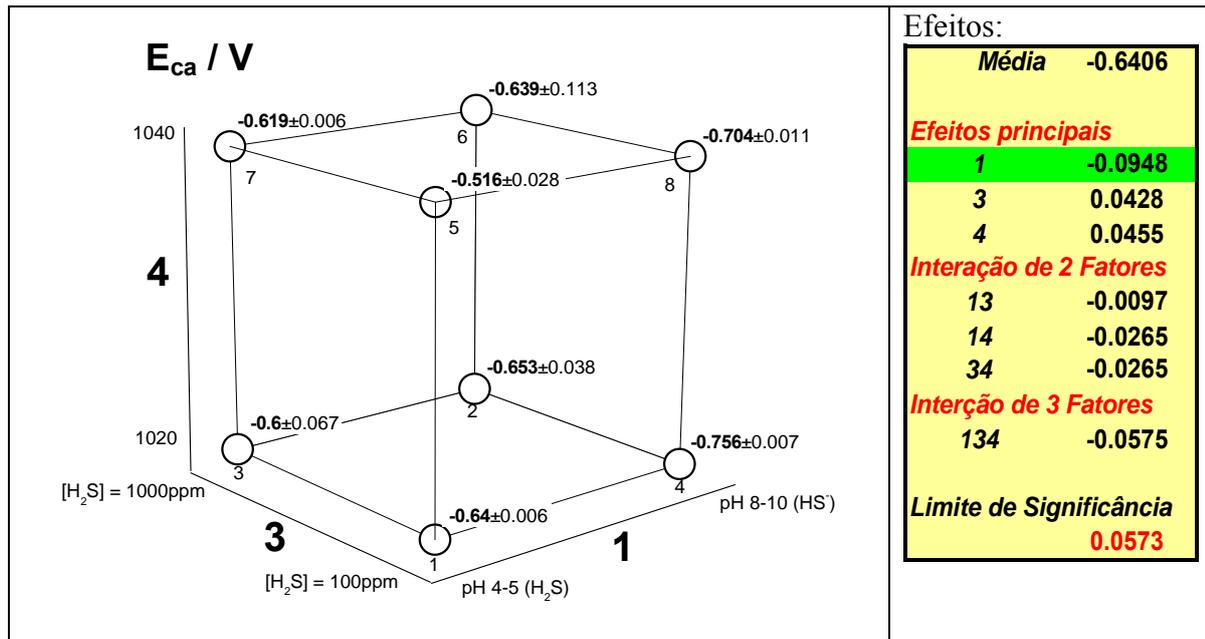


FIGURA 4.29: Interpretação geométrica das respostas médias em função dos fatores 1, 3 e 4 com o limite de significância para os fatores listados.

4.7.1.1 - Conclusões parciais para o potencial de circuito aberto

Verificando o limite de significância se conclui que a espécie de sulfeto (fator 1) é o efeito mais significativo para diminuir o E_{ca} , já a concentração (fator 3) e o tipo de aço (fator 4) são efeitos que podem ser desprezados pois ficam abaixo do valor de 0,0573 para o limite de significância. A interação entre os 3 fatores também é importante para baixar o E_{ca} , embora fique muito próxima do valor de corte. Como o potencial de circuito aberto é um indicativo do potencial de corrosão, esses fatores contribuem para aumentar a corrosão, fato esse de se esperar uma vez que o íon bissulfeto é bastante agressivo e acelera a oxidação do metal. Entretanto, é preciso observar o

comportamento do sistema por meio das curvas de polarização e correlacionar mais algumas variáveis do sistema em questão.

4.7.2 - Curvas de polarização

As curvas de polarização anódica foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na parte experimental (Seção 3.8). Foram obtidas resposta referentes a densidade de corrente (I_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), velocidade de corrosão (V_{corr}), potencial de pite (E_{pite}) e resistência à polarização (R_p). Somente serão apresentadas as curvas para o aço carbono 1020, FIGURA 4.30, mas a mesma tendência foi observada para o aço 1040. As demais curvas de polarização, referentes às outras condições experimentais do planejamento fatorial estão dadas no ANEXO 2.

Como se pretende determinar o potencial de pite (E_{pite}), a curva de polarização foi realizada por meio de uma voltametria cíclica, onde o valor de E_{pite} foi obtido no cruzamento da corrente, como indicado pela seta na FIGURA 4.30 [16].

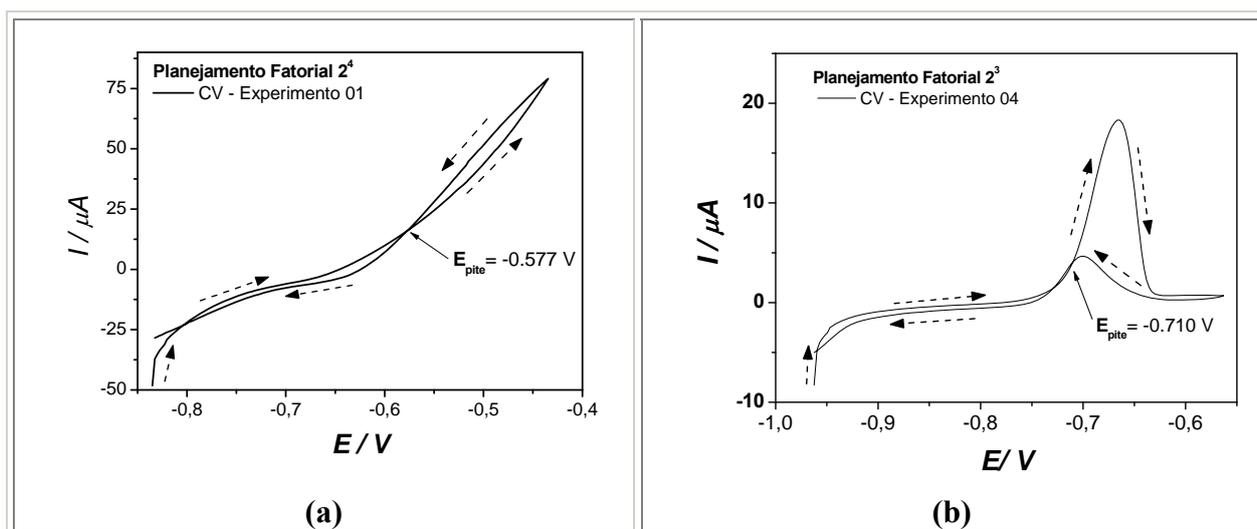


FIGURA 4.30: Curva de polarização do aço 1020 do planejamento fatorial 2⁴, experimento 1, (a) e 4 (b). Curva obtida após a estabilização do potencial (monitorado por 3600 s), realizada por meio de um voltametria cíclica a partir do E_{ca} a uma $v_v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e um $\Delta E = 400 \text{ mV}$ em concentração de sulfeto de hidrogênio de 100 ppm quando se tem a espécie H_2S (a) e HS^- (b) em solução de tampão acetato (pH 4) e fosfato (pH 8), respectivamente, ambos na concentração de 100 ppm de sulfeto.

Para as voltametrias cíclicas apresentadas na FIGURA 4.30 é possível observar duas situações distintas. Para o experimento 1, FIGURA 4.30a, onde se tem a espécie H_2S em solução, a corrente na varredura anódica aumenta exponencialmente indicando um processo de corrosão. Agora para o experimento 4, FIGURA 4.30b, onde se tem a espécie HS^- , se observa na varredura direta um pico anódico característico de formação de filme, porque a corrente cai após este pico, fato este que é observado em condições de passivação da superfície. Esta passivação também é confirmada por indicativos visuais pela formação de um filme de cor preta na superfície do eletrodo que segundo a literatura é de mackinawita [27], um tipo de sulfeto de ferro já descrito na FIGURA 1.10. O pico anódico na varredura catódica pode ser devido a um processo de ruptura e reativação desse filme.

A corrosão ocorreu em ambos os casos e acredita-se que também ocorreu a formação de filme de sulfeto nos dois experimentos, mas apenas em (b) ocorreu a formação de filme mais significativo a ponto de passivar a superfície do aço carbono, ou seja, apenas nos experimentos em meio de HS^- . Outro fato interessante é que mesmo sem a aplicação de potenciais mais positivos, ocorreu a ruptura do filme que aparece na varredura inversa por meio do pico de reativação da superfície. Este fato é comentado por Huang *et al.* [49], que pode ocorrer a formação de tensões no filme durante o crescimento, além do aumento do número de defeitos, o que levaria a ruptura desse filme.

Para a espécie HS^-_{aq} observa-se que a corrente anódica se inicia em um potencial mais negativo do que para a espécie H_2S , mas é seguida da formação de um filme. Esses resultados estão de acordo com os observados no diagrama de Pourbaix. As reações envolvidas são apresentadas na discussão da FIGURA 4.4 e FIGURA 4.5 como proposto por Shoesmith *et al.* [21, 22, 26, 27, 32].

A partir das curvas de polarização foram feitos os diagramas de Evans correspondentes e determinou-se i_{corr} , E_{corr} , V_{corr} e R_p de todos os sistemas estudados. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 4.31 (a) para os 16 experimentos do planejamento fatorial envolvendo o aço 1020 e na FIGURA 4.31 (b) para os experimentos com o aço 1040.

Analisando as formas do diagrama de Tafel observa-se que ocorre um nítido agrupamento em duas classes diferentes. A primeira agrupa os experimentos realizados com o aço carbono 1020, FIGURA 4.31 (a), onde se tem um grupo de curvas em potenciais próximos a -0,6 V (experimentos com numeração ímpar), a segunda agrupa os experimentos próximos a -0,75 V (experimentos com numeração par). Estas duas classes de agrupamentos se referem respectivamente aos experimentos realizados nos meios de H_2S e HS^- . Também é possível observar que os experimentos 2, 4, 6 e 8, que são na presença de HS^- , durante a varredura anódica passaram por um aumento na corrente seguido de uma queda e estabilização em um patamar. Isso descreve a formação de filme de passivação que recobre a superfície e diminui a corrente reduzindo a velocidade de corrosão.

Para o aço 1040, FIGURA 4.31 (b), há uma dispersão das curvas e não ocorre um agrupamento nítido em função da espécie de sulfeto dissociada no meio como vistos para os aço 1020. Mas, ainda assim o comportamento do aço 1040 na presença das duas espécies é muito similar ao do aço 1020, ou seja, para o H_2S (experimentos ímpares) se tem no ramo anódico apenas a dissolução ativa e na presença de HS^- (experimentos pares) se tem um pico de passivação referente a formação de filmes.

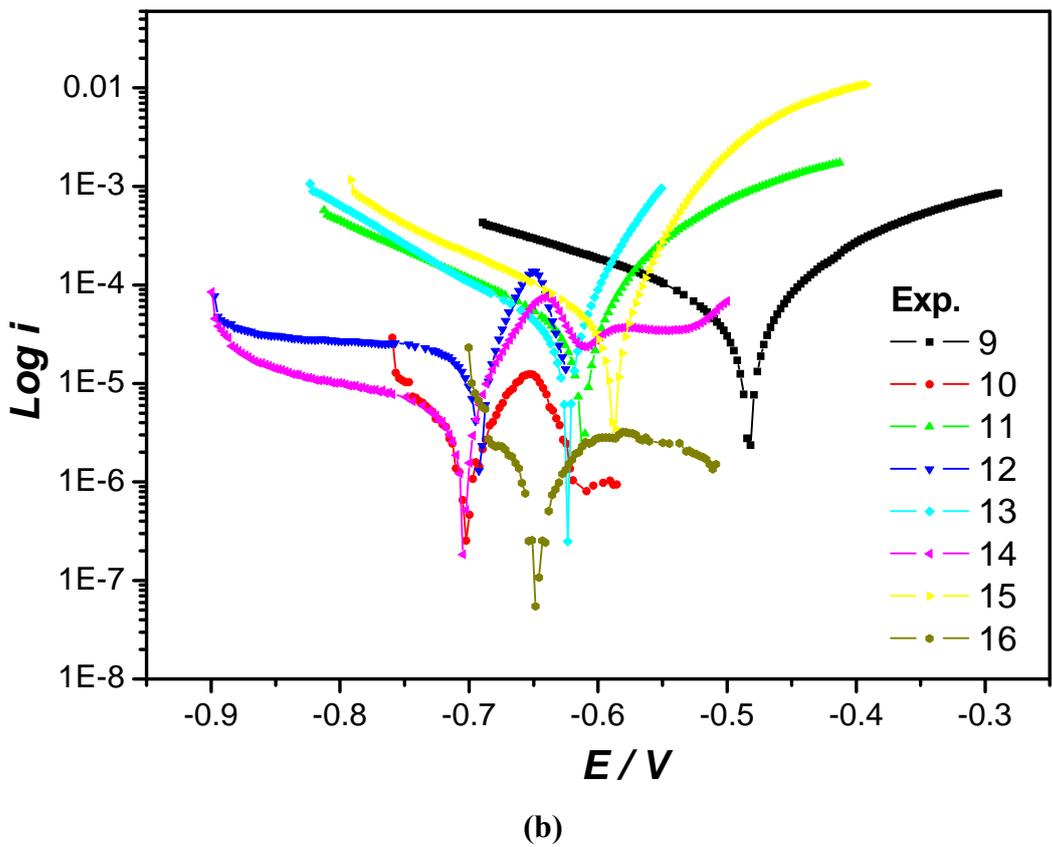
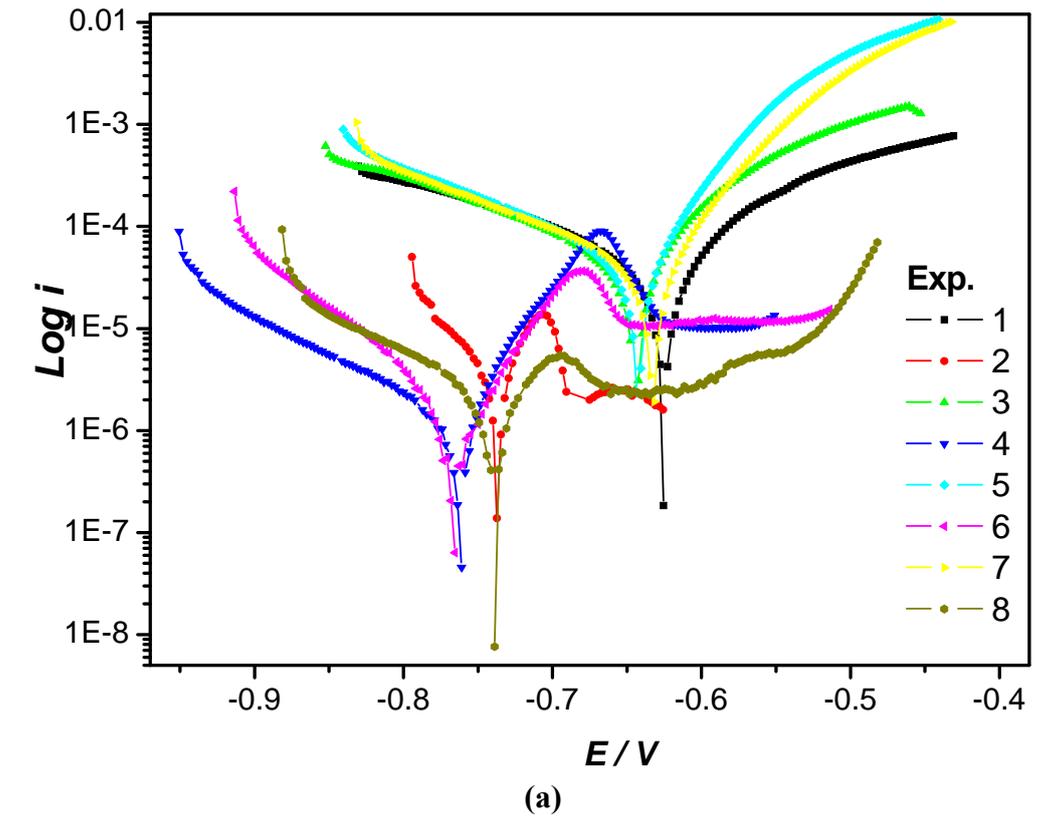


FIGURA 4.31: Extrapolação das retas de Tafel para os eletrodos de aço 1020 (a) e 1040 (b), em tampão acetato (pH 3-5) e fosfato (pH de 8-10).

A partir dos diagramas de Evans, apresentadas na FIGURA 4.31 (a) e (b), foram calculados os parâmetros que estão alocados na TABELA 4.11 e TABELA 4.12. O cálculo desses parâmetros foi feito pelo programa GPES através da extrapolação das retas de Tafel, como demonstrado na FIGURA 2.1 da seção 2 - TÉCNICAS EMPREGADAS.

De um modo geral a TABELA 4.11 e TABELA 4.12 mostram que os menores valores para as velocidades de corrosão são obtidos na presença da espécie HS^- (experimentos pares) e na ausência de cloreto. Os valores de R_p variam em quase 20 vezes quando se muda a espécie de sulfeto, sendo da ordem de $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ quando se tem HS^- e de $0,500 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para o H_2S . Estes resultados estão coerentes com os dados de V_{corr} e indicam que não houve formação significativa de filme sobre a superfície do eletrodo na presença de H_2S . Para o experimento 12 houve um comportamento distinto dos demais, mas isso pode ser devido a problemas com a superfície do eletrodo e no tratamento estatístico este resultado não será relevante.

A área do eletrodo utilizada para os cálculos foi de $0,709 \text{ cm}^2$.

TABELA 4.11: Parâmetros obtidos a partir da CP, para o planejamento fatorial 2^4 em aço 1020.

Respostas	Experimentos							
	01	02	03	04	05	06	07	08
$I_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}$	209	1,08	57,8	1,68	53,1	1,86	44,6	4,64
$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	479,4	9798	485,4	10180	375,7	8799	466,4	8819
E_{ca} / V^a	-0,635	-0,626	-0,646	-0,751	-0,646	-0,714	-0,634	-0,694
E_{corr} / V	-0,625	-0,735	-0,644	-0,763	-0,642	-0,766	-0,633	-0,742
$V_{corr} / \text{mm ano}^{-1}$	3,43	0,018	0,946	0,028	0,869	0,030	0,730	0,076
E_{pite} / V^b	-0,674	-0,425	-0,531	-0,651	-0,600	-0,875	-0,618	-0,643

^aApresentado aqui apenas a título de comparação com o E_{corr} medido.

^bO E_{pite} será usado apenas para comparação com os resultados de MO *in situ*.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

TABELA 4.12: Parâmetros obtidos a partir da CP, para um planejamento fatorial 2^4 em aço 1040.

Respostas	Experimentos							
	09	10	11	12	13	14	15	16
$I_{corr} / \mu A cm^{-2}$	220	1,55	49,6	24,6	29,5	7,71	36,5	2,80
$R_p / \Omega cm^2$	422,8	11700	528,8	793,6	489,9	2883	386,2	8573
E_{ca} / V^a	-0,496	-0,559	-0,614	-0,696	-0,625	-0,702	-0,597	-0,503
E_{corr} / V	-0,483	-0,571	-0,611	-0,691	-0,623	-0,704	-0,588	-0,496
$V_{corr} / mm ano^{-1}$	3,60	0,025	0,813	0,403	0,483	0,126	0,598	0,046
E_{pite} / V^*	-0,494	-0,484	-0,61	-0,591	-0,606	-0,886	-0,619	-0,437

^aApresentado aqui apenas a título de comparação com o E_{corr} medido.

^bO E_{pite} será usado apenas para comparação com os resultados de MO *in situ*.

As respostas apresentadas na TABELA 4.11 e TABELA 4.12, para as variáveis ou fatores estudados dentro dos 16 experimentos do planejamento fatorial, foram usadas para o cálculo dos efeitos e de suas interações que são mais significativos. Este procedimento é feito por meio do gráfico normal dos efeitos que é aplicado em uma primeira etapa para reduzir o número de variáveis e com isso o número de experimentos a serem realizados em duplicata na etapa seguinte [75]. Dessa forma se um fator de um planejamento 2^4 não influencia a resposta testada, pode-se reduzir este planejamento de 2^4 para 2^3 por exemplo, e com isso se realizar apenas a duplicata destes 8 experimentos mais importantes.

A segunda etapa consiste em efetuar o cálculo das médias e das variâncias dos experimentos realizados em duplicata. A variância agregada é calculada pela soma das 16 variâncias e dividida pelo número de experimentos total, ou seja, 16. A variância de um efeito qualquer será 1/8 desse valor. A raiz quadrada desse último valor é o erro padrão de um efeito. E finalmente, multiplicando-o por t_{16}^{18} , chegamos ao valor limite para a significância de um efeito com 95% de confiança em um planejamento 2^4 [75]. Por fim, o limite de

¹⁸ Valor tabelado encontrado em livros texto sobre o assunto. Ver tabela dos pontos de probabilidade da distribuição t com ν graus de liberdade.

significância faz uma triagem entre os pesos dos efeitos e das interação, e aponta qual é realmente significativo.

Estes resultados serão apresentados nas próximas duas subseções para o E_{corr} e para a V_{corr} , respectivamente. A R_p será estudada por EIE devido a maior confiabilidade na obtenção de seus valores e será apresentada na seção 4.7.3.

4.7.2.1 - O potencial de corrosão no planejamento fatorial

Os valores de E_{corr} dados nas, TABELA 4.11 e TABELA 4.12, foram utilizados na matriz de experimentos de um planejamento fatorial 2^4 , TABELA 4.13.

TABELA 4.13: Resultados de um planejamento fatorial completo 2^4 realizado para se estudar o potencial de corrosão obtido por meio de uma curva de polarização.

	Efeitos		Níveis 2^4		$E_{\text{corr}} / \text{V}$
			-1	1	
	1 : Espécie		H ₂ S (pH 3-5)	HS ⁻ (pH 8-10)	
	2 : NaCl 3,5 %		Não	Sim	
	3 : [Sulfeto] / ppm		100	1000	
	4 : Aço		1020	1040	
Ensaio	1	2	3	4	
1	-1	-1	-1	-1	-0.625
2	1	-1	1	-1	-0.735
3	-1	-1	1	-1	-0.644
4	1	-1	-1	-1	-0.763
5	-1	1	1	-1	-0.642
6	1	1	-1	-1	-0.766
7	-1	1	-1	-1	-0.633
8	1	1	1	-1	-0.742
9	-1	-1	-1	1	-0.483
10	1	-1	1	1	-0.702
11	-1	-1	1	1	-0.611
12	1	-1	-1	1	-0.691
13	-1	1	1	1	-0.623
14	1	1	-1	1	-0.704
15	-1	1	-1	1	-0.588
16	1	1	1	1	-0.648

Verificando os efeitos principais com o gráfico normal dos efeitos, FIGURA 4.32, tem-se que as variáveis mais significativas são a espécie de sulfeto e o tipo de aço carbono (1 e 4 respectivamente), e a interação 1-3. Este último torna também significativo o fator 3. Já o fator 2 é novamente de interesse secundário e será tomado como inerte na próxima etapa.

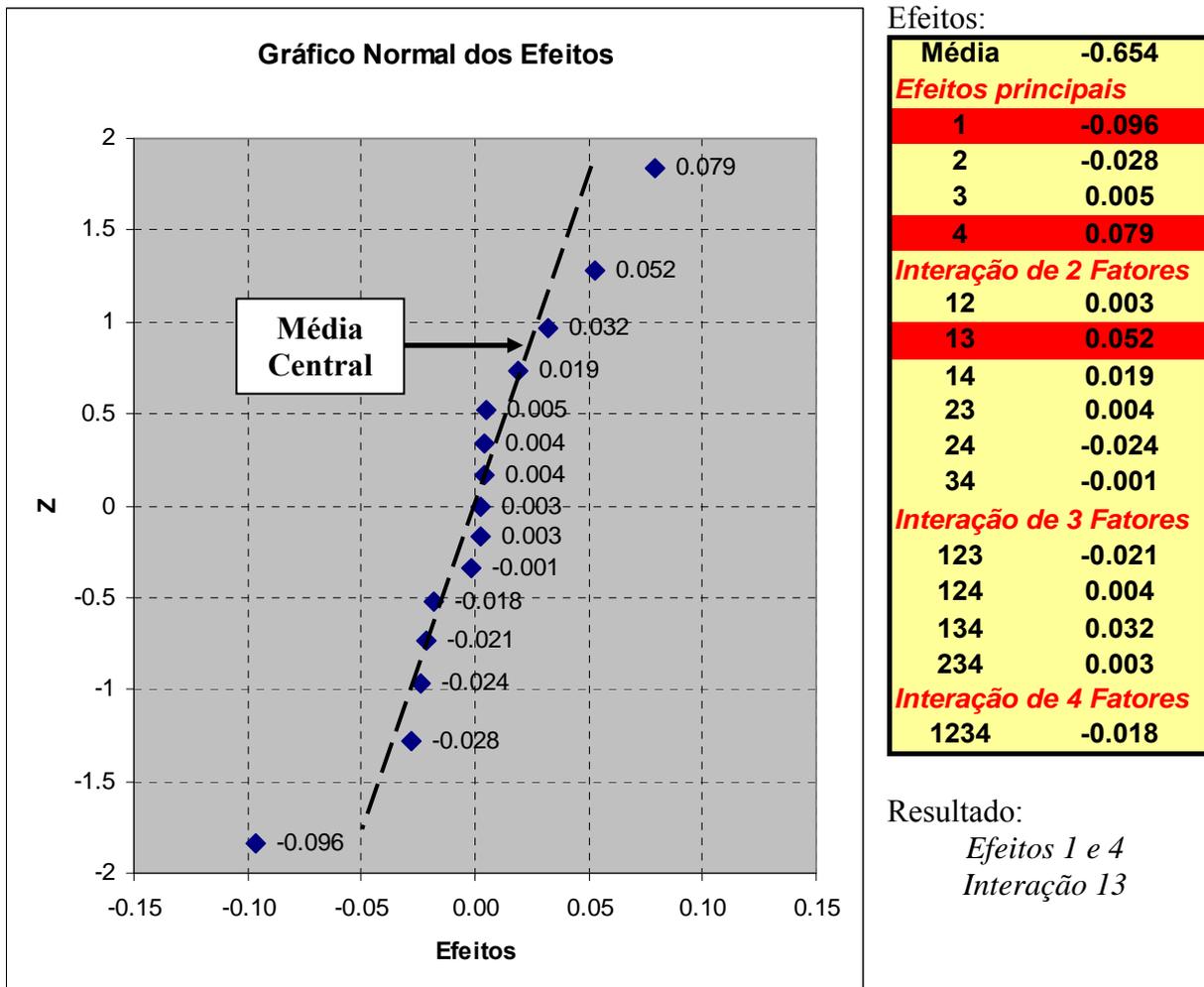


FIGURA 4.32: Gráfico normal dos valores dos efeitos calculados para o fatorial completo 2^4 no estudo da potencial de corrosão.

Esses efeitos e interações significativos foram os mesmos indicados para a análise do E_{ca} como resposta, fato este de se esperar, uma vez que o E_{ca} é um indicativo do E_{corr} . A FIGURA 4.33 apresenta a interpretação geométrica dos resultados para os três fatores mais importantes: 1, 3 e 4.

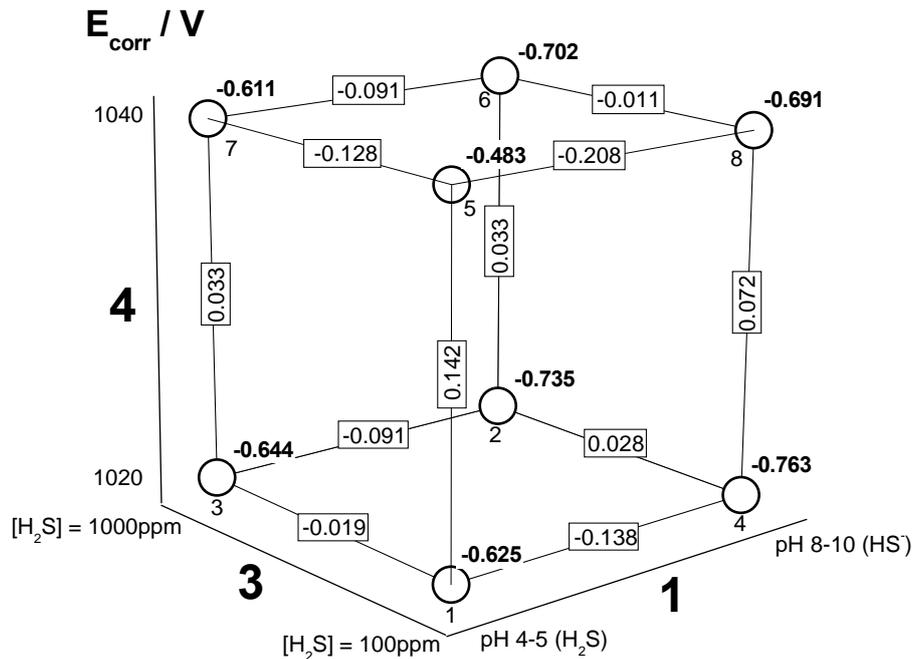


FIGURA 4.33: Interpretação geométrica das respostas médias em função dos fatores 1, 3 e 4.

Sendo o fator 2 de interesse secundário, um novo planejamento fatorial 2^3 em duplicata pode ser realizados, ou seja, apenas os experimentos envolvendo os três fatores mais importantes serão repetidos. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.14 e as variâncias desses experimentos são usadas para o cálculo do limite de significância. Este último define se os fatores escolhidos são realmente importantes quando se considera o E_{corr} obtido pela curva de polarização como resposta a modificação destes 3 fatores escolhidos.

Tabela 4.14: Fatorial em duplicata obtido pela eliminação do fator 2:

Ensaio	1 pH	3 [Sulfeto]	4 Aço	Replicata 1 (E / V)	Replicata 2 (E / V)	Média (E / V)	Variância
1	-1	-1	-1	-0.625	-0.637	-0.631	7.20E-05
2	1	1	-1	-0.735	-0.738	-0.737	4.50E-06
3	-1	1	-1	-0.644	-0.656	-0.650	7.20E-05
4	1	-1	-1	-0.763	-0.753	-0.758	5.00E-05
5	-1	1	1	-0.483	-0.548	-0.516	2.11E-03
6	1	-1	1	-0.571	-0.662	-0.617	4.14E-03
7	-1	-1	1	-0.611	-0.615	-0.613	8.00E-06
8	1	1	1	-0.691	-0.709	-0.700	1.62E-04

Analisando a média dos efeitos conclui-se que o fator 1 (espécie de sulfeto dissociada), apontado anteriormente para o E_{ca} , é realmente importante e se encontra acima do limite de significância, FIGURA 4.34. Mas nesse caso, com o E_{corr} , se tem a indicação de mais um fator significativo, o fator 3 (concentração de sulfeto).

Aqui a interação 1-4 que é cruzada e exime o efeito 4 (tipo de aço) como um fator importante. Na interação de todos os fatores 134, o efeito cruzado entre 1-3 é mais expressivo no aço com maior teor de fase perlítica.

Por fim, olhando os sinais dos efeitos principais, pode-se concluir que um aumento na concentração de sulfeto (Efeito 3) contribui, de uma maneira geral, para reduzir a corrosão, pois aumenta o E_{corr} . Já a espécie dissociada (Efeito 1) tem o efeito inverso.

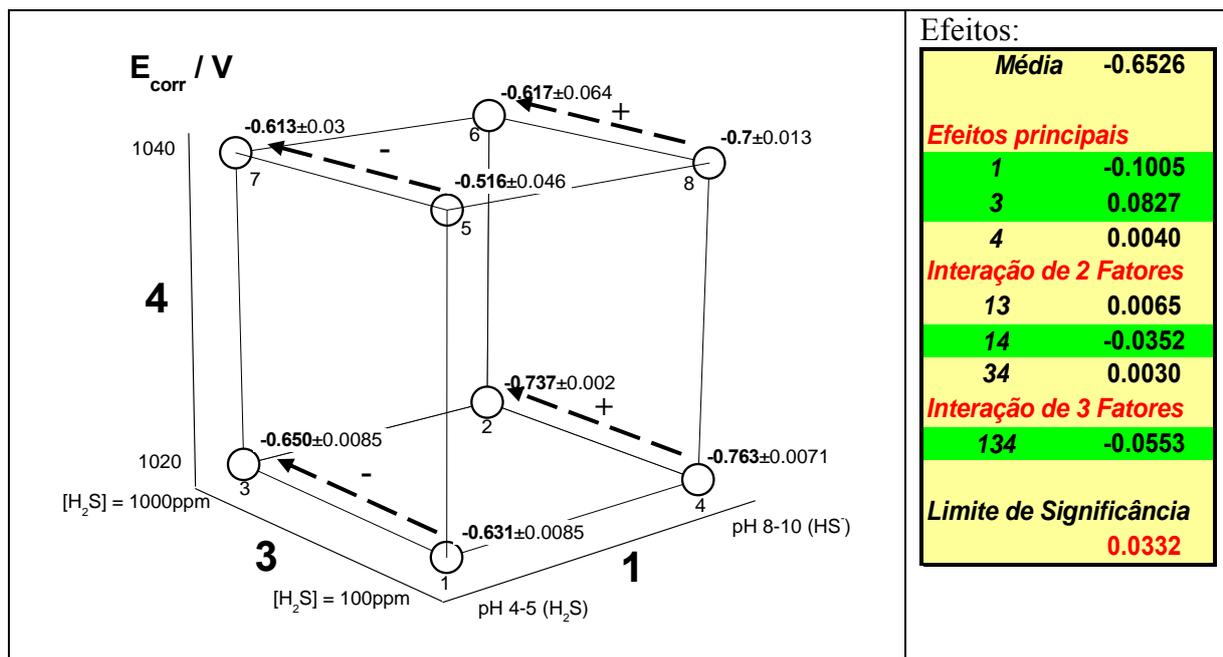


FIGURA 4.34: Interpretação geométrica das respostas médias em função dos fatores 1, 3 e 4 com o limite de significância para os fatores listados.

Mesmo com a confirmação de que o efeito 1 (espécie dissociada) aumenta a corrosão, pois reduz o E_{corr} . É preciso averiguar a velocidade de corrosão nesses casos para que as conclusões finais possam se tiradas. Este estudo será apresentados a seguir.

4.7.2.2 - Velocidade de corrosão no planejamento fatorial

As velocidades de corrosão calculadas, TABELA 4.11 e TABELA 4.12, foram alocadas dentro da matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^4 , Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Resultados de um planejamento fatorial completo 2^4 realizado para se estudar velocidade de corrosão, obtida por meio de uma curva de polarização.

Variáveis	Parâmetros	Níveis 2^4			
		-1	1	-1	1
1	Espécie	H ₂ S (pH 3-5)	HS ⁻ (pH 8-10)		
2	NaCl 3,5 %	Não	Sim		
3	[Sulfeto] / ppm	100	1000		
4	Aço	1020	1040		
Ensaio	1	2	3	4	$V_{corr} / \mu\text{m ano}^{-1}$
1	-1	-1	-1	-1	3.43
2	1	-1	1	-1	0.0177
3	-1	-1	1	-1	0.946
4	1	-1	-1	-1	0.0275
5	-1	1	1	-1	0.869
6	1	1	-1	-1	0.0305
7	-1	1	-1	-1	0.730
8	1	1	1	-1	0.0759
9	-1	-1	-1	1	3.60
10	1	-1	1	1	0.0254
11	-1	-1	1	1	0.813
12	1	-1	-1	1	0.403
13	-1	1	1	1	0.483
14	1	1	-1	1	0.126
15	-1	1	-1	1	0.598
16	1	1	1	1	0.0459

Verificando os efeitos principais com o gráfico normal dos efeitos, FIGURA 4.35, tem-se que as variáveis mais significativas são a espécie de sulfeto, a presença de cloreto e a concentração de sulfeto, fatores 1, 2 e 3, respectivamente. Também se destacam da média central as interações 1-2, 1-3, 2-3 e 1-2-3. Este resultado é um pouco diferente do obtido quando se considerou o E_{corr} ou E_{ca} como resposta para o planejamento fatorial, pois apresenta o cloreto com um fator significativo ao invés do tipo de aço. Isto ocorre porque a

espécie cloreto tem uma influência muito grande sobre a velocidade de corrosão uma vez que é muito agressiva e pode acelerar a dissolução do metal, principalmente das inclusões de MnS, ou ainda influenciar na formação dos filmes uma vez que apresenta adsorção competitiva contra o HS⁻ na superfície do metal [85].

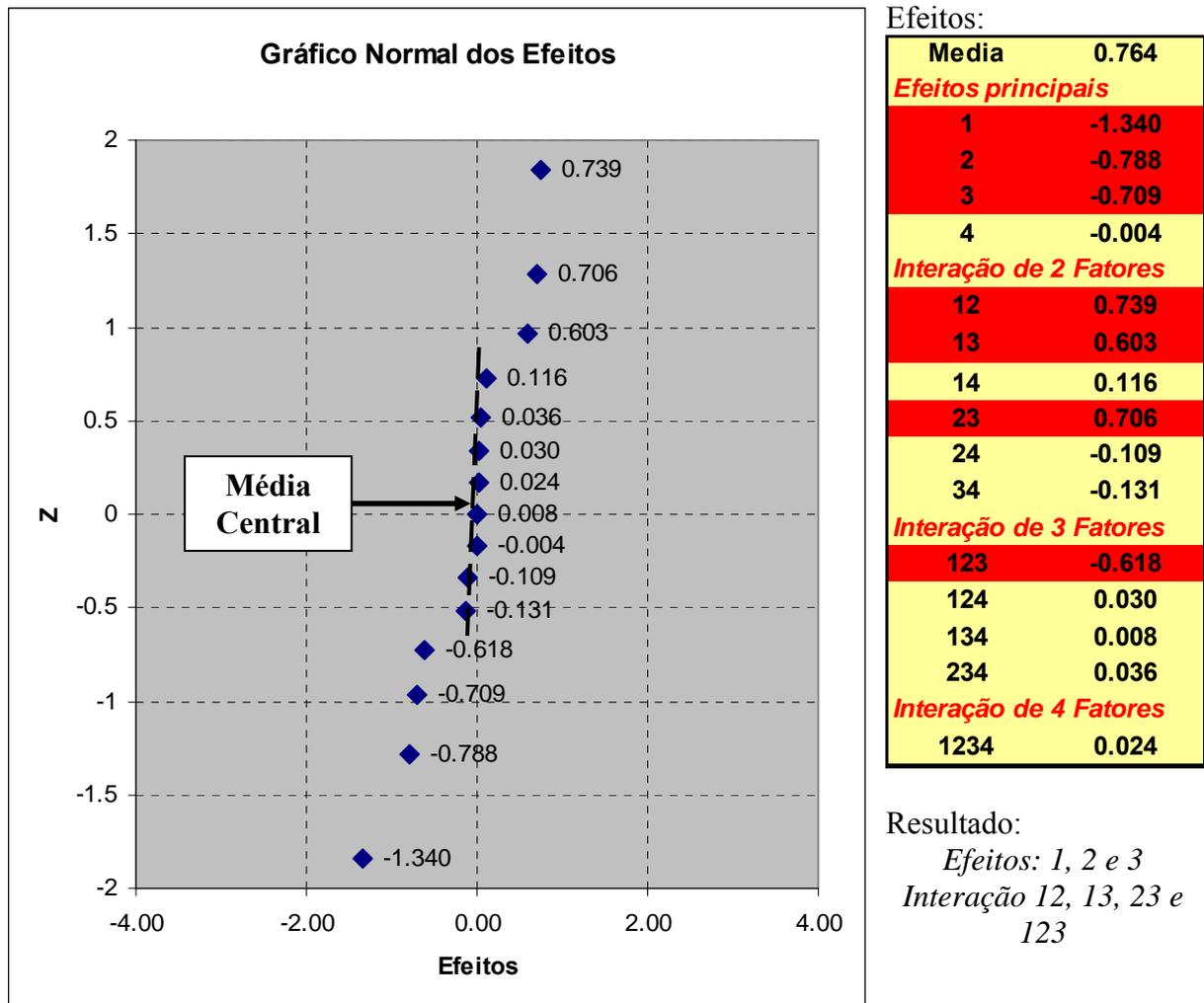


FIGURA 4.35: Gráfico normal dos valores dos efeitos calculados para o fatorial completo 2⁴ no estudo da velocidade de corrosão.

Na FIGURA 4.36 é possível observar um efeito cruzado entre o fator 2 (presença de cloreto) e o fator 3 (concentração de sulfeto). Este efeito é independente da espécie dissociada no meio corrosivo, (fator 1). As setas indicam esta observação, onde se tem uma diminuição na velocidade de

corrosão no meio sem cloreto, quando se aumenta a concentração de sulfeto mas, um aumento nesta velocidade em um meio com cloreto.

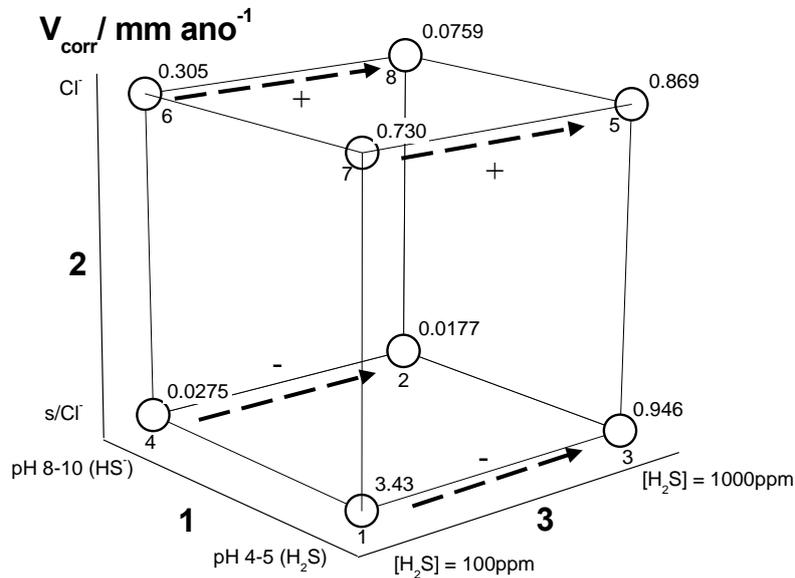


FIGURA 4.36: Interpretação geométrica das respostas médias em função dos fatores 1, 2 e 3.

Como o fator 4 é de interesse secundário ele será tomado como inerte na próxima etapa para se ter um planejamento fatorial 2^3 realizado com a duplicata dos outros três fatores importantes. Estes resultados são apresentados na TABELA 4.16.

TABELA 4.16: Fatorial em duplicata obtido pela eliminação do fator 4:

Ensaio	1	2	3	Replicata 1 (E / V)	Replicata 2 (E / V)	Média (E / V)	Variância
1	-1	-1	-1	3.43	1.82	2.62	1.30
2	1	-1	1	0.0177	0.0117	0.0147	1.76E-05
3	-1	-1	1	0.946	1.199	1.07	3.21E-02
4	1	-1	-1	0.0275	0.0390	0.0333	6.62E-05
5	-1	1	1	0.869	0.934	0.902	2.08E-03
6	1	1	-1	0.0305	0.103	0.0666	2.61E-03
7	-1	1	-1	0.730	5.19	2.96	9.95
8	1	1	1	0.0759	0.0781	0.0770	2.37E-06

Analisando a média dos efeitos observa-se que somente a espécie de sulfeto dissociada (fator 1) é um fator realmente importante porque, se encontra acima do limite de significância, FIGURA 4.37.

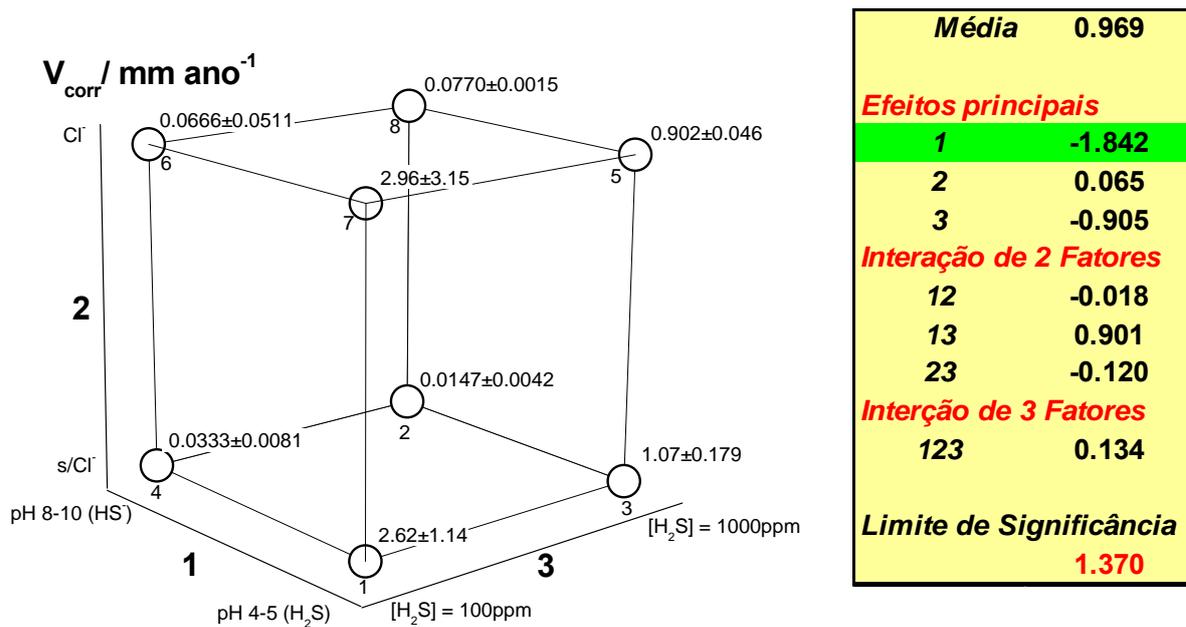


FIGURA 4.37: Interpretação geométrica das respostas médias em função dos fatores 1, 2 e 3.

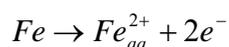
Portanto, somente a espécie de sulfeto (fator 1) tem um efeito significativo para diminuir a velocidade de corrosão dentre as variáveis testadas. Fato este coerente com o observado na curva de polarização, pois na presença do HS^-_{aq} ocorre a formação de filme de sulfeto de ferro que passiva e reduz a velocidade de corrosão.

O mesmo comportamento foi observado quando se considerou a R_p como a variável de resposta para planejamento fatorial, mas este resultado não será apresentado devido aos problemas que podem estar atrelados a determinação dessa resistência pela curva de polarização porém, será apresentada na próxima seção um estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica das resistências e capacitâncias do filme de sulfeto formado nas condições experimentais do planejamento fatorial.

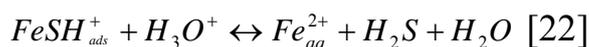
4.7.2.3 - Conclusões parciais

- *Foram observadas duas situações distintas nas curvas de polarização nas apresentadas nas seções 4.7.2.1 e 4.7.2.2:*

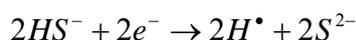
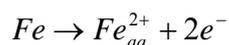
i) Quando se tem a espécie H_2S dissociada no meio em $pH < 4$. ocorre a dissolução ativa do ferro, como reação anódica, juntamente com a redução de H^+ e de sulfeto como possíveis reações catódicas.



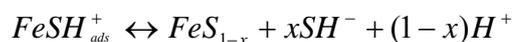
Nesse caso não é significativa a formação de filme de sulfeto, as espécies adsorvidas não são usadas para a formação de filme.



ii) Em $pH > 7$, se te a espécie HS^- dissociada no meio. Nesse caso, as curvas de polarização apresentam um E_{corr} menor, se comparado ao meio com a outra espécie de sulfeto mas, uma menor V_{corr} devido a formação de filme de sulfeto de ferro. As reações anódica e catódica envolvidas são, respectivamente:.



O menor E_{corr} é acompanhado pela passivação e formação do filme. Nesse caso as espécies adsorvidas contribuem para o crescimento do filme:



- *O planejamento fatorial 2^4 envolvendo quatro fatores a saber: espécie de sulfeto dissociada (1), presença de cloreto (2), concentração de sulfetos (3) e tipo de aço carbono (4), permitiu concluir que:*

Mesmo com a confirmação de que o efeito 1 (espécie de sulfeto dissociada) aumenta a corrosão, pois reduz o E_{corr} , como observado no planejamento apresentado na seção 4.7.2.1, foi preciso averiguar a V_{corr} nesse

meio. Isto foi conseguido com o planejamento apresentado na seção seguinte 4.7.2.2, que indicou o fator 1 também como efeito mais importante mas, agora para se reduzir a velocidade de corrosão. Portanto, mesmo com uma maior tendência a corrosão apresentada pelo E_{corr} o sistema tende a passivar em meio de HS^- . Isto ocorre pela a formação de filme de sulfeto de ferro sobre o aço carbono, o qual, observado após os experimentos, possuía a coloração preta. Isto indica se tratar de um filme de mackinawita, um tipo de sulfeto de ferro (ver FIGURA 1.10).

Mais informações sobre esse filme só podem ser obtidas com o emprego de outras técnicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica, a qual será apresentada, também em forma de planejamento, na próxima seção.

4.7.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Esta seção apresentará os resultados do planejamento fatorial obtidos a partir de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os fatores estudos serão os mesmos, mas agora a influência destes será sobre a resistência a transferência de carga R_{ct} e capacitâncias dos filmes de sulfeto de ferro formados no meio agressivo. Os resultados serão apresentados em duas seções em separado, uma quando se tem o H_2S como espécie dissociada no meio (subseção 4.7.3.1), e outra quando se tem o HS^- (subseção 4.7.3.2).

Semelhante ao que foi mostrado em seções anteriores (seção 4.5), onde a impedância eletroquímica era utilizada com o intuito de se monitorar o comportamento dos sistemas corrosivos em função do tempo de exposição, aqui, ela será empregada para se verificar o mesmo comportamento mas antes e após uma curva de polarização anódica realizada nas condições experimentais de um planejamento fatorial 2^4 envolvendo os quatro fatores em estudo: espécie de sulfeto dissociada (1), presença de cloreto (2), concentração de sulfetos (3) e tipo de aço carbono (4). Os 16 experimentos deste planejamento estão listados

na TABELA 3.6, e a partir desta seção serão chamados pelos seus números, Experimentos 1, por exemplo, o que facilitará a correlação destes resultados.

A TABELA 4.18 apresenta a sequência experimental desta seção identificando a medida de EIE realizada após a estabilização do E_{ca} (-●-) e após a CP (-■-).

Tabela 4.17: Sequência experimental apresentando as condições em que a EIE foi realizada.

Técnica e Procedimento	Sequência Experimental			
	A	B	C	A
Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}) ($t = 3600$ s)	X			
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (frequência 10 kHz a 10 mHz, amplitude 10 mV)		-●-		-■-
Curva de polarização (CP) (Direção anódica: $v_v = 0,1$ mV s ⁻¹ , $\Delta E = 400$ mV)			X	

Esta metodologia foi adotada devido a medida de impedância, a qual deve ser realizada em condições de estado estacionário, ou seja, quando o potencial não varia mais com o tempo de imersão do aço carbono ao meio agressivo em estudo. Com base no fator de maior influência escolhido na seção 4.7.1, que é a espécie dissociada, o E_{ca} médio encontrado em meio de H_2S foi por volta de -0,6 V e em HS^- de cerca de -0,7 V. Os resultados obtidos são apresentados neste dois meios para o aço carbono 1020 e 1040.

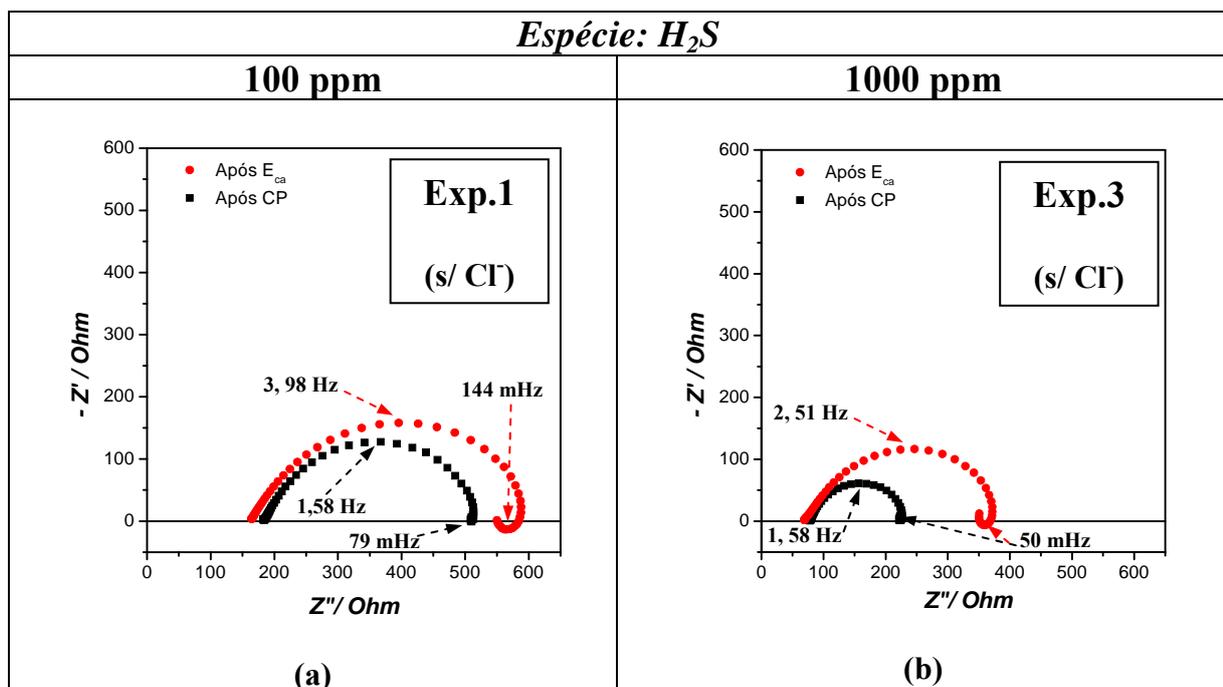
4.7.3.1 - Resultados em meio de H_2S , faixa de pH de 3 a 5

Na FIGURA 4.38 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para os diferentes experimentos do planejamento fatorial em meio de H_2S , antes e após as curvas de polarização. De um modo geral, nessas figuras é possível observar que em todos os casos foram obtidos um ou dois semicírculos, na ausência e presença de cloreto, respectivamente. Após a obtenção da curva de

polarização há uma diminuição do raio do semicírculo o que indica uma diminuição na resistência à polarização R_p .

Como já discutido na seção 4.5, o filme formado espontaneamente durante 1 h de exposição do aço ao meio com sulfeto não é protetor, e só aparece na medida de impedância quando o meio tem cloreto. Portanto, esta diminuição no valor da R_p e R_{ct} ocorre porque a curva de polarização força o sistema a corrosão e destrói o filme formado. Este fato é mais evidente no meio com cloreto, porque o segundo processo, atribuído ao fino filme de sulfeto, desaparece, FIGURA 4.38 (c, d, c' e d').

Para obter os resultados os circuitos utilizados foram: o circuito (a) da FIGURA 4.7, para os experimentos 1 e 3 do planejamento fatorial, e o circuito (b) da Figura 4.15, para os experimentos 7 e 5 em que o cloreto estava presente. Estes circuitos foram escolhidos considerando o discutido anteriormente para os resultados de EIE com o tempo de imersão, onde foram propostas as reações de transferência de carga, adsorção e difusão (ver seção 4.5).



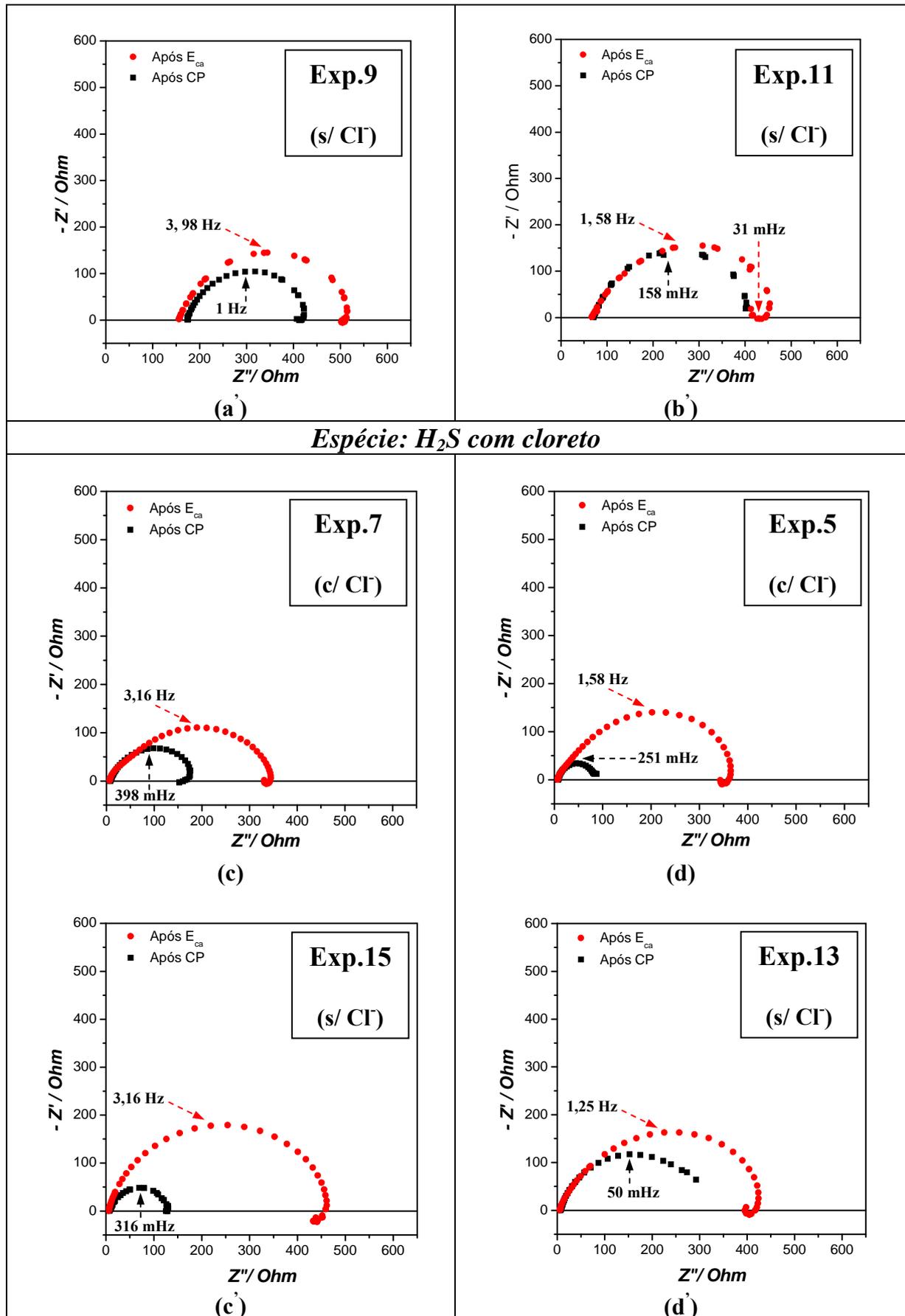


FIGURA 4.38: Gráfico de Nyquist do aço 1020 (a, b, c e d) e 1040 (a', b', c' e d') exposto a H₂S_{aq} (Faixa de pH 3-5). Experimento 1 (a), 3 (b), 7 (c) e 5 (d). Experimento 9 (a'), 11 (b'), 15 (c') e 13 (d'). Após E_{ca} (-●-), e após curva de polarização (-■-).

Os parâmetros obtidos dos gráficos, por meio de circuitos equivalentes, estão agrupados na TABELA 4.18, onde: R_s é a resistência da solução, CPE_{dl} é a capacitância da dupla camada, R_{ct} é a resistência a transferência de carga, CPE_{ads} é a pseudocapacitância atribuída a intermediários adsorvidos e R_{ads} a resistência de intermediários adsorvidos.

TABELA 4.18: Parâmetros extraídos do circuito equivalente nos experimentos 1, 3, 7 e 5 sobre aço 1020 e nos experimentos 9, 11, 15 e 13 sobre aço 1040.

Exp.	Aço	Após [*]	R_s $\Omega \text{ cm}^{-2}$	CPE_{dl} $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ ($\times 10^{-4}$)	n	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	CPE_{ads} $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ ($\times 10^{-4}$)	n	R_{ads} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	Chi ² ($\times 10^{-4}$)
1	1020	E _{ca}	164.7	1.97	0.74	393.8	-	-	-	8.0
		CP	184.6	4.63	0.78	326.3	-	-	-	6.96
9	1040	E _{ca}	69.78	4.19	0.71	289.2	-	-	-	31.8
		CP	78.23	10.4	0.74	146.2	-	-	-	11.5
3	1020	E _{ca}	155.8	2.24	0.81	348.3	-	-	-	149
		CP	173.9	7.36	0.84	239.7	-	-	-	18.4
11	1040	E _{ca}	67.79	4.89	0.75	362.3	-	-	-	159
		CP	71.24	27.2	0.84	355.1	-	-	-	125
7	1020	E _{ca}	6.58	27.0	0.87	79.24	3.50	0.74	244.7	1.35
		CP	7.9	20.3	0.83	67.54	14.4	0.81	115.8	1.20
15	1040	E _{ca}	5.03	22.3	0.75	5.47	1.58	0.84	467.1	20.7
		CP	6.48	4.28	0.86	9.02	28.3	0.84	116.0	54.8
5	1020	E _{ca}	6.75	92.6	0.81	116.8	2.74	0.85	220.3	2.01
		CP	7.63	2.51	0.89	80.32	-	-	-	9.98
13	1040	E _{ca}	5.34	50.2	0.81	269.8	2.65	0.99	174.0	26.6
		CP	6.07	2.92	0.84	5.21	3.50	0.84	294.6	2.61

*Condição em que foi realizada a impedância em cima dos experimentos do planejamento fatorial.

A partir dos resultados da TABELA 4.18 e utilizando a EQUAÇÃO 2.10, foram calculados os valores de capacitância da dupla camada e (C_{dl}) a pseudo-capacitância (C_{ads}). Este último é atribuído a intermediários adsorvidos ou formação de filme de passivação, sendo estes C_{dl} e C_{ads} apresentados na TABELA 4.19.

A discussão das magnitudes dos valores de C_{dl} , C_{ads} , R_{ct} e R_{ads} apresentados na TABELA 4.18 e TABELA 4.19 e serão feitas por meio de gráficos. Para uma melhor visualização os referidos resultados dos experimentos foram representados para os dois tipos de aço carbono, 1020 e 1040, e em

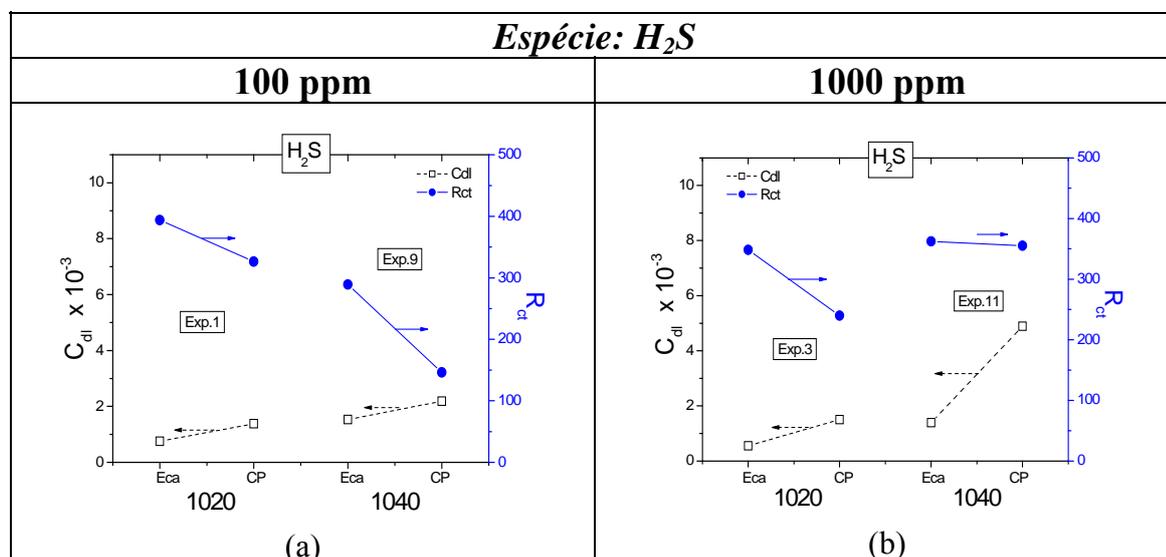
função da condição a qual foram obtidos, ou seja, após E_{ca} e após a curva de polarização (CP). Estes resultados são dados abaixo na FIGURA 4.39.

TABELA 4.19: Parâmetros extraídos do circuito equivalente nos experimentos 1, 3, 7 e 5 sobre aço 1020 e nos experimentos 9, 11, 15 e 13 sobre aço 1040.

Exp.	Aço	Após *	C_{dl} F cm ⁻² (x10 ⁻⁴)	C_{ads} F cm ⁻² (x10 ⁻⁴)
1	1020	E_{ca}	7.49	-
		CP	13.8	-
9	1040	E_{ca}	15.3	-
		CP	21.9	-
3	1020	E_{ca}	5.53	-
		CP	15	-
11	1040	E_{ca}	13.9	-
		CP	48.9	-
7	1020	E_{ca}	0.839	11.2
		CP	25	28.6
15	1040	E_{ca}	4.42	1.83
		CP	23.8	35.6
5	1020	E_{ca}	3.13	5.03
		CP	105	-
13	1040	E_{ca}	3.48	2.78
		CP	7.49	-

*Condição em que foi realizada a impedância em cima dos experimentos do planejamento fatorial

Na presença de cloreto, experimentos 5, 7, 13 e 15, são visíveis duas constantes de tempo, as quais serão alocadas em gráficos individuais. Estas constantes de tempo podem ser melhor observadas na representação de Bode da FIGURA 4.14 onde este resultado já foi anteriormente observado e discutido.



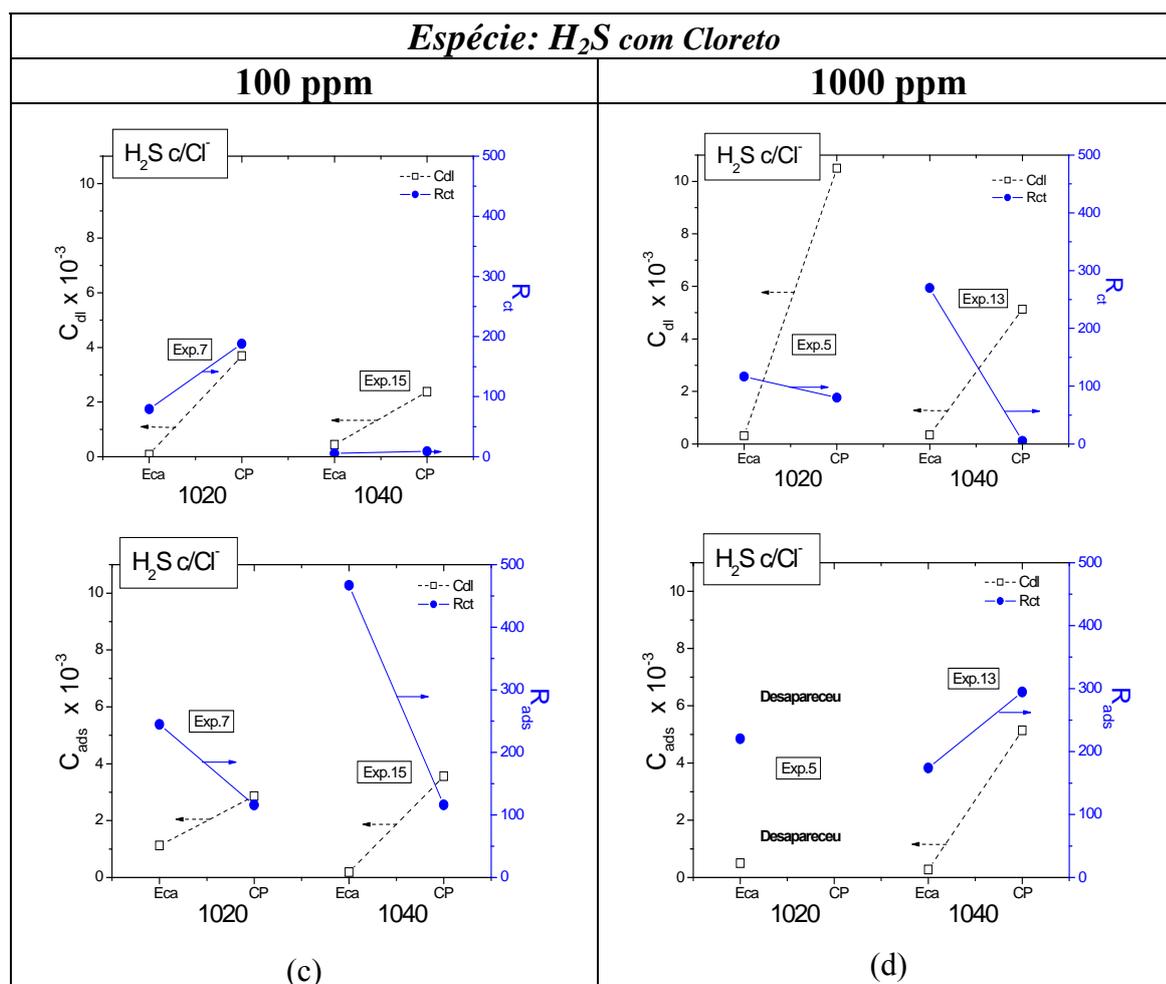


FIGURA 4.39: Gráfico de capacitâncias (□) e resistências (●) para o aço 1020 e 1040 exposto a H_2S_{aq} (Faixa de pH 3-5), retiradas por impedância após E_{ca} e após curva de polarização. Experimento 1 e 9 (a), 3 e 11 (b), 7 e 15 (c) e 5 e 13 (d).

Analisando os experimentos da FIGURA 4.39 é possível observar que ocorre em todos os casos um aumento no valor das capacitâncias (C_{dl}) e pseudo-capacitâncias (C_{ads}) após a polarização anódica (-□-). Esses aumentos são atrelados a uma redução da resistência a transferência de carga (R_{ct}) e de intermediário adsorvidos (R_{ads}), exceto para o experimento 7- C_{dl} (c), 5- C_{ads} e 13- C_{ads} (d). A explicação do observado se encontra na Figura 4.11, ou seja, um aumento na capacitância atrelado a uma redução de resistência do filme formado pode indicar uma mudança de morfologia deste depósito como, por exemplo, uma maior porosidade.

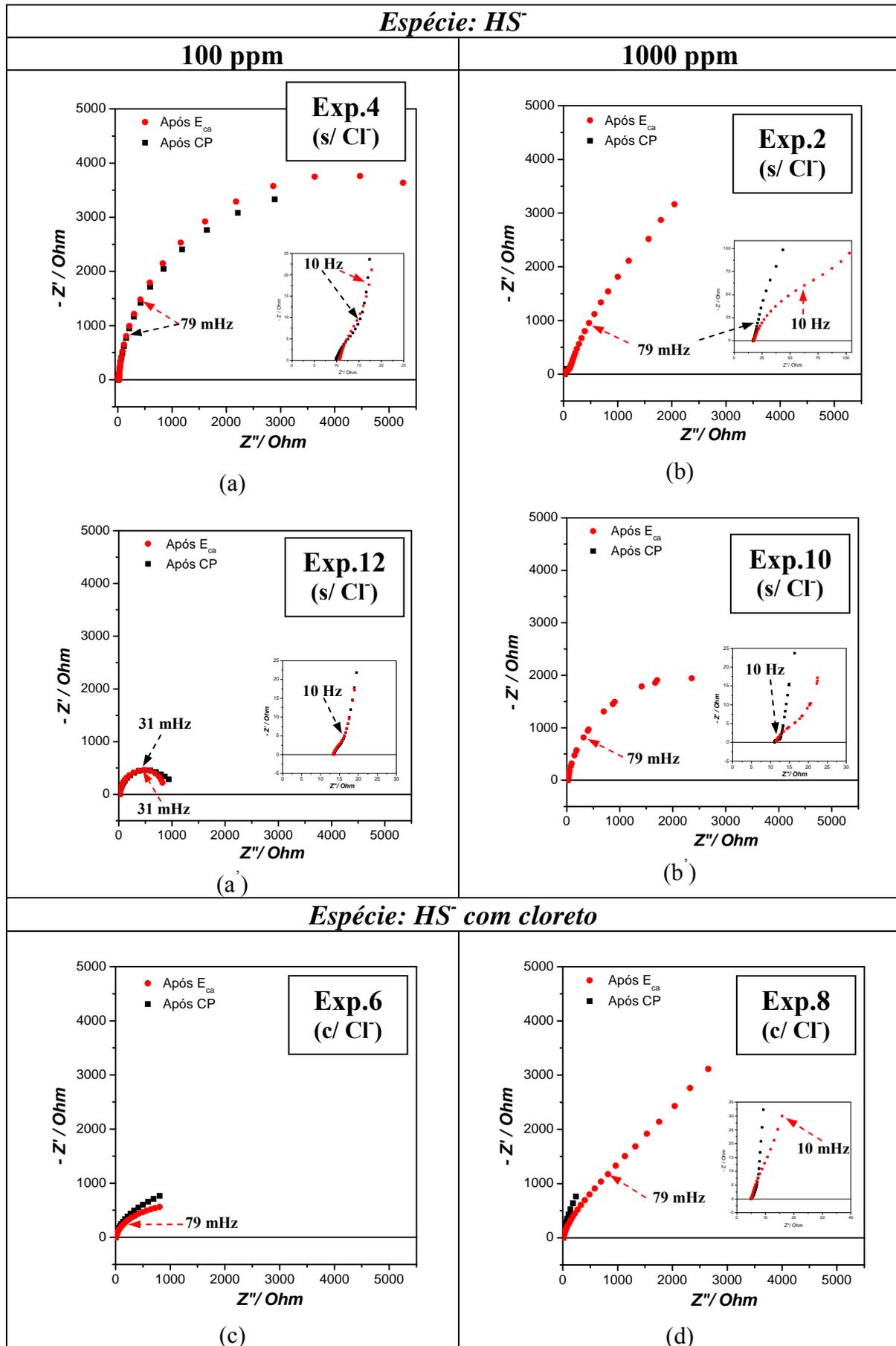
Quando se observa este último experimento (d) entre o aço 1020 e 1040, na concentração de H_2S_{aq} de 1000 ppm, a R_{ads} aumenta no aço com maior

teor da fase perlítica junto com a capacitância após a curva de polarização anódica (Exp.13- C_{ads}). Isto é o inverso do observado nos demais experimentos e caracteriza a formação de um filme mais protetor já que para o mesmo experimento com o aço 1020 esse filme desaparece com a polarização anódica (Exp.5- C_{ads}). Neste último o desaparecimento do filme foi constatado pela ausência da segunda constante de tempo, e os valores de C_{ads} e R_{ads} não foram determinados após a CP.

Como o filme cresce primeiro na a região perlítica [47] pode estar ocorrendo uma saturação dessa fase com a concentração de 1000 ppm e seu efeito só aparece em aços com maior teor deste grão. A análise da capacitância mostra que o maior aumento é encontrado nos experimentos 11, 5 e 13, o que indica que o produto de corrosão é mais poroso em maior concentração de H_2S .

4.7.3.2 - Resultados em meio de HS^- , faixa de pH de 8 a 10

Com a outra espécie foi utilizado o circuito (a) da Figura 4.15 para os experimentos 4, 12, 2, 10, 6, 14, 8 e 16. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.40 e os parâmetros extraídos do circuito equivalente, na FIGURA 4.22.



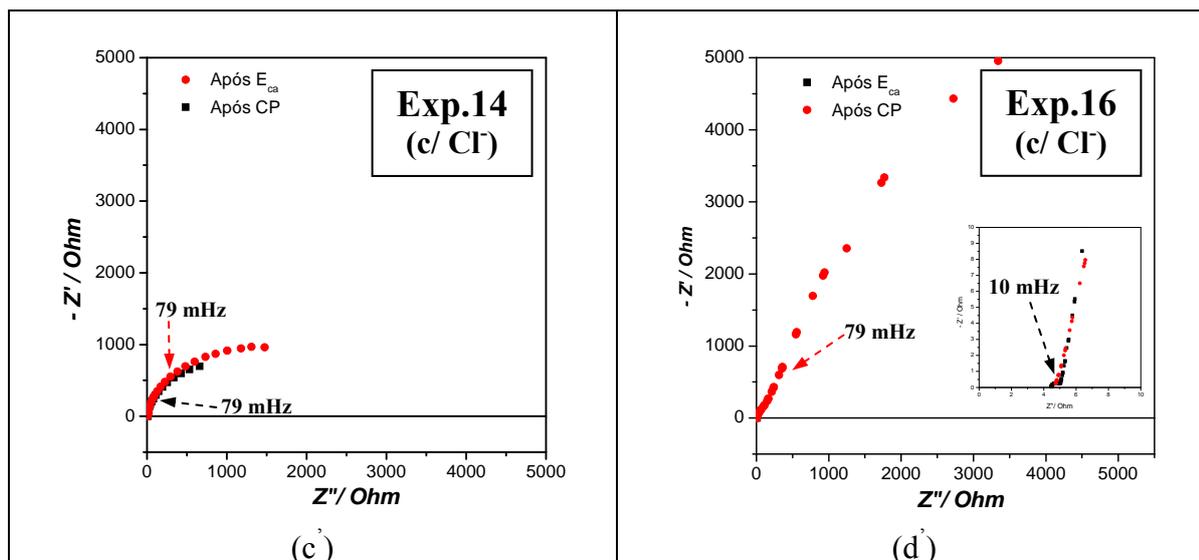


FIGURA 4.40: Gráfico de Nyquist do aço 1020 (a) e 1040 (a') exposto a HS_{aq}^- (Faixa de pH 8-10). Experimento 4 (a), 2 (b), 6 (c) e 8 (e). Experimento 12 (a'), 10 (b'), 14 (c') e 16 (d'). Após E_{ca} (●), e após curva de polarização (■).

Novamente a partir do circuito equivalente discutido anteriormente, foram obtidos os valores de capacitâncias e pseudo-capacitâncias. Estes resultados são apresentados na TABELA 4.20 e TABELA 4.21, respectivamente.

TABELA 4.20: Parâmetros extraídos do circuito equivalente nos experimentos 4, 2, 6, 8 sobre aço 1020 e nos experimentos 12, 10, 14 e 16 sobre aço 1040.

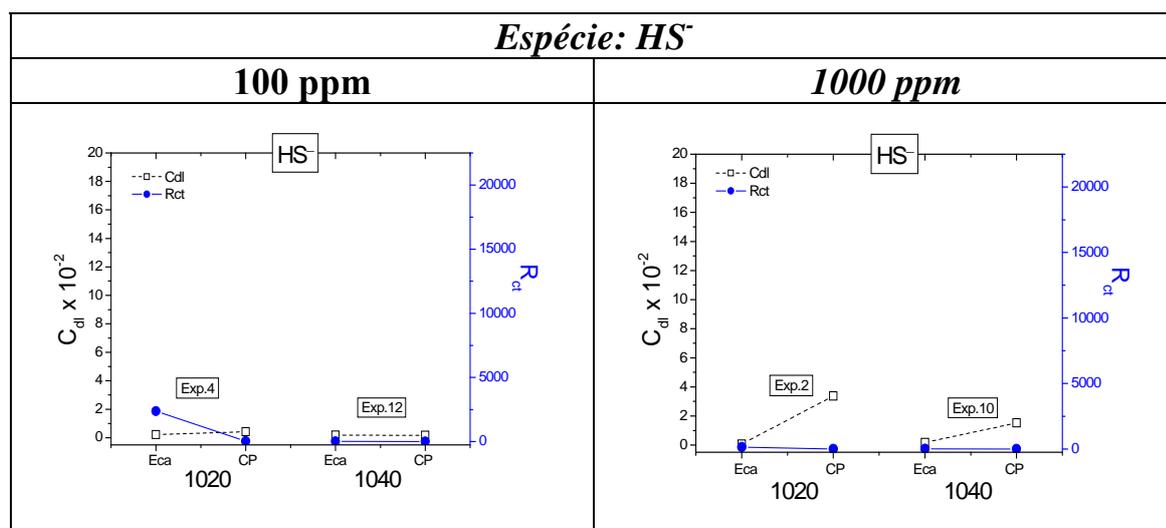
Exp.	Aço	Após	R_s $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$\text{CPE}_{\text{dl}}^{-1}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n (\times 10^{-4})$	n	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	$\text{CPE}_{\text{filme}}^{-1}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n (\times 10^{-4})$	n	R_{filme} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	Chi^2 ($\times 10^{-4}$)
4	1020	E_{ca}	14.79	18.7	0.93	2375	36.8	0.79	2819	14.0
		CP	13.79	35.9	0.90	26.67	5.85	1.16	7528	14.4
12	1040	E_{ca}	13.54	18.1	0.97	9.43	34.8	0.97	927	33.5
		CP	13.63	16.8	0.96	7.47	35.0	0.95	1002	23.0
2	1020	E_{ca}	17.53	4.9	0.86	141.6	16.0	0.80	12595	6.29
		CP	16.79	346	0.95	1.76	862	0.90	845.8	6.21
10	1040	E_{ca}	11.46	11.8	0.76	19.8	10.7	1.01	5402	182
		CP	11.17	160	0.90	1.89	1380	0.93	682.6	185
6	1020	E_{ca}	5.13	41.9	0.82	32.25	0.92	1.29	1132	20.6
		CP	5.03	51.0	0.85	14.14	4.01	1.21	1471	16.9
14	1040	E_{ca}	4.66	24.5	0.87	16.57	3.04	1.16	1996	70.7
		CP	4.11	43.9	0.85	3.34	45.8	1.01	1468	5.94
8	1020	E_{ca}	4.95	11.2	0.80	3667	18.3	0.83	11420	10.1
		CP	5.07	75.0	0.91	4.67	83.7	0.97	3731	27.4
16	1040	E_{ca}	4.76	3.71	0.87	374.2	5.94	0.78	20381	1.65
		CP	4.47	107	0.91	0.64	2070	0.90	2215	5.74

TABELA 4.21: Parâmetros extraídos do circuito equivalente nos experimentos 4, 2, 6 e 8 sobre aço 1020 e nos experimentos 12, 10, 14 e 16 sobre aço 1040.

Exp.	Aço	Após*	C_{dl} $F\text{ cm}^{-2}$ ($\times 10^{-4}$)	C_{filme} $F\text{ cm}^{-2}$ ($\times 10^{-4}$)
4	1020	E_{ca}	21.4	4.32
		CP	41.5	195
12	1040	E_{ca}	18.5	37.0
		CP	17.3	36.3
2	1020	E_{ca}	6.56	43.9
		CP	337	825
10	1040	E_{ca}	16.9	10.6
		CP	152	1340
6	1020	E_{ca}	47.8	0.552
		CP	54.5	3.08
14	1040	E_{ca}	25.8	2.40
		CP	41.6	45.8
8	1020	E_{ca}	13.4	76.7
		CP	74.5	85.3
16	1040	E_{ca}	4.08	23.5
		CP	91.5	1790

*Condição em que foi realizada a impedância em cima dos experimentos do planejamento fatorial

Os resultados relativos a capacitâncias, pseudo capacitância, e resistências, para os experimento 4, 12, 2, 10, 6, 14, 8 e 16 são novamanete apresentados de forma comparativa entre os experimentos após E_{ca} e após a curva de polarização, em função dos tipos de aço empregados no estudo, FIGURA 4.41.



a) Analisando a C_{filme} dos experimentos (4 e 12) e (6 e 14) em HS^- 100 ppm:

O ensaio da curva de polarização pode levar o rompimento do filme, nesse caso, se não ocorrer nenhuma variação de resistência nem capacitância, ou se ocorrer um aumento na resistência pode-se dizer que o filme protegeu a superfície, pois suportou a polarização anódica de potenciais. Destes experimentos o que apresentou a variação mais significativa foi o experimento (4) para o aço 1020, onde se vê um aumento na R_{filme} após a polarização anódica, caracterizando o crescimento do filme e sua passivação, mas a capacitância também aumenta, e este aumento da C_{filme} pode ser atribuído a uma mudança de morfologia como a formação de um filme mais poroso. Esta última hipótese só poderá ser confirmada na seção 4.8.1 que apresenta os resultados de MEV destes experimentos.

b) Analisando a C_{filme} dos experimentos (2 e 10) e (8 e 16) em HS^- 1000 ppm:

No experimento (2) para o aço 1020 é observado que o aumento da capacitância é maior do que no experimento (8). Este resultado experimental pode ser atribuído a presença de cloreto no meio, o que novamente indica uma mudança de morfologia no filme de sulfeto de ferro podendo o filme do experimento 2 ser mais poroso e o do experimento 8 mais compacto.

Analisando os experimentos (10) e (16) para o aço 1040 no mesmo meio observa-se nos dois casos a C_{filme} aumenta após a polarização anódica sugerindo que a mudança de morfologia tenha formado dois filmes poros, mas a redução na R_{filme} é maior no experimento 16. Isto indica que este filme é mais compacto que na presença de cloreto, confirmando o observado nos experimentos 2 e 8.

4.7.3.3 - Planejamentos fatorial

Neste momento podemos usar os resultados de resistências com ou sem formação significativa de filme, obtidas pelas medidas de impedância eletroquímica após a estabilização do E_{ca} , para verificar qual variável tem o maior efeito sobre o sistema estudado.

Os resultados para a resistência à polarização obtidos por EIE são alocados na matriz de planejamento fatorial ao qual fazem parte, Tabela 4.22. Desse modo pode-se observar quais são os efeitos principais e de interação, por meio do gráfico normal dos efeitos, onde os efeitos que mais se destacam da média central são os mais importantes.

Tabela 4.22: Resultados de um planejamento fatorial completo 2^4 realizado para se estudar o potencial de pite obtido por meio de uma curva de polarização.

	Fatores		Níveis 2^4		
			-1	1	
	1 : Espécie		H ₂ S (pH 3-5)	HS ⁻ (pH 8-10)	
	2 : NaCl 3,5 %		Não	Sim	
	3 : [Sulfeto] / ppm		100	1000	
	4 : Aço		1020	1040	
Ensaio	1	2	3	4	R _p / Ω
1	-1	-1	-1	-1	393.8
2	1	-1	1	-1	12595
3	-1	-1	1	-1	348.3
4	1	-1	-1	-1	2819
5	-1	1	1	-1	220.3
6	1	1	-1	-1	1132
7	-1	1	-1	-1	244.7
8	1	1	1	-1	11420
9	-1	-1	-1	1	289.2
10	1	-1	1	1	5402
11	-1	-1	1	1	362.3
12	1	-1	-1	1	927
13	-1	1	1	1	174
14	1	1	-1	1	1996
15	-1	1	-1	1	467.1
16	1	1	1	1	20381

Pode-se concluir que os valores de R_{filme} obtidas por impedância eletroquímica mostraram que os efeitos importantes são o efeito 1 (espécie de

sulfeto), efeito 3 (concentração de sulfeto) e a interação entre eles, FIGURA 4.42.

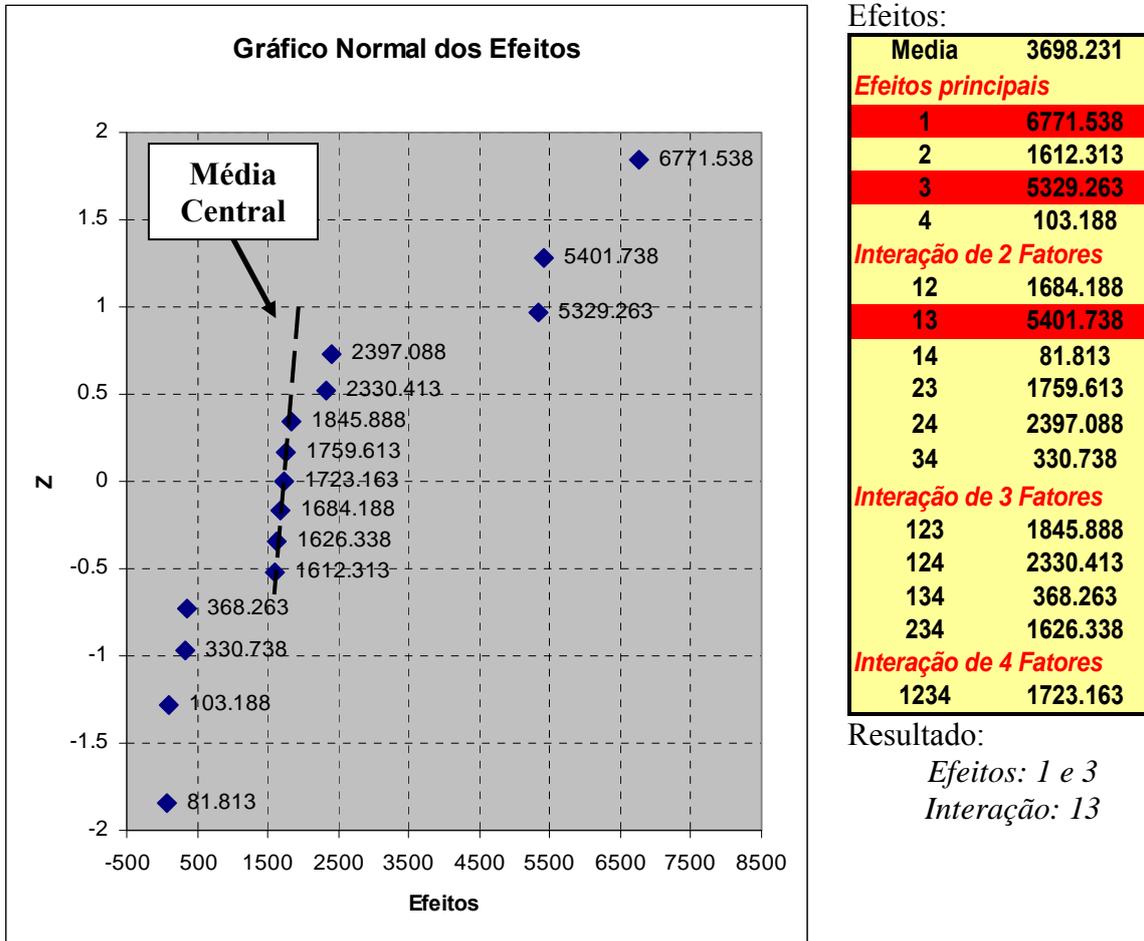


FIGURA 4.42: Gráfico normal dos valores dos efeitos calculados para o fatorial completo 2^4 no estudo da resistência à polarização obtida por impedância.

4.7.3.4 - Conclusões parciais

- Foram observadas as seguintes conclusões parciais a partir das medidas de impedância eletroquímica apresentadas nas seções 4.7.3.1, 4.7.3.2 e 4.7.3.3:

O planejamento fatorial indica que os efeitos mais importantes são espécie de sulfeto (efeito 1), concentração de sulfeto (efeito 3) e a interação entre eles (interação 1-3). O cloreto também aparece nas interações 2-4 e 1-2-4, mas estes pouco se destacam da média central e são menos relevantes.

Os experimentos de impedância eletroquímica indicam que a morfologia dos filmes está mudando de acordo com as condições experimentais usadas no planejamento fatorial 2^4 . Com a espécie $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ duas constantes de tempo (dois processos) são identificados na medida de impedância apenas em meio de cloreto e sulfeto. A primeira constante é atribuída a processos na interface e a segunda a intermediários adsorvidos. Na concentração de 1000 ppm após polarização anódica, este segundo processo desaparece.

Já com a espécie HS_{aq}^- as duas constantes de tempo aparecem em todas as condições mesmo após a polarização anódica. O segundo processo é agora atribuído ao filme de sulfeto de ferro de cor preta na superfície do eletrodo. A variação nos valores de C_{filme} após a CP são por hora atribuídos a variações de morfologia, mas para comprovar esta hipótese, a seção 4.8.1 apresentará os resultados de MEV destes experimentos.

4.8 - Análise *ex situ* dos produtos de corrosão

A caracterização *ex situ* utilizou as imagens de MEV colhidas em diferentes aumentos juntamente com microanálises por EDS para a caracterização morfológica e estrutural respectivamente. Para se caracterizar o tipo de filme de sulfeto de ferro formado no processo de corrosão realizou-se ainda medidas de DRX.

Para a realização das análises *ex situ*, alguns cuidados foram tomados: após a realização das medidas experimentais do planejamento fatorial 2^4 , as amostras foram lavadas com água destilada desaerada e imediatamente guardadas em um dessecador com vácuo. Esse procedimento não impede de que haja crescimento do filme de óxido de ferro ao ar, mas minimiza esse fator [9].

4.8.1 - Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV são apresentadas abaixo para o aço 1020 e 1040, para as 16 amostras obtidas nas condições experimentais do planejamento fatorial 2^4 . Nestas imagens, haverá uma indicação por meio de setas da região sobre a qual a microanálise com a finalidade de determinar a composição destes produtos de corrosão foi realizada. Embora estes resultados só venham a ser apresentados na seção 4.8.2, este procedimento foi adotado com o objetivo facilitar a correlação entre estas duas seções durante a discussão dos resultados.

4.8.1.1 - Aço Carbono 1020

As micrografias dos eletrodos de aço carbono 1020 expostos a um meio corrosivo contendo a espécie H_2S_{aq} em solução (faixa de pH 3-5) nas concentrações de 100 e 1000 ppm, na presença e ausência de cloreto, são apresentadas na FIGURA 4.43. Lembrando que, pelos resultados da análise metalográfica, uma amostra de aço carbono 1020, caracterizada como recebido, apresentava $28,51\% \pm 3,97$ de sua superfície composta por grãos perlíticos, sendo o restante de grãos ferríticos.

Analisando as micrografias da superfície do aço exposto a um meio contendo apenas sulfeto, relativo aos experimentos 1 e 3 da FIGURA 4.43, pode-se observar no grão perlítico que as lamelas de cementita (Fe_3C), que se apresentam como linhas brancas paralelas na imagem de MEV, se encontram preservadas. Já na região da ferrita, indicada pelas setas, houve uma corrosão uniforme.

Como foi revelada a morfologia do aço carbono através de uma corrosão intergranular, o filme de sulfeto formado segundo a EQUAÇÃO 1.4 não é significativo para barrar a corrosão neste meio, ou seja, este filme é hidrolisado para produzir Fe^{2+} via EQUAÇÃO 1.5, em pHs < 5 [20].

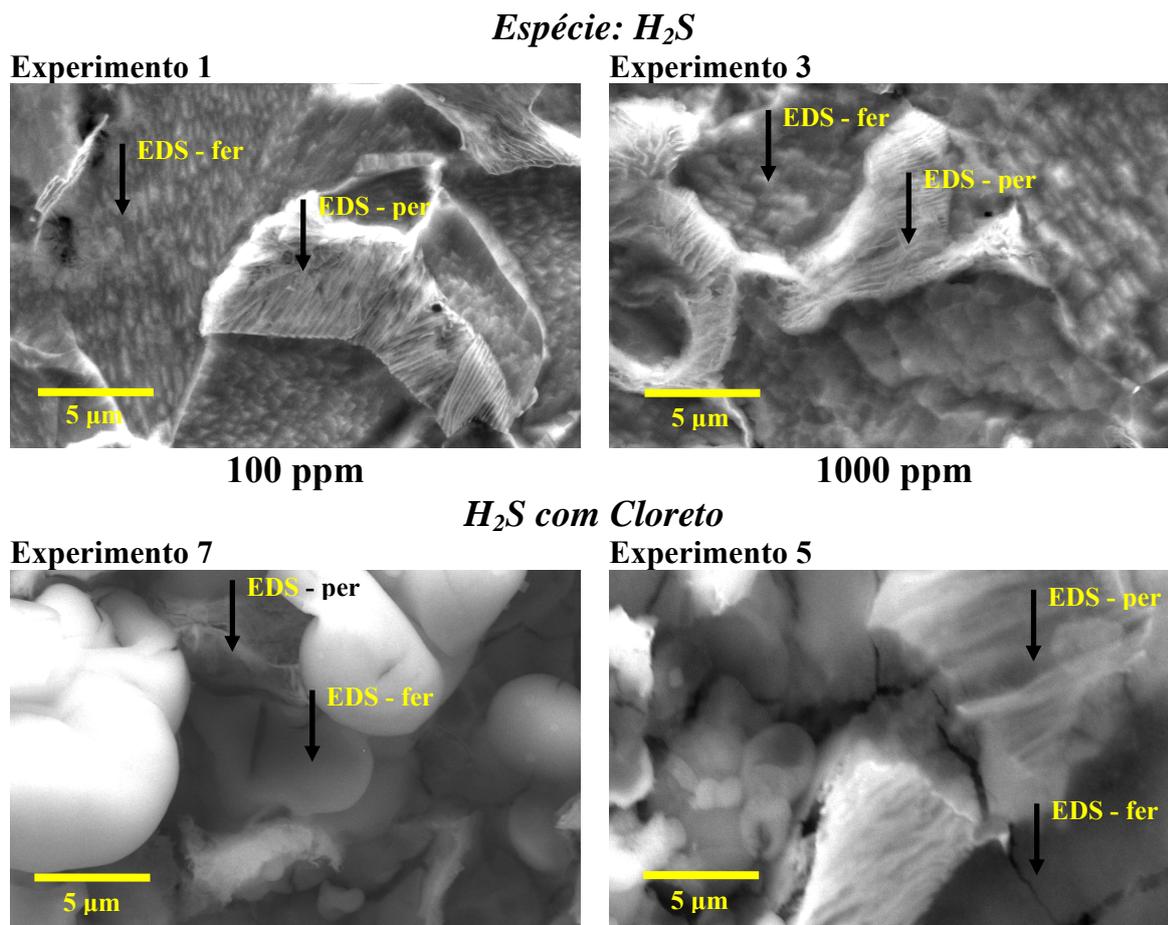


FIGURA 4.43: Micrografias para o aço carbono 1020 exposto a H₂S_{aq} nas concentrações de 100 e 1000 ppm, na presença e ausência de cloreto.

Nas micrografias das FIGURA 4.43 dos experimentos 7 e 5 realizados na presença de cloreto, é possível observar o aparecimento de depósitos globulares e precipitados os quais, podem ter se originado devido ao processo corrosivo ser mais acentuado neste meio.

Com um maior aumento dos experimentos 1 e 3, FIGURA 4.44, se vê que na concentração de H₂S de 1000 ppm houve um ataque mais acentuado sobre o grão perlítico, este microconstituente composto por duas fases, sofreu uma corrosão mais acentuada na fase α -ferro, evidenciando ainda mais as lamelas de carbeto de ferro, como dado pela representação esquemática da FIGURA 4.45a.

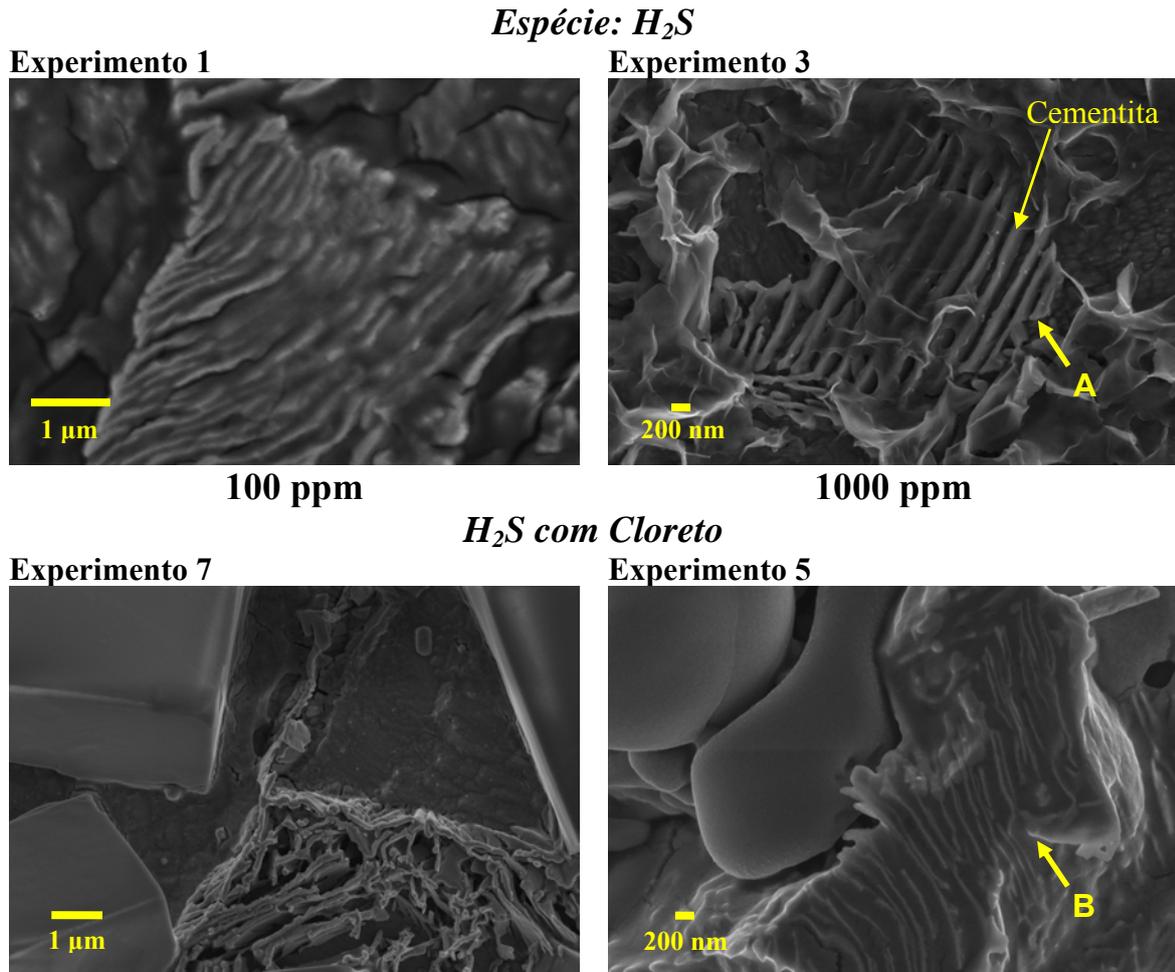


FIGURA 4.44: Micrografias para o aço carbono 1020 exposto a H₂S_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

Na presença de cloreto, experimentos 7 e 5 FIGURA 4.44, o processo corrosivo é acelerado. Devido a formação de zonas anódicas e catódicas entre as lamelas das duas fases do grão perlítico ocorre uma variação local de pH, como proposto por Huang *et al* [47]. Isto pode ter contribuído para a deposição do filme de sulfeto entre as lamelas como apresentado na FIGURA 4.45b e visualizado na FIGURA 4.44 para o experimento 5.

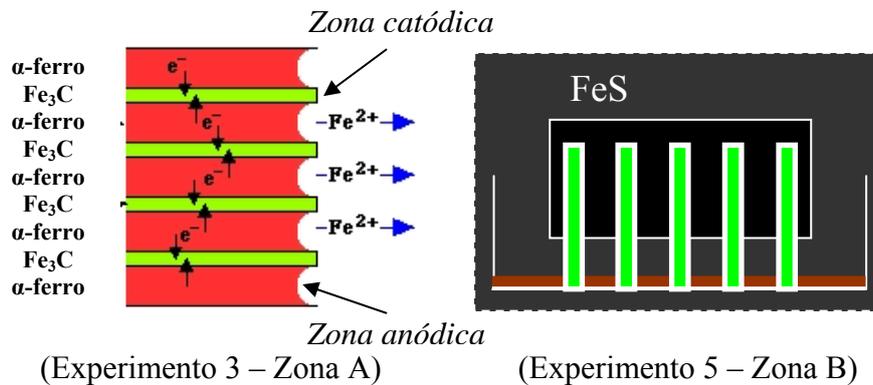


FIGURA 4.45: Diagrama esquemático descrevendo as condições do grão perlítico indicadas pela setas marcadas na FIGURA 4.44 como “A” (Experimento 3) e como “B” (Experimento 5) [47].

As micrografias dos eletrodos de aço carbono 1020, quando se tem a espécie HS^- em solução (pH 8-10) relativo aos experimentos 4, 2, 6 e 8, são apresentadas na FIGURA 4.46. De acordo com o diagrama de Pourbaix, foi constatada a formação de dois tipos de filme de sulfeto de ferro, um sendo globular, experimentos 4 e 2 e o outro sendo compacto, experimentos 6 e 8, onde a maior quantidade de filme foi encontrada na $[\text{HS}^-]$ de 1000 ppm.

Também é possível observar na região mais compacta do filme de sulfeto de ferro do experimento 8, FIGURA 4.46, a presença de rachaduras que podem ter origem em tensões internas desenvolvidas durante o crescimento do filme [25]. No *insert* do experimento 2, existem regiões em que o filme descolou e revelou a morfologia do grão perlítico atacado, assim como observado na discussão anterior da FIGURA 4.44 quando a formação de filme não era significativa.

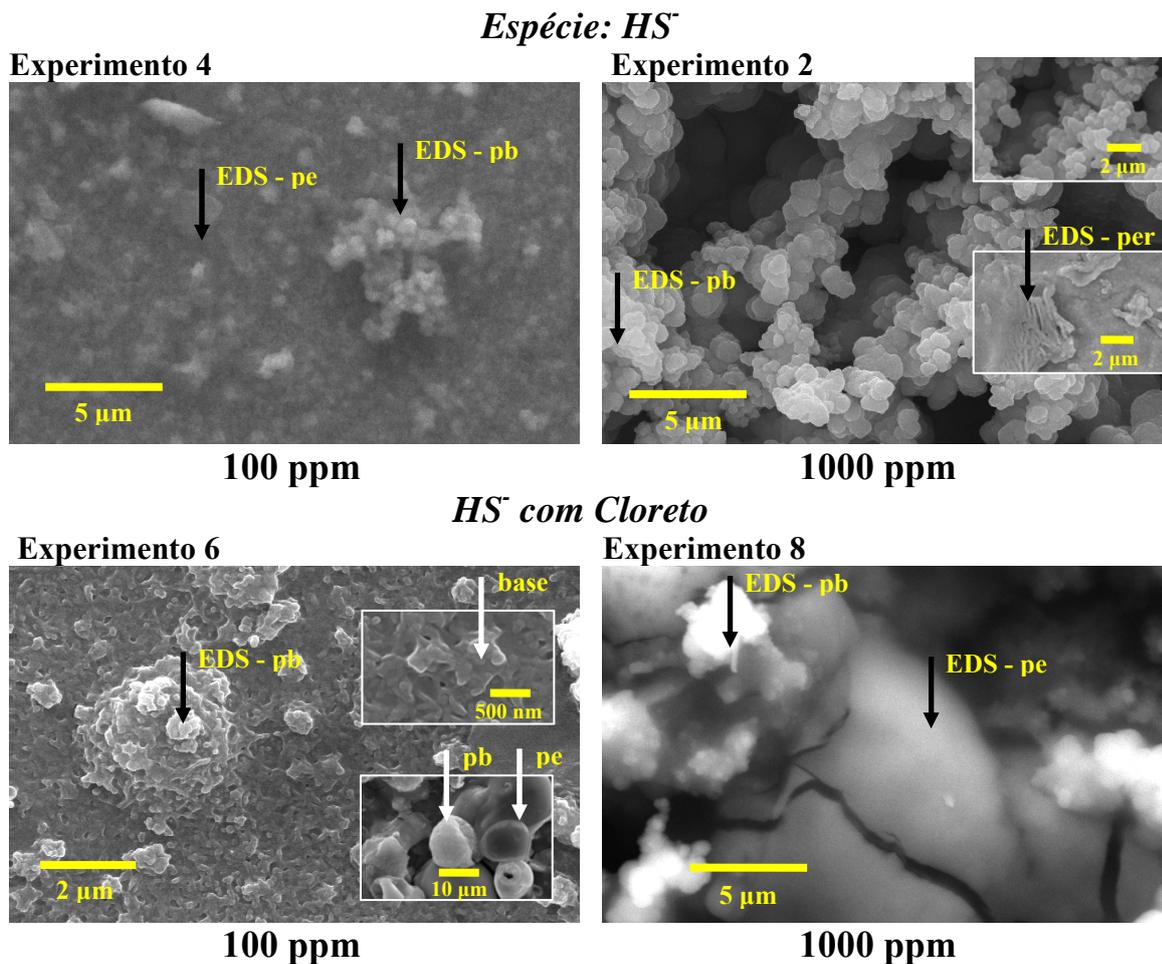


FIGURA 4.46: Micrografias para o aço carbono 1020 exposto a HS^-_{aq} nas concentrações de 100 e 1000 ppm, na presença e ausência de cloreto.

Analisando a morfologia dos filmes apresentados na FIGURA 4.46 para os experimentos 2 e 8, ambos na concentração de 1000 ppm de sulfeto, conclui-se que a presença de cloreto (8) contribuiu para que o filme formado apresentasse regiões mais compactas, ao invés de uma morfologia estritamente globular como a do experimento (2). Isto se deve a uma maior dissolução do filme de sulfeto de ferro neste meio que desencadeia uma precipitação mais efetiva deste sobre a superfície do aço atacado. Esta tendência é também observada em menor concentração de sulfeto na solução, experimentos 4 e 6. No *insert* do experimento 6, se observa que as regiões globulares são muito menos frequentes devido a presença do cloreto.

Estas morfologias distintas estão de acordo com os resultados experimentais obtidos por impedância em função de tempo de exposição do metal ao meio corrosivo (FIGURA 4.20 e FIGURA 4.23). Como visto na impedância, o filme do experimento (2) apresentou um maior aumento na capacitância em função do tempo do que o filme do experimento (8), quando se analisa o CPE-2 que está relacionado ao crescimento do filme (FIGURA 4.15 – modelo (b)). Um filme mais poroso gera uma maior capacitância com o tempo de exposição. Este resultado também foi observado para C_{filme} na FIGURA 4.41 entre estes mesmos experimentos, (2 e 10) e (8 e 16), mas obtidos pela medida de impedância após uma curva de polarização anódica, FIGURA 4.41.

Como para a espécie HS^- em solução há uma mudança de morfologia dos filmes de sulfeto de ferro quando o cloreto está presente, se comparado a sua ausência, pode-se propor um modelo onde estas morfologias irão interferir na difusão das espécies participantes do processo de corrosão através deste filme. Este modelo é apresentado na FIGURA 4.47.

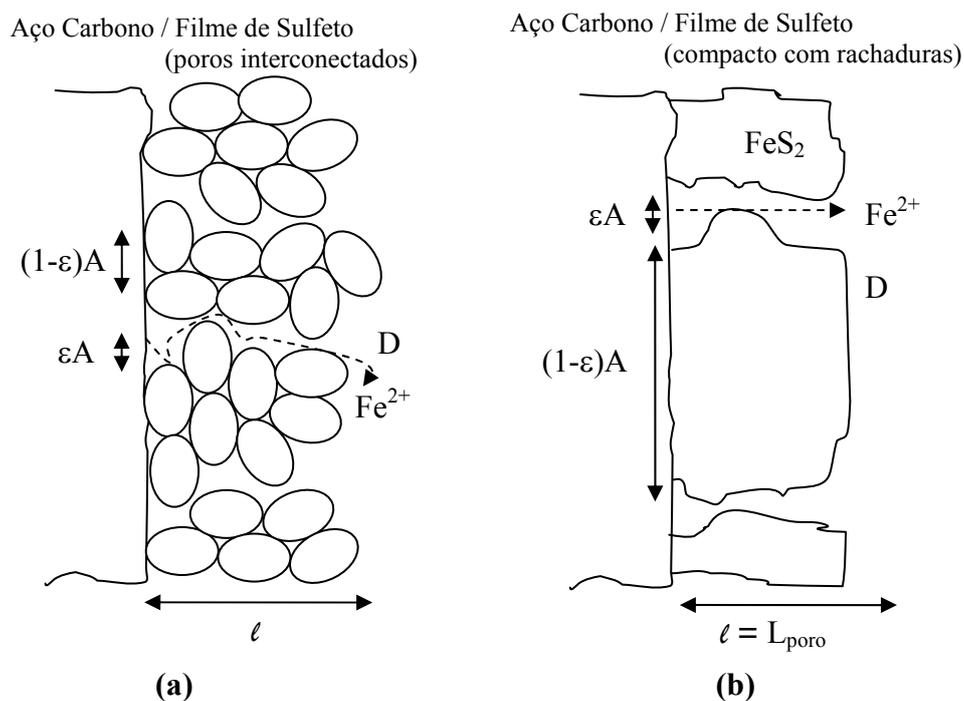


FIGURA 4.47: Diagrama esquemático mostrando os produtos de corrosão do aço carbono composto de: poros interconectados (a), rachaduras no filme (b).

Com este modelo fica claro que o comprimento do caminho de difusão das espécies dissolvidas em solução (HS^- , H^+ , O_2) ou oxidadas na própria matriz do aço (difusão do Fe^{2+}) é maior em (a), através do depósito globular, do que em (b), através de uma rachadura no filme compacto [39, 61], quando se tem uma mesma espessura destes filmes.

4.8.1.2 - Aço Carbono 1040

As micrografias dos experimentos do planejamento fatorial 2^4 (9), (11), (13) e (15), são apresentadas na FIGURA 4.48, para o aço carbono 1040. Nelas é possível observar que a superfície do aço foi atacada após a curva de polarização e acabou revelando a morfologia do substrato composta, em sua maioria, por grãos perlíticos. O resultado foi análogo ao obtido para o aço com menor teor de perlita. A exceção fica com o experimento (5), para o metal exposto a 1000 ppm de H_2S em meio de cloreto, que nesse caso apresentou um filme de passivação sobre o aço. A julgar pela distribuição do filme globular em agregados, acredita-se que o crescimento esteja ocorrendo sobre os grãos perlíticos devido a formação de zonas anódicas e catódicas entre as lamelas das duas fases, α -ferro e Fe_3C onde, com a corrosão deste grão ocorre uma variação local de pH. Como a solubilidade do sulfeto de ferro é inversamente proporcional ao pH, um aumento local de pH em cima do grão perlítico, contribui para que o filme se deposite primeiro nestas regiões [47]. A maior dissolução dessa fase, devido à presença de cloreto, deve ter contribuído para o crescimento desse filme apenas no experimento 13. Este fato também foi observado nas medidas de EIE para o aço 1040, FIGURA 4.39 (13), em que ocorre um aumento na R_{ads} e C_{ads} , este último, indica também que ocorreu um aumento de área deste filme.

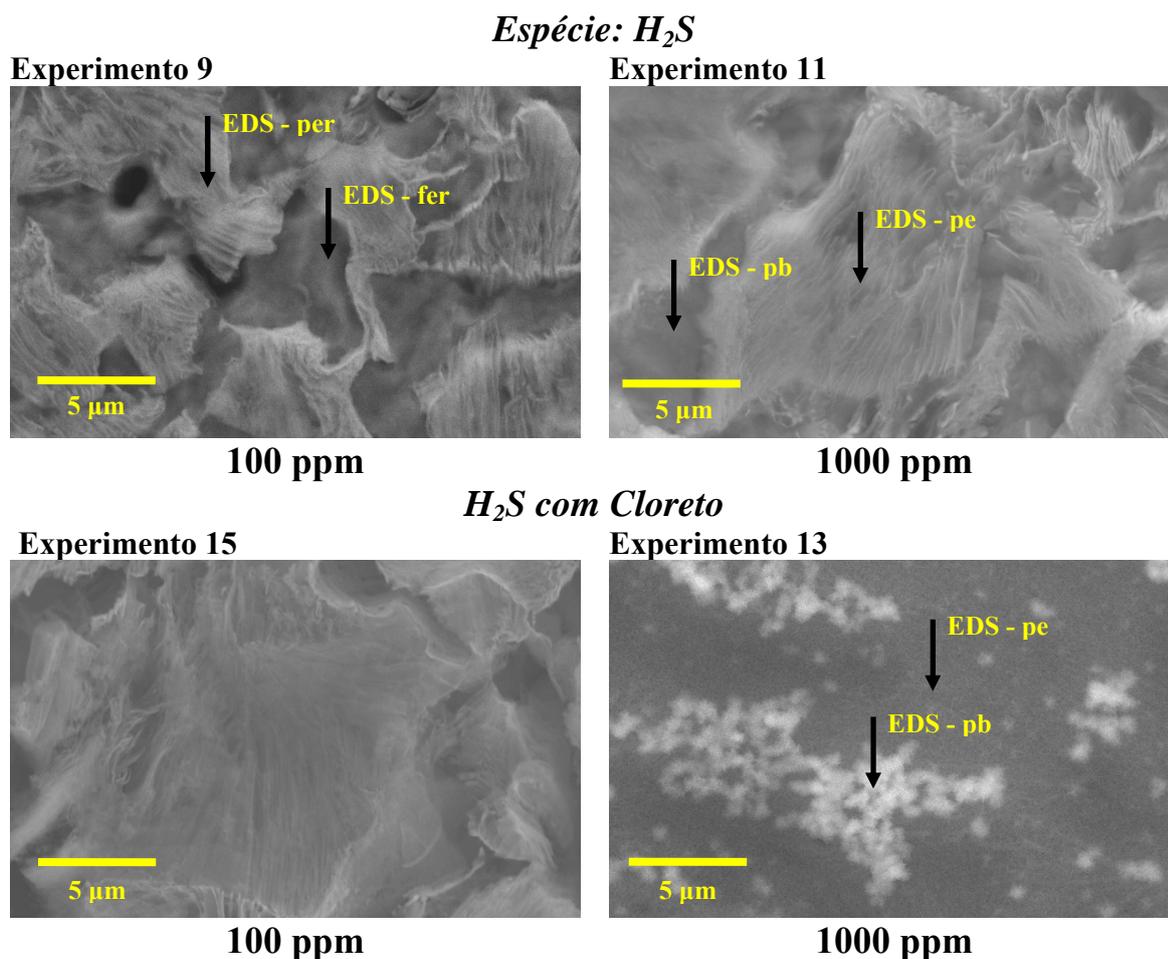


FIGURA 4.48: Micrografias para o aço carbono 1040 exposto a H₂S_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

Um maior aumento dos experimentos (11 e 13) das zonas indicadas na FIGURA 4.48 pode fornecer uma melhor análise do processo de crescimento do filme de sulfeto. Em 1000 ppm de HS⁻_{aq} sem cloreto (Experimento 11), vê-se a precipitação de um filme globular de sulfeto de ferro sobre as lamelas da cementita, que é uma das fases do grão perlítico FIGURA 4.49a, e também sobre o grão ferrítico, FIGURA 4.49b. Esta observação sobre a deposição do filme de sulfeto de ferro sobre o grão perlítico está de acordo com a proposta de Huang *et al.* [47] discutida no parágrafo anterior.

Em 1000 ppm de H₂S_{aq} com cloreto (Experimento 13), os mesmos aumentos são apresentados na FIGURA 4.49 para a parte globular do filme (c) e para a parte escura do filme (d). Indicando que o filme nesse caso parece nuclear

com uma morfologia globular sobre toda a superfície, mas apresenta uma maior espessura em regiões específicas relativas ao grão perlítico.

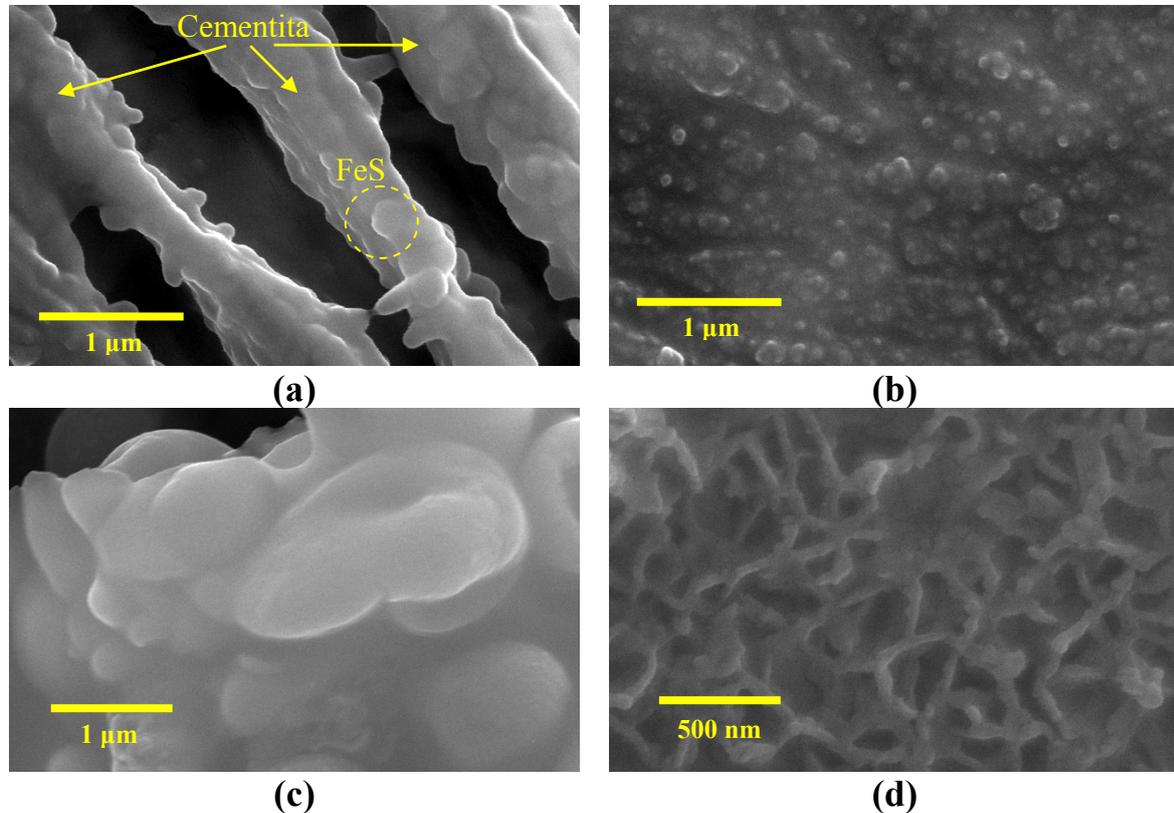


FIGURA 4.49: Micrografias para o aço carbono 1040 no experimento 3 (a e b) e no experimento 5 (c e d) na concentração de 1000ppm, na ausência e presença de cloreto. As zonas focalizadas se referem: a = perlita, d = ferrita, c = filme globular e d = base escura do filme.

Apesar de se tratar de um fino filme globular, o filme formado no experimento 13 para o aço 1040 é mais protetor do que para o aço 1020, experimento 5. Este fato também é comprovado pelas medidas de impedância apresentadas na seção anterior após a CP, FIGURA 4.39 (d), pois ocorre um aumento na R_{ads} e na C_{ads} para o experimento 13 ao passo que o fino filme do experimento 5 desapareceu. Portanto, mesmo em um meio desfavorável a nucleação do sulfeto de ferro, o maior teor de fase perlítica permitiu que o crescimento do filme ocorresse sobre toda a superfície o que aumentou a proteção mesmo com a polarização anódica.

Na FIGURA 4.50 são apresentados os experimentos 12, 10, 14 e 16 para o aço 1040 em meio de HS^-_{aq} nas concentrações de 100 e 1000 ppm. Como para o aço 1020, todos os experimentos também apresentaram uma formação de filme de sulfeto de ferro sobre a superfície do metal. No *insert* do experimento 10, que apresenta uma região do filme que rachou, é possível determinar aproximadamente a espessura deste filme em 20 μm . Para o meio com cloreto, experimento 16, esta espessura é de 5 a 10 μm .

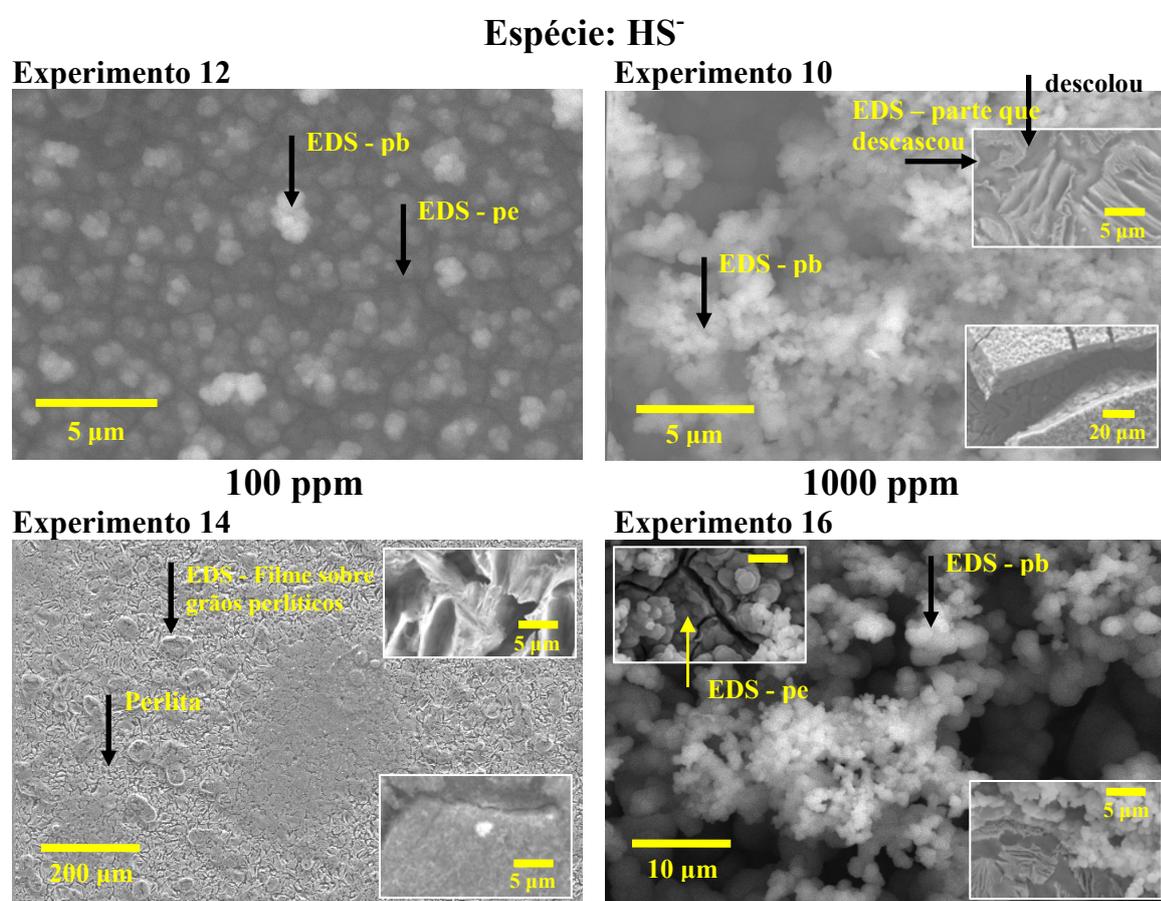


FIGURA 4.50: Micrografias para o aço carbono 1040 exposto a HS^-_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

Outro fato interessante é o ocorrido no experimento (14) para o aço 1040. A micrografia da FIGURA 4.50 (14) mostra que um filme cresceu em cima dos grãos perlítico, e em algumas regiões há aglomerações formando um filme mais contínuo. Este comportamento difere do obtido para o aço 1020 no

experimento 6 que apresentava um filme mais uniforme, FIGURA 4.46. Quando se correlaciona esses dados com as medidas de impedância, é possível observar um aumento na R_{filme} , e pouca variação na C_{filme} para os dois casos.

Quando se observa as imagens de MEV dos experimentos 10 e 16 em aço 1040, de forma comparativa com os experimentos 2 e 8 em aço 1020, FIGURA 4.46. Vemos que a mesma tendência foi obtida, ou seja, a presença de cloreto contribui para que o filme de sulfeto formado seja mais compacto.

De uma maneira geral, as micrografias dos filmes formados em pH 8-10, com maior concentração de HS_{aq}^- , apresentam rachaduras e descolamento do filme após a secagem, para os dois aços analisados.

Pode acontecer que o filme de sulfeto de ferro, inicialmente como mackinawita, se converta com o tempo em troilita e pirita [20], que são sulfetos de ferro com maior grau de proteção. Essa hipótese poderá ser verificada pelos experimentos de microanálise por EDS e por DRX dos filmes formados que serão apresentados nas próximas seções.

4.8.2 - Microanálise para os experimentos do planejamento fatorial

Para as amostras dos 16 experimentos do planejamento fatorial 2^4 foram realizadas medidas de microanálises por EDS no aumento de 5000x, sendo que as regiões analisadas correspondem a zonas da perlita (**per**), da ferrita (**fer**), de formação de filme globular (**pb** - parte **branca**) e compacto (**pe** - parte **escura**). A nomenclatura entre parênteses correlaciona os locais onde estas microanálises foram realizadas, os quais já se encontram indicados por meio de setas nas micrografias de MEV da seção anterior. Os resultados obtidos serão dados a seguir separadamente para os aços carbono 1020 e 1040.

4.8.2.1 - Aço Carbono 1020

Quanto à formação de sulfeto de ferro, este não foi observado como produto de corrosão nestes experimentos, somente uma pequena parcela foi encontrada nos experimentos 3 e 5, FIGURA 4.51, em porcentagens de 0,42 e 0,74%, respectivamente.

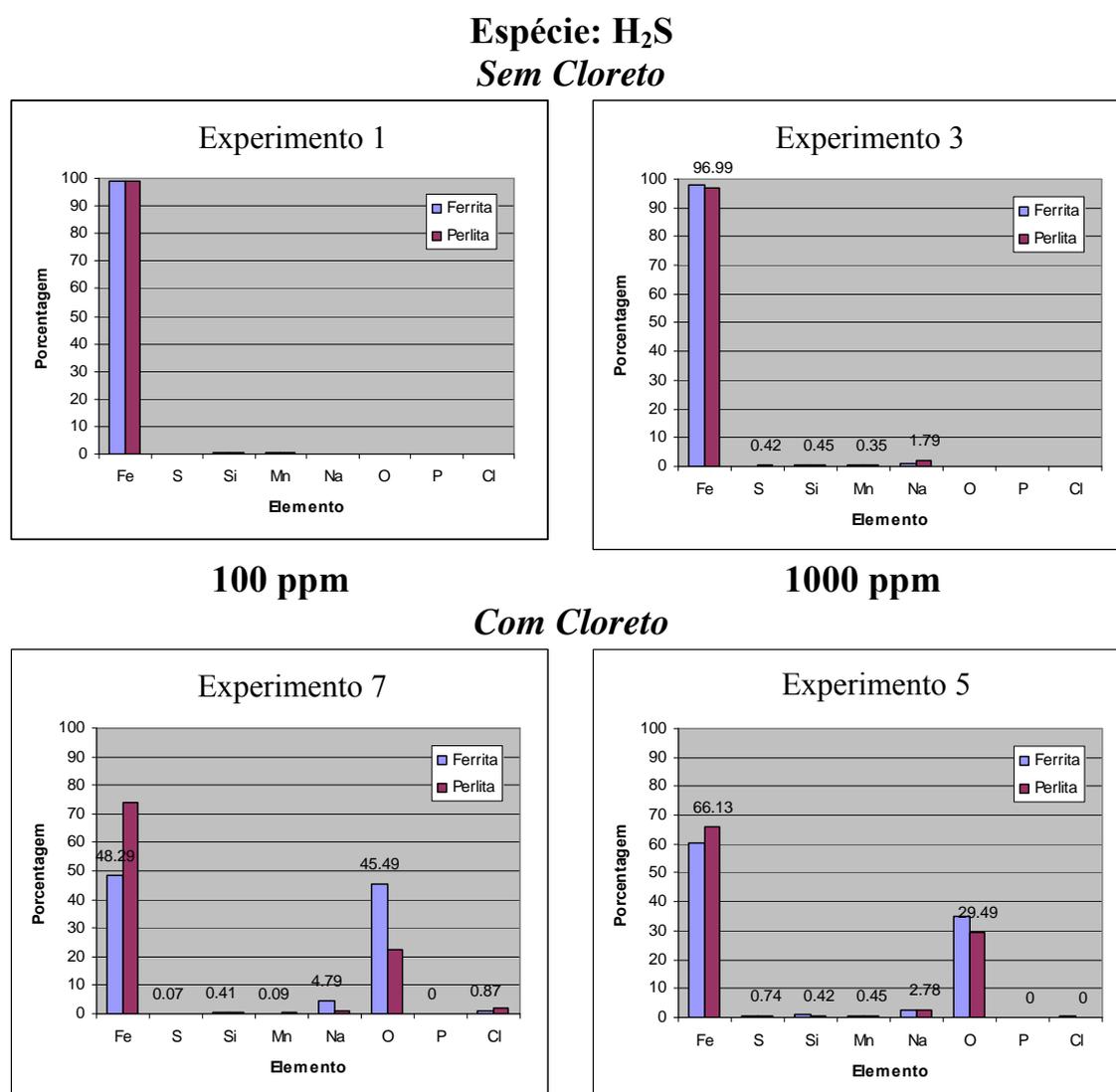


FIGURA 4.51: Resposta da microanálise para o aço carbono 1020 exposto a H₂S_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

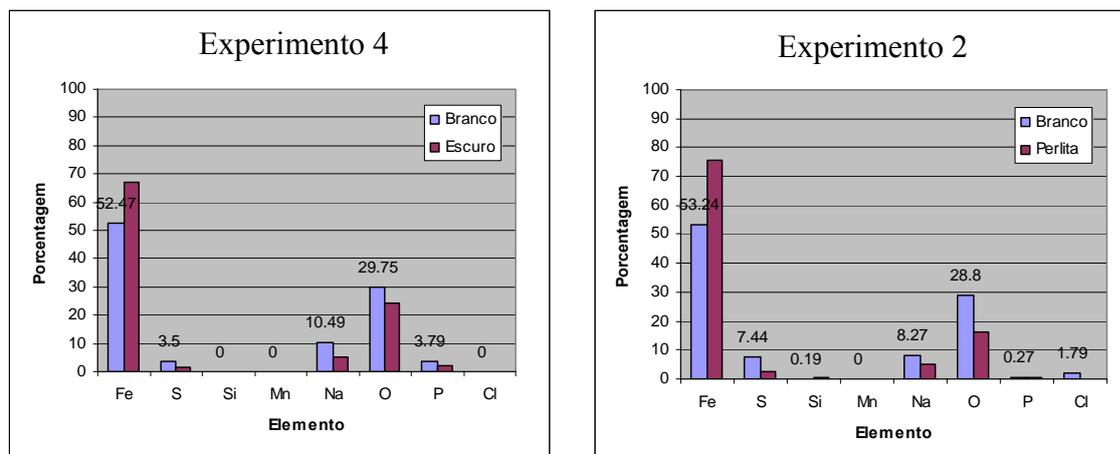
Acredita-se que a detecção de sulfeto nestas amostras seja devido a maior concentração de sulfeto na solução, pois essas quantidades são muito

pequenas para caracterizar a formação de um filme de sulfeto na superfície do aço. Estes resultados estão de acordo com o diagrama de Pourbaix, onde para o ferro exposto ao meio de sulfeto na faixa de pH de 3 a 5, se observa inicialmente a dissolução ativa do ferro e somente em potenciais mais positivos, segundo o diagrama, ocorrerá a formação de um filme de sulfeto de ferro sobre a superfície do metal.

Como a formação de filme de sulfeto ocorre preferencialmente sobre as regiões perlíticas e, como a fração desse grão na superfície do aço 1020 caracterizado como recebido é de $28,51\% \pm 3,97$, a formação do filme de sulfeto de ferro fica mais restrita. Pelas medidas de MEV analisadas anteriormente havia sido observado que ocorria a formação de uma camada muito fina que se rompeu quando o filme secou expondo as regiões atacadas da ferrita e perlita.

As análises de EDS foram também realizadas para a espécie HS^-_{aq} , na ausência e presença de cloreto e são apresentadas na FIGURA 4.52. Como ocorreu a formação de um filme de sulfeto bem espesso que mascarou as zonas perlíticas, salvo em zonas de rachaduras ou onde o filme descolou, optou-se por realizar as medidas de microanálise em regiões de acordo com a morfologia destes depósitos. Assim, foram focalizadas as zonas claras (parte **branca - pb**), com formação de filmes de aspecto globular e zonas escuras (parte **escura - pe**), com formação de filmes de aspecto liso e compacto.

Espécie: HS⁻
Sem Cloreto



100 ppm

1000 ppm

Com Cloreto

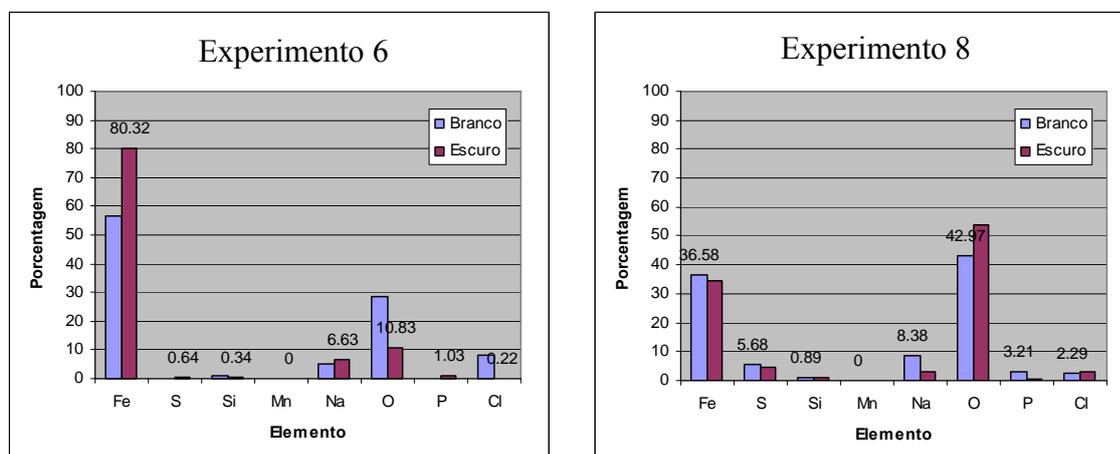


FIGURA 4.52: Resposta da microanálise para o aço carbono 1020 exposto a HS⁻_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

A FIGURA 4.52 mostra que, diferentemente do meio de H₂S, na presença de HS⁻ o oxigênio aparece em uma porcentagem significativa em todas as amostras e o enxofre aparece em maior quantidade nas amostras sem cloreto. Desse modo, pode-se concluir que houve também a formação de um filme de óxido de ferro, o que está de acordo com o proposto no diagrama de Pourbaix, FIGURA 1.6, para a faixa de pH de 8 a 10.

A redução do íon bissulfeto, TABELA 1.4 – reação D, pode ter contribuído para a maior oxidação do ferro e com isso a formação de um filme mais espesso. Mas em contrapartida, a presença de cloreto, experimentos 6 e 8, reduziu a porcentagem molar de “S” nos filmes de sulfeto de ferro. Segundo

Veloz *et al.* [85], isto se deve a uma adsorção competitiva entre Cl^- e HS^- sobre o metal.

Por fim, a maior porcentagem molar de “S” entre os filme de sulfeto de ferro analisados foi encontrada no depósito branco globular, experimento 2, com fração molar de 7,44%.

A presença de Na, Cl e P nas microanálises se deve ao fato de que esses filmes não foram lavados após o experimento, para evitar que os filmes se descolassem devido a grande espessura atingida. O procedimento adotado consistiu em retirar o excesso de solução apenas com um papel absorvente, e em seguida o eletrodo era colocado no dessecador com vácuo. Como a microanálise indicou os componentes da solução, esse procedimento foi evitado na sequência para os eletrodos de aço carbono 1040, ou seja, estas amostras foram lavadas com água deionizada, secas e guardados em dessecador com vácuo até a caracterização.

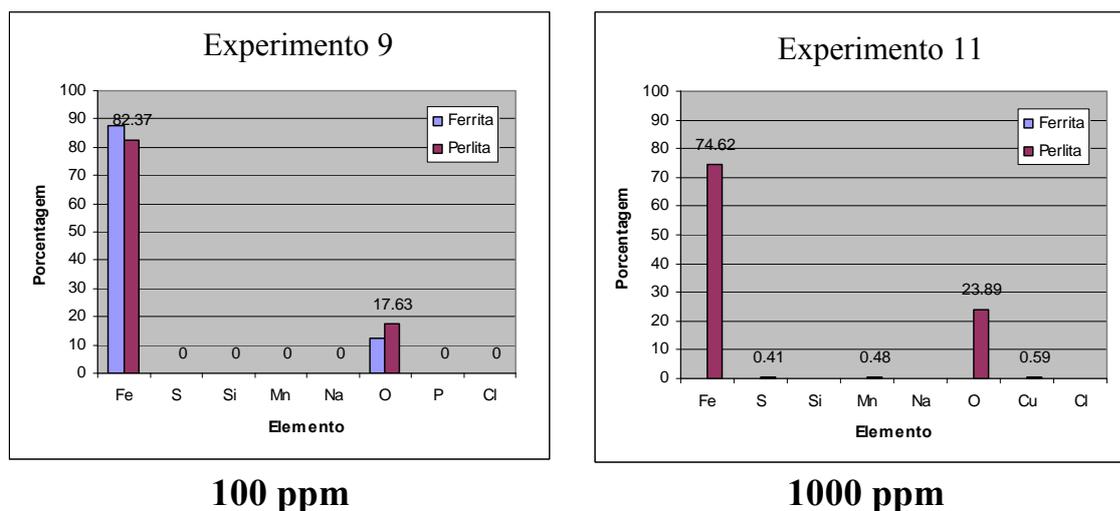
4.8.2.2 - Aço Carbono 1040

Na FIGURA 4.53 segue as respostas da microanálise para o aço carbono 1040 exposto a $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ nas concentrações de 100 e 1000 ppm, na presença e ausência de cloreto. Para esta liga, caracterizada como recebido, os grão perlíticos estão em **96,57% ± 2,06** da superfície exposta, o que dificultou a focalização dos grão ferríticos para a microanálise dos filmes de sulfeto de ferro formado sobre eles.

Diferentemente do que ocorreu para o aço 1020, houve a formação de filme de óxido de ferro também na ausência de cloreto, experimentos 1 e 3. A fração molar de “O” foi influenciada pela concentração de sulfeto no meio: com porcentagem de O de aproximadamente 18% em 100 ppm de sulfeto e em torno de 25% em 1000 ppm.

Quanto a formação de sulfeto de ferro, a maior fração molar de “S” foi de 7,56% para o experimento 13, onde se tem uma concentração de 1000 ppm e presença de cloreto no meio corrosivo. Nesse caso, ocorreu a formação de um filme caracterizado pela morfologia globular. Lembrando que para este mesmo experimento, mas com o aço 1020 (Experimento 5), não houve a formação de uma quantidade significativa de filme de sulfeto. Acredita-se que aqui, devido a maior porcentagem de perlita no aço 1040, deve ter ocorrido também uma maior dissolução de ferro. Isto, juntamente com a variação local de pH sobre o grão perlítico, podem ter sido responsáveis pela precipitação do sulfeto de ferro mesmo em condições experimentais desfavoráveis como as do experimento 13.

Espécie: H₂S
Sem Cloreto



Com Cloreto

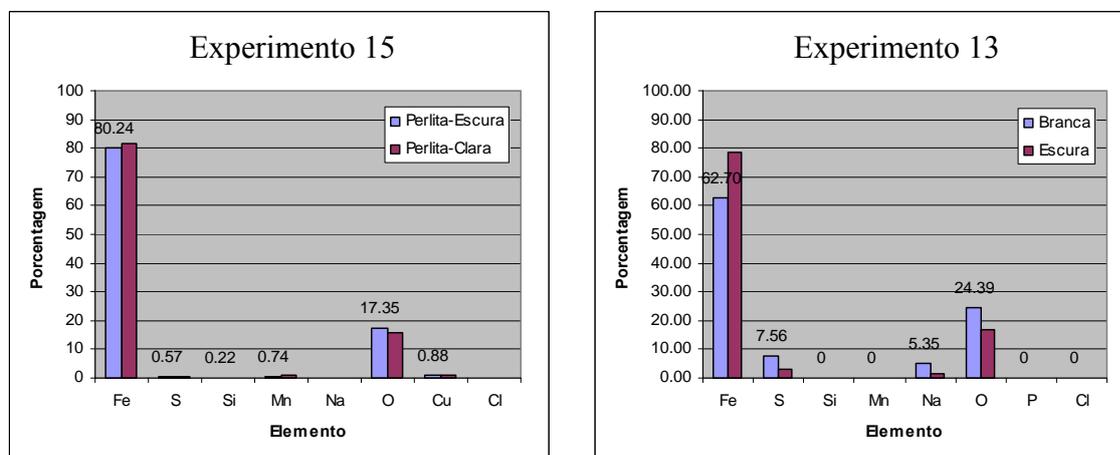
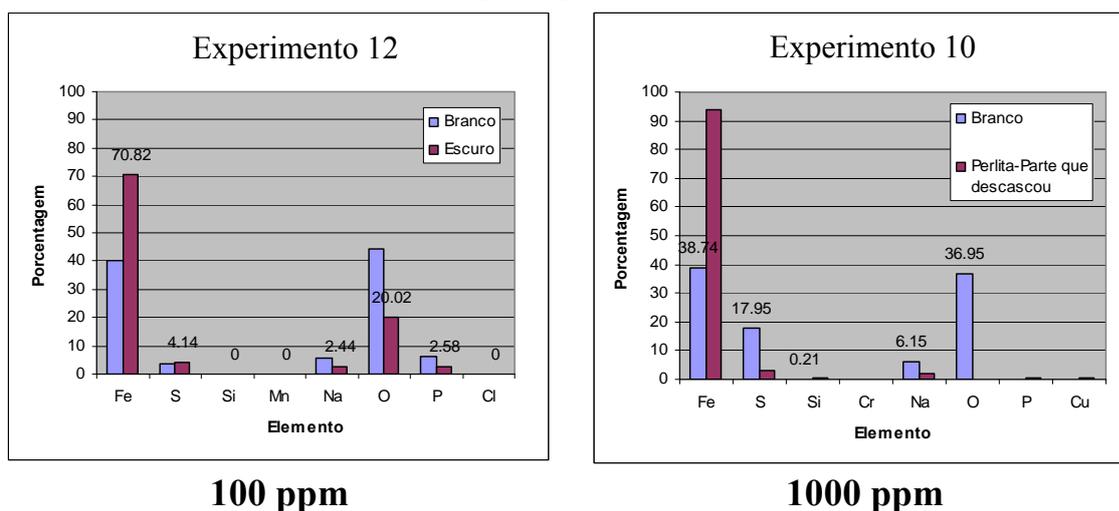


FIGURA 4.53: Resposta da microanálise para o aço carbono 1040 exposto a H₂S_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

Na FIGURA 4.54 apresenta-se os resultados obtidos nas mesmas condições experimentais da FIGURA 4.53, mas agora para a espécie HS^-_{aq} . Alguns resultados interessantes foram obtidos nesses casos e serão relatados abaixo.

Em todos os experimentos (12, 10 14 e 16) foram encontradas porcentagens significativas de “S” sendo que os experimento 10 e 16, em maior concentração de sulfeto, foram também os com maior fração molar de “S”, cerca de 18%.

**Espécie: HS^-
Sem Cloreto**



Com Cloreto

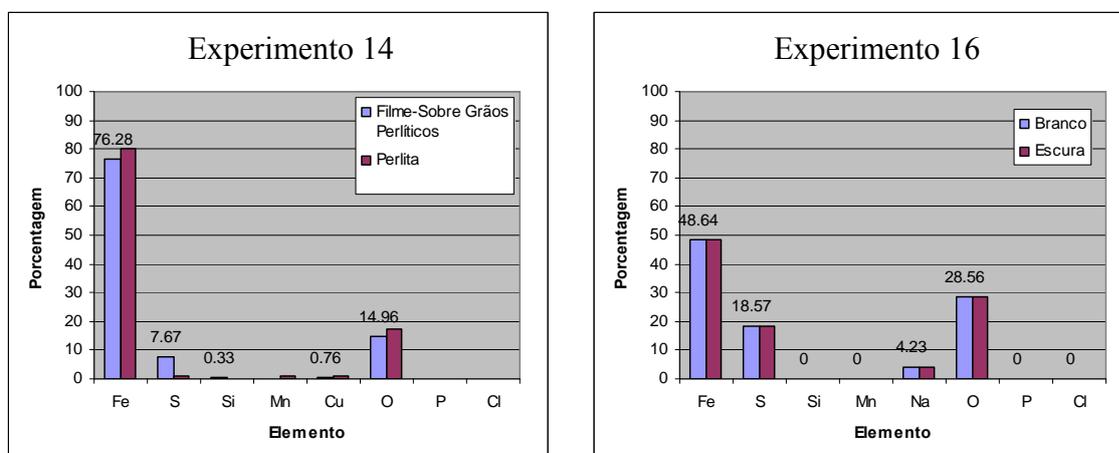


FIGURA 4.54: Resposta da microanálise para o aço carbono 1040 exposto a HS^-_{aq} nas concentrações de 100 e 1000ppm, na presença e ausência de cloreto.

No experimento 10, a região central do filme descolou e a perlita pode ser focalizada para a microanálise que indicou a presença de “S” e “Fe”, mas não de “O” que estava em 36,95 %. Isto sugere que apesar de ser um filme globular (ver MEV deste experimento que indica as regiões onde foram feitas as microanálises na FIGURA 4.50) e apresentar um dos maiores valores de capacitância (C_{filme}) após a CP (ver medida de impedância deste experimento na FIGURA 4.41), este filme apresenta certa proteção a corrosão, pois é espesso o suficiente para barrar a difusão do O_2 da interface solução/filme para a superfície do aço.

Por fim, é importante ressaltar que no experimento 14 se formaram regiões de filme sobre alguns grãos perlíticos, ver MEV da FIGURA 4.50 para este experimento. Nessas regiões a fração molar de “S” é mais elevada, 7,67 %. Isso reforça a hipótese sobre o crescimento inicial do filme de sulfeto de ferro sobre a perlita como proposto por alguns autores [47].

Para confirmar esta última observação, a próxima subseção apresentará os resultados das microanálises feitas quando se focalizou um grão perlítico e um grão ferrítico, em condições experimentais que permitissem esta observação, ou seja, experimentos 1, 3, 7, 5, 9, 11, 15 e 13. Estes resultados serão apresentados a seguir.

4.8.2.3 - Razão molar do filme: Fe/S e Fe/O

Considerando que o filme de sulfeto cresce primeiramente sobre os grãos perlíticos presentes na microestrutura dos aços carbono 1020 e 1040. Para verificar esta proposta da literatura [47], microanálises sobre estas duas regiões foram realizadas nos experimentos 1, 3, 7, 5, 9, 11, 15 e 13, simplesmente porque nestes experimentos os resultados de MEV mostraram que o processo corrosivo do aço, quando exposto ao meio com sulfeto (espécie H_2S , pH 3-5), revelava a morfologia da superfície atacada com pouca formação de filme

sulfeto de ferro sobre a superfície. Deste modo os dois grãos poderiam ser focalizados com mais precisão para a análise. Mesmo com este cuidado o aço 1040 não pode ter sua composição determinada em todos os experimentos devido a baixa porcentagem do grão ferrítico deste aço quando ele é utilizado como recebido.

A TABELA 4.23 apresenta a razão molar entre as espécies Fe/S e Fe/O obtidas para a microanálise da superfície dos dois aços em meio de H_2S_{aq} para as duas concentrações de sulfeto usadas no planejamento fatorial 2^4 .

TABELA 4.23: Concentração dos elementos (mol%) dos filmes formados como produtos de corrosão do aço carbono 1020 e 1040 sobre duas diferentes regiões: grãos ferríticos e perlíticos em pH 3-5 (H_2S).

Exp.	[H_2S]	Aço	Superfície	Fe/S	Fe/O
<i>Sem cloreto</i>					
1	100	1020	Ferrita	824.7	0
			Perlita	825.1	0
3	1000	1020	Ferrita	425.9	0
			Perlita	230.9	0
9	100	1040	Ferrita	0	7.0
			Perlita	0	4.7
11	1000	1040	Ferrita	---	---
			Perlita	182.0	3.1
<i>Com cloreto</i>					
7	100	1020	Ferrita	689.9	1.1
			Perlita	320.7	3.3
5	1000	1020	Ferrita	151.2	1.7
			Perlita	89.4	2.2
15	100	1040	Ferrita	140.8	4.6
			Perlita	153.8	5.1
13	1000	1040	Filme E ²	26.1	4.7
			Filme P ³	8.3	2.6

Para uma melhor visualização do resultados da TABELA 4.23, a FIGURA 4.55 apresenta um gráfico da variação da razão molar de Fe/S e Fe/O em função do tipo de microestrutura, perlítica ou ferrítica, nas duas concentrações de sulfeto com cloreto em solução. Como proposto por Sosa *et al.* [28] uma diminuição na razão molar Fe/S ou Fe/O indicará um aumento na porcentagem de “S” e “O”, respectivamente nos possíveis filmes formados. Para esta análise foram usados os dados da TABELA 4.23 apenas com o aço 1020.

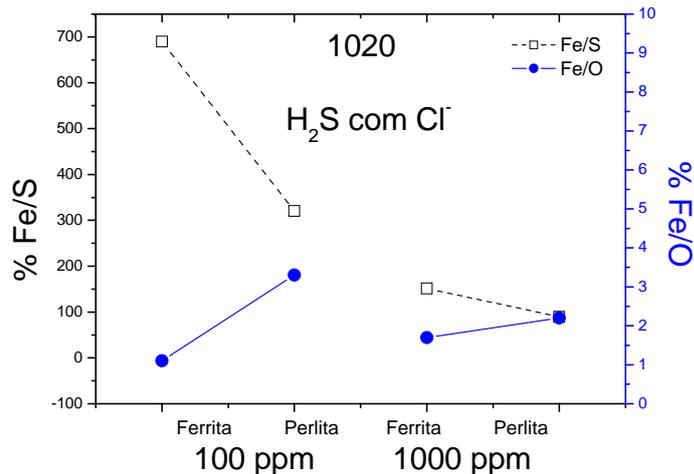


FIGURA 4.55: Razão entre Fe/S e Fe/O para a composição química dos filmes segundo o tipo de aço carbono, concentração de H₂S. Soluções em presença de cloreto.

Este gráfico mostra que o grão perlítico sempre apresentou uma menor razão para Fe/S e uma maior para Fe/O nas duas concentrações de sulfeto, 100 e 1000 ppm, FIGURA 4.55. Este resultado aponta a proposta da literatura como possível.

Para finalizar as caracterizações dos filmes, é necessário verificar se ocorre interconversões do filme de sulfeto de ferro inicialmente formado como mackinawita [22, 27] em outras formas mais estáveis e protetoras [24].

4.8.3 - Medidas de difração de raios X para os experimentos do planejamento fatorial

Os experimentos do planejamento fatorial 2⁴ para o aço 1020 e 1040 foram analisados por difração de raios X (DRX) e os resultados estão apresentados na Figura 4.56, FIGURA 4.57 e FIGURA 4.58.

Na Figura 4.56 (a), é apresentado o branco para o aço 1020 apenas com os picos da fase α -ferro; e em (b) as respostas sobrepostas com o aparecimento de picos adicionais e de um alo amorfo entre 6 e 28 θ .

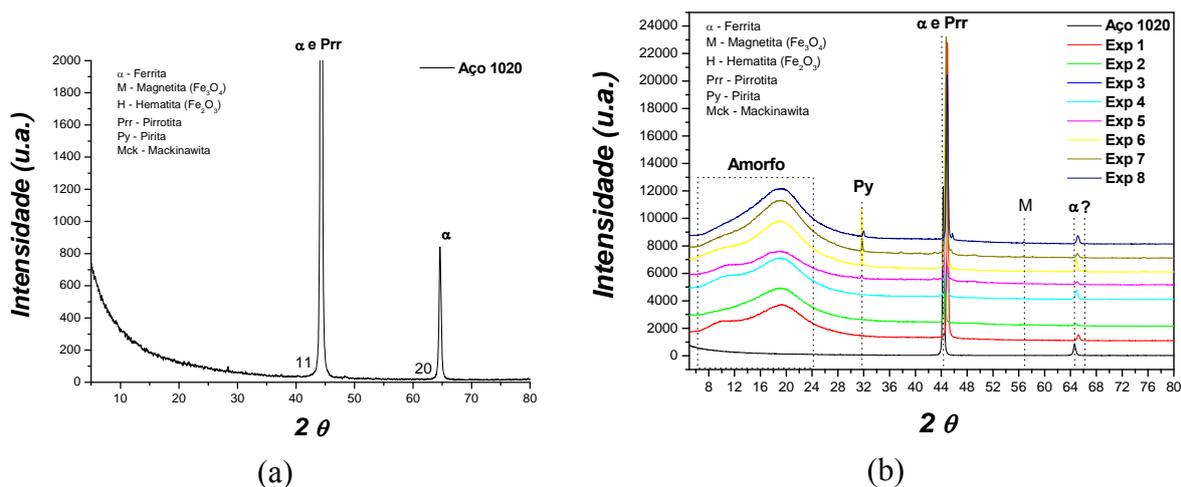


Figura 4.56: DRX dos 8 primeiros experimentos do planejamento fatorial 2^4 . Eletrodo de aço carbono 1020.

Como é possível observar na FIGURA 4.57, apenas na presença de cloreto, FIGURA 4.58, aparece cristalinidade suficiente para identificar os sulfetos de ferro como pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) e mackinawita ($\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ ou $\text{FeS}_{(1-x)}$), de acordo com as possíveis interconversões dos tipos de sulfeto de ferro.

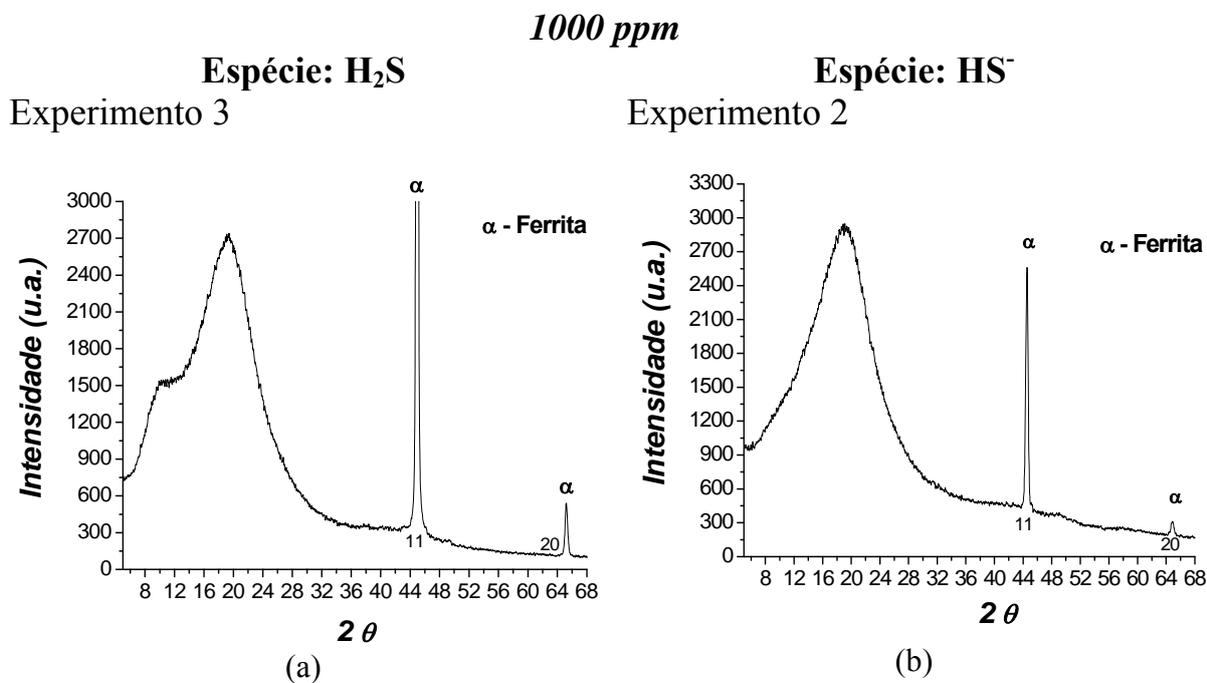


FIGURA 4.57: DRX de um eletrodo de aço carbono 1020 exposto a 1000 ppm H_2S , experimentos (3), (a). Experimento (2) exposta a exposta a 1000 ppm HS^- (b).

A maior quantidade de sulfeto protetor na forma de pirita foi encontrada no experimento (6), em menor concentração de sulfeto no meio de HS^- .

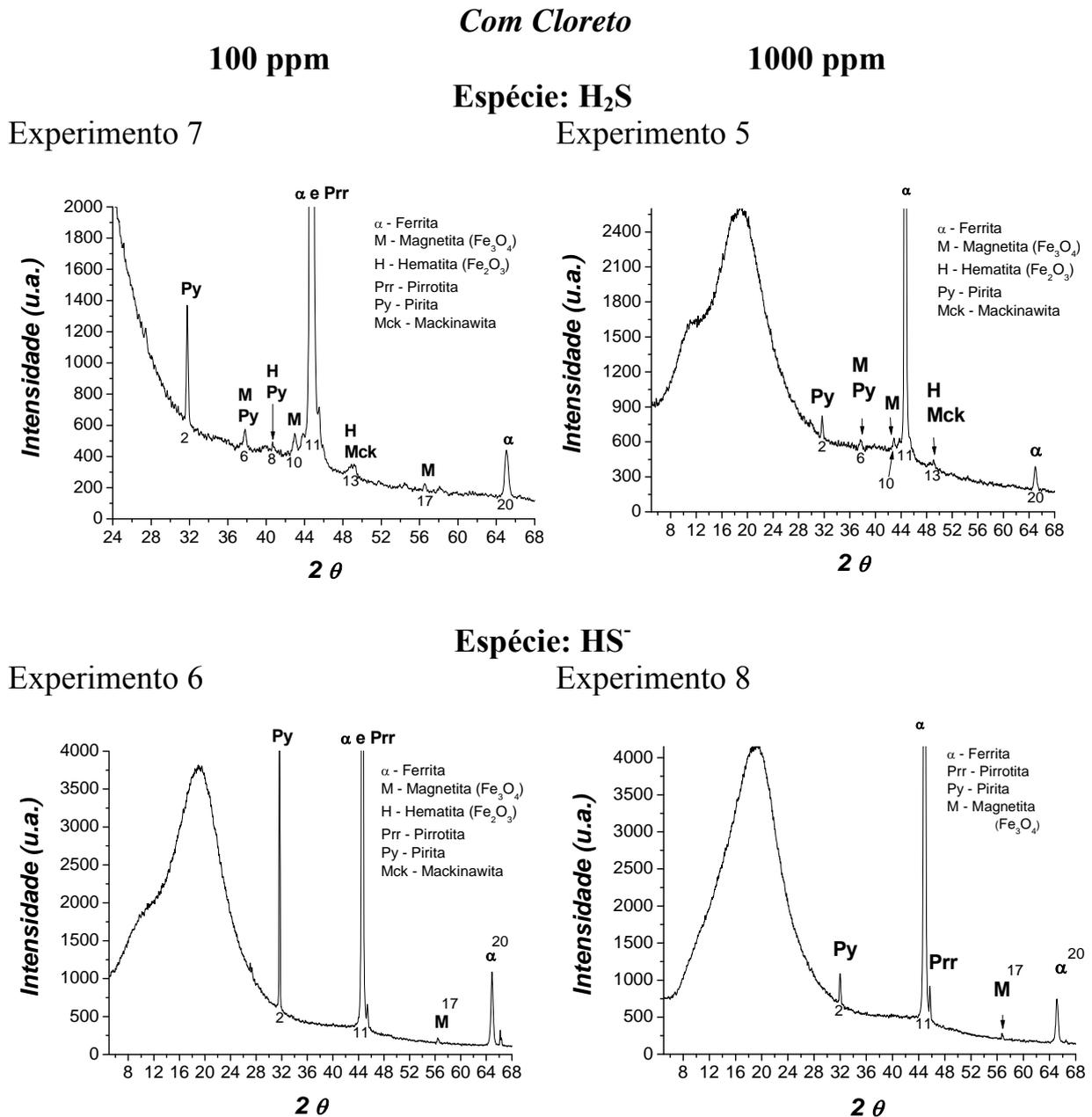


FIGURA 4.58: DRX de um eletrodo de aço carbono 1020 exposto a 1000 ppm H_2S , experimentos (3), (a). Experimento (2) exposta a exposto a 1000 ppm HS^- (b).

A TABELA 4.24 apresenta os resultados de DRX para os experimentos do planejamento fatorial com o aço 1020, onde é possível observar

que a maior intensidade relativa se encontra nos experimentos (5) e (6), com 9,8 e 34,1, respectivamente.

Para o aço carbono 1040 foram encontrados apenas os picos referentes a fase α -ferro da perlita e um alo amorfo relativo a formação de filme. Não foi possível a identificação de nenhum tipo de sulfeto de ferro ou óxido de ferro com cristalinidade suficiente para se detectado.

TABELA 4.24: Resultados de difração de raios X para os experimentos do planejamento fatorial com o aço 1020.

Número do pico	Espaçamento interplanar $\langle d \rangle$ (Å)	Possíveis fases*	Intensidade Relativa $\langle I_r \rangle$								
			0	1	2	3	4	5	6	7	8
11	2.0262	Ferrita (110) Pirrotita (102)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
20	1.43363	Ferrita (200)	6.8	2.5	12.2		6.2	4.6	7.8	2.7	6.0
17	1.61576	Fe ₃ O ₄ (511)							1.6	1.4	2.3
10	2.09768	Fe ₃ O ₄ (400)						7.5		3.4	
2	2.79284	Pirita (200)						9.8	34.1	8.4	8.7
13	1.83858	Fe ₂ O ₃ (024) Mackinawita (200)						5.3		2.2	
6	2.42283	Fe ₃ O ₄ (210) Pirita (222)						7.4		3.5	
8	2.21165	Fe ₂ O ₃ (113) Pirita (211)								3.0	

*Source: pyrite: JCPDS no. 42-1342; pyrrhotite: JCPDS no. 75-0602; mackinawite: JCPDS no. 15-0039; Fe₃O₄: JCPDS no. 88-0868; Fe₂O₃: JCPDS no. 87-1169; and ferrite: JCPDS no. 06-0698.

4.8.4 - Conclusões parciais

- Apesar das medidas de raios X revelarem produtos de corrosão bastante amorfos, se tem indicativo da presença de espécies com cristalinidade suficiente para serem detectadas, tais como pirita (FeS₂) e pirrotita (Fe_(1-x)S), mas somente na presença de cloreto. Isso indica que a maior dissolução do metal contribuiu para que estes tipos de sulfeto de ferro, descritos na literatura como mais protetores, sejam formados.

- As medidas de MEV do filme formado em presença de HS^- revelaram que o filme de sulfeto de ferro tem morfologia globular na ausência de cloreto, ao passo que em presença deste íon, se tem um filme mais compacto.
- Quando se compara os resultados de MEV com os resultados observados pelas medidas de impedância eletroquímica de seções anteriores. O aumento de área, pela mudança de morfologia, está de acordo com o aumento na capacitância do filme observado pela impedância.
- As microanálises *ex situ* mostram que a fração Fe/S é sempre maior quando se focaliza o grão perlítico do aço carbono, indicando que o filme começa a crescer em cima dessa fase, como proposto na literatura por alguns autores. Este crescimento sobre o grão perlítico durante a evolução da corrosão foi acompanhado *in situ* e será apresentado na próxima seção.

4.9 - Análise da evolução da corrosão por microscopia óptica *in situ*

Sabe-se que um produto de corrosão como o sulfeto de ferro pode atuar em diferentes graus de inibição ou mesmo ativação da corrosão do aço, o que dependerá de outros fatores, tais como: concentração de sulfeto, espécie de sulfeto dissociada no meio, presença de sais e da própria microestrutura da liga. A imagem da superfície corroída pode oferecer muitas informações sobre o processo de corrosão, isto é, a observação das heterogeneidades microscópicas do material metálico tais como: contornos de grãos, inclusões, fases metálicas presentes e zonas termicamente afetadas [4]. Muitos destes defeitos superficiais podem ser observados utilizando um microscópio óptico e, para tanto, foi construído uma célula eletroquímica especial que permitiu a observação *in situ* da progressão dos efeitos da corrosão sobre as heterogeneidades, gerando uma sequência de imagens que é representativa da evolução do ataque em função do tempo de exposição ao meio agressivo ou do potencial aplicado.

Como descrito na parte experimental, a superfície do eletrodo foi filmada tanto durante o monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{ca}) como durante as curvas de polarização (CP).

As sequências de imagens coletadas foram tratadas e quantificadas quanto à variação de cor e contraste. Na verdade foi determinado quanto de um contraste se alterou durante o ensaio de corrosão a partir da imagem binarizada da superfície corroída. Os resultados foram alocados em tabelas para descrever as condições do tratamento da imagem, com destaque a resolução (em pixel) convertida em tamanho de área observada (em micrômetros), área total medida (em μm^2), e ajuste do *threshold* da imagem, etc. Para mais detalhes, rever o procedimento utilizado para as filmagens *in situ* na seção 3.8.1, e o fluxograma de tratamento das imagens obtidas na Figura 3.13.

4.9.1 - Monitoramento durante a medida de potencial de circuito aberto

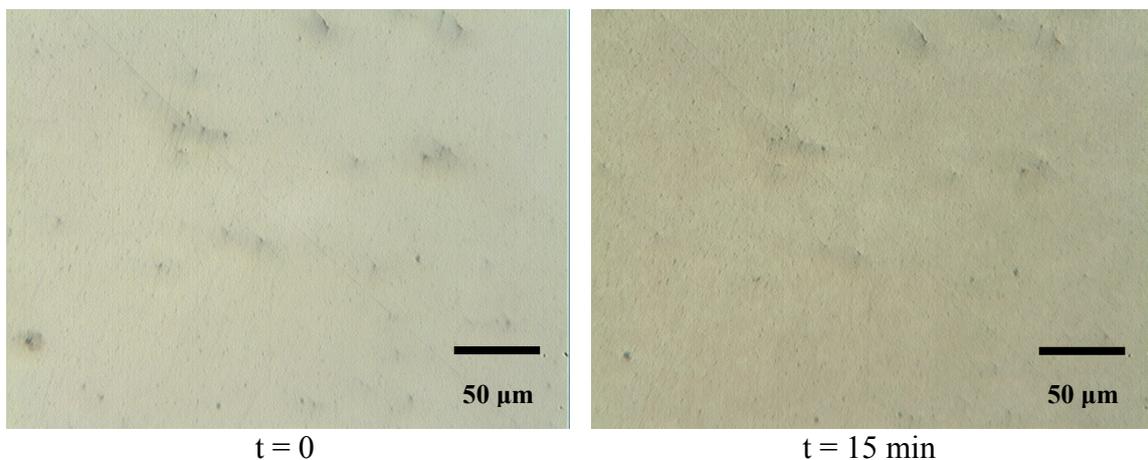
A filmagem *in situ* da superfície do eletrodo realizada durante a medida do E_{ca} em uma concentração de 100 ppm de H_2S com um tempo de aquisição das imagens da superfície do eletrodo a cada 0,1 s, é apresentada na FIGURA 4.59. As demais imagens colhidas durante o E_{ca} estão disponibilizadas no Anexo 3 que está subdividido em seções de “A” a “F” de acordo com a condição experimental utilizada no planejamento fatorial 2^4 .

Os gráficos obtidos para os demais experimentos, e as observações pertinentes serão apresentadas na TABELA 4.26 que resume os resultados observados durante o E_{ca} para os experimentos 1 e 7 com o aço 1020 e 9 e 15 com o aço 1040.

4.9.1.1 - Aço Carbono 1020

4.9.1.1.1 - Experimento 1: E_{ca}

Neste experimento é possível observar que as imagens da evolução da corrosão revelam os grãos perlíticos em coloração mais escura, FIGURA 4.59. De acordo com o tempo de imersão, nos primeiros 15 min a superfície toda escurece, o que pode estar caracterizando as primeiras etapas de adsorção e crescimento do filme como mackinawita e nucleação em toda a superfície do aço. Na sequência aos 15 min de imersão, supõe-se que se inicia a dissolução do filme sobre os grãos ferríticos e, devido a sua maior porcentagem, a imagem começa a clarear novamente. A partir desse ponto só os grãos perlíticos que escurecem na imagem (o qual será nomeado aqui como área atacada) e o E_{ca} começa a se deslocar para valores mais positivos. Isto caracteriza o crescimento de um fino filme de sulfeto de ferro, mas agora predominantemente nas regiões perlíticas, sendo que tal filme pode estar reduzindo a velocidade de dissolução destas regiões, o que justificaria o aumento no E_{ca} (ver gráfico da TABELA 4.26 para este experimento). Por fim, acima de 45 min a fração de área atacada não tem grande alteração, como pode ser visto na TABELA 4.25.



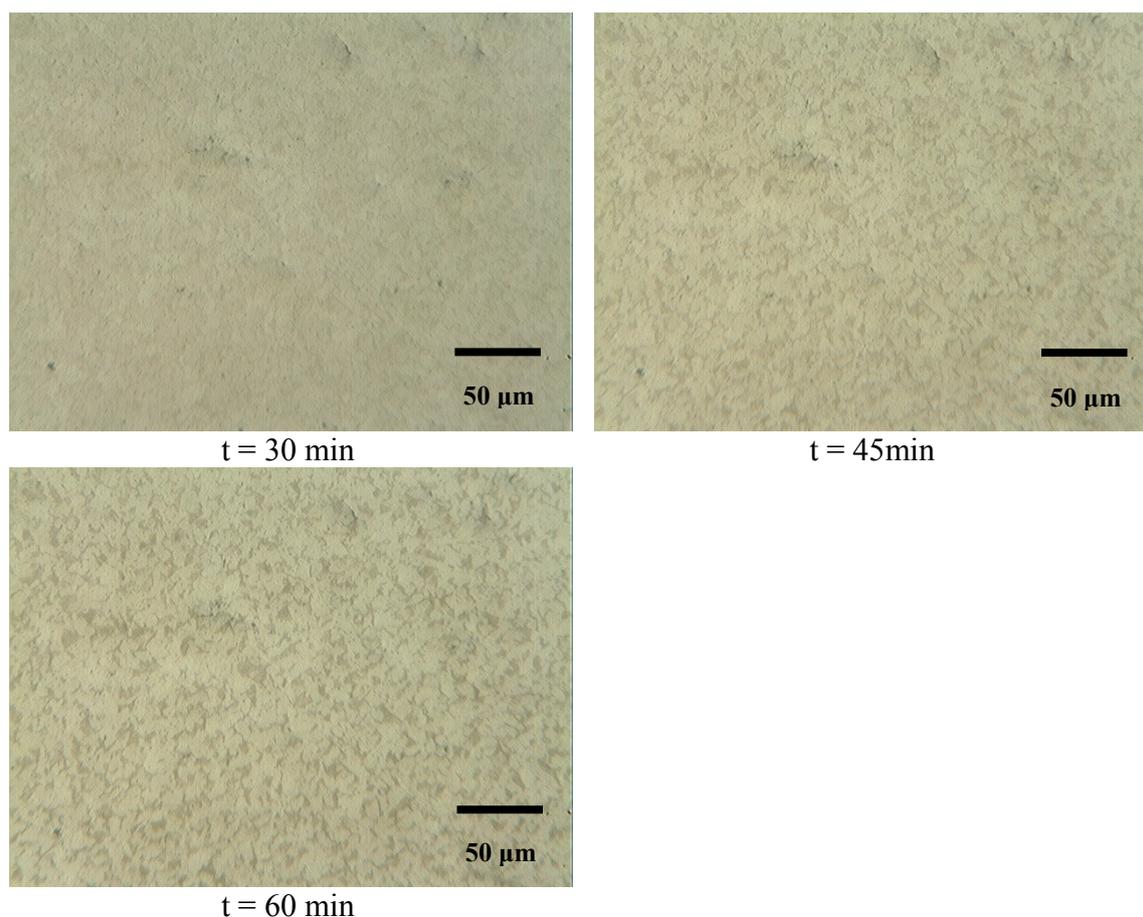


FIGURA 4.59: Quadro extraídos da filmagem do Experimento 1, nos tempos = 0, 15, 30, 45, 60 min, durante o monitoramento do E_{ca} em 100 ppm de H_2S , pH 4, sem NaCl. Aumento 200x.

TABELA 4.25: Tabela do programa *ImageJ* com *in put* e *out put* (resultados).

<i>Programa</i>		<i>ImageJ</i>		
Aço		1020		
Resolução		640 x 480 pixel		
Tamanho original		340,0 x 255,0 µm		
Distância em Pixels		1.88x e 1.88y		
Área total		86700 µm ²		
Threshold inferior		0		
Threshold superior		168		
<i>Resultados</i>				
Pontos	Atotal	Tamanho	Fração	Tempo
6464	4180	0,647	4,8	0
3415	66164	19,375	76,3	15
6229	31994	5,136	36,9	30
4334	42837	9,884	49,4	45
4006	42147	10,521	48,6	60

Durante o monitoramento do E_{ca} , além da corrosão intergranular que é observada no experimento 1, ocorre também a corrosão por pites no experimento 7, onde o cloreto está presente (ver quadro no Anexo 3A). Nesse experimento é possível observar a formação de um halo catódico ao redor do pite que pode indicar uma espessura distinta do filme de sulfeto nestas regiões [67], além da estabilização do pite com zona de dissolução ativa. Ver *zoom* digital apresentado na Figura 4.60.

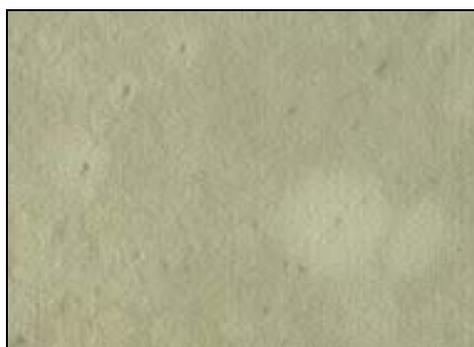


Figura 4.60: *Zoom* digital da medida de E_{ca} realizada nas condições experimentais do experimento 7.

Finalizando a discussão sobre o monitoramento do E_{ca} , um resumo dos demais experimentos é apresentado próxima subseção.

4.9.1.1.2 - Resumo dos resultados

As micrografias sequências da superfície quantificadas com o programas *ImageJ* permitiram o estabelecimento da fração de área atacada de forma comparativa com a evolução do E_{ca} medido. Estes resultados são apresentados e discutidos de forma resumida na TABELA 4.26 separadamente para os dois aços utilizados. De uma maneira geral, podemos concluir que o aço com maior teor de grão ferríticos (1020) mostra as informações do que acontece sobre esta microestrutura. Neste caso um pico de dissolução é visível na ausência e presença de cloreto nos experimentos 1 e 7 realizado com este aço.

TABELA 4.26: Monitoramento do E_{ca} e área atacada da superfície do eletrodo em função do tempo de exposição ao meio de H_2S .

Exp.	1020 – Fase Perlita 33%	Anexos
1	<ul style="list-style-type: none"> • Aos 10 min o E_{ca} passa por um mínimo - o sulfeto acelera a dissolução. • De 15 a 30 min. Dissolução do filme sobre a fase ferrita – a imagem começa a clarear e aparece a corrosão intergranular e aparece um pico na fração de área atacada, relativo a dissolução do filme. • A curva de E_{ca} tende a potenciais mais positivos – inclinação indica um leve espessamento da camada e um aumento na formação de filme protetor, barrando os sítios ativos a dissolução, tais como contornos de grãos. • A fração máxima de área atingida coincide com o menor valor de E_{ca} – k_{ps} necessário para se atingir a saturação foi alcançado em tempos menores. • Ao fim de 60 min 50 % da superfície é modificada – se atinge uma espessura limite, pois a fração de área não varia mais e o E_{ca} começa a se estabilizar. 	
7	<ul style="list-style-type: none"> • O E_{ca} passa por um máximo em 4 min devido adsorção das espécies H_2S_{aq} ou $FeSH_{aq}^-$ - a imagem não se altera. • Entre 4 e 15 min. Aumento da adsorção em toda superfície exceto em contornos de pite, zonas claras circulares (halo catódico) – imagem escurece. • Entre 15 a 30 min a imagem escurece a fração de área escura ou atacada atinge um máximo em 70%, Pode estar ocorrendo um aumento na adsorção $FeSH_{aq}^-$, mas o E_{ca} se desloca levemente para valores mais negativos. A partir desse tempo há também a revelação dos grãos perlíticos indicando uma corrosão intergranular. • De 30 a 45 min ocorre a dissolução do filme sobre a ferrita - imagem clareia. Isto se deve a maior porcentagem dessa fase na microestrutura do aço 1020. A fração área escura torna a cair para um valor de 30%. • Entre 45 min e 60 min a porcentagem de área atacada permanece praticamente inalterada e o E_{ca} atinge um valor constante indicando que o processo de corrosão atingiu o estado estacionário. 	

	1040 – Fase Perlita: 96,57% ± 2,06		
9	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da adsorção na superfície até 10 min – imagem escurece. • Entre 10 e 20 min. Dissolução do filme sobre a ferrita — imagem clareia com menor intensidade devido a menor porcentagem dessa fase. • Entre 20 e 30. Espessamento do filme sobre a perlita – imagem escurece novamente. • Crescimento contínuo, mas sinuoso, talvez indicando sucessivas dissoluções e retomadas no crescimento. • O E_{ca} ainda estava variando ao final de 60 min. • Ao fim de 60 min, 90 % da superfície é atacada – se atinge uma espessura limite, pois a fração de área não varia mais. 	<p>3B</p>	
15	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da adsorção $FeSH^-_{aq}$ em toda a superfície em 5 min – imagem escurece. • Fração máxima de área atacada é atingida nos primeiros 5 min. • Após esse máximo ocorre certa estabilidade intercalada de zonas de dissolução e crescimento de filme. • Perlita ficou mais escura com o aumento do tempo de imersão. • A estabilização no crescimento parece estar de acordo com a curva de E_{ca} que se estabiliza após 30 min de imersão. 	<p>3C</p>	

4.9.2 - Monitoramento durante a obtenção das curvas de polarização

Alguns dos quadros capturados durante as filmagens *in situ* das curvas de polarização serão apresentados a seguir em concentração de H₂S de 100 ppm, referente ao experimentos 1. Os demais experimentos estão apresentadas na TABELA 4.28 seguindo a mesma sequência da seção anterior.

A aquisição das imagens foi realizada a 0,2 frame s⁻¹, ou seja, a cada 5 s, sendo que as imagens colhidas para as outras condições experimentais se encontram disponibilizadas no Anexo 3.

4.9.2.1 - Aço Carbono 1020

4.9.2.1.1 - Experimento 1: CP

Na filmagem *in situ* da curva polarização do experimento 1, apresentada na FIGURA 4.61, a coloração dos grãos perlíticos se tornou ainda mais intensa e foi proporcional ao incremento da corrente, durante a varredura anódica de potenciais (ver gráfico da TABELA 4.28 para este experimento). Neste caso, o mesmo grão perlítico que nucleava o filme de sulfeto de ferro durante os estágios iniciais de crescimento, como demonstrado na medida de E_{ca}, agora sofre dissolução intensa indicando que o filme não é espesso o suficiente para ter um caráter protetor.

O valor máximo de fração de área atacada é atingida no potencial de -0,43 V em 48 min de filmagem, com uma corrente de 1,5x10⁻⁴, ver TABELA 4.27.

Na FIGURA 4.62 é apresentado um *zoom* digital da região marcada com um círculo tracejado na micrografia da FIGURA 4.61 em t = 60 min. Neste aumento é possível observar que a perlita adquire uma coloração levemente

azulada devido à presença de filme de sulfeto sobre ela, mas esta afirmação só poderá ser confirmada através da visualização do aço carbono 1040, que possui uma maior fração deste microconstituente.

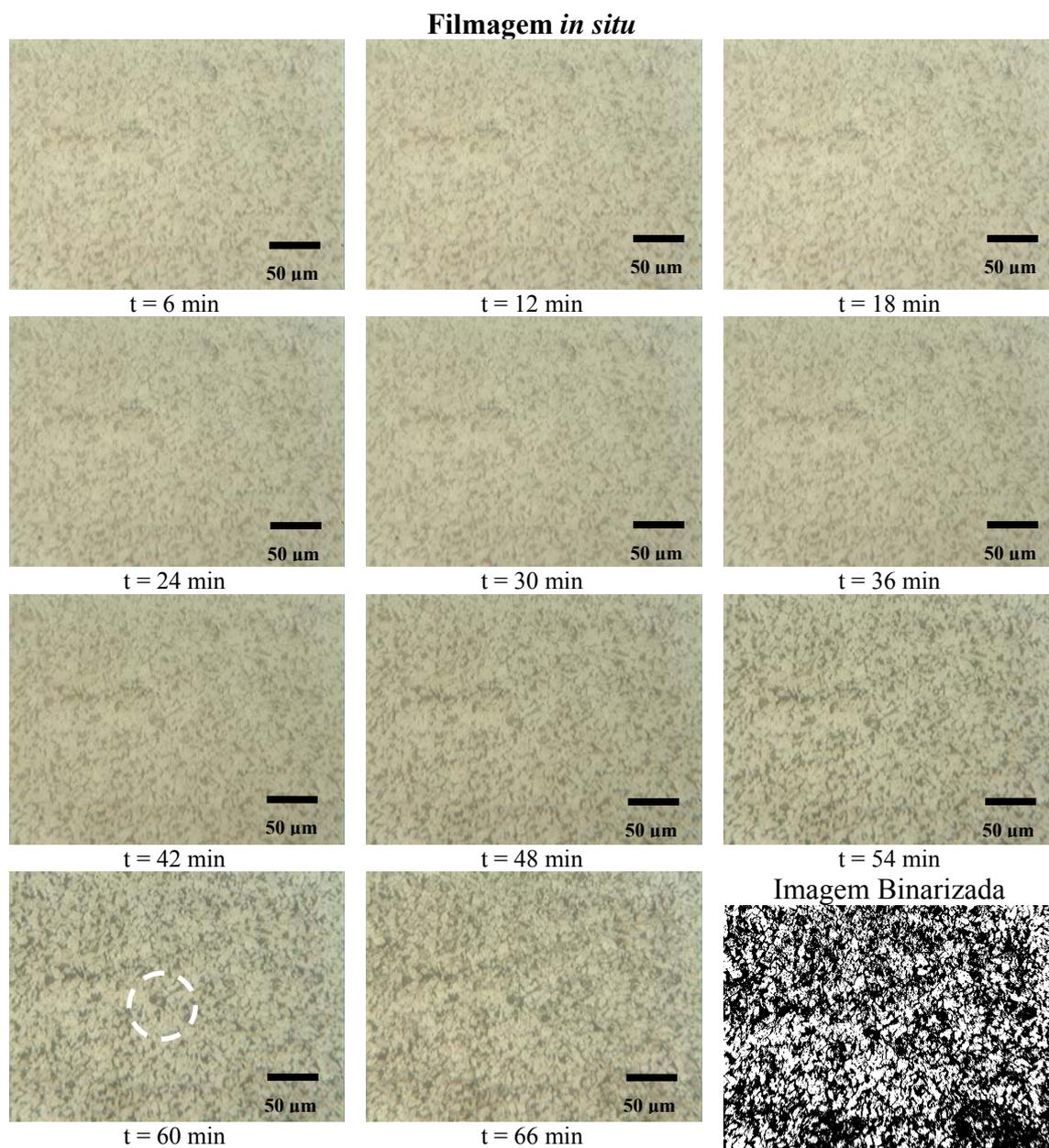


FIGURA 4.61: Resolução 640x480, 1 frame s^{-1} , aumento de 200x, célula de fundo chato. Filmagem do experimento 1, em aço 1020, durante a curva de polarização em 100 ppm de H_2S , pH 4, sem NaCl. Quadros retirados nos tempos = 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 e 66 min.

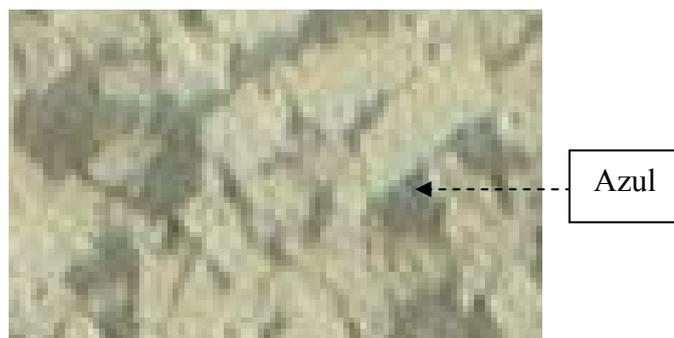


FIGURA 4.62: Zoom digital da região marcada no tempo de 60 min na FIGURA 4.61.

TABELA 4.27: Tabela do programa *ImageJ* com *in put* e *out put* (resultados).

<i>Programa</i>		<i>ImageJ</i>		
Aço		1020		
Resolução		640 x 480 pixel		
Tamanho original		340,0 x 255,0 μm		
Distância em Pixels		1.88x e 1.88y		
Área total		87000 μm^2		
Threshold inferior		0		
Threshold superior		168		
<i>Resultados</i>				
Pontos	Atotal	Tamanho	Fração	Tempo
3609	18049.8	5.001	20.8	0
3638	16196.136	4.452	18.7	6
3665	17340	4.731	20	12
3639	12162.271	3.342	14	18
3548	39648.315	11.175	45.7	24
3666	37724.096	10.29	43.5	30
3464	42273.306	12.204	48.8	36
1357	72203.993	53.209	83.3	42
915	76275.964	83.362	88	48
1653	63510.292	38.421	73.3	54
1132	66231.238	58.508	76.4	60
540	74458.42	137.886	85.9	66

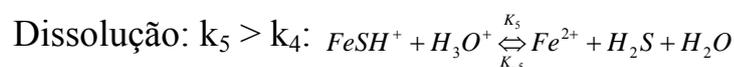
4.9.2.1.2 - Resumo dos resultados

As micrografias obtidas durante as curva de polarização e a fração área atacada em função do tempo são apresentados para os experimentos 1 e 7 com aço carbono 1020 e 9, 15 e 13 com o aço 1040. Esses resultados estão agrupados na TABELA 4.28.

Destes resultados se destaca o ocorrido com o aço que apresenta a maior fração de grãos perlíticos, aço 1040, pois a alteração na imagem da superfície é majoritariamente devido a modificações sobre este grão. Na seção anterior durante a medida de E_{ca} , foi levantada a hipótese do crescimento do filme de sulfeto de ferro sobre os grãos perlíticos devido a coloração levemente azulada observada. Desse modo, com uma maior fração destas regiões composicionais da liga, esta hipótese pode ser melhor verificada aqui.

Nos tempos de 12, 15 e 18 min, FIGURA 4.63 (Ver também Anexo 3), as micrografias *in situ* indicam que o grão perlítico assume inicialmente uma coloração azulada em tempos de 12 min de filmagem, passa a marrom em 15 min e por fim volta a coloração azul inicial só que um pouco mais intensa, já aos 18 min de filmagem. Este grão indica uma tendência geral da superfície da amostra que pode ser observada no resto da imagem retirada *in situ* e na fração de área modificada da superfície calculada pelo tratamento da imagem. Para este último, um pico de dissolução é observado na TABELA 4.28 nos gráficos dos experimentos 15 e 13 em 100 e 1000 ppm de sulfeto, respectivamente, mas apenas quando o cloreto está presente no meio.

A fração de área atacada é atribuída a mudança de cor da imagem. Se a coloração indicar um aumento na espessura tem-se um indicativo visual de que ocorreu essa dissolução. Portanto, as reações listadas nas equações 4 e 5, na introdução deste trabalho, podem estar ocorrendo simultaneamente de modo que haja desequilíbrios locais que fazem com que se tenha a dissolução do filme, seguida de um novo crescimento. Estes desequilíbrios locais podem ser devido a variações de pH, ou mesmo devido ao crescimento do filme que barra a dissolução de um grão em detrimento de outro, mas principalmente devido a presença de cloreto que acelera a dissolução do metal. As possíveis reações que podem estar ocorrendo no experimento 15 e 13 são:



Estas alterações ocorrem sobre o grão perlítico devido a formação de áreas anódicas e catódicas entre as lamelas das fases α -ferro e cementita, pois existem diferenças de composição química entre as mesmas. Isto pode contribuir para uma variação local de pH sobre estes grãos. Como a solubilidade do sulfeto de ferro é menor em pHs maiores, ele irá se depositar sobre estas lamelas [47-49]. Esta observação foi confirmada pelas medidas de MEV das lamelas de cementita do grão perlítico (FIGURA 4.49a) e pelas microanálises destas regiões (FIGURA 4.55).

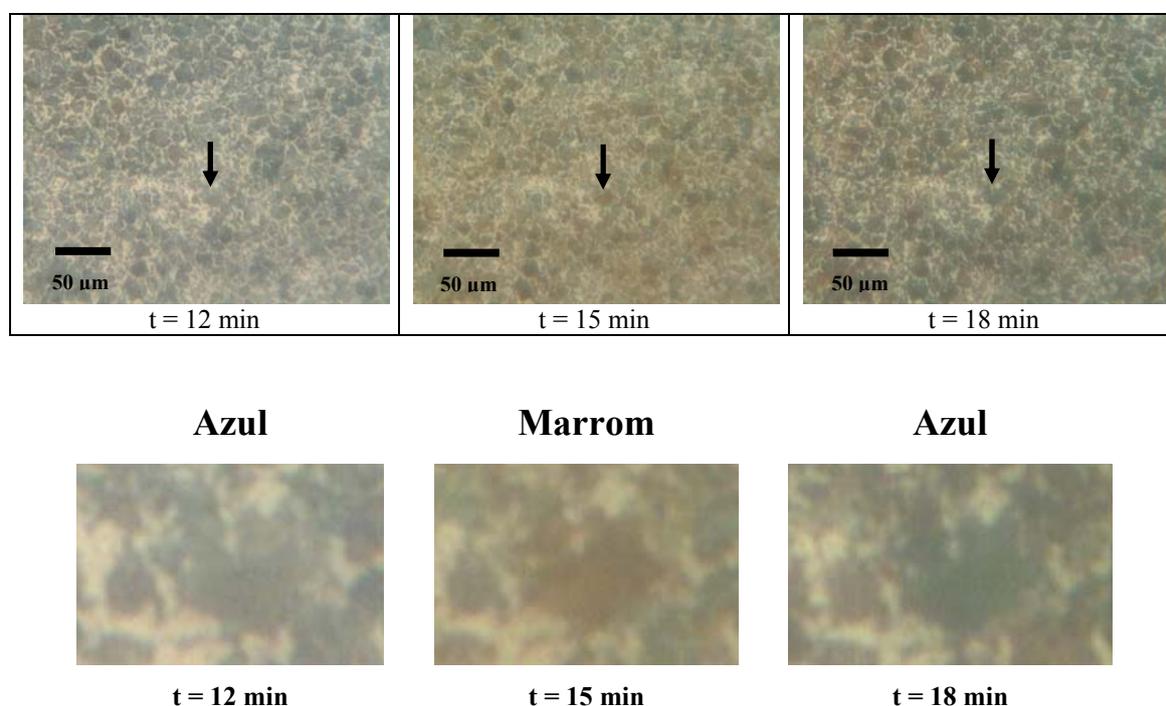


FIGURA 4.63: *Zoom digital da região marcada nos tempos de 12, 15 e 18 min. Ver sequência completa da filmagem *in situ* para este no Anexo 3f.*

Quando se varia a concentração de sulfeto de 100 para 1000 ppm (experimentos 15 e 13 respectivamente), o pico de dissolução cai de 40%, para 30 % indicando que as alterações observadas na imagem são referentes a presença de sulfeto. Além disso, a fração de área atacada atingiu o máximo de 100% cerca de 50 mV antes devido ao maior ataque a superfície do aço na maior concentração de sulfeto.

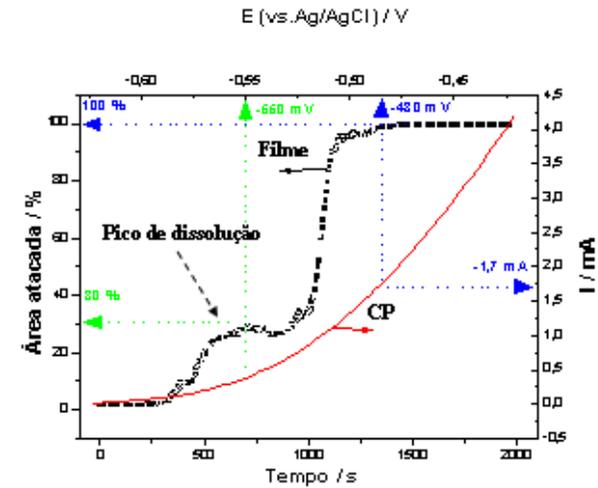
TABELA 4.28: Curva de polarização em função da área atacada em meio de H₂S.

Exp.	1020 – Fase Perlita 33%	Anexos
1	<ul style="list-style-type: none"> • Coloração da fase perlítica se tornou mais intensa – perlita é atacada e pode ser zona para formação de sulfeto de ferro. • Ataque ou formação de filme é proporcional ao incremento da corrente. • Aqui também ocorre um aumento sinuoso da fração o que pode estar atrelado a dissolução e crescimento do filme. • Em 50 min. a maior fração de área atacada é atingida no potencial de -0,43 V em 48 min de filmagem, com uma corrente de 5×10^{-5} A. • O grão perlítico desenvolve a coloração azulada devida a formação de filme de sulfeto sobre ela, mas como o aço 1020 tem pouca fração deste microconstituente, esta variação não é tão nítida. 	
7	<ul style="list-style-type: none"> • De 0 a 15 min. a coloração da fase perlítica se tornou mais intensa – perlita é atacada mais intensamente em presença de cloreto. • Entre 15 e 35 min não houve variação da área atacada. • Após 54 min. a ferrita também é atacada e a corrente de dissolução aumenta proporcionalmente. Algumas ferritas clareiam ainda mais, enquanto outras escurecem – zonas anódicas e catódicas. • A maior fração de área atacada foi atingida no potencial de -0.25 V em 48 min de filmagem, com uma corrente de $5,5 \times 10^{-4}$ A. • A fase perlítica não desenvolve coloração azulada perceptível nesse experimento, talvez devido a presença de cloreto que acelera a dissolução do metal. 	

	<p>1040 – Fase Perlita: 96,57% ± 2,06</p>		
<p>9</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Até 18 min. a fração de área atacada passa por um máximo. Diferentemente do que ocorreu para a polarização anódica do aço 1020 em que houve ataque contínuo da superfície, nesse caso, houve o crescimento de filme de sulfeto de ferro passivante. • Mudança na coloração do grãos perlíticos que vão de marrom claro, marrom escuro, e azul* – espessamento do filme de sulfeto de ferro. • As condições de pH são favoráveis para o crescimento de um filme de sulfeto de ferro mais espesso. • A coloração azul do filme de sulfeto sobre o grão perlítico parece ter um aumento gradual. <p>* A coloração azul é característica de filmes de sulfeto de ferro, mas vale ressaltar que a coloração aqui é proporcional a espessura do filme formado também.</p>		<p>3E</p>
<p>15</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Na fração de área atacada se tem um pico de dissolução aos 500 s. • No potencial de -430 mV 100% da superfície é modificada. • Um maior valor de corrente é atingido durante a CP de -1,5 mA se comparado aos -0,13 mA do experimento 9 sem Cl⁻ - maior dissolução. • Mudança na coloração do grão perlíticos foi variando entre marrom claro, marrom escuro, e azul – espessamento e dissolução do filme de sulfeto de ferro. • Filme muito fino – as condições de pH não são favoráveis para o crescimento de um filme mais espesso. 		<p>3F</p>

13

- Na fração de área atacada o pico de dissolução ocorre um pouco mais tarde, aos 600 s, quando se tem uma maior concentração de sulfeto.
- O pico de dissolução é 10% menor quando a concentração de sulfeto passa de 100 para 1000 ppm – com mais sulfeto a dissolução do filme e reduzida.
- A fração máxima de modificação da imagem, devido a corrosão, é alcançada 50 mV antes, ou seja, no potencial de -480 mV – a maior concentração de sulfeto atacou mais a superfície.
- Embora este fato tenha ocorrido, o valor de corrente é bastante semelhante, -1,7 mA é bastante semelhante ao do experimento 15.



4.9.3 - Meio de HS⁻

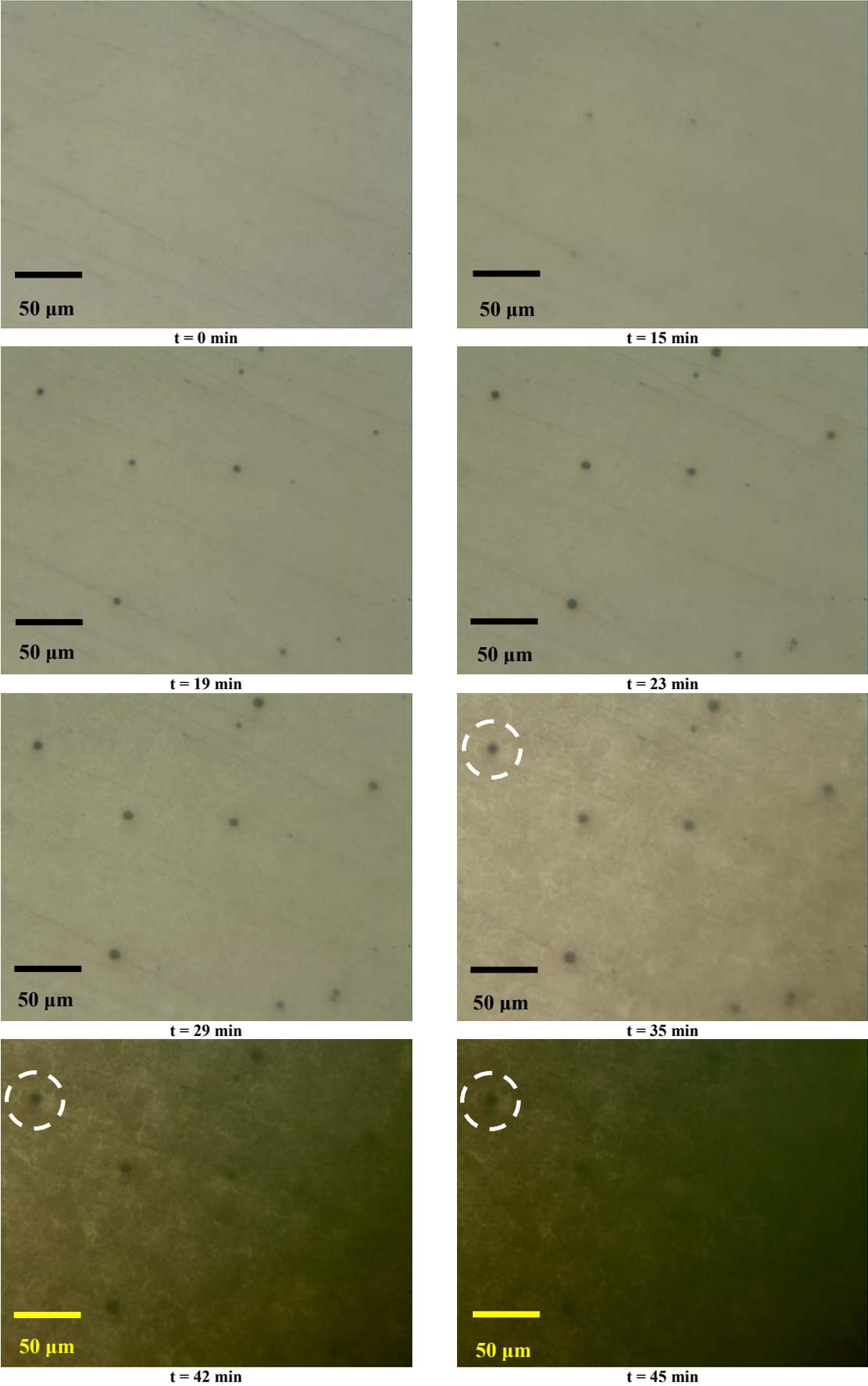
Nesta subseção serão apresentadas as filmagens *in situ* do experimento 2, em meio de HS_{aq}⁻. Como indicado pelo diagrama de Pourbaix em pHs entre 8-10 pode ocorrer a formação de filmes de sulfeto de ferro com diferentes estequiometrias (rever FIGURA 1.6). Para estes experimentos a superfície de um eletrodo de aço 1040 foi filmada durante a medida do E_{ca} e durante a curva de polarização anódica (CP) a uma taxa de aquisição das imagens de 0,2 e 0,5 frame s⁻¹, respectivamente para estas duas técnicas.

Os resultados obtidos estão apresentados a seguir primeiramente para o E_{ca} e a seguir para a CP.

4.9.3.1 - Potencial de circuito aberto

4.9.3.1.1 - Experimento 10: E_{ca}

A filmagem do experimento 10 durante o E_{ca} revelou o aparecimento de pites de corrosão, como pode ser visto na FIGURA 4.64, após 15 min de monitoramento. Este pites ocorrem em regiões pré-dispostas a corrosão como inclusões do tipo MnS (rever FIGURA 1.3). Em seguida aos 29 min de exposição se observa também o início de um corrosão intergranular seguida pelo crescimento de um filme de passivação a partir de 35 min. Este se desenvolve até que aos 45 min a superfície fica toda opaca e a visualização não é mais possível.



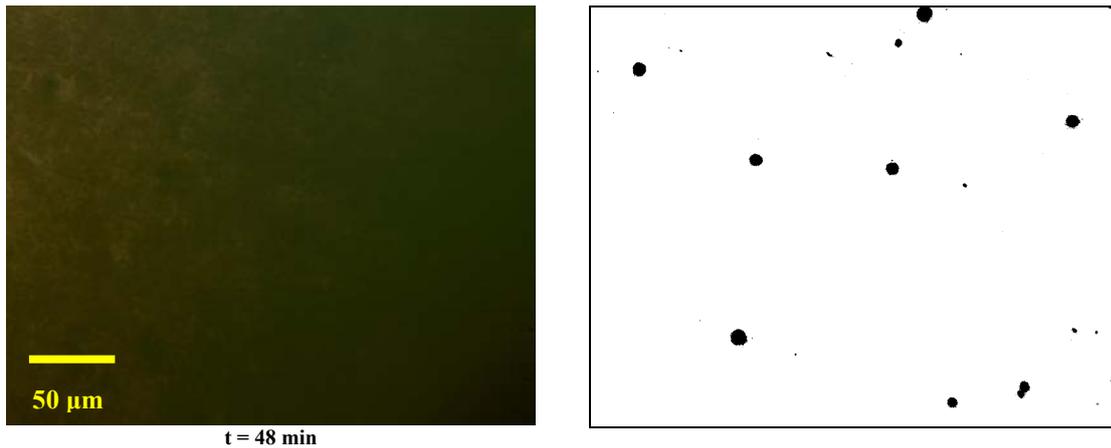


FIGURA 4.64: Resolução 1280x1024, 0,1 frame s^{-1} , aumento de 200x, célula de fundo chato. Instantes iniciais de aparecimento e crescimento de pites. Revelado pela filmagem *in situ* do experimento 10 após o E_{ca} em 1000 ppm de HS_{aq}^- , pH 8-10, sem NaCl. Quadros retirados nos tempos = 15, 19, 23, 29, 35, 42 e 45 min.

Um *zoom* digital é apresentado na Figura 4.65 referente as regiões marcadas com um círculo tracejado na micrografia da FIGURA 4.64 nos tempos de 35, 42 e 45 min. Neste aumento é possível observar a formação do halo catódico ao redor do pite que se forma quando o pite está em dissolução ativa. O halo pode ser devido a formação de uma zona catódica ao redor do pite, espessura distinta do filme de passivação ou a formação de microlentes [67, 92].

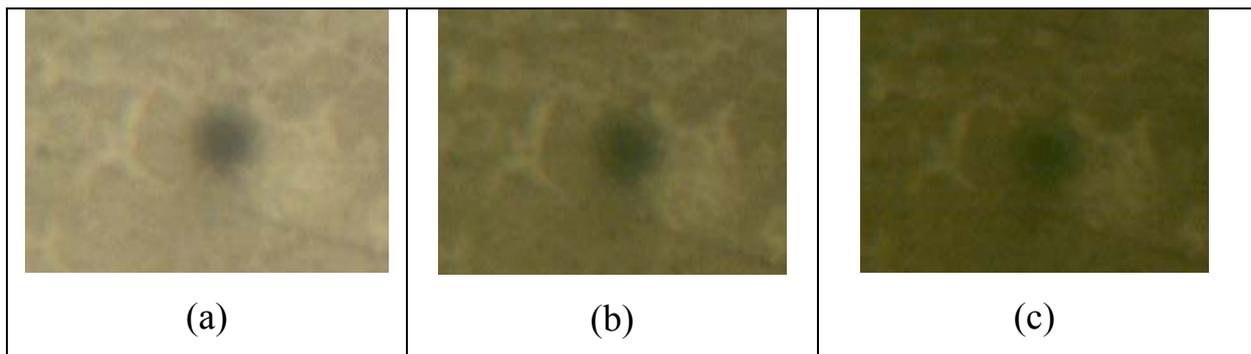


Figura 4.65: *Zoom* digital da região marcada da FIGURA 4.64 nos tempos de 35 (a), 42 (b) e 45 min (c).

Analisando a FIGURA 4.66 (a), que relaciona a fração de área recoberta com o perfil da E_{ca} . O crescimento deste filme se acentua com o início da corrosão intergranular após 29 min de exposição, FIGURA 4.66, a qual é caracterizada pelo aparecimento dos grão perlíticos. A queda de potenciais

começa a diminuir até praticamente estabilizar por volta de 42 min de exposição. A fração de área atacada referente aos pites, FIGURA 4.66 (a), é sobreposta pelo crescimento do filme de passivação de sulfeto de ferro, o qual, acima desse tempo já atinge 100% de recobrimento, para as condições listadas na TABELA 4.29. Os pites só podem ser acompanhados até que o filme cresça e impossibilite sua visualização.

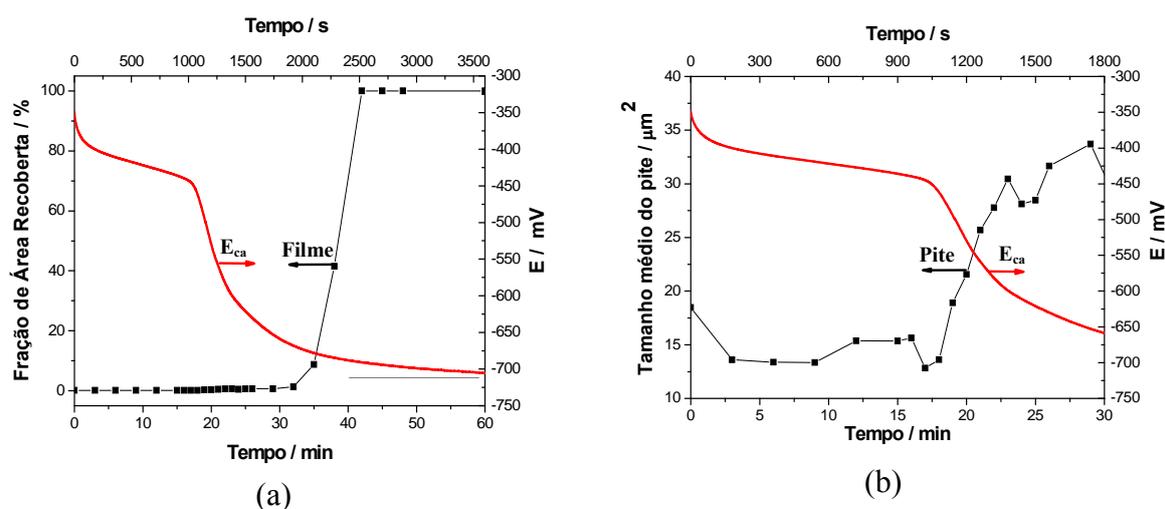


FIGURA 4.66: E_{ca} em função da fração de área recoberta (a). E_{ca} em função do tamanho médio dos pites até 30 min de monitoramento, pouco antes da passivação (b). Dados calculados pelo programa *ImageJ* a partir da análise da imagem filmada *in situ* da superfície de um eletrodo de aço 1040 em 1000 ppm de HS_{aq}^- durante o monitoramento do E_{ca} (Experimento 10).

Analisando a FIGURA 4.66 (b), que relaciona o tamanho médio desses pites com o perfil da E_{ca} até 30 min de monitoramento do E_{ca} , observa-se que, concomitantemente com o aparecimento dos pites, é acentuada a queda do potencial de circuito aberto em direção a valores mais negativos após o primeiro patamar [92]. Como apresentado anteriormente a redução do potencial nesse caso contribui para que a oxidação do metal se inicie em potenciais mais negativos e favoreça a passivação com a formação de um filme de sulfeto de ferro fazendo com que o E_{ca} se estabilize no segundo patamar.

TABELA 4.29: Tabela do programa *ImageJ* com *in put* e *out put* (resultados).

<i>Programa</i>		<i>ImageJ</i>		
Aço		1040		
Resolução		1280 x 1024 pixel		
Tamanho original		340,0 x 255,0 μm		
Distância em Pixels		3.76y e 4.02x		
Área total		86700 μm^2		
Threshold inferior		0		
Threshold superior		116		
Circularidade		0 \rightarrow 1		
<i>Resultados</i>				
Pontos	Atotal	Tamanho	Fração	Tempo
4	73.885	18.471	0.1	0
6	81.624	13.604	0.1	3
6	80.301	13.384	0.1	6
6	80.103	13.351	0.1	9
5	76.862	15.372	0.1	12
5	76.796	15.359	0.1	15
5	78.251	15.65	0.1	16
7	89.76	12.823	0.1	17
9	122.569	13.619	0.1	18
15	283.767	18.918	0.3	19
17	366.384	21.552	0.4	20
17	436.896	25.7	0.5	21
18	499.999	27.778	0.6	22
19	578.382	30.441	0.7	23
16	450.125	28.133	0.5	24
18	512.501	28.472	0.6	25
20	633.35	31.667	0.7	26
19	640.163	33.693	0.7	29
45	1134.804	25.218	1.3	32
71	7639.421	107.597	8.8	35
123	36006.94	292.739	41.5	38
1	86699.133	86699.133	100	42

4.9.3.2 - Curva de polarização

Nesta subseção será apresentada as curvas de polarização na presença da espécie HS^-_{aq} . Nestas condições, como observado durante o monitoramento do E_{ca} , ocorre a passivação com a formação de um filme de sulfeto de ferro que recobre toda a superfície.

Na curva de polarização, nas condições experimentais do experimento 4, FIGURA 4.66, 100x de recobrimento é alcançado ao mesmo tempo em que o potencial se estabiliza em -610 mV, após o pico de passivação. Como o pites só podem ser visualizados até que o filme cresça, ou seja, antes do

pico de passivação, a próximas duas subseções apresentarão o experimento 10 realizado em meio sem cloreto experimento 8 em meio com cloreto, ambos para uma concentração de 1000 ppm de sulfeto.

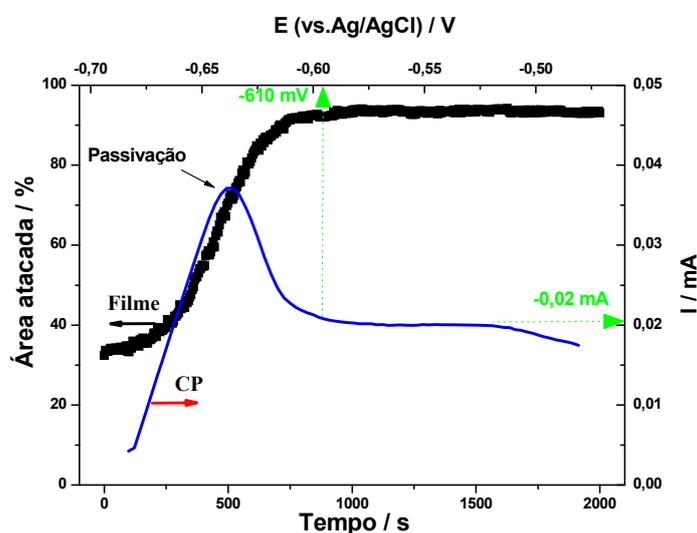


Figura 4.67: Curva de polarização em função do recobrimento estipulado pela análise da imagem filmada *in situ* da superfície do eletrodo de aço 1040 em 100 ppm de HS^-_{aq} (Experimento 12).

4.9.3.2.1 - Experimento 10: CP

Como observada nas medidas de MEV, FIGURA 4.46 (2), o filme formado nesse experimento é bastante poroso e tem um aspecto globular. No aumento de 200x apenas se pode observar pequenos pontos escuros e claros relativos a esse filme e o aparecimento de regiões de pites de corrosão, que já haviam se estabelecidos após 15 min de exposição (medida de E_{ca} apresentada anteriormente), FIGURA 4.68.

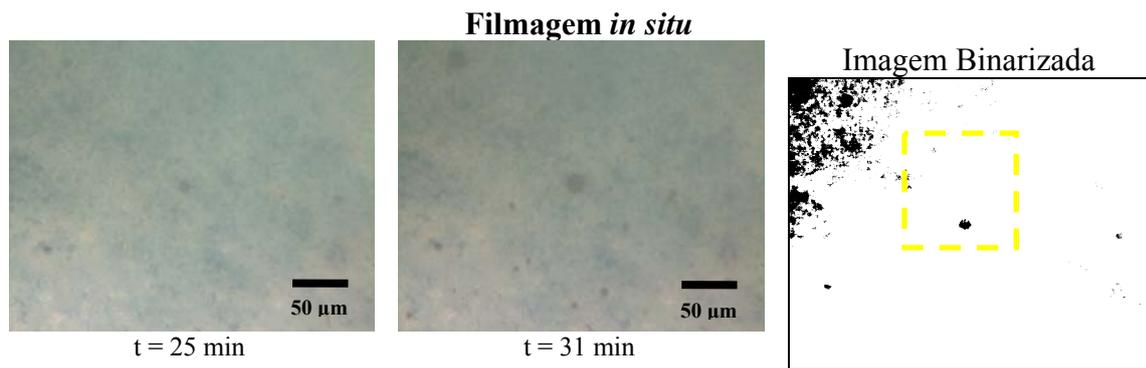


FIGURA 4.68: Resolução 1280x1024, 0,2 frame s^{-1} , aumento de 200x, célula de fundo chato. Filmagem do experimento 10, em aço 1040, durante a curva de polarização em 1000 ppm de HS^- , pH 8-10, sem NaCl. Quadros retirados nos tempos = 25 e 31 min.

Com a polarização anódica, o aumento na fração de área dos pites é acompanhado de um incremento na corrente, o que caracteriza uma maior velocidade de corrosão. Além disso, este aumento é próximo do potencial de pite (E_{pite}), marcado na FIGURA 4.69 com a linha tracejada em -0,484 mV. Este resultado justifica o aumento na fração de área correspondente aos pites neste potencial e corrobora os resultados obtidos com o tratamento das imagens filmadas *in situ* durante a polarização. O E_{pite} foi determinado nas curvas de polarização realizadas por voltametria cíclica na região de cruzamento das curvas [7].(ver TABELA 4.12).

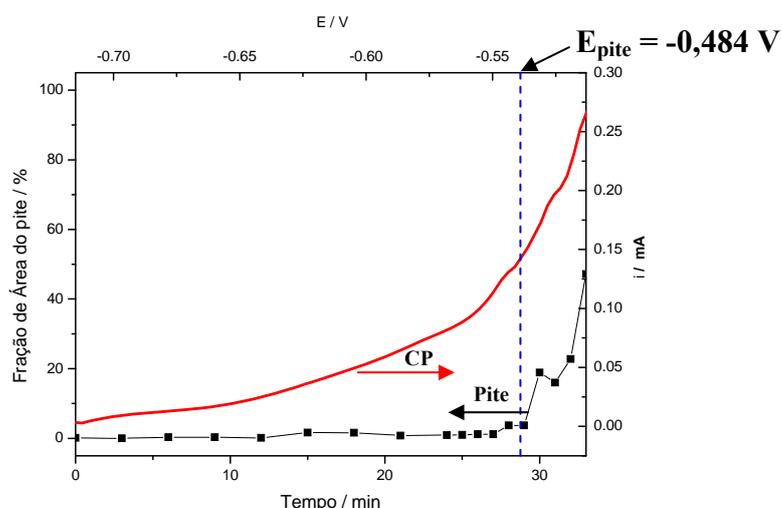


FIGURA 4.69: Curva de polarização em função do tamanho de um pite estipulado pela análise da imagem filmada *in situ* da superfície do eletrodo de aço 1040 em 1000 ppm de HS^-_{aq} (Experimento 10).

Tabela 4.30: Tabela do programa *ImageJ* com *in put* e *out put* (resultados).

<i>Programa</i>		<i>ImageJ</i>			
Aço		1040			
Resolução		1280 x 1024 pixel			
Tamanho original		340,0 x 255,0 μm			
Distância em Pixels		3.76y e 4.02x			
Área total		6099 μm^2			
Threshold inferior		0			
Threshold superior		138			
Circularidade		0 \rightarrow 1			
<i>Resultados</i>					
Pontos	Atotal	Tamanho	Fração	Tempo	
1	8.004	8.004	0.1	0	
2	21.828	10.914	0.3	6	
2	19.05	9.525	0.3	9	
1	4.895	4.895	0.1	12	
18	105.635	5.869	1.7	15	
18	102.99	5.722	1.6	18	
7	50.602	7.229	0.8	21	
1	56.026	56.026	0.9	24	
1	61.318	61.318	1	25	
1	73.885	73.885	1.2	26	
1	75.341	75.341	1.2	27	
13	233.893	17.992	3.7	28	
11	234.488	21.317	3.7	29	
41	1185.67	28.919	18.9	30	
38	1003.636	26.411	16	31	
32	1428.956	44.655	22.8	32	
9	2960.24	328.916	47.2	33	

4.9.3.2.2- Experimento 16: CP

Novamente devido a presença de HS_{aq}^- a superfície é coberta por um filme de sulfeto, mas é possível observar a corrosão por pites na FIGURA 4.70 com um grande incremento a partir de 30 min de polarização. O tratamento das imagens junto com a curva de polarização, FIGURA 4.71, correlaciona que o abrupto aumento na fração de área correspondente os pites, ocorre quando o potencial de pite (E_{pite}) é atingido aos -0,437 V (ver TABELA 4.12).

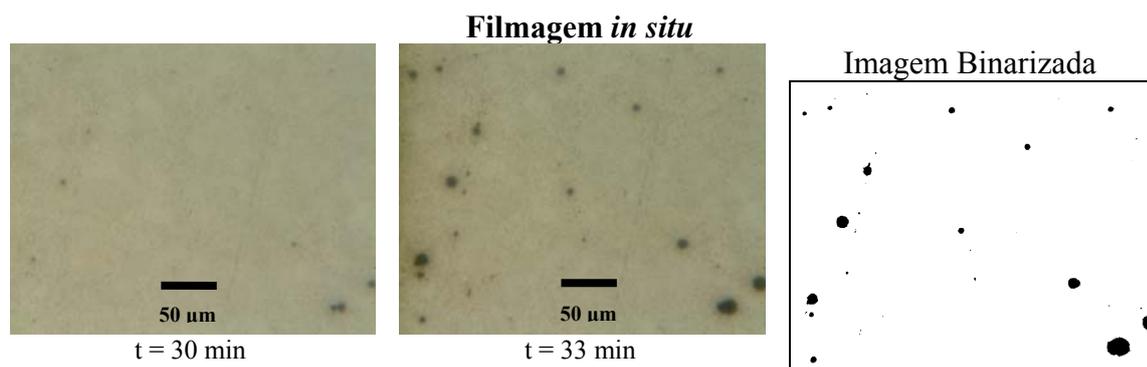


FIGURA 4.70: Resolução 1280x1024, 0,2 frame s^{-1} , aumento de 200x, célula de fundo chato. Filmagem do experimento 16, em aço 1040, durante a curva de polarização em 1000 ppm de HS^- , pH 8-10, com NaCl. Quadros retirados os tempos = 30 e 33 min.

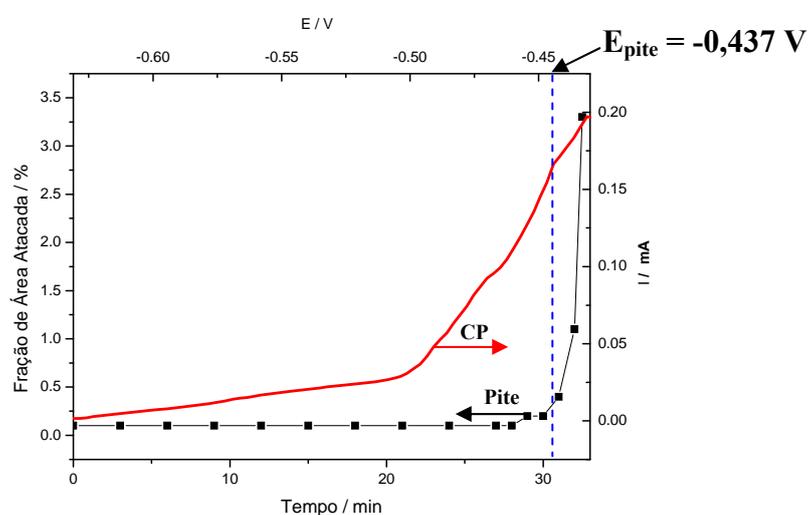


FIGURA 4.71: Curva de polarização em função do tamanho de um só pite estipulado pela análise da imagem filmada *in situ* da superfície do eletrodo de aço 1040 em 1000 ppm de HS^-_{aq} (Experimento 16).

4.9.4 - Conclusões parciais

- Nos instantes iniciais de exposição da superfície do metal a um meio de H_2S_{aq} , ocorre a adsorção de espécies como $FeSH^+_{ads}$ sobre os grão ferríticos e perlíticos, que pode ou não contribuir para a formação de um filme de sulfeto de ferro. Depois de alguns minutos o filme sobre os grãos ferríticos se dissolve, segundo o observado nas filmagens *in situ* com o aço 1020 cujas alteração na imagem são majoritariamente devido a este

grão. Em seguida se observa apenas alterações visuais nos grãos perlíticos.

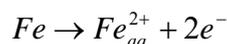
- Na filmagem da curva de polarização do aço 1040, com maior porcentagem dos grãos perlíticos, mostrou que o filme cresce sobre a perlita, que foi constatado pela coloração azul e marrom destes grãos. Esta observação foi confirmada pelas microanálises, pois estes grãos possuem uma maior porcentagem de “S”. A presença de cloreto faz com que o filme sofra sucessivas dissoluções até se espessar sobre a perlita como indica a coloração azul e marrom mais intensas deste grão no final da análise.
- O filme pode bloquear a superfície e reduzir o número de sítios ativos a dissolução, tais como contorno de grão e a própria fase perlita. Isto é observado pela estabilização do E_{ca} após um determinado tempo de exposição do metal a esse meio corrosivo, mas durante a polarização anódica este filme não é protetor em meio de H_2S_{aq} .
- Quando se tem a espécie HS^-_{aq} no meio corrosivo, ocorre a formação de um filme de sulfeto de ferro que reduz a velocidade de corrosão, mas também se observou a corrosão intergranular e por pites em todos os experimentos. A formação de pites estáveis com halos catódicos foi também constatada nos experimentos *in situ*.
- O E_{ca} em meio de HS^- possui dois patamares, o primeiro é atribuído ao aparecimento da corrosão por pites segundo a análise das imagens *in situ*, e o segundo ao crescimento de um filme de passivação de sulfeto de ferro.
- A filmagem da curva de polarização, quando se tem a espécie HS^- no meio corrosivo, revelou que o aumento no tamanho dos pites ocorre muito próximo ao E_{pite} durante a polarização anódica.

4.10 - Proposta de mecanismo geral para o processo a corrosão do aço carbono em meio de sulfeto

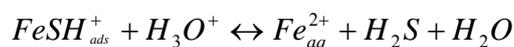
Ao final dos resultados obtidos podemos sintetizar o processo corrosivo do aço carbono em meio de sulfeto de acordo com os resultados obtidos com base na literatura consultada, para as duas espécies de sulfeto estudadas H_2S e HS^- .

4.10.1- Com a espécie H_2S em solução

Em $pH < 4$ se tem a espécie H_2S dissociada no meio. Nesse caso, ocorre a dissolução ativa do ferro, reação anódica, juntamente com a redução de H^+ , e não é significativa a formação de filme de sulfeto podendo ainda ocorrer a adsorção de H^+ , como indicado nas medidas de impedância pelo comportamento indutivo do sistema, onde o sulfeto atua como ponte para adsorção do hidrogênio [85]:



As menores quantidades de “S” encontradas nas microanálises destes experimentos confirmam também esse fato, ou seja, as espécies adsorvidas não são usadas para a formação de filme e ocorre a dissolução deste:



Esta dissolução também é observada na microscopia óptica *in situ*, devido a coloração variada dos filmes de sulfeto de ferro entre azul e marrom, o que sugere diferentes espessuras sendo que o cloreto intensifica esta dissolução.

Um fluxograma é apresentado na Figura 4.72 com as referências para uma melhor visualização.

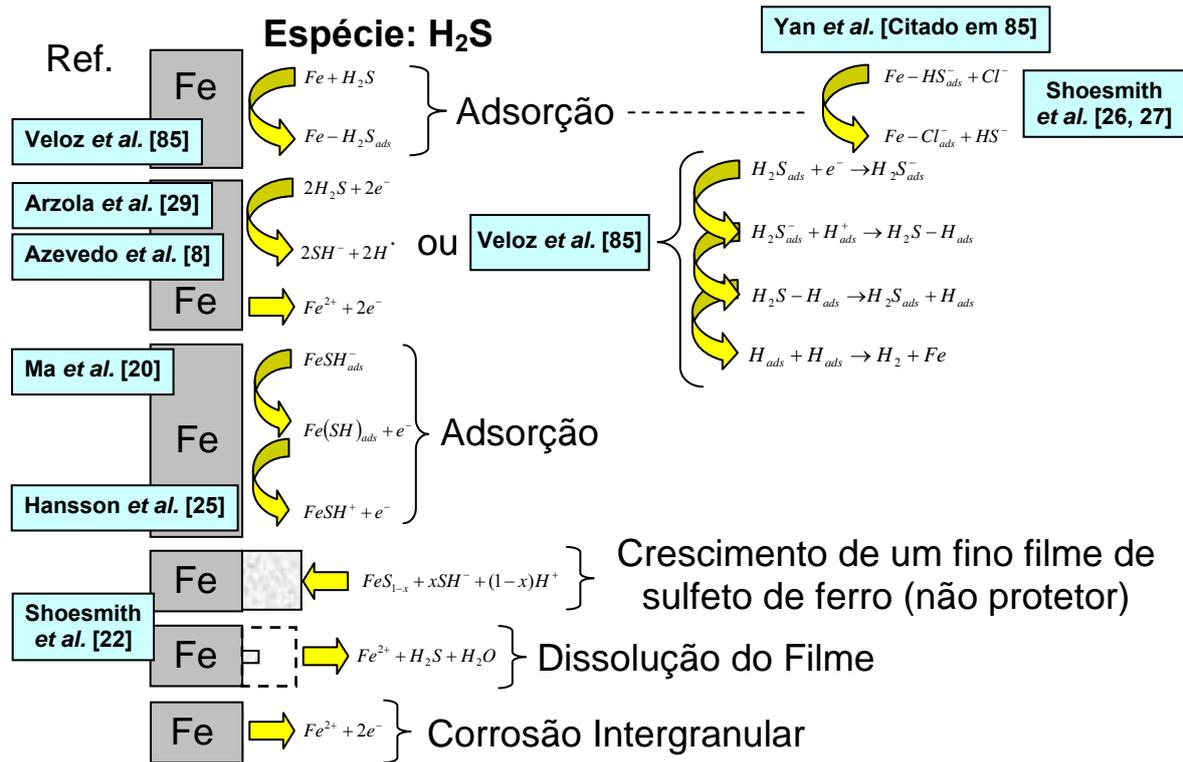
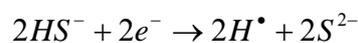
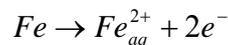


Figura 4.72: Proposta de mecanismo da corrosão em meio de sulfeto quando se tem a espécie H₂S.

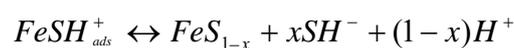
4.10.2- Com a espécie HS⁻ em solução

Em pH > 7, se tem a espécie HS⁻ dissociada no meio. Agora a dissolução ativa do ferro, reação anódica, ocorre juntamente com a redução do íon bissulfeto SH⁻ gerando hidrogênio atômico [8]:



As curvas de polarização revelaram que se tem um E_{corr} e uma V_{corr} menores, se comparadas ao meio com a outra espécie de sulfeto.

O menor E_{corr} indica uma maior corrosão neste meio devido a maior agressividade do SH⁻, mas ocorre a passivação com formação do filme de sulfeto de ferro. Nesse caso as espécies adsorvidas contribuem para o crescimento do filme:



O filme vai se espessar com a difusão de espécies como HS^- e Fe^{2+} por exemplo, o que justifica a menor V_{corr} neste meio. Mas neste caso a microscopia óptica *in situ* revelou que além da corrosão intergranular ocorre também a corrosão por pites em todos os experimentos, sendo que as rachaduras deste filme podem ainda expor a superfície do aço a novas dissoluções, as quais ocorrem devido a tensões de rede durante o crescimento do filme de sulfeto. Neste pode ocorrer a formação FeOOH devido a deficiência de sulfeto [25].

Por fim um fluxograma é apresentado na Figura 4.73 com as referências para uma melhor visualização incluindo a adsorção competitiva entre o íons Cl^- pela espécie HS_{ads}^- [26, 27, 85], o que pode ser uma das causas da morfologia mais compacta dos filmes de sulfeto de ferro crescido em meio com cloreto, além é claro das possíveis interconversões deste filme em espécies mais protetoras como pirita e pirrotita [22] de acordo com as medidas de DRX.

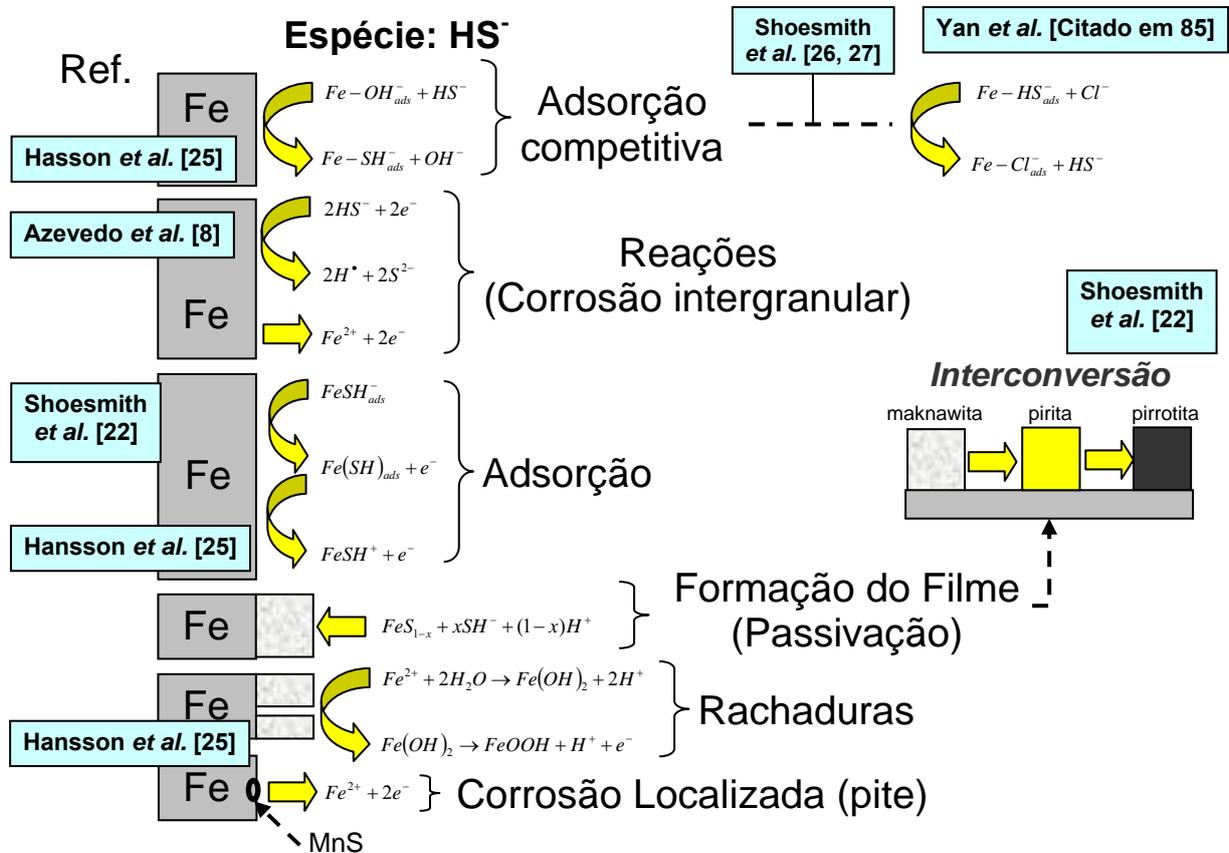


Figura 4.73: Proposta de mecanismo da corrosão em meio de sulfeto quando se tem a espécie HS⁻.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 - CONCLUSÕES

Com a espécie H_2S em solução temos o crescimento de um filme muito fino de sulfeto de ferro sobre os grãos perlíticos constituintes da microestrutura do aço carbono. Este crescimento ocorre preferencialmente nestas regiões devido a uma variação local de pH desencadeada pela formação de zonas anódicas e catódica entre as lamelas da fase α -ferro e cementita (Fe_3C) que são microconstituintes do grão perlítico. Como a solubilidade do sulfeto de ferro é inversamente proporcional o aumento de pH, este aumento de pH local contribui para que o filme de sulfeto de ferro se deposite primeiro nestas regiões. Isto é observado pela microscopia óptica *in situ* (MO), onde a coloração variada da fase perlítica sugere uma variação de espessura do filme de sulfeto de ferro devido a sucessivas dissoluções, sendo que o cloreto intensifica este fenômeno. A influência do cloreto é observada por uma mudança nítida na coloração destes grãos, sendo que o tratamento das imagens sequenciais da superfície durante a evolução da corrosão possibilitou quantificar estas mudanças e constatar o aparecimento de um pico na fração de área modificada da superfície, quando uma curva de polarização (CP) anódica é aplicada, devido a um clareamento da superfície que pode ser atribuído a dissolução do filme. Este pico foi 10% menor com o aumento da concentração de sulfeto de 100 para 1000 ppm o que indica também que a alteração na imagem é referente a evolução da formação do filme de sulfeto de ferro, ao mesmo tempo em que se processa a corrosão intergranular. O monitoramento por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos filmes formados em função do tempo de exposição a este meio também apontou a dissolução do filme, pois foi visto que em pequenos tempo de exposição a resistência a transferência de carga (R_{ct}) passa por um máximo e diminui em tempos maiores para qualquer concentração de H_2S . A caracterização *ex situ* com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) das lamelas de cementita do grão perlítico, revelou pequenas regiões globulares

semelhantes a morfologia do filme de sulfeto crescido em meio de HS^- , e a microanálise (EDS) focalizando os grãos ferríticos e perlíticos separadamente, mostrou que a fração de Fe/S é sempre menor sobre o grão perlítico o que indica uma maior porcentagem de “S” nestas regiões, mais uma vez reforçando a idéia do crescimento filme de sulfeto de ferro sobre estas regiões. Mas o filme formado não é espesso o suficiente para ter caráter protetor e a dissolução do metal continua até que a superfície fica opaca, como a MO *in situ* revela.

Com a espécie HS^- em solução a MO *in situ* revelou que mesmo sem a presença de cloreto ocorre a corrosão por pites, além da corrosão intergranular. Mesmo com a limitação da técnica para o acompanhamento da superfície apenas até a formação que o filme de sulfeto, o tratamento das imagens sequenciais da superfície agora possibilitou quantificar a evolução dos pites e constatar que o aumento no tamanho médio dos pites está relacionado a variações no potencial de circuito aberto em direção as valores mais negativos. Isto indica um aumento da corrosão, mas com a CP o sistema passiva e o filme formado, segundo a caracterização *ex situ* por MEV, tem morfologias ligeiramente distintas quando se observa um meio com ou sem cloreto. O filme formado é globular, mas na presença de cloreto é mais compacto. Este fato foi observado na EIE em função do tempo de exposição a este meio que apontou tendências a menores valores de capacitância para os produtos de corrosão formados na presença de cloreto. Isso indica a formação de um filme mais compacto uma vez que a capacitância é inversamente proporcional a área, sendo que em meio de HS^- se tem o comportamento inverso da R_{ct} com o tempo de imersão se comparado ao meio com H_2S . A R_{ct} meio de HS^- passa por um mínimo e aumenta em tempos superiores a 10 h de exposição. Este comportamento mostra que o filme não se dissolve e recobre a superfície justificando o aumento da R_{ct} quando se tem esta espécie de sulfeto dissociada. O EDS mostrou que os filmes formados são compostos por “Fe”, “S” e “O”, o que sugere a formação de filmes de óxido de ferro além de filmes de sulfeto de

ferro, sendo que o fósforo não faz parte da composição dos filmes formados indicando que o tampão utilizado não interferiu nas medidas. A medida de difração de raios X (DRX) revela produtos de corrosão bastante amorfos, mas com indicativos da presença de espécies com cristalinidade suficiente para serem detectadas, tais como pirita (FeS_2) e pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), somente quando o filme de sulfeto de ferro é formado na presença de cloreto. Isso indica que a maior dissolução do metal contribuiu para que estes tipos de sulfeto de ferro, descritos na literatura como mais protetores, sejam formados.

Por fim, o planejamento fatorial indicou que os fatores mais importantes na corrosão por sulfetos são a espécie de sulfeto dissociada (efeito 1) e sua concentração (efeito 3), além da interação entre eles (interação 1-3).

Este trabalho trouxe um caráter inovador no o tratamento das imagens obtidas por meio de filmagens da superfície corroída quando se visualiza a evolução da corrosão, segundo a espécie de sulfeto dissociada, utilizando MO *in situ*. Esta técnica se mostrou válida para o estudo de reações de corrosão *in situ*, tanto para meios simulados com sulfeto, como para o extratos aquosos do petróleo. Este aspecto do trabalho abre novas interpretações que podem ser desenvolvidas através do tratamento destas imagens com ferramentas estatísticas mais avançadas. Outro caráter interessante deste trabalho é a utilização de um planejamento fatorial para apontar quais fatores tem maior influência sobre este tipo de corrosão, além é claro do monitoramento por EIE com o tempo de imersão que apontou falhas em dados da literatura uma vez que tais trabalhos não observam a superfície em tempos suficiente para verificar que o filme de sulfeto de ferro formado em baixos pHs não é protetor. Por fim, foi levantada a proposta de que no caso de crescimento e espessamento do filme, este ocorre por um mecanismo de difusão das espécies como: H_2S , HS^- , Fe^{2+} , H^+ , e O_2 o que pode ser visto pelo termo difusional de Gerischer no circuito equivalente proposto, que aumenta proporcionalmente com a concentração de sulfeto no meio e com o tempo de imersão.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVINO, A.E.I. **Avaliação dos riscos em dutovias para a transmissão de petróleo e/ou gás mediante o modelo Muhlbauer**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – PUC-Rio, Rio de Janeiro (2003).
2. SITE DA PETROBRÁS: <http://www.petrobras.com.br> (Acessado em 15/09/2007).
3. MATTAR, S. HATCH, L.F. Chemistry of Petrochemical Processes. EUA: Second Edition, 2000.
4. SHREIR, L.L. Corrosion of metals and alloys, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, 1978.
5. SHREIR, L.L. Corrosion control. Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1978.
6. GRUNDMEIER, G. Corrosion properties of chemically modified metal surfaces, **Electrochimica Acta**, v. 43 (1-2), p. 165-174, 1998.
7. GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A. 1987.
8. AZEVEDO, C.R.F. Failure analysis of a crude oil pipeline. Engineering Failure Analysis. v. 14, p. 978-994, 2009.
9. BERNARD, M.C. DUVAL, S. JOIRET, S. KEDDAM, M. ROPITAL, F. TAKENOUTI, H. Analysis of corrosion products an epoxy-amine varnish film. Progress in Organic Coatings. v. 45, p. 399-404, 2002.
10. ASM COMIMITEE. Corrosion: Fundamentals, testing, and protection. **ASM Handbook**. v. 13A, 2003.
11. PEREZ, N. Electrochemistry and corrosion science. Kluwer Academic publishers, 2004.
12. STEWART, J. WILLIAMS, D.E. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless-steel on the role and importance of sulfide inclusions. **Corrosion Science**, v. 37, p. 457, 1992.
13. POPA, M.V. Steel corrosion in hydrogen sulfide-saturated water, **Revista de Chimie**, v. 43, p. 420-423, 1992.
14. FÓFANO, S. **Avaliação de técnicas eletroquímicas no monitoramento de corrosão por sulfetos em sistema de água de resfriamento industrial**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFPR, Paraná (2000).
15. RIBBE, A.P. **Corrosão e tratamentos superficiais dos metais**. Edição da Associação Brasileira de Metais. 1971.
16. SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFPR, Paraná (2002).
17. TSAY, L.W. LIN, W.L. Hydrogen sulphide stress corrosion cracking of weld overlays for desulfurization reactors. **Corrosion Science**, v. 40, p. 577-591, 1998.

Capítulo 6: Referências

18. RADKEYVYCH, O.I. CHUMALO, H.V. Damage to the metal of industrial pipelines in a hydrogen sulfide environment. **Materials Science**, v. 39, p. 596-600, **2003**.
19. GABRIELLI, C. KEDDAM, M. MINOUFLET, F. PERROT, H. Ac electrogravimetry contribution to the investigation of the anodic behaviour of iron in sulfuric medium, **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, p. 1217-1222, **1996**.
20. MA, H. CHENG, X. LI, G. CHEN, S. QUAN, Z. ZHAO, S. NIU, L. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1669-1683, **2000**.
21. SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY, M.G. OWEN, D.G. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21°C. **Electrochemical Science and Technology**, May, p. 27-30, **1980**.
22. SHOESMITH, D.W. TAYLOR, M. BAILEY, G. OWEN, D.G. *J. Electrochem. Soc.* v. 127, p.1007, **1980**.
23. YIN, Z.F. ZHAO, W.Z. BAI, Z.Q. FENG, Y.R. ZHOU, W.J. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂. **Electrochimica Acta**. v. 53, p. 3690-3700, **2008**.
24. REN, C. LIU, D. BAI, Z. LI, T. Corrosion behavior of oil tube steel in stimulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide. **Materials Chemistry and Physics**. v. 93, p. 305-309, 2005.
25. HANSSON, E.B. ODZIEMKOWSKI, M.S. GILLHAM, R.W. Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. **Corrosion Science**. v. 48, p. 3767-3783, **2006**.
26. 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, **1978**.
27. SHOESMITH, D.W. BAILEY, M.G. IKEDA, B. Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 1329-1339, **1978**.
28. SOSA, E. CABRERA-SIERRA, R. OROPEZA, M.T. HERNÁNDEZ, F. CASILLAS, N. TREMONT, R. CABRERA, C. GONZÁLEZ, I. Electrochemical grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour medium, **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1665-1674, **2003**.
29. ARZOLA, S. GENESCA, J. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9 (4), p. 197-200, **2005**.
30. MORSE, J.W. MILLERO, F.J. CORNWELL, J.C. RICKARD, D. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. **Earth Science Reviews**, v. 24, p. 1-42. **1987**.
31. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Second Edition, Houston - , 1974. Texas: Pergamon Press, 1974.
32. SHOESMITH, D.W. RUMMERY, T.E. BAILEY, M.G. OWEN, D.G. Electrochemical formation of sulfur at stainless steel surfaces. **Electrochemical Science and Technology**, January, p. 27-30, **1980**.
33. **HANDBOOK 64^{ED}**. Flórida: CRC PRESS. Inc., **1982**.
34. 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**.
35. SRINIVASAN, S. KANE, R.D. Corrosion proceedings, v. 14, **1999**.

Capítulo 6: Referências

36. GERUS, B.R.D. H₂S corrosion in oil and gás production - A compilation of classic papers, National Association and **Corrosion Engineers**. p. 888-895, **1981**.
37. NORMAS: American Petroleum Institute (API). Specification 5L Forty-third edition, march **2004**.
38. ASM COMIMITEE ON CARBON AND ALLOY STEEL. **ASM Metals Handbook**. Nineth Edtion. **1980**.
39. FRAGIEL, B. SERNA, S. PÉREZ, R. Electrochemical study of two microalloyed pipeline steels in H₂S environments. **Internation Journal of Hydrogen Energy**, v. 30(12), p. 1303-1309, **2005**.
40. WANG, H.W. *et al.* Enhancement of the instantaneous mass-transfer coefficient in large diameter pipeline under water/oil flow. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 2552-2555, **2000**.
41. HONG, T. GOPAL, M. JEPSON, W.P. Effect of oil in multiphase flow on corrosion product film in large horizontal pipeline **Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion**, v. 51, p. 439-443, **2000**.
42. HUNT, J. **Petroleum Geochemistry and Geology**, (*Cap.3: Petroelum and its Products*). 2^a ed. W. H. Freeman and Company, **1996**.
43. PAPAVINASAM, S. REVIE, R.W. ATTARD, M. DEMOZ, A. MICHAELIAN, K. Comparison of techniques for monitoring corrosion inhibitors in oil and gas pipelines. **Corrosion**, v. 59, n. 12, p. 1096-1111, **2003**.
44. GAYOSSO, M.J.H. OLIVARES, G.Z. ORDAZ, N.R. RAMIREZ, C.J. ESQUIVEL, R.G. Microbial consortium influence upon steel corrosion rate, using polarisation resistance and electrochemical noise techniques. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4295-4301, **2004**.
45. 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**.
46. ARZOLA, S. GENESCA, J. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9 (4), p. 197-200, **2005**.
47. HUANG, H.H. TSAI, W.T. LEE, J.T. Electrochemical behavior of the simulated heat-affected-zone of A516 carbon steel in H₂S solution, **Electrochimica Acta**, v. 41 (7/8), p. 1191-1199, **1996**.
48. HUANG, H.H. LEE, J.T. TSAI, W.T. Effect of H₂S on the electrochemical behavior of steel weld in acidic chloride solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 177-181, **1999**.
49. HUANG, H.H. TSAI, W.T. LEE, J.T. Corrosion morphology of A516 carbon-steel in H₂S Solution. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31 (7), p. 825-828, **1994**.
50. MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – COPPE/UFRj, Rio de Janeiro (**2001**).
51. SITE DO MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA: <http://www.mme.gov.br> (Acessado em 15/09/2007).
52. BRETT, A.M.O BRETT, C.M.A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Nova York: Oxford Univerty Press, **1996**.

Capítulo 6: Referências

53. BARD, J.A.; FAULKNER, I.R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. Canadá: John Wiley & Sons, **1980**.
54. STERN, M.GEARY, A.L. **J. Electrochem. Soc.** v. 102, p. 609, **1955**.
55. STERN, M.GEARY, A.L. **J. Electrochem. Soc.** v. 104, p. 56, **1957**.
56. NORMAS: NACE-RP-07-75. Classificação qualitativa da taxa de corrosão para sistemas em campos de produção de petróleo (**1987**).
57. NORMAS: ASTM G-59: Practice conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, **1997**.
58. LORENZ, W.J. MANSFELD, F. Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods. **Corrosion Science**, v. 21, p. 647, **1981**.
59. ROSS MACDONALD, J.R. Wiley Interscience, 2ª Edição, **2005**.
60. ORAZEM, M.E. TRIBOLLET, B. Electrochemical impedance spectroscopy. Wiley Interscience, 1ª Edição, **2008**.
61. KELLY, R.G. SCULLY, J.R. SHOESMITH, D.W. BUCHHEIT, R.G. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. CRC Press, **2003**.
62. FASANO, C.A.T.V. **A prática metalográfica**. São Paulo: Editora Hemus, **1980**.
63. KAUCZOR, E. **Processos de trabalho na metalografia**. São Paulo: Editora Polígono, **1972**.
64. LE PERA, F.S. Improved etching technique to emphasize mertensite and bainite in high-strength dual-phase steel. **Journal of Metals**, v. 32, p. 38-39, **1980**.
65. BRIX, A. Assessing goodness of fit of spatially inhomogeneous Poisson processes. **Biometrika**, v. 88 (2), p. 487-497, **2001**.
66. OLIVEIRA, J.C. CAVALEIRO, A. BRETT, M.A. Influence of sputtering conditions on corrosion of sputtered W-Ti-Ni thin film hard coatings: salt spray tests and image analysis. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1881-1884, **2000**.
67. PUNCKT, C. BÖLSCHER, M. ROTERMUND, H. H. MIKHAILOV, A. S. ORGAN, L. BUDIANSKY, N. SCULLY, J.R. HUDSON, J.L. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon, **Science**, v. 305, p. 1133-1136, **2004**.
68. LÓPES DE LA CRUZ, J. GUTIÉRREZ, M.A. Spatial statistics of pitting corrosion patterning: Quadratcounts and the non-homogeneous Poisson process. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1441-1448, **2008**.
69. LÓPES DE LA CRUZ, J. LINDELAUF, R.H.A. KOENE, L. GUTIÉRREZ, M.A. Stochastic approach to the spatial analysis of pitting corrosion and pit interaction. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 325-330, **2007**.
70. LAROCHE, S.FORGET, C. Grain sizing of anodized aluminum by color image analysis. **Materials Characterization**, v. 36, p.203-211, **1996**.

Capítulo 6: Referências

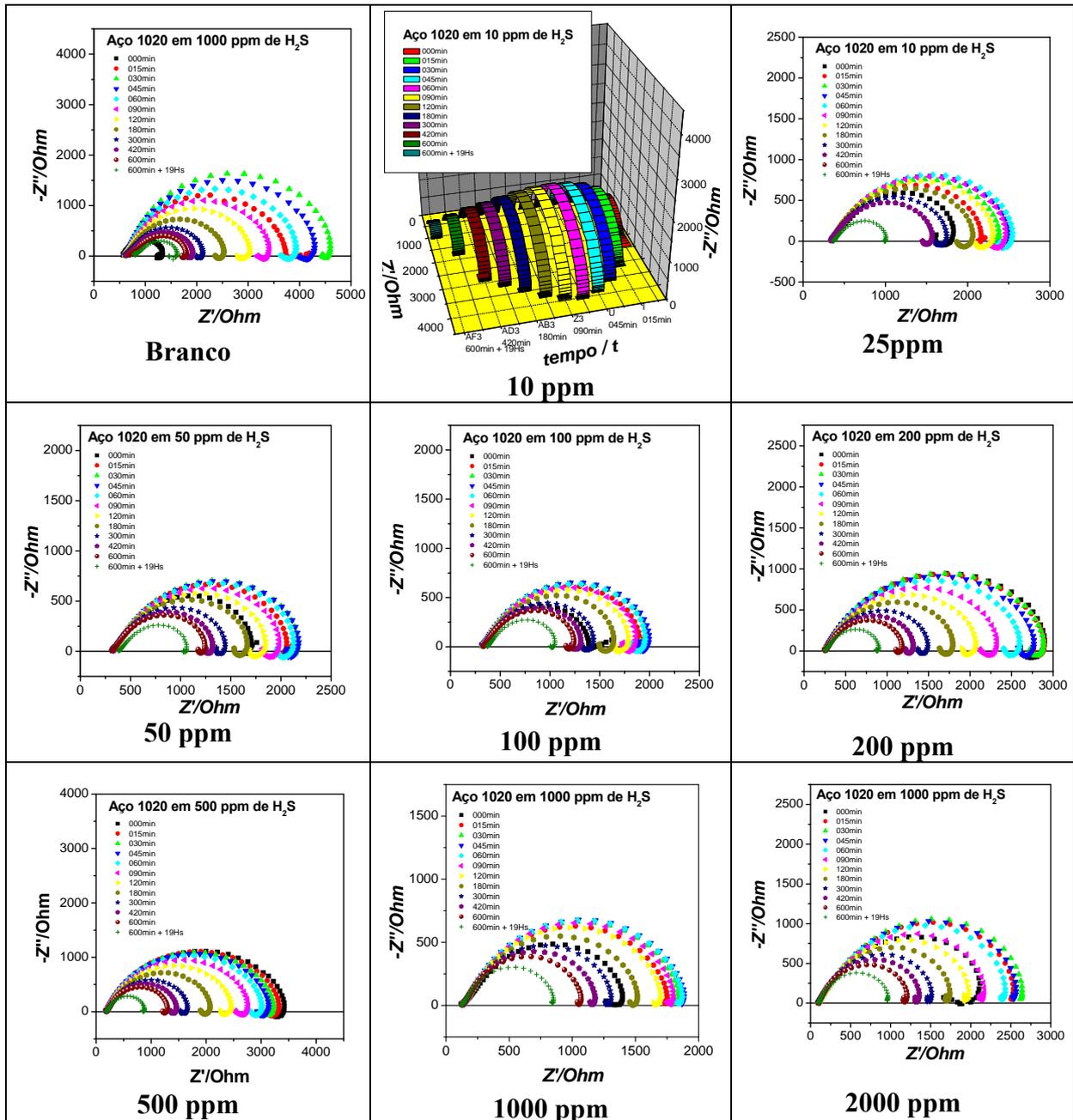
71. LEWIS, A.C. BINGERT, J.F. ROWENHORST, D.J. GUPTA, A. GELTMACHER, A.B. SPANOS, G. Two-and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 418, p. 11-18, 2006.
72. XU, S. WENG, Y. A new approach to estimate fractal dimensions of corrosion images. **Pattern Recognition Letters**, v. 27, p. 1942-1947, 2006.
73. CHOI, K.Y. KIM, S.S. Morfological analysis nad classification of types of surface corrosion damage by digital image processing. **Corrosion Science**, v. 47, p. 1-15, 2005.
74. KAPSALAS, P. ZERVAKIS, M. MARAVELAKI-KALAITAZAKI, P. Evaluation of image segmentation approches for non-destructive detection and quantification of corrosion damage on stonework. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4415-4442, 2007.
75. BRUNS, R.E. NETO, B.B. SCARMINIO, I. S. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ª. Edição – Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2002.
76. <http://gwyddion.net/> – Programa *Gwyddion* – acessado em 13 agosto de 2008.
77. rsb.info.nih.gov/ij/ – Programa *Image J* – acessado em 13 agosto de 2008.
78. NORMAS: American Petroleum Institute (API). Specification 5L Forty-third edition, march 2004.
79. NORMAS: ASTM E1382. Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis (1997).
80. NORMAS: N-5L X 75. Classificação dos tipos de aço para dutos (2000).
81. BESCONTER, A.O. **Carbon and Alloy Stells**, In: ASM Handbook - Metallography and Microstructures. ASM Internacional, v. 9, p. 165-196, 1995.
82. BEHARA, E. **Metallographic reagents based on sulfide films**. *Practical Metallography*, v. 7, p. 242-248, 1970.
83. BEHARA, E. SHPIGLER, B. **Color Metallography**. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1977.
84. VOGEL, A.I. *Qualitative Chemical Analysis*. Fifth Edition.A. 1989.
85. VELOZ, M.A. GONZALEZ, I. Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S. **Electrochimica Acta**, v. 48 (2), p. 135-144, 2002.

Capítulo 6: Referências

86. HAMDY, A.S. SHOEIB, M.A.SA'EH, A.G. BARAKAT, Y. The electrochemical behavior of mild steel in sulfide polluted NaCl at different velocities. **Int. J. Electrochem. Sci.** v. 3, p. 1142-1148, **2008**.
87. CASTANEDA, H. SOSA, E. ESPINOSA-MEDINA, M.A. Film properties and stability influence on impedance distribution during the dissolution process of low-carbon steel exposed to modified alkaline sour environment. **Corrosion Science.** v. 51, p. 799-806, **2009**.
88. SINGH, M.M. GUPTA, A. Corrosion behavior of mild steel in acetic solutions. **Corrosion.** v. 56, p. 371-379, **2000**.
89. HÖLZLE, L.R.B. Comportamento eletroquímico do ferro em solução aquosa de acetato e benzoato de sódio. Dissertação (Mestrado em química) – UFRGS, Porto Alegre (**2000**).
90. VEDAGE, H. RAMANARAYANAN, T.A. MUNFORD, J.D. SMITH, S.N, **Corrosion.** v. 49, p. 114, **1993**.
91. BOCKRIS, J. O'M. Conway, B.E. Sarangapani, S. Comprehensive treatise of electrochemistry. Volume 9, Electrochemical experimental techniques. Nova York: Plenum Press, **1984**.
92. DAVYDOV, A.D. Analysis of pitting corrosion rate. **Russian Journal of the Electrochemistry.** v. 44 (7), p. 835-839, **2008**.

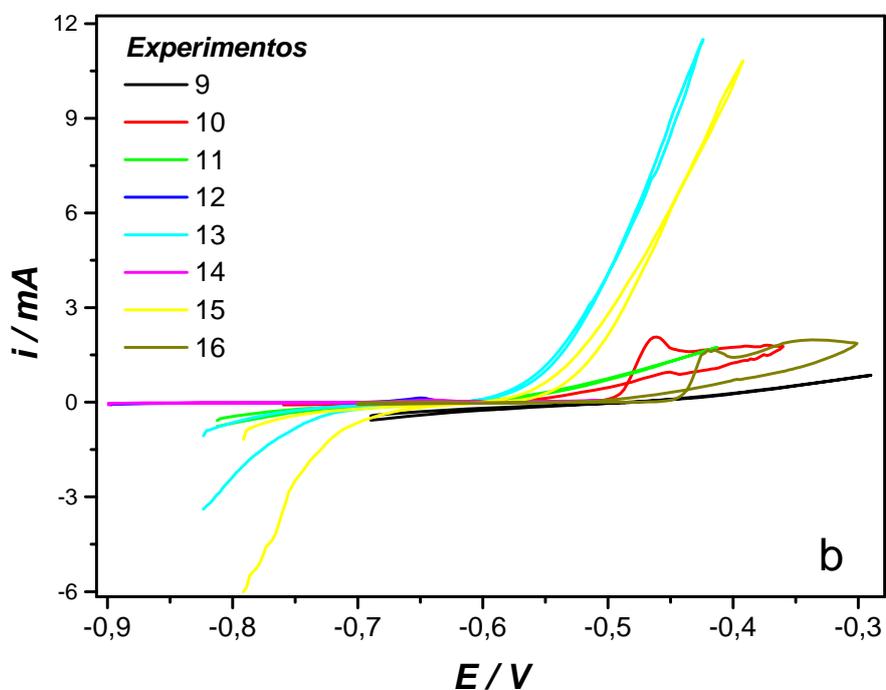
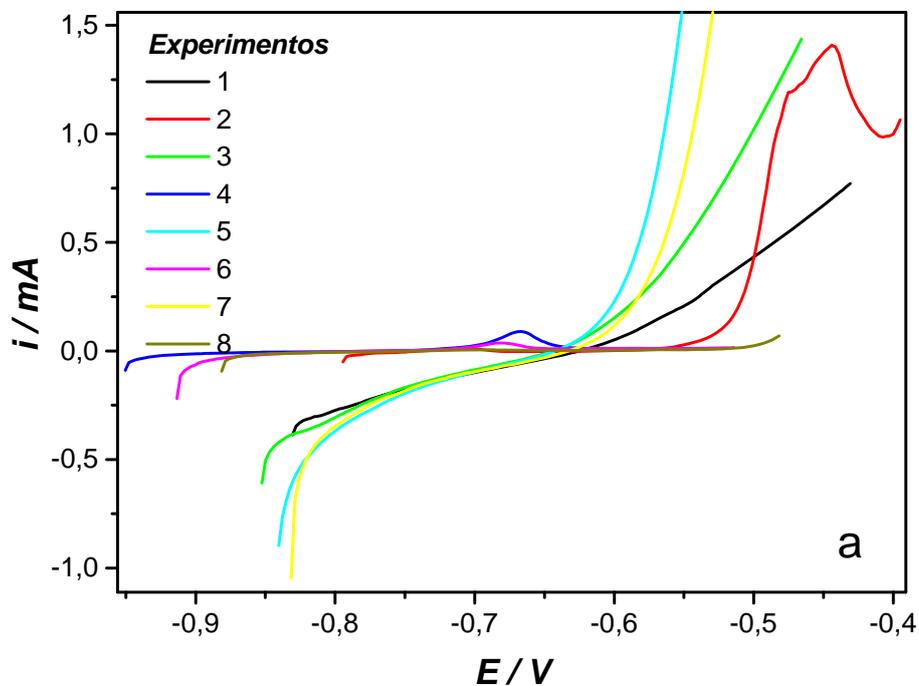
7 - ANEXOS

ANEXO 1- Diagramas de impedâncias vs. tempo de imersão do eletrodo na solução.



Gráficos de Nyquist para as concentrações de H₂S de 0, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 e 2000 ppm em tampão acetato pH 4. Representação 3D do gráfico de Nyquist para a concentração de 10 ppm. Faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, amplitude de 10 mV.

ANEXO 2- Curvas de polarização para os eletrodos para os experimentos 1 a 16 do planejamento fatorial.

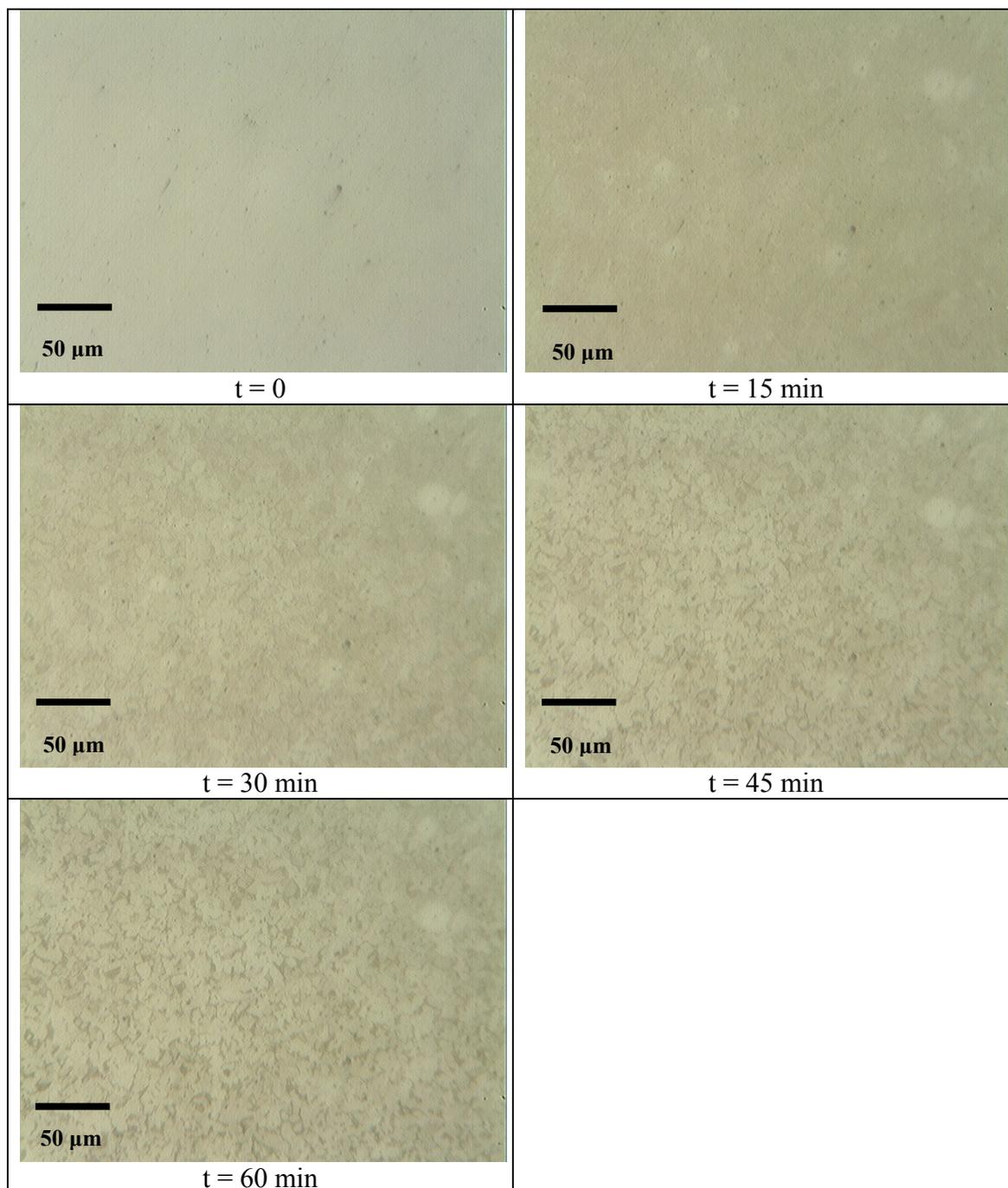


Curva de polarização do aço 1020 (a) e 1040 (b) dentro do planejamento fatorial 2^4 , obtida após a estabilização do potencial (monitorado por 3600 s), realizada por meio de um voltametria cíclica a partir do E_{ca} a uma v_v $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e um ΔE 400 mV em concentração de sulfeto de hidrogênio variando quando se tem a espécie H_2S

(experimentos ímpares) e HS^- (experimentos pares) em solução de tampão acetato (pH 4) e fosfato (pH 8), respectivamente.

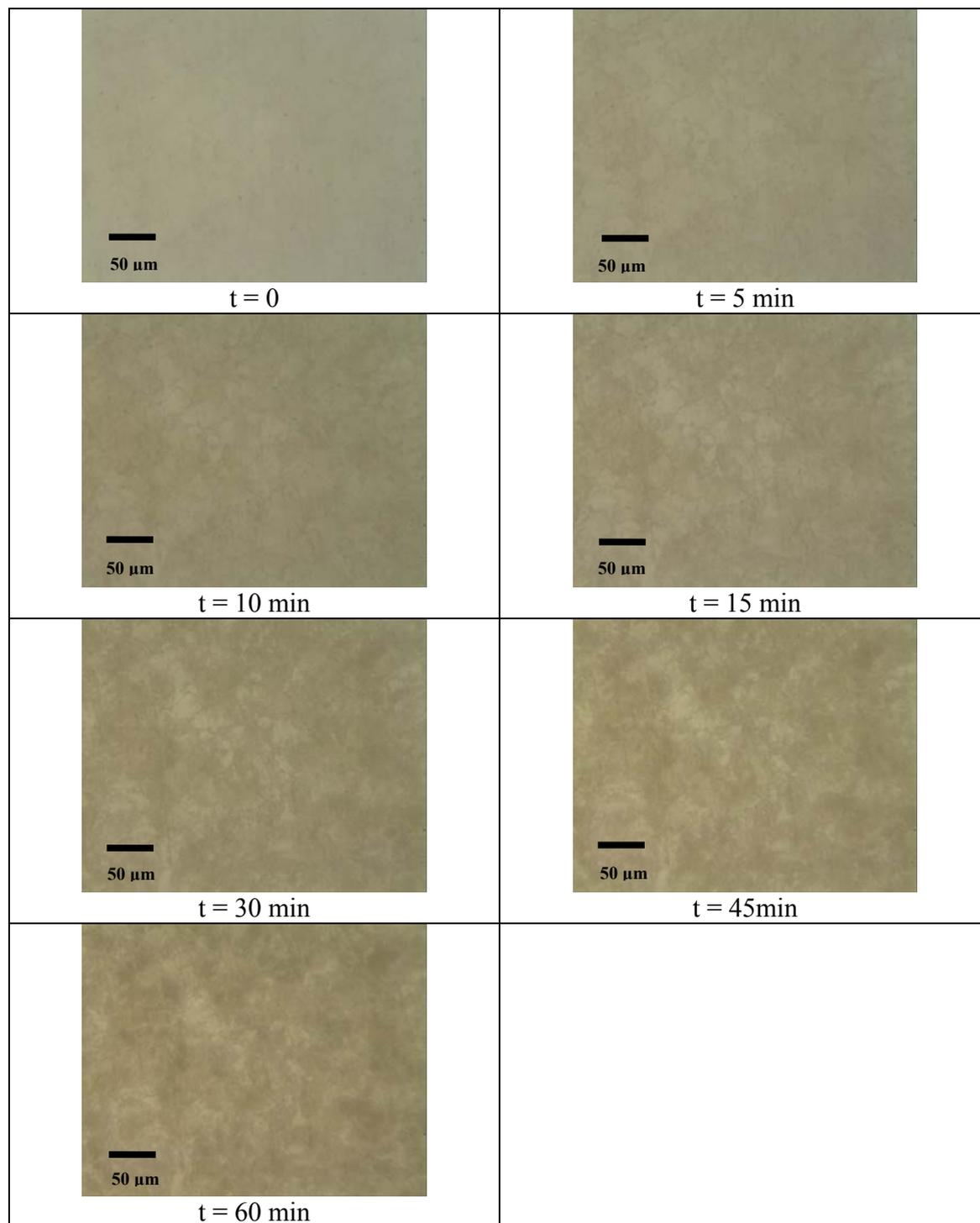
ANEXO 3- Filmagens com a microscopia óptica *in situ*.

Anexo 3a - Experimento 7: E_{ca} com o aço 1020



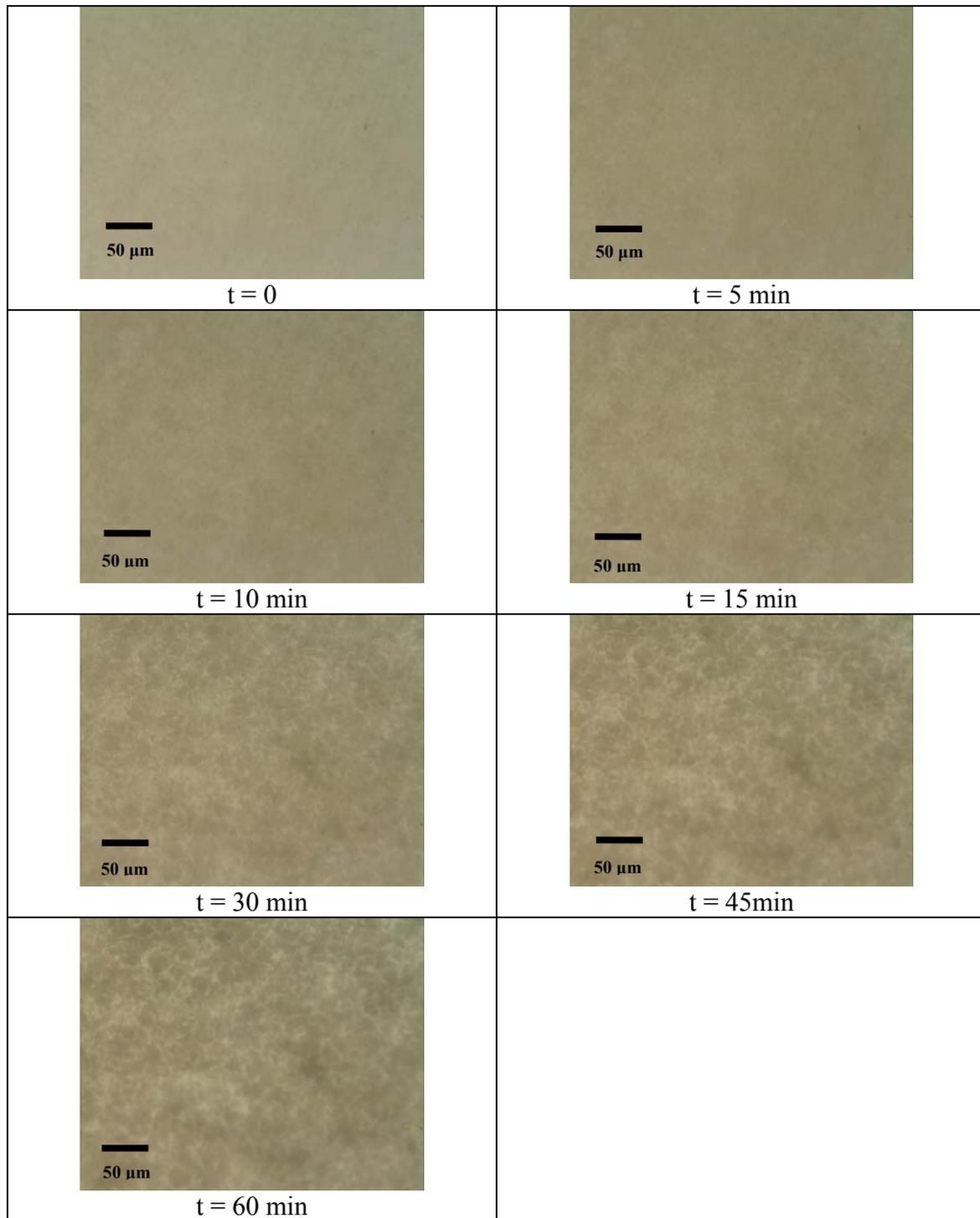
Filmagem do Experimento 7 após o E_{ca} em 100 ppm de H_2S , pH 4, com NaCl 3,5%.
Quadros retirados nos tempos = 0, 15, 30, 45, 60 min, aumento 200x.

Anexo 3b - Experimento 1: E_{ca} com o aço 1040



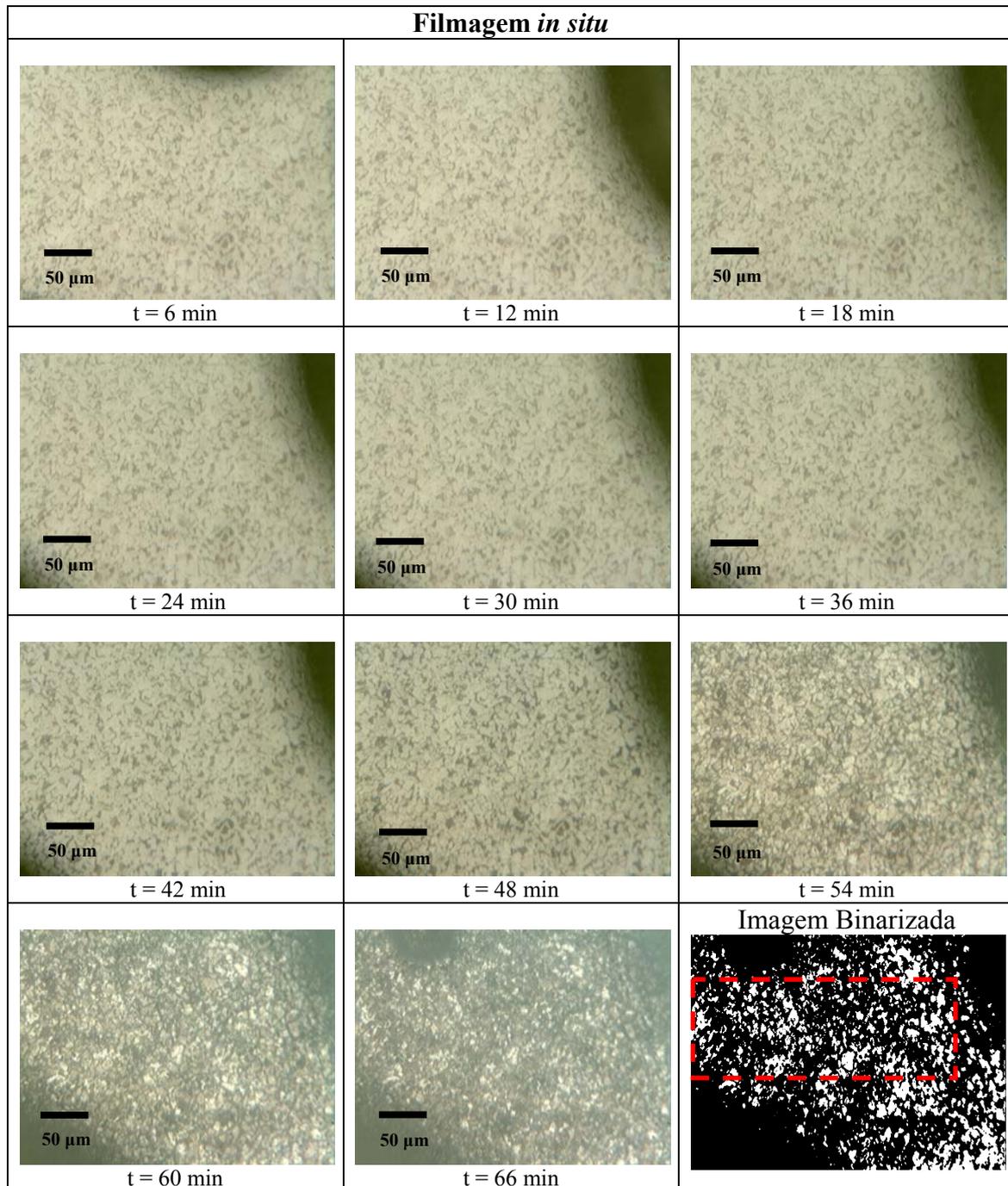
Filmagem do Experimento 1 após o E_{ca} em 100 ppm de H_2S , pH 4, sem NaCl. Quadros retirados nos tempos = 0, 15, 30, 45, 60 min.

Anexo 3c - Experimento 7: E_{ca} com o aço 1040



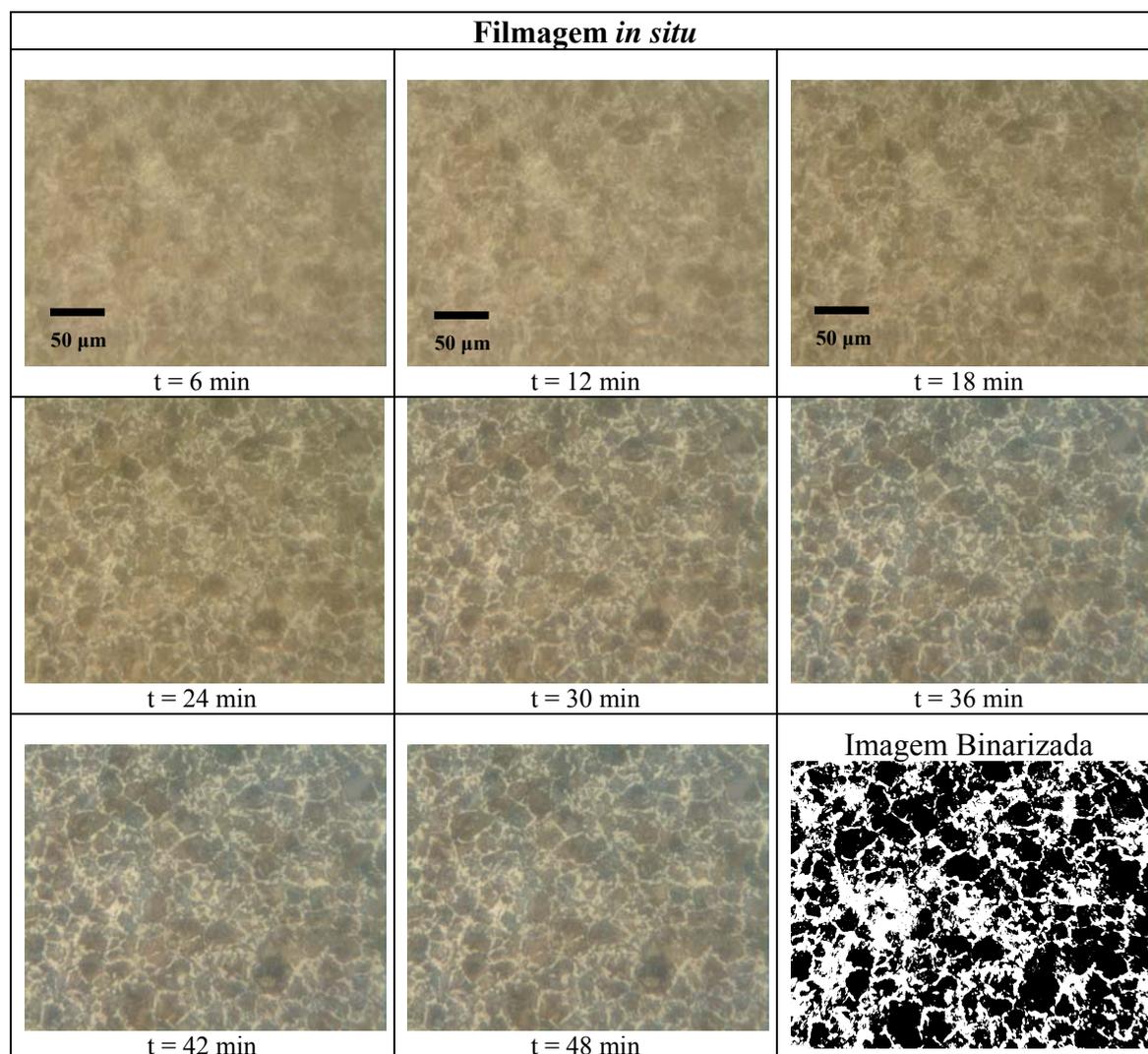
Filmagem do Experimento 7 após o E_{ca} em 100 ppm de H_2S , pH 4, com NaCl. Quadros retirados nos tempos = 0, 15, 30, 45, 60 min.

Anexo 3d - Experimento 7: CP com o aço 1020

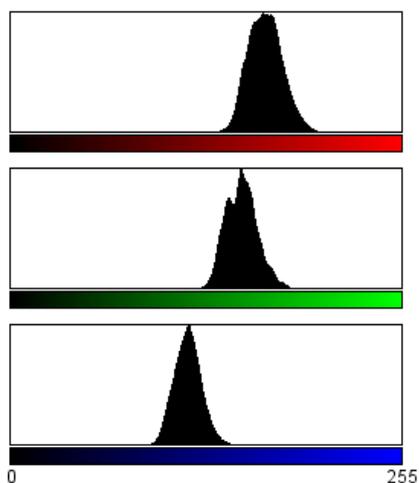


Resolução 640x480, 1 frame s^{-1} , aumento de 200x, célula de fundo chato. Filmagem do experimento 7, em aço 1020, durante a curva de polarização em 100 ppm de H_2S , pH 4, com NaCl. Quadros retirados nos tempos = 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 e 66 min. Retângulo pontilhado indica a área utilizada para os cálculos no programa *ImageJ*.

Anexo 3e - Experimento 1: CP com o aço 1040

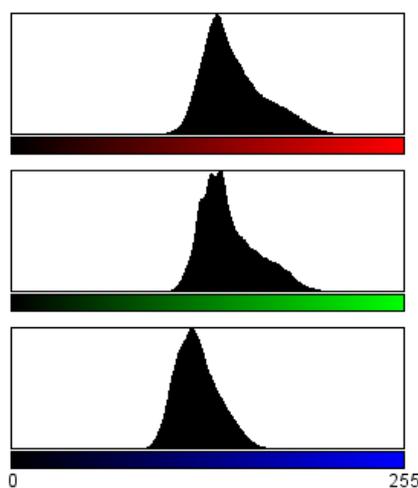


Resolução 1240x1024, 1 frame s⁻¹, aumento de 200x, célula de fundo chato. Filmagem do experimento 1, em aço 1040, durante a curva de polarização em 100 ppm de H₂S, pH 4, com NaCl. Quadros retirados nos tempos = 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 e 66 min.



Count: 1310720
 rMean: 166.27 rSD: 11.97 rMode: 165
 gMean: 150.72 gSD: 10.60 gMode: 151
 bMean: 115.55 bSD: 9.06 bMode: 116

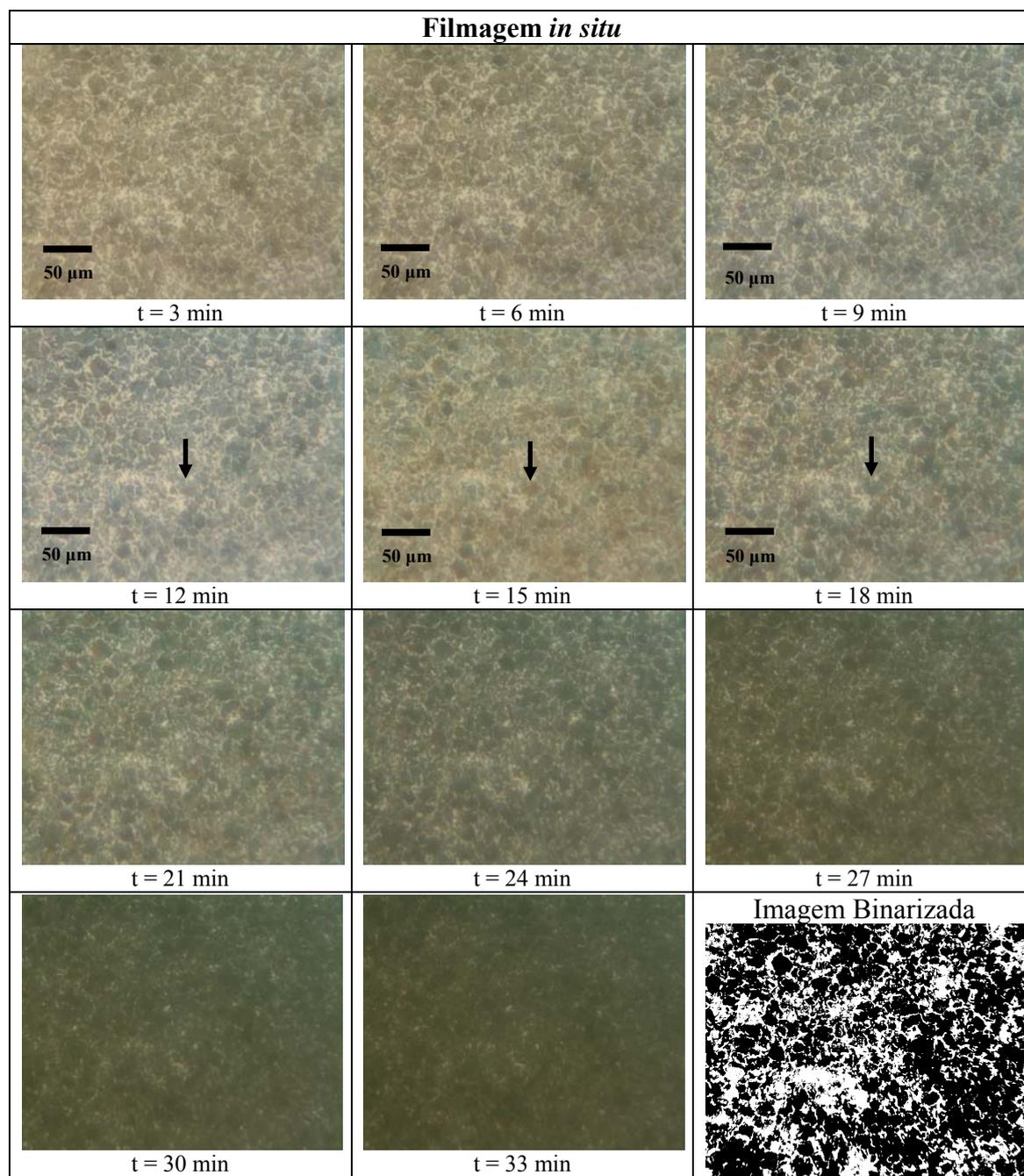
t = 6 min



Count: 1310720
 rMean: 144.47 rSD: 20.70 rMode: 133
 gMean: 141.42 gSD: 18.83 gMode: 136
 bMean: 120.75 bSD: 14.17 bMode: 117

t = 48min

Anexo 3f - Experimento 7: CP com o aço 1040



Resolução 1240x1024, 1 frame s^{-1} , aumento de 200x, célula de fundo chato. Filmagem do experimento 7, em aço 1040, durante a curva de polarização em 100 ppm de H_2S , pH 4, com NaCl. Quadros retirados nos tempos = 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, 48, 54, 60 e 66 min.

