

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGEM**

**AVALIAÇÃO DOS SULFETOS FORMADOS ELETROQUÍMICAMENTE
SOBRE O AÇO API T 95 EM MEIOS ALCALINOS DE SULFETO DE SÓDIO**

ALEXANDRE FERREIRA GALIO

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia

PORTO ALEGRE

1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGEM**

**AVALIAÇÃO DOS SULFETOS FORMADOS ELETROQUIMICAMENTE
SOBRE O AÇO API T 95 EM MEIOS ALCALINOS DE SULFETO DE SÓDIO**

ALEXANDRE FERREIRA GALIO
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM

PORTO ALEGRE

1999

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. Iduvirges Lourdes Müller

PPGEM - UFRGS

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos J. Hoffmann de Senna

Instituto de Química - PUC / RS

Prof. Dr. Moacir I. da Costa Jr.

Instituto de Física – UFRGS

Dr^ª. Gelsa E. Englert

PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

COORDENADOR DO PPGEM

Aos meus pais,
minha irmã e à Ana

AGRADECIMENTOS

À Professora Dr^a. IDUVIRGES LOURDES MÜLLER pela dedicação, orientação e estímulo prestados durante a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) pelo apoio, companheirismo e amizade.

À MANNESMANN S.A. pela doação das amostras do aço API T95.

À Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS, pelo bom atendimento recebido.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores, colegas e aos funcionários do PPGEM, em especial ao Professor Dr. TELMO ROBERTO STROHAECKER.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	X
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 HISTÓRICO.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 CORROSÃO.....	7
3.1.1 Conceito.....	7
3.1.2 Conceitos Básicos.....	7
3.2 CORROSÃO EM CAMPOS DE PETRÓLEO.....	11
3.2.1 Introdução.....	11
3.2.2 Características do Ambiente – Composição do Eletrólito.....	12
3.2.3 Características do Ambiente – Variáveis Físicas.....	14
3.2.4 Formas de Corrosão.....	14
3.3 CORROSÃO POR H ₂ S.....	16
3.3.1 Generalidades.....	16
3.3.2 Sistema Químico.....	16
3.3.3 Termodinâmica da Reação de Corrosão.....	18
3.3.4 Efeito do pH.....	19
3.3.5 Reações de Corrosão em Gás Sulfídrico.....	21
3.4 PROCESSO DE PASSIVAÇÃO.....	26
3.4.1 Fatores que Influenciam a Passivação.....	26
3.4.2 Efeito da Passivação.....	30
3.4.3 Mecanismo de Formação de Sulfetos.....	32
3.4.4 Análise de Sulfetos.....	34
3.4.5 Métodos de Passivação.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 MATERIAIS.....	40
4.1.1 Preparação dos Materiais.....	40
4.1.2 Equipamentos.....	42
4.2 MÉTODOS.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICOS.....	45
5.2 ENSAIOS CRONOGALVANOMÉTRICOS.....	48
5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA, QUÍMICA E CRISTALOGRAFICA.....	51
5.3.1 Microscopia Eletrônica e Espectroscopia por Dispersão em Energia.....	51
5.3.2 Espectroscopia por Difração de Raios – X.....	56
6 DISCUSSÃO GERAL.....	65
7 CONCLUSÃO.....	67
8 SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS.....	68
9 BIBLIOGRAFIA.....	69
APÊNDICE.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito do pH na taxa de corrosão.....	9
Figura 2: Localização e tipos de problemas encontrados na produção de petróleo.....	12
Figura 3: Diagrama simplificado potencial / pH para o sistema Fe – H ₂ O – S.....	20
Figura 4: Diagrama potencial – pH diagrama de equilíbrio do sistema Fe – H ₂ O – S.....	20
Figura 5: Concentração do H ₂ S, SH ⁻ e S ²⁻ versus pH.....	21
Figura 6: Etapas do processo de Sulfuração.....	23
Figura 7: Solubilidade dos sulfetos de ferro à 1,8 MPa de pressão de H ₂ S.....	28
Figura 8: Dependência da solubilidade de vários sulfetos com o pH, em água à 25 °C e pressão de 0,1 MPa de H ₂ S.....	29
Figura 9: Representação esquemática dos vários processos envolvidos na corrosão do aço – carbono em soluções aquosas saturadas de gás sulfídrico, segundo Ramanarayanan.....	33
Figura 10: Não – proteção (I / P) do filme vs. pH em uma concentração de H ₂ S e 2,00 psia (área total do cp 29,04 cm ²).....	35
Figura 11: Aspecto de um corpo de prova preparado para ensaios eletroquímicos.....	41
Figura 12: Célula eletroquímica usada para realização dos experimentos.....	42
Figura 13: Aspecto de um pite formado em solução de Na ₂ S, 0,02 M com pH 11.....	47
Figura 14: Curvas potencioestáticas típicas de aço API T95 em solução de Na ₂ S.....	48
Figura 15: Curvas cronogalvanométricas típicas do API T95 em Na ₂ S 0,02 M.....	49
Figura 16: Curvas cronogalvanométricas típicas do API T95 em Na ₂ S 0,02 M.....	50
Figura 17: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 11, com E _{APLIC} = -0,67 V _{ECS}	51
Figura 18: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 10, com E _{APLIC} = -0,67 V _{ECS}	51
Figura 19: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 9, com E _{APLIC} = -0,67 V _{ECS}	52
Figura 20: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 8, com E _{APLIC} = -0,67 V _{ECS}	52
Figura 21: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 11, com E _{APLIC} = -0,86 V _{ECS}	52
Figura 22: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 10, com E _{APLIC} = -0,86 V _{ECS}	52
Figura 23: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 9, com E _{APLIC} = -0,86 V _{ECS}	52
Figura 24: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 8, com E _{APLIC} = -0,86 V _{ECS}	52

VIII

Figura 25: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 11, e $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$	54
Figura 26: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 10, e $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$	54
Figura 27: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 9, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$	54
Figura 28: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 8, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$	54
Figura 29: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 11, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$	55
Figura 30: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 10, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$	55
Figura 31: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 9, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$	55
Figura 32: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na ₂ S 0,02 M, pH 8, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$	55
Figura 33: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 11.....	56
Figura 34: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 10.....	56
Figura 35: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 9.....	56
Figura 36: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 8.....	56
Figura 37: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 11.....	56
Figura 38: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 10.....	56
Figura 39: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 9.....	57
Figura 40: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 8.....	57
Figura 41: Espectro de Difração de raio -X do produto de corrosão e do aço API T95, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ por 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 11.....	58
Figura 42: Espectro de Difração de raio -X do produto de corrosão e do aço API T95, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ por 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 9.....	58
Figura 43: Espectro de Difração de raio -X do produto de corrosão e do aço API T95, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ por 24 hs em solução Na ₂ S 0,02 M, pH 8.....	58
Figura 44: Espectro de Difração de raio -X do substrato (aço API T95) sem produtos de corrosão.....	59

LISTA DE SÍMBOLOS

- E_{COR} – Potencial de corrosão [Volts];
 pK – Constantes de dissociação;
 E° - Potenciais padrão de equilíbrio [Volts];
 ΔE° - Diferença de potencial padrão de equilíbrio [Volts];
 ΔE – Diferença de potencial fora do equilíbrio [Volts];
 ΔG° - Variação da energia livre padrão [cal/mol];
 F – Constante de Faraday [96500 Culomb];
 R – Constante universal dos gases;
 T – Temperatura [K];
 a_i – Atividade do componente i ;
 $1/P$ – Não-proteção [g/g];
 WL – Perda de massa [g];
 g do filme – Massa remanescente do filme [g];
 λ - Comprimento de onda [Å];
 i – Densidade de corrente [$\mu A.cm^{-2}$];
 E_{APLIC} – Potencial Aplicado [Volts];
 d – Distância interplanar [Å];
 θ - Ângulo de incidência do raio – X [°].

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Tipos de água sulfídrica condensada na indústria de petróleo.....	23
Tabela II: Ocorrência de trincas em H ₂ S úmido na indústria petrolífera.....	25
Tabela III: Solubilidade do H ₂ S, CO ₂ , O ₂ em função da temperatura.....	26
Tabela IV: Tipos de sulfeto de ferro que comumente encontramos.....	37
Tabela V: Velocidade de dissolução de sulfetos de ferro à 25 °C e pH 3.....	39
Tabela VI: Composição Química do Aço API T95 de acordo com a norma API 5CT.....	51
Tabela VII: Potenciais de corrosão do aço API em Na ₂ S 0,02 M, em diversos valores de pH.....	55
Tabela VIII: Distância interplanar para o aço API T95, sem depósitos de produtos de corrosão.....	70
Tabela IX: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 11 e potencial aplicado de -0,67 VECS por 24 hs.....	70
Tabela X: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 10 e potencial aplicado de -0,67 VECS por 24 hs.....	70
Tabela XI: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 9 e potencial aplicado de -0,67 VECS por 24 hs.....	70
Tabela XII: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 8 e potencial aplicado de -0,67 VECS por 24 hs.....	71
Tabela XIII: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 11 e potencial aplicado de -0,86 VECS por 24 hs.....	71
Tabela XIV: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 10 e potencial aplicado de -0,86 VECS por 24 hs.....	71
Tabela XV: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 9 e potencial aplicado de -0,86 VECS por 24 hs.....	72
Tabela XVI: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 8 e potencial aplicado de -0,86 VECS por 24 hs.....	72
Tabela XVII: Relação entre o pH e o possível produto de corrosão formado sobre o aço API T95, com potencial aplicado de -0,67 V _{ECS} durante 24 hs.....	72
Tabela XVIII: Relação entre o pH e o possível produto de corrosão formado sobre o aço API T95, com potencial aplicado de -0,86 V _{ECS} durante 24 hs.....	73

RESUMO

Ensaio cronogalvanométrico, análises por difração de raios -X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e curvas de polarização potencioestáticas foram usadas com o propósito de caracterizar os filmes formados sobre o aço API T95 em soluções alcalinas de sulfeto de sódio (Na_2S 0,02M). As características destes filmes foram analisadas em função do pH da solução. O pH usado em cada caso (entre 8 e 11) foi obtido através da injeção de gás sulfídrico (H_2S) na solução previamente desarejada. As curvas de polarização potencioestáticas mostram o aparecimento de uma região passiva ou pseudo-passiva para os pHs mais elevados (10 e 11). As curvas cronogalvanométricas permitiram verificar uma queda de densidade de corrente nestes mesmos pHs, evidenciando a melhor proteção contra a corrosão dos filmes de sulfeto formados nestas condições.

PALAVRAS CHAVE: Sulfeto de ferro, difração de Raios - X, microscopia eletrônica de varredura e curvas potencioestáticas.

ABSTRACT

Chronogalvanometric electrochemical essays, X – ray diffraction analysis, scanning electron microscopy (SEM) and potentiostatic curves were used with the purpose of characterizing the sulfide films formed on API T95 steel in alkaline sodium sulfide (Na_2S 0,02M) environments. The characterization of these films were followed by pH measurements and the potential at witch they were formed. The pH of the used environments was varied between 8 and 11 through hydrogen sulfide (H_2S) injection in the previously deaerated solution. Potentiostatic polarization curves indicate a pseudo-passive or passive area in the highest pH values (10 and 11). The chronogalvanometric curves show a decrease of current density, at the same pH, characterizing a better corrosion protection of the films formed in these conditions.

KEY WORDS: Iron sulfides, X – ray diffraction, scanning electron microscopy,, potentiostatic polarization curves.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é geralmente um processo espontâneo pelo qual um material se deteriora por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Esta deterioração causa a formação de produtos de corrosão, que podem ser protetores se forem estáveis e aderentes ao substrato. Entre os mais conhecidos estão os óxidos com o alumínio mas existem outros como os sulfetos de ferro (Pirita e Pirrotita). Este tipo de proteção por produtos de corrosão é chamado de passivação.

Neste trabalho tenta-se encontrar uma faixa de pH em determinada concentração de sulfeto de sódio (Na_2S) em meios alcalinos que sejam equivalentes às pressões parciais de gás sulfídrico (H_2S) necessárias para a formação da película protetora de sulfeto de ferro contra a corrosão do aço API T95 sob condições semelhantes de trabalho em poços e tubulações de petróleo.

2 HISTÓRICO

A produção de petróleo e gás, seu transportes e refino, e seu uso subsequente como combustível e matéria-prima para substâncias químicas se constitui de um processo complexo e exigente. São encontrados vários problemas neste processo, e corrosão é um dos principais. Os lucros diminuídos pelo tempo perdido, a substituição de materiais de construção e o envolvimento constante de pessoal no controle da corrosão são significativos, e a ausência e deficiência de controle pode ser catastrófico. O controle da corrosão por uso de camadas de proteção (por passivação ou revestimentos), adição de elementos químicos com propriedades protetoras sobre o aço em processos metalúrgicos, materiais de construção não metálicos, proteção catódica, inibidores e outros métodos evoluíram e criaram indústrias dedicadas somente à controle da corrosão em áreas específicas⁽⁹⁾.

A exploração de petróleo e gás natural nos diversos campos do mudo tem uma perspectiva voltada para a perfuração e produção de jazidas cada vez mais profundas em reservatórios onde temperaturas à pressões elevadas associadas a presença de gases corrosivos, como H₂S têm constituído grandes desafios.

Em diversos campos, por todo o mundo, há registros da presença de H₂S o gás sulfídrico, em poços de petróleo. Exemplos de países onde ocorrem os teores de H₂S mais significativos são: Alemanha, Arábia Saudita, EUA, França, México e Venezuela. No Brasil a presença de H₂S em campos petrolíferos também é uma constante havendo casos nas diversas bacias brasileiras tais como⁽¹⁾:

- Bacia de Campos (RJ): campo de Pampo (até 2000 ppm);
- Bacia do Espírito Santo (ES): campo de São Mateus (até 2000 ppm);
- Bacia de Santos (SP): campo de Tubarão (10000 ppm), poços 1-SCS-6 (3000 ppm) e 1 -SPS-4 (3000 ppm);
- Departamento de Perfuração da Bahia (BA): campo de D. João (82 ppm);
- Bacia Potiguar (RN): campo de Pescada (30 ppm), 7 -TA-02-0 (7 ppm).

No entanto, alguns desafios tecnológicos devem ainda ser superados para que se viabilize técnica e economicamente algumas regiões produtoras. Certamente, os elevados teores de H_2S associados também a teores de gás carbônico (CO_2) e íons cloreto (Cl^-) observados nos resultados das avaliações conduzidas até agora exigirão cuidados especiais em relação ao controle dos processos de corrosão e das condições de segurança.

Uma revisão da literatura mais recente sobre a corrosão em poços profundos contendo gases ácidos permite observar a grande complexidade de que se reveste o assunto. Há uma tendência mundial em nível de empresas de petróleo de investir cada vez mais no desenvolvimento de uma tecnologia para o tratamento da questão⁽³⁾. Isso é feito principalmente através da alocação de recursos humanos e materiais em atividades de monitoração, registro e avaliação da corrosão por H_2S , tanto no campo como em laboratórios de testes específicos.

Essas constatações comprovam a fundamental importância em dedicar maiores parcelas de recursos humanos e materiais no desenvolvimento de uma tecnologia de controle da corrosão para as diversas condições de poços com H_2S , CO_2 e Cl^- . Esses recursos humanos devem atuar através do estudo do controle das condições operacionais relevantes sob o ponto de vista da corrosividade, através da monitorização sistemática do desempenho dos equipamentos em operação, incluindo-se aí a própria análise minuciosa de suas falhas e, acima de tudo, através de experimentos em laboratórios corrosão por H_2S .

Um dos problemas é a alta toxidez do gás sulfídrico aliada a sua corrosividade na presença de água ou seu vapor, e que potencializa quando encontra-se associado a espécies químicas como gás carbônico e íons cloreto. A prevenção da corrosão atual utiliza seqüestrantes de H_2S misturados ao fluido de perfuração, e garante uma operação segura reduzindo também os riscos de danos em equipamentos e materiais. No entanto alguns equipamentos, como as colunas de revestimento e as colunas testadoras do poço são submetidas ao contato direto com o H_2S , sofrendo seus grandes efeitos corrosivos⁽²⁾.

Segundo Salié et al. (3), hoje em dia são praticadas três abordagens possíveis para a seleção de materiais para colunas expostas a fluidos corrosivos, incluindo soluções aquosas com H_2S , CO_2 e Cl^- . A) o uso de aço – carbono de baixa liga protegido pelo uso de inibidores de corrosão; B) o uso de ligas resistentes à corrosão; C) o uso de componentes com revestimentos orgânicos ou metálicos, (por exemplo, tubos de aço – carbono revestido internamente com uma liga resistente à corrosão).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

3.1.1 Conceito

De acordo com o Glossário de Corrosão da NACE⁽⁴⁾ corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente um metal, que é resultado de uma reação com o meio em que se acha exposto.

Sendo a corrosão um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo esse fenômeno assume uma importância transcendental na vida moderna, principalmente dos metais e suas ligas.

3.1.2 Conceitos Básicos

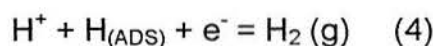
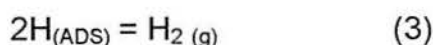
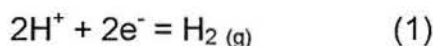
A corrosão espontânea de metais requer a presença de dois processos: as reações anódica e catódica.

O processo anódico pode ser a dissolução do metal, isto é, $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ ou alguma reação de oxidação. Os elétrons produzidos na reação anódica são consumidos pelo processo catódico. A taxa de geração de elétrons deve se igualar à de consumo de elétrons, isto é, o que é produzido é consumido.

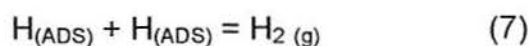
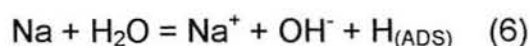
A corrosão do metal é conhecida através de um potencial de corrosão (E_{cor}), que está localizado em algum lugar entre o potencial de equilíbrio do processo anódico e do catódico. E, este posicionamento fica mais complexo quando há mais de um processo anódico e/ou catódico possíveis de alterar. A taxa de corrosão depende não somente da magnitude da força motriz (a diferença entre os dois potenciais de equilíbrio), mas também e principalmente da cinética dos processos anódico e o catódico.

Em meios aquosos geralmente a liberação de hidrogênio e a redução de oxigênio dissolvido são os mais comuns dos processos catódicos. Embora outros processos possam ocorrer. A densidade de corrente de uma reação catódica depende da natureza e composição do substrato metálico

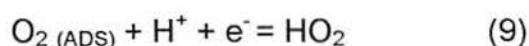
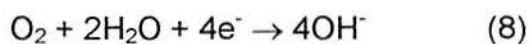
A liberação de hidrogênio é predominante em soluções ácidas segundo a reação (1) ou as reações (2) a (4). O potencial de equilíbrio da evolução de hidrogênio é dependente do pH da solução ($-0,059 \cdot \text{pH}$ (V_{ENH})).

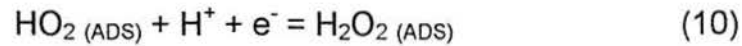


Ainda, segundo West⁽⁵⁾ em meios alcalinos contendo sódio, como por exemplo sulfeto de sódio (Na_2S), ocorre a evolução de hidrogênio segundo as reações (5) à (7) abaixo



A redução do oxigênio predomina em soluções neutras e alcalinas segundo a reação (8) e as reações via peróxido (9) a (12). A força motriz depende do pH mas é muito maior que a da reação de evolução de hidrogênio (o potencial de equilíbrio é igual a $1,228 - 0,059 \cdot \text{pH}$ (V_{FNH})). Entretanto a cinética de redução é muito lenta devido a uma baixa variação da densidade de corrente com o potencial e a limitação da transferência de massa.





As zonas onde ocorrem as reações anódica e catódica sobre a superfície metálica podem estar separadas à pouca distancia e as vezes até trocam aleatoriamente de lugar de modo a ter-se uma corrosão uniforme. Porém sempre um caminho eletricamente condutor tem que existir, isto é, um caminho condutor eletronicamente pelo metal e um caminho condutivo ionicamente pelo eletrólito.

A relação entre as áreas anódicas e catódicas influencia a densidade de corrente (número de elétrons gerados por unidade de área por unidade de tempo) que controla a taxa de dissolução⁽⁵⁾. Deve-se levar em conta ainda variáveis como a composição do eletrólito da condutividade do meio, pH e gases dissolvidos.

Assim, a importância da condutividade reside no seu efeito se facilitar o transporte de corrente do ânodo para o cátodo. Quanto mais condutor for o meio eletrolítico, menor será a energia necessária para iniciar a reação de corrosão, mantendo-se constante todas as demais condições⁽⁶⁾.

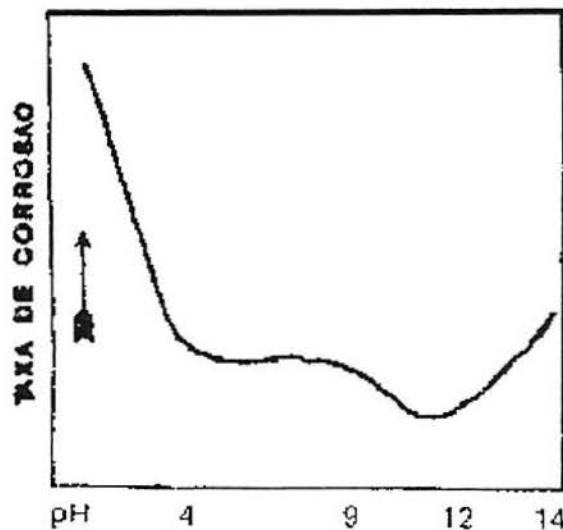


Figura 1: Efeito do pH na taxa de corrosão⁽⁶⁾.

A velocidade de corrosão dos materiais metálicos em geral muito dependente do pH: tal como se observa para o aço-carbono, que usualmente aumenta a medida que o pH do eletrólito diminui, embora as soluções de pH extremamente alto também possam ser corrosivas. O efeito do pH na velocidade de corrosão do ferro em água aerada e em temperatura ambiente, pode ser observado na Figura 1⁽⁶⁾.

A composição do eletrólito e o pH estão diretamente ligados aos gases dissolvidos. Os gases mais comumente encontrados dissolvidos nas soluções eletrolíticas são o oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) e o gás sulfídrico (H_2S).

3.2 CORROSÃO EM CAMPOS DE PETRÓLEO

3.2.1 Introdução

A corrosão que ocorre nos materiais metálicos durante a extração de petróleo, assim como em grande parte das indústrias é praticamente, inevitável. Desse modo seu controle requer o uso de diversos métodos e procedimentos, tais como: proteção catódica, alívio de tensões (do material e dos componentes e/ou equipamentos), controle químico, remoção de oxigênio e ajuste de pH do meio, controle metalúrgico, emprego de revestimentos, organização das operações de reparo e outros.

À partir de 1950, a indústria de petróleo cresceu muito, surgindo inúmeras novidades na tecnologia de produção e perfuração de poços. Poços cada vez mais profundos e com características cada vez mais peculiares eram perfurados e aumentando a extração de petróleo em todas as regiões do mundo, tanto em terra como no mar. infelizmente muitos desses avanços vieram acompanhados de severos problemas de corrosão, e no Brasil as conseqüências não foram diferentes. Assim, a corrosão aparece em praticamente todos os equipamentos usados. A Figura 2 mostra esquematicamente alguns locais críticos onde pode ocorrer a maior incidência de danos devido à corrosão.

No caso específica dos tubos de revestimento utilizados na perfuração dos poços de petróleo, o primeiro passo para protegê-los da corrosão é a cimentação do anular (coluna de revestimento - zonas corrosivas). O cimento, sendo um revestimento, reduz significativamente, porém não impede completamente a corrosão do revestido⁽⁹⁾. Portanto, a utilização de outro agente de controle da corrosão e necessário, como por exemplo a proteção catodica, o uso adequado do material metálico, a passivação ou então a inibição química através da utilização de inibidores de corrosão.

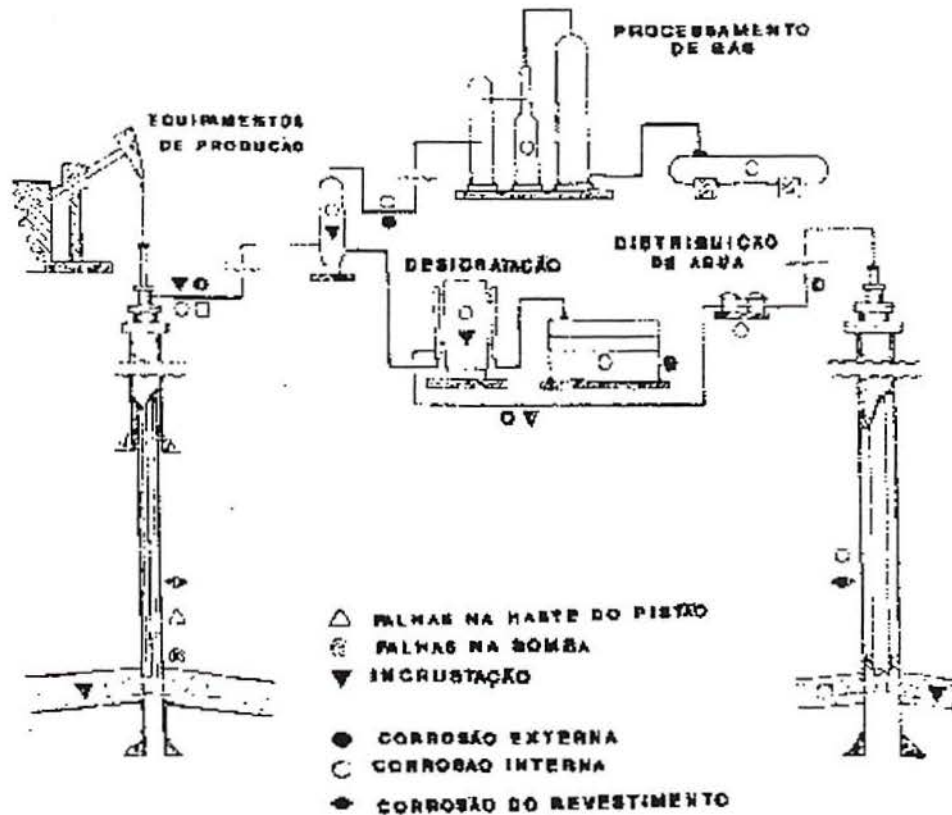


Figura 2: Localização e tipos de problemas encontrados na produção de petróleo(6)

3.2.2 Características do Ambiente - Composição do Eletrólito

Na perfuração e produção de gás e petróleo somente três agentes oxidantes precisam ser considerados na grande maioria dos problemas de corrosão. Eles são os íons hidrogênio (H^+), o gás carbônico (CO_2) e o oxigênio (O_2). No caso da corrosão em tubos de revestimento, como o ambiente é anaeróbico, não há a presença de oxigênio e apenas H^+ é considerado.

A. CONDUTIVIDADE - Nos campos de petróleo, em várias situações encontram-se misturas de óleo cru e água. Neste caso, a condutividade torna-se de difícil avaliação, pois, se uma mistura de água salina bastante condutora estiver emulsificada no óleo (que é não condutor) pode não ser condutora também⁽⁶⁾. Mas se

o fluido contata com os tubos de revestimento é constituído somente por água salina (contendo íon cloreto) com gases dissolvidos, sem petróleo, que em determinadas profundidades não existe, o ambiente corrosivo pode ser bastante condutor. Entretanto, sua corrosividade está relacionada com a influência dos gases dissolvidos presentes mas não pela influência da condutividade. Podemos assim concluir que, sob determinadas condições, a condutividade não é fator predominante.

B. pH - Na indústria petrolífera existem ambientes corrosivos com os mais variados valores de pH, desde extremamente ácidos até muito básicos. Os fluidos de perfuração normalmente atuam com um pH em torno de 8. Já o eletrólito que está em contato com tubos de revestimento encontra-se com pH abaixo de 4, devido entre outras coisas, principalmente aos gases ácidos dissolvidos (H_2S e CO_2). O que podemos ver mais detalhadamente na Tabela I, abaixo, segundo Foroulis⁽⁷⁾.

Tabela I: Tipos de água sulfídrica condensada na indústria ia de petróleo.⁽⁷⁾

Produção/ Processamento/ Unidades de transportes	Contaminantes Corrosivos	pH
Produção de petróleo e gás	H_2S , CO_2 , Cl^-	< 6
Tubulações de petróleo e gás	H_2S , CO_2	< 6
Tubulações sob pressão	H_2S , HCl	0 - 6
Desulfurizadores de aias e	H_2S , NH_3	7 - 9
Produtos de craqueamento	H_2S , NH_3	7 - 9
Resíduos de hydrodessulfurização	NH_2 , NH_3 , fenóis	7 - 9
Torres de retificação / absorção de gases	H_2S , CO_2 , NH_2R	4 - 9
Craqueamento catalítico em leito fluidizado	NH_3 , H_2S ,	1 - 9
Corrente líquida de craqueamento	NH_3 , H_2S , CO_2 , CN^- , fenóis	5 - 9
Unidade de craqueamento térmico	NH_3 , H_2S , CO_2 , CN^- , fenóis	5 - 9

C. GASES DISSOLVIDOS – Os gases dissolvidos na água salina mais comumente encontrados são o CO_2 e o H_2S . Com relação à corrosão em tubos de revestimento, o oxigênio não se encontra presente⁽⁶⁾.

3.2.3 Características do Ambiente- Variáveis Físicas

A. TEMPERATURA – Na indústria do petróleo, a taxa de corrosão, como regra geral para a maioria das reações químicas, aumenta com a temperatura. Nos poços de petróleo, que são sistemas fechados, este parâmetro pode ser mais controlado.

B. PRESSÃO – Nos sistemas dos campos de petróleo, a importância principal da pressão é seu efeito nos gases dissolvidos, pois o gás dissolvido no eletrólito aumenta com o aumento da pressão. Isto certamente colabora para o aumento da corrosividade do eletrólito.

C. VELOCIDADE – Na perfuração e produção de petróleo e gás, existem tanto fluidos estagnados como aqueles que fluem com velocidades variáveis. Por esse motivo, os equipamentos podem sofrer desde corrosão por pites até cavitação. No caso da corrosão por H_2S da coluna de revestimento, por exemplo, o eletrólito que se encontra estagnado, pode induzir uma corrosão por pites⁽²⁾.

3.2.4 Formas de Corrosão

Segundo alguns autores^(7,10), uma variedade de problemas de corrosão pode ser encontrado na perfuração e produção de óleo e gás. Inclui-se aí perda de massa, corrosão por pites, corrosão-fadiga, corrosão sob tensão (CST), fragilização pelo hidrogênio e fragilização orientada pela tensão.

Em poços rasos, aço – carbono de baixa resistência mecânica é empregado em vários componentes de perfuração e produção. No caso de poços profundos, no entanto, aço-liga de elevada resistência mecânica é geralmente necessário. Além do mais, ambientes extremamente agressivos são encontrados, em particular com elevados teores de H_2S em combinação com águas salinas com cloreto e CO_2 dissolvidos, bem como o efeito das bactérias redutoras de sulfato (BRS), o que aumenta ainda mais a corrosividade do ambiente⁽¹⁰⁾. A Tabela II mostra um resumo dos processos e equipamentos em que foram encontrados trincas em diferentes ambientes úmidos com H_2S . Esta também mostra o tipo de materiais sujeitos a trincas e a solução e controle geralmente usados neste fenômeno⁽⁷⁾.

Tabela II: Ocorrência de trincas em H_2S úmido na indústria petrolífera⁽⁷⁾.

Processo	Equipamento	Meio Agressivo	Material	Ação Protetora
Perfuração e produção de óleo e gases	Tubos de produção, reservatórios, válvulas de segurança.	(H_2S , CO_2 , Cl^-) úmido	Aço-carbono, Aço baixa liga, Aço alta resistência, Aço inoxidável duplex, etc.	Usar alta liga e inibidores de corrosão
Oleoduto de gás e petróleo	Tubulações soldadas	(H_2S , CO_2) úmido	Aço-carbono	Controle metalúrgico, injeção de inibidores
Craqueamento catalítico, térmico, fracionamento.	Tubulações, torres, vasos, etc.	H_2S / CN^- / NH_3 úmido	Aço-carbono	Alívio de Tensões / Aço Inoxidável Overlay
Separação de água e compressão de gases.	Parafusos, compressores, soldas, etc	H_2S úmido	Aço-carbono	Limite de resistência / Dureza do material < 90 KSI Y.S. < 220 BHN para soldas
Tratamento de gás MEA - H_2S / CO_2	Tubulações, torres, vasos, etc.	MEA, gases ácidos	Aço-carbono	Alívio de Tensões

3.3 CORROSÃO POR H₂S

3.3.1 Generalidades

O gás sulfídrico (H₂S) é extremamente solúvel na água (Tabela III) e, quando dissolvido se comporta como um ácido fraco e geralmente causa pites. O ataque devido à presença de (H₂S) dissolvido é conhecido na indústria petrolífera como corrosão ácida⁽⁶⁾.

Tabela III: Solubilidade do H₂S, CO₂, O₂ em função da temperatura⁽⁶⁾.

Temperatura H ₂ O (°C)	SOLUBILIDADE DE CADA GÁS (mg/l)		
	H ₂ S	CO ₂	O ₂
0	7100	3371	69,8
10	5160	2310	54,3
20	3925	1723	44,3
30	3090	1324	37,2
40	2520	1055	32,9
60	1810	719	27,8

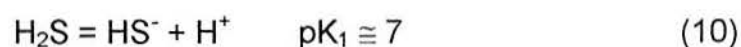
Obs Pressão parcial dos gases igual a 0,1 MPa (1 atm)

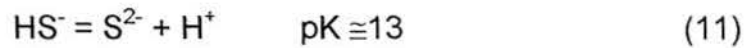
3.3.2 Sistema Químico

Dos materiais enumerados na tabela 2 o mais susceptível à corrosão é o aço-carbono, mas também os outros tipos de materiais podem corroer.

O principal componente do aço ao carbono é o ferro e o sistema químico Fe-H₂S-H₂O pode ser relacionado da forma detalhada a seguir:

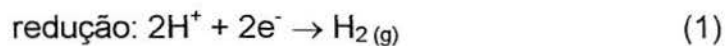
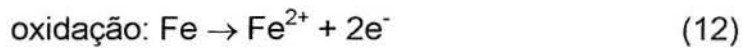
O H₂S dissolvido na água dissocia-se de acordo a suas constantes de dissociação⁽⁵⁾.





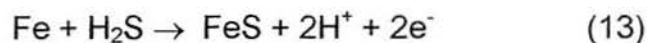
dando lugar a uma solução aquosa ácida.

Em geral, a reação entre um ácido e o ferro pode ser rápida, como se comprova ao colocar ambos em contato. Neste caso se observa a evolução de gás, e uma crescente deterioração do metal. Este comportamento se deve a seguinte reação de oxidação e redução, respectivamente:



O gás que evolui é, portanto, hidrogênio e o ferro metálico está dissolvendo-se para formar o íon ferroso.

De acordo com Ewing⁽¹¹⁾ na corrosão do aço pelo H_2S , supõe-se que a reação anódica seja a passagem do ferro para a solução aquosa na forma de íons ferrosos (Fe^{2+}) (Equação 12) com a formação de sulfeto de ferro (FeS) (Equação 13), enquanto a reação catódica especialmente em ambientes livres de oxigênio a redução dos íons hidrogênio (H^+) à partir do H_2S , para hidrogênio. A reação anódica é comumente mostrada através da seguinte reação:



3 3 3 Termodinâmica da reação de corrosão

Se considerar os correspondentes potenciais padrões de redução.⁽⁵⁾

$$E^{\circ} \text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ Volt} \quad (14)$$

$$E^{\circ} \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = - 0,440 \text{ Volts} \quad (15)$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{H}^+/\text{H}_2 - E^{\circ} \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = 0 - (- 0,440) = + 0,440 \text{ Volts} \quad (16)$$

O que significa que, para atividades unitárias, a reação de redução de próton ou oxidação do ferro de acordo com as semi-reações exibidas, está favorecida termodinamicamente com uma diminuição da energia livre padrão.

$$\Delta G^{\circ} = n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ} = - 85 \text{ kJoule/mol} \quad (17)$$

Temos então - 85 kJoule/mol de ferro dissolvido segundo, a Equação (17)⁽⁵⁾, e onde: F = constante de Faraday, ΔE° = diferença de potencial elétrico e n = nº de elétrons.

Se as atividades não são unitárias, estas devem ser levadas em conta para calcular o ΔE de acordo com a Equação (18)⁽⁵⁾.

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{(a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}})} \quad (18)$$

onde:

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta; e,

a_i = atividade do componente i.

Ao levar-se em conta as correspondentes atividades, o resultado indica a facilidade termodinâmica da reação proposta⁽¹²⁾. Uma comparação entre potencial de corrosão e o pH em soluções de gás sulfídrico nos mostra que termodinamicamente prediz-se que o filme de sulfeto de ferro seria FeS₂. Porém, experimentalmente os filmes de sulfeto de ferro obtidos na faixa de pH entre 4 e 12 tendem a ser FeS e misturas de FeS / FeS₂ de estruturas cristalográficas diferentes. Isto indica que o equilíbrio termodinâmico completo nem sempre é cineticamente possível.⁽⁷⁾

Note-se que o íon férrico (Fe³⁺) dificilmente poderia formar-se na ausência de oxigênio já que $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,770$ Volts (maior que zero). Em outras palavras o próton não é um oxidante suficientemente forte como para formar Fe³⁺. Em consequência o íon ferroso é o único que pode aparecer nas condições de operação onde houver aço-carbono.

A reação de corrosão do aço pelo H₂S também forma e hidrogênio atômico através da reação do íon hidrogênio com os elétrons liberados. A subsequente formação de hidrogênio molecular gasoso será inibida pela presença do sulfeto de ferro⁽¹²⁾. Conseqüentemente, o hidrogênio atômico pode difundir para dentro do meio podendo causar sua fragilização e, finalmente uma fratura frágil. Caracterizando o fenômeno conhecido por fragilização pelo hidrogênio. Tal fenômeno, porém, não será tratado no presente trabalho.

3.3.4 Efeito do pH

O sistema Metal-H₂O-H₂S é altamente complexo, no qual mesmo sob condições de equilíbrio, muitas reações podem ocorrer com a consequente formação de uma grande variedade de componentes. Merrick⁽¹³⁾ e Foroulis⁽⁷⁾ desenvolveram diagramas de potencial versus pH do sistema H₂O-S e Fe-H₂O-S (respectivamente, Figura 3 e Figura 4), que mostram as diferentes espécies envolvidas. Estes diagramas permitem prever, para qual os valores de potencial e pH, pode-se encontrar espécies mais estáveis (produtos de corrosão) em ambientes úmidos de gás sulfídrico (H₂S).

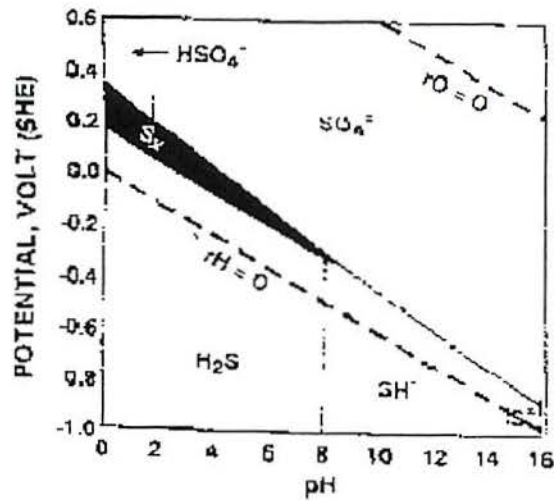


Figura 3: Diagrama simplificado potencial / pH para o sistema H₂O-S. ⁽¹³⁾

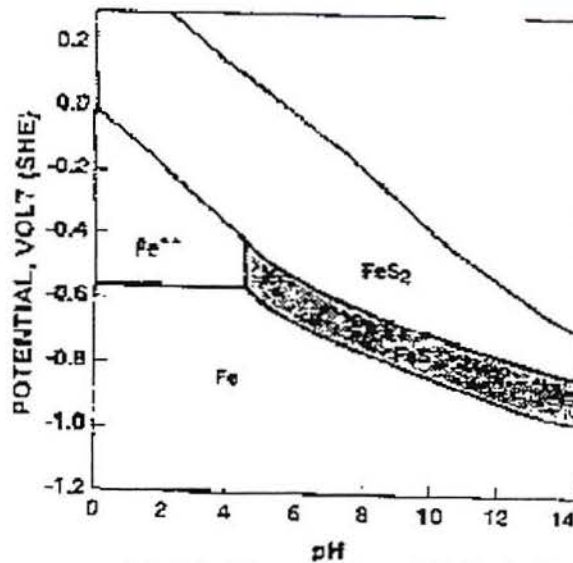


Figura 4: Diagrama potencial-pH e diagrama de equilíbrio do sistema Fe-H₂O-S ⁽⁷⁾

Quando se examina o mecanismo de corrosão pelo H₂S deve-se lembrar que dependendo do pH do meio, ele pode se apresentar na forma de H₂S, HS⁻ e S²⁻, (Figura 5). Num pH < 6, a maior parte do H₂S aparece na forma de um gás dissolvido molecularmente. Os íons HS⁻ começam a aparecer em concentrações importantes na solução somente num pH > 6. Já, os íons S²⁻ aparecem somente em soluções fortemente alcalinas e ainda assim em quantidades pequenas ⁽⁷⁾. Devido à baixa

solubilidade dos sulfetos de ferro, estes se acumulam na superfície do metal, no processo de corrosão do aço.⁽¹²⁾

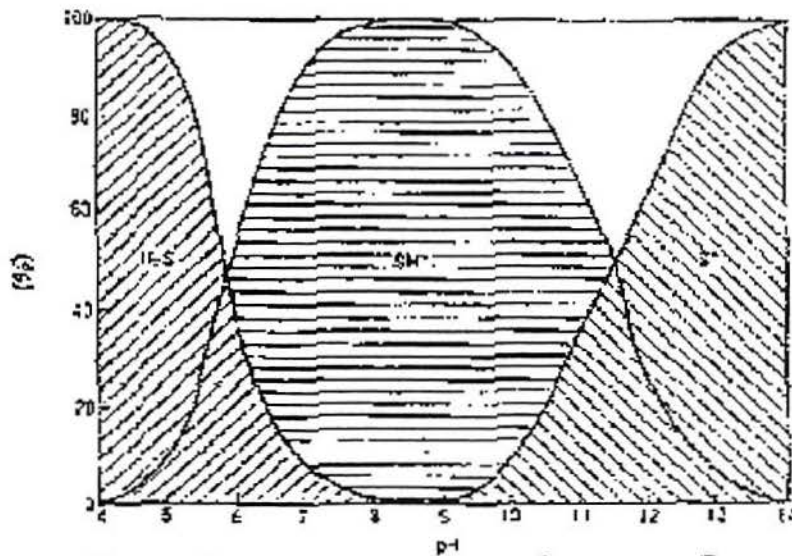


Figura 5: Concentração do H₂S, SH⁻ e S²⁻ versus o pH⁽⁷⁾.

Ewing⁽¹¹⁾ baseado em que os íons S²⁻ mesmo que em pequenas quantidades apareçam no eletrólito com pH mais baixo, afirma que a corrosão total do aço pelo H₂S parece aumentar com a redução do pH. Ele explica que, em valores de pH mais baixos, pode-se argumentar que os íons Fe²⁺, estão em excesso comparados com os íons S²⁻, que apesar de poucos, estão presentes. Assim os íons Fe²⁺ se movem para o seio da solução onde o sulfeto é precipitado. Nesse caso não se forma nenhum filme passivador na superfície do metal. Por outro lado, em valores de pH altos, os íons S²⁻ estão em excesso se comparados com os íons Fe²⁺ e, portanto, o local de precipitação do sulfeto passa para a superfície do metal induzindo sua passivação.

3.3.5 Reações de Corrosão em Gás Sulfídrico

A passagem de ferro do aço ao carbono para a solução visto no capítulo 3.3.2 ocorre por um processo de corrosão generalizada, o qual significa que tem lugar com similar velocidade em qualquer ponto da superfície de material exposto.⁽¹⁶⁾

Também se apresentam casos de corrosão localizada, tais como: corrosão sob-tensão em tubulações de aço de alta resistência^(17,18,19) e pites em tanques de armazenamento de H₂S líquido, por exemplo, também a corrosão-erosão^(20,21) que ocorre quando o meio corrosivo circula a certa velocidade sobre a material corroído. Todos estes temas são de suma importância alguns dos quais são tratados neste trabalho.

A corrosão generalizada tem lugar devido a instabilidade termodinâmica mencionada em 3.3.3, do sistema Fe/H₂S/H₂O. Esta paulatina dissolução de ferro traz como consequência uma diminuição da espessura da parede dos equipamentos, e um transporte e posterior deposição do ferro dissolvido (Fig. 6).⁽²¹⁾

A diminuição de espessura de parede pode ser observada por métodos de ultra-som, sendo de menor magnitude se houver formado uma película protetora de sulfeto de ferro. Portanto, a dissolução de ferro também pode estar relacionada com a velocidade do fluido, seu transporte na forma iônica e sua deposição como sulfeto em zonas tais como tubos de trocadores de calor ou bandejas de borbulhamento. Esta continua deposição chega a causar entupimentos, com as conseqüentes paradas e perdas de produção ante a necessidade de uma limpeza das partes afetadas. Talvez a deposição seja mais grave que a diminuição da espessura da parede. Tewari⁽²⁰⁾ calculou que, considerando a velocidade de dissolução correspondente a uma película de sulfeto pouco protetor (mackinawita), e tendo levado em conta a superfície total de contato entre o aço ao carbono e o fluido de processo a quantidade de ferro transportado e eventualmente depositado em uma unidade de uma planta GS (Girdler - Sulfide) industrial, seria de 6 kg / dia.

Segundo Hackermann⁽¹⁴⁾, o H₂S atua na corrosão dos aços através de um mecanismo catalítico, o qual consiste na formação de um componente intermediário de ferro com sulfeto. Esse composto se dissocia em eletrólitos ácidos e, desse modo, o íon sulfeto é regenerado. Como os íons sulfeto se formariam na vizinhança imediata à superfície do metal, mesmo em baixas concentrações de H₂S estão aptos a acelerar o processo de corrosão consideravelmente.

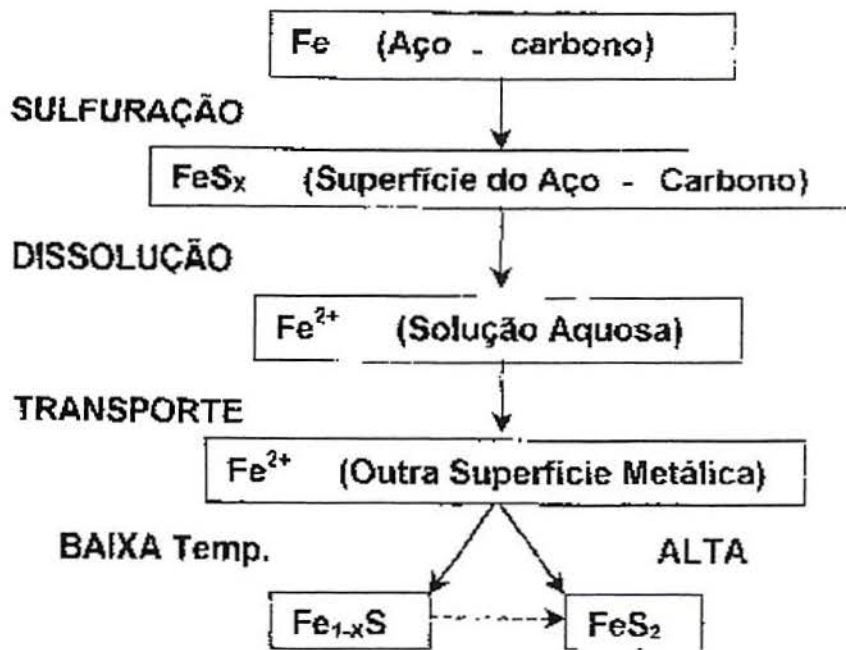


Figura 6: Etapas do processo de sulfuração ⁽²¹⁾

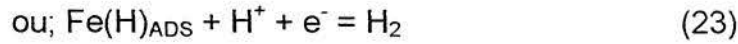
Iofa⁽³⁰⁾ propõe o seguinte modelo para a intensificação da reação tioródica do ferro pelo H₂S



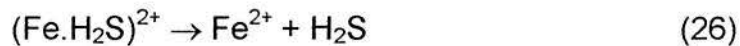
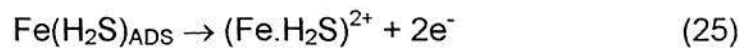
A formação de filmes de sulfeto (reação anódica) ocorreria através da adsorção de espécies (Fe[HS⁻]_{ADS}):



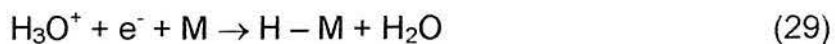
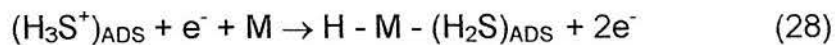
Onde Fe(H⁺)_{ADS}, é o próton adsorvido na superfície. O filme de sulfato aparentemente inibe a corrosão geral por causa da estabilidade do filme de sulfeto em soluções alcalinas⁽³¹⁾. Entretanto o Fe(H⁺) formado através da Equação (20), acima, gera uma gama de reações de evolução de hidrogênio (reação catódica), como mostram as equações à seguir: ⁽³²⁾



Já Panasenکو⁽¹⁵⁾ atribui a alteração anódica a formação de um composto intermediário $(\text{Fe}[\text{H}_2\text{S}])_{\text{ADS}}$. A forte ligação dos átomos do metal com o enxofre induz um enfraquecimento da ligação entre os átomos do metal, facilitando sua passagem para a solução. O complexo resultante se decompõe e o H_2S é regenerado.



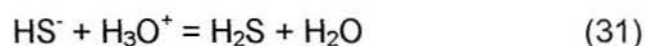
Existem divergências quanto a reação catódica que também teria a sua velocidade aumentada na presença do H_2S . Panasenکو⁽¹⁵⁾ sugere que a descarga do íon H^+ procede de moléculas de H_2S preconizadas as quais são reduzidas mais facilmente que o íon hidrônio. De acordo com Panasenکو⁽¹⁵⁾, a adsorção das moléculas de H_2S na superfície do aço pode iniciar as seguintes reações:



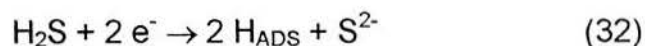
A primeira reação ocorre rapidamente e não pode ser o fator controlador do processo. Já, como a taxa da segunda reação é maior do que a terceira, a corrente

principal deve aumentar devido à segunda reação. Porém essa consideração contradiz bastante os dados de vários pesquisadores, que mostram que os ânions HS^- se absorvem muito mais que as moléculas.

Por outro lado, Bolmer⁽²²⁾ também propõe que a redução do sobrepotencial do hidrogênio na presença do H_2S está relacionado com a descarga mais fácil do hidrogênio à partir da molécula de H_2S , mas ele sugere um esquema um pouco diferente para a descarga:



Kaesche⁽²³⁾ levanta a questão de que a descarga de íons a partir das moléculas de H_2S é energeticamente mais vantajosa que a descarga de íons H_3O^+ devido a menor energia de dissociação da ligação $\text{HS} - \text{H}$ quando comparada com a ligação $\text{HO} - \text{H}$. Neste caso, redução das moléculas de H_2S poderia ocorrer de acordo com a equação:



3.4 PROCESSO DE PASSIVAÇÃO

3.4.1 Fatores que Influenciam a Passivação

Uma forma de evitar ou minimizar a corrosão generalizada em meios sulfetados é formar sobre o metal uma película protetora de sulfeto de ferro (passivação). É interessante então, conhecer quais os fatores que determinam o caráter protetor da dita película. Podem citar-se os fatores químicos, determinados principalmente pela composição do sulfeto formado, e os fatores como solubilidade, velocidade de dissolução e estabilidade química do sulfeto de ferro formado⁽¹²⁾. Foi observado^(20, 21) que os fatores enunciados acima dependem muito das condições em que se forma a película de sulfeto. Nas seções seguintes discute-se a influência destas condições sobre os fatores químicos.

O fenômeno de deposição ocorre devido ao efeito de solubilidade inversa, que é diminuir a solubilidade dos sulfetos de ferro ao aumentar a temperatura.

Uma corrente aquosa proveniente de zonas onde o material se corrói com certa velocidade pode chegar a estar muito próxima a da saturação do íon Fe^{++} . Quando essa corrente aumenta sua temperatura ao passar por tubos de um trocador de calor, o sulfeto de ferro precipitará devido a sua menor solubilidade nestas condições. Se tem observado que os sulfetos depositados preferencialmente são os mais estáveis, pirrotita e pirita⁽²¹⁾.

Como consequência da inalação $Fe/H_2S/H_2O$ são vários os tipos de sulfetos de ferro que podem formar-se. Os mesmos diferem em sua estrutura cristalina, em sua relação S/Fe e em suas propriedades químicas. Na tabela IV, se mostra uma lista dos sulfetos que habitualmente são encontrados.

Tabela IV: Tipos de sulfetos de ferro comumente encontrados^(12,26,27)

NOME	FÓRMULA	SISTEMA CRISTALINO
Kansita	Fe ₉ S ₈	Cúbico
Mackinawita	Fe _(1+x) S	Tetragonal
Sulfeto de Ferro Cúbico	FeS	Cúbico
Troilita	FeS	Hexagonal
Pirrotita	Fe _(1-x) S	Hexagonal
Pirrotita	Fe _(1-x) S	Monoclínico
Greigita	Fe ₃ S ₄	Cúbico
Marcasita	FeS ₂	Ortorrômico
Pirita	FeS ₂	Cúbico

Nesta tabela os distintos sulfetos estão ordenados por conteúdo crescente de enxofre, partindo da kansita, (sulfeto mais rico em ferro) até a pirita (mais rica em enxofre). Se dá aqui a coincidência de que, para o maior conteúdo de enxofre, se observa também menor solubilidade, menor velocidade de dissolução e maior estabilidade química, observados nas Figuras 7 e 8, e na Tabela V. A solubilidade é o parâmetro termodinâmico que determina a permanência do sulfeto formado sobre o material base.

Na Figura 7, as duas curvas adjacentes para troilita representam pressões de H₂S de 0,1 MPa (acima) e 1,8 MPa (abaixo). As flechas para pirrotita hexagonal mostram o sentido da variação da temperatura. Está representada, nesta figura, a solubilidade de distintos sulfetos em função da temperatura em soluções ácidas, onde se observam⁽¹²⁾.

i) Uma grande diferença de solubilidades, já que estão em relações de 6000 : 80 : 40 : 10 : 1 para mackinawita, troilita, pirrotita monoclínica, pirrotita hexagonal e pirita respectivamente;

ii) Uma diminuição da solubilidade quando se aumenta a temperatura (solubilidade inversa), principalmente para a mackinawita;

iii) Uma diminuição da solubilidade para conteúdo crescente de enxofre no sulfeto.

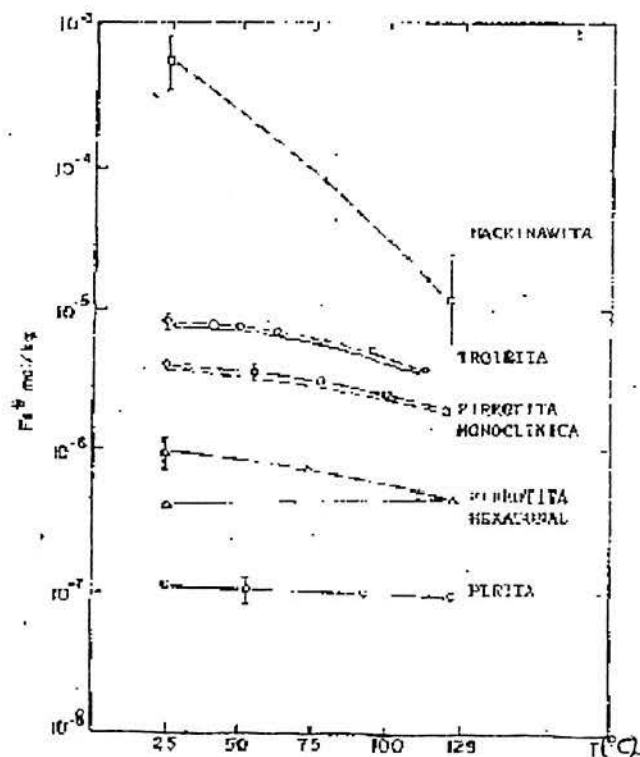
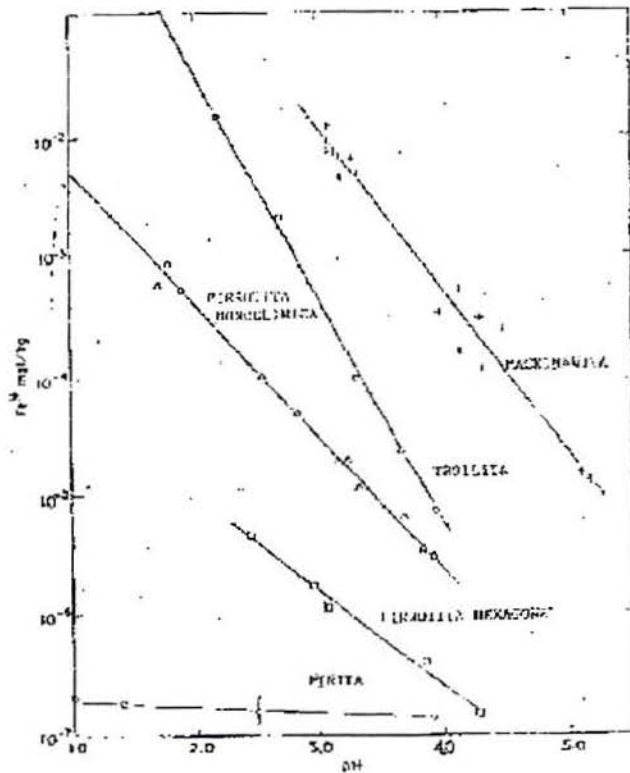


Figura 7: Solubilidade dos sulfetos de ferro à 1,8 MPa de pressão de H_2S ⁽³⁵⁾

Tewari⁽³⁵⁾ estudou a dissolução do ponto de vista cinético. A velocidade de dissolução exibe um comportamento similar à solubilidade (Tabela V), com exceção óbvia de que a velocidade de dissolução cresce juntamente com a temperatura, sempre e quando a solução circundante não esteja saturada. Determinou também a variação da solubilidade em função de pH (Figura 8), observando a diminuição da solubilidade quando aumenta o pH em soluções ácidas.

Tabela V: Velocidade de dissolução de sulfetos de ferro à 25° e pH 3.⁽³⁵⁾

SUBSTÂNCIA	VELOCIDADE (mol/s ² .s)
Mackinawita	$> 2 \cdot 10^{-6}$
Troilita	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
Pirrotita Hexagonal	$(5 \pm 5) \cdot 10^{-9}$
Pirrotita Monoclínica	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-9}$
Pirita	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-11}$

Figura 8: Dependência da solubilidade de vários sulfetos com o pH, em água à 25° C e pressão de 0,1 MPa de H₂S.⁽³⁵⁾

Dos dados anteriores pode-se extrair algumas condições para a formação dos sulfetos protetores, tais como: ⁽¹²⁾

- sulfeto de ferro a formar se deverá ser um dos mais estáveis (pirrotita ou pirita), que são também os menos solúveis e os que mais lentamente se dissolvem.

- Incrementando suavemente o pH (por exemplo de 3,5 a 4 ou 4,5), se poderia diminuir a solubilidade do sulfato formado inicialmente. Desta forma poderia dar-se tempo para que este sulfeto inicial, que é instável se transforme em um sulfeto estável antes de dissolver-se.⁽³⁶⁾
- O maior tempo de exposição em condições adequadas na formação do sulfeto favorecem a passagem a fases mais estáveis, como por exemplo, à temperaturas elevadas.

3.4.2 Efeito da Passivação

Apesar de que o aço ao carbono pode corroer se em meios alcalinos e ácidos, é sem dúvida um material apto para plantas petrolíferas, devido a dois motivos:

O primeiro é termodinâmico por exemplo o H_2S é um ácido fraco, e o pH mínimo que pode alcançar-se é de aproximadamente 3,5, então a concentração de prótons nunca supera o valor de $3 \cdot 10^{-4}$ mólis/litro. A menor concentração (e portanto menor atividade) de prótons origina uma menor diferença de potencial e portanto uma menor força impulsora para a reação de corrosão.⁽¹²⁾

O segundo e mais imponente motivo é o cinético: Se ao satisfazer determinadas condições, se pode conseguir que a velocidade de reação (ou de corrosão) para o aço-carbono mergulhado em solução aquosa de H_2S , que é alta nos primeiros instantes de contato, desça logo a valores baixos, nestes casos após determinado tempo de exposição, observaram-se valores de velocidade de corrosão aceitavelmente baixos como para fazer deste aço-carbono um material apto ao uso.

A razão desta diminuição da velocidade de corrosão é que se forma sobre o metal uma película de certos sulfetos de ferro, suficientemente compacta e aderente que dificulta o contato entre o metal e a solução, e reduz a velocidade de corrosão.

Este fenômeno de formação de sulfeto sobre a superfície do aço é chamado de “passivação” por sua semelhança com a formação de películas de óxido inibidoras da corrosão sobre metais, como por exemplo a do alumínio.

No entanto existem importantes diferenças entre ambos os processos: No caso da passividade por óxidos, a espessura da película protetora é de algumas dezenas de ângstrons (Å) ao contrário da espessura da película protetora de sulfeto de ferro que é de algumas dezenas de microns (μm) sendo assim umas 10 000 vezes maior. Neste ultimo caso alguns cristais formados são ocasionalmente observáveis a olho nu⁽¹²⁾. Pois a passivação depende da espessura do filme formado, no caso dos sulfetos.

O desenvolvimento desta película protetora de sulfeto, não é necessariamente espontâneo, e depende de muitos fatores, que podem inclusive impedir a sua formação. Todo parâmetro que favoreça a formação da película protetora de sulfeto de ferro conveniente é benéfico, já que ao diminuir a velocidade de corrosão restringe-se os efeitos indesejáveis, como:

- A passagem de ferro à solução (Equação (12)) o que supõe-se um processo de corrosão generalizada.
- A geração de hidrogênio (Equação (1)) o que pode levar à fragilização por hidrogênio.

A importância da película de sulfato de ferro para evitar o dano por hidrogênio é dado que, através de formação de uma película protetora adequada, obtendo-se uma menor velocidade de corrosão, também se tenderá nestas condições uma menor velocidade de geração de hidrogênio.⁽¹²⁾

Assim esta mesma película de sulfeto poderia atuar como uma barreira efetiva para o hidrogênio⁽³⁷⁾ no caso em que este se produzir na interface sulfeto-solução.

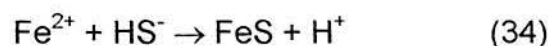
Ambos fenômenos (a menor velocidade de geração de hidrogênio e sua maior dificuldade para chegar ao metal devido a presença da película protetora) determinam um menor fluxo de hidrogênio através da chapa metálica.

Alguns autores ^(7, 32, 37) sugerem que o fluxo de hidrogênio é um dos fatores que determinam a ocorrência de danos por hidrogênio.

3.4.3 Mecanismo de Formação dos Sulfetos

Ramanarayanan⁽²⁴⁾ pressupõe o seguinte modelo cinético para a corrosão em meio aquoso saturado com gás sulfídrico. Na exposição do aço ao carbono em meio aquoso contendo H₂S, um grande número de núcleos de sulfeto de ferro rapidamente se formam e cobrem a superfície metálica por causa da disponibilidade de íons contendo enxofre (S²⁻ e HS⁻). Isto é apoiado pelo fato de que, em algumas experiências de corrosão aquosa, a baixa temperatura, conduzidas em célula de vidro, a cobertura da superfície do metal por um filme preto acinzentado pode ser visualmente observada.

Depois da formação de um filme contínuo de sulfeto de ferro (principalmente pirrotita, Fe_(1-x)S), o filme cresce através da migração predominante dos íons ferroso em direção a solução. A reação que ocorre na interface metal / sulfeto libera elétrons que também são transportados na mesma direção que os cátions onde ocorre a reação catódica. Hausler⁽²⁵⁾ sugere que esse justamente é o passo limitante da taxa de corrosão. Na superfície mais externa da película de sulfeto, então, uma nova película se forma através de reações do tipo:



Alguma dissolução química da película também ocorre através das reações inversas das reações acima. Os elétrons que migraram através da película de sulfeto de ferro participam do processo catódico na superfície mais externa dessa película, de acordo com a Equação (1).

A representação dos vários processos envolvidos é apresentada esquematicamente na Figura 9, abaixo:

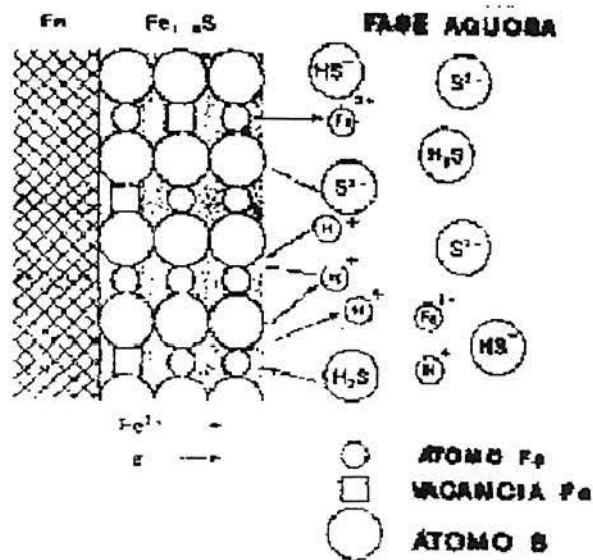


Figura 9: Representação esquemática dos vários processos envolvidos na corrosão do aço-carbono em soluções aquosas saturadas de gás sulfídrico, segundo Ramanarayanan⁽²⁴⁾.

Ramanarayanan⁽²⁴⁾, finalmente, resume o mecanismo todo da corrosão do aço-carbono pelo H_2S tal como segue: Inicialmente, a velocidade de corrosão é controlada pelo crescimento de uma película de sulfeto através da migração de íons ferrosos através da película em direção do seio de solução. Em um estágio posterior, uma situação estacionária é alcançada quando o crescimento da película é balanceado pela dissolução da mesma no meio aquoso, de tal modo que a espessura da película alcança um valor constante. O processo anódico da ionização do ferro ocorre na interface metal/película de sulfeto, enquanto o processo catódico de redução do hidrogênio ocorre na interface película/solução aquosa.

Dravineks e Samans⁽⁴⁰⁾ desenvolveram uma seqüência de passo para descrevem o mecanismo de sulfuração de um aço, citados abaixo:

- Adsorção superficial do gás sulfídrico;
- Formação e difusão de espécies, por vacância de cátions, na interface sulfeto de ferro - gás sulfídrico;
- Difusão através da camada de sulfeto;
- Reação na superfície metal – sulfeto;
- Alterações na camada de contato entre os sulfetos formados.

3.4.4 Análise dos Sulfetos

Através dos trabalhos de Meyer et al.⁽²⁶⁾, por análise microscópica, e através de difração de raios - X dos produtos de corrosão do sistema Fe-H₂O-H₂S-Cl⁻ se mostrou a presença de kansita (Fe₉S₈) na interface metal – líquido. Nos primeiros estágios da corrosão a concentração de ferro perto da superfície metálica é alta e, portanto um sulfeto de ferro com excesso de metal pode ser esperado. Porém em, ,os -ta primeira camada estar formada a taxa de corrosão decai tão rapidamente que a concentração de sulfeto na interface metal - solução agora pode exceder, a concentração de ferro no líquido.

Sardisco et al.⁽²⁷⁾ estudaram a corrosão do aço doce no sistema H₂S-CO₂-H₂O. Abaixo de 6,9.10⁻⁴ MPa (0,1 psia) de H₂S, se forma na superfície um filme protetor de sulfeto, consistindo de pirita (FeS₂), troilita (FeS hexagonal) e mackinawita (Fe_{1+x}S). Porém, quando a concentração de H₂S ficava entre 6,9.10⁻⁴ MPa e 2,75.10⁻² MPa (4,0 psia), um filme não protetor, consistindo, no entanto essencialmente das mesmas fases, se formava.

Em outros estudos, Sardisco e Pitts⁽²⁸⁾ mostraram que o sulfeto formado era praticamente não protetor na faixa entre 6,5 e 8,8, como mostra a Figura 10;

sendo, nesta faixa, o único produto de corrosão a mackinawita. Em valores de pH entre 4 e 6,3, combinações de pirita, troilita e mackinawita foram observados.

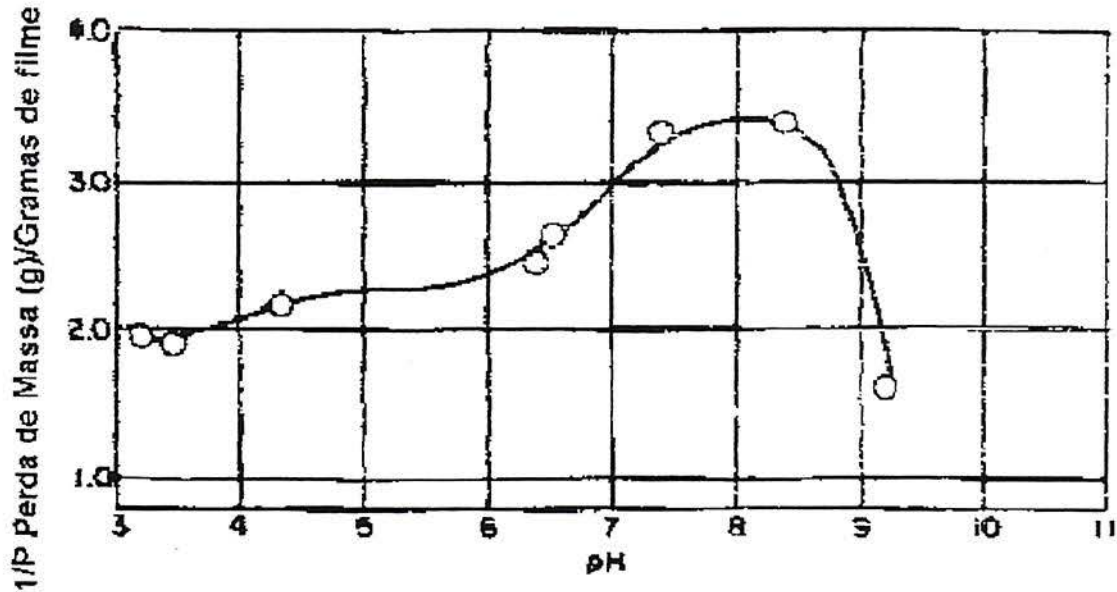


Figura 10: Não proteção (1 / P) do filme vs. pH em uma concentração de H₂S de 2,00 psia (área total do cp 29,04 cm²)⁽²⁸⁾

Nota-se na Figura 10 que os autores inferiram uma função chamada de não-proteção do filme (1 / P) como sendo função inversa da proteção deste, deduzida na Equação (37), abaixo ⁽²⁸⁾:

$$1 / P = W L / g \text{ do filme} \quad (37)$$

onde:

W L = perda de massa em 65 hs - perda de massa em 41 hs;

g do filme = massa do filme remanescente no corpo de prova após 41 horas de corrosão;

P = proteção do filme.

Sardisco et al.⁽²⁹⁾ estudaram a corrosão incorporando CO₂ no sistema além dos componentes habituais (H₂S e H₂O). Nesta mistura gasosa observou a influência da pressão parcial de H₂S, encontrando altas velocidades de corrosão e alta proporção de mackinawita à pressões parciais de H₂S maiores que 0,1 psia. Mais tarde este mesmo autor observou que o filme formado tenha pouca capacidade protetora para valores de pH entre 6 e 9, conforme mostrado acima^(27, 28, 29).

Verdage et al.⁽⁴¹⁾ estudaram o crescimento dos filmes de sulfeto em baixas temperaturas (22 à 95 °C) em extensão aos estudos de Ramanarayanan e Smith⁽²⁴⁾ com adição de NaCl em solução saturada de gás sulfídrico. E concluiu que enquanto o processo de corrosão era limitado por difusão em tempos curtos, em tempos longos um estado estacionário ocorre, onde a taxa de crescimento do filme é equilibrado pela sua dissolução em uma fase aquosa, chegando à um limite de espessura do filme.

Com a aparição das plantas GS (Ghirdler – Sulfide) se realizaram trabalhos claramente relacionados com estas. Por exemplo Shoesmith et al.⁽³⁴⁾ entre outros estudou as condições em que podem formar-se eletroquimicamente os diversos sulfetos de ferro e enxofre. Juntamente com Wikjord et al.⁽²¹⁾, Tewari et al.⁽²⁰⁾ estudaram as diversas transformações que podem experimentar os sulfetos de ferro.

Shoesmith et al.⁽³⁸⁾ mostraram que na corrosão do ferro em soluções aquosas desoxigenadas e saturadas com H₂S, um filme de mackinawita inicialmente precipita na superfície do metal, e, mais tarde se converte a troilita e sulfeto ferroso cúbico, sendo que a quantidade total de filmes precipitados alcança um máximo no pH 4. Abaixo desse valor, a solubilidade dos sulfetos são altas e as taxas de corrosão são elevadas. Acima do pH 7 se desenvolve um filme passivador de mackinawita.

Já segundo Tewari e Campbell⁽³⁶⁾, em soluções aquosas saturadas com 0,01 Mpa (14, 5 psia) de H₂S a temperatura ambiente, a taxa de dissolução, da mackinawita é a maior, sendo 20 vezes mais rápida que a da troilita e 1000 vezes mais rápida que da

pirrotita e da pirita. Assim, eles argumentam que a corrosão do aço-carbono em soluções contendo H_2S é governada pela taxa de dissolução da mackinawita que se forma como um produto de corrosão primário. Por outro lado a formação de um filme de pirrotita deve induzir uma redução no processo de corrosão. Essas conclusões não concordam com aquelas apresentadas por Shoosmith et al.⁽³⁴⁾.

Já Salvarezza et al.⁽³⁹⁾ analisaram a quebra da passividade do filme de sulfeto em soluções alcalinas devido a oxidação do íon SH^- (conforme Equação 38, abaixo) causando o aparecimento de pites nas referidas soluções.



Como pôde ser analisado, as opiniões dos diversos estudiosos diferem a respeito de quais produtos se formam na corrosão do aço-carbono na presença de ambientes corrosivos contendo H_2S . Isto se deve principalmente a não homogeneidade dos ambientes testados (há testes com oxigênio e desoxigenados, com e sem cloreto com e sem CO_2) e também devido as diferentes técnicas utilizadas na detecção dos produtos de corrosão.

Assim nota-se que aparecem várias formas de sulfetos de ferro na corrosão do aço ao carbono pelo H_2S (mackinawita, troilita, pirrotita, pirita e sulfeto ferroso cúbico) associadas em diversas maneiras, de acordo com as condições de teste adotadas.

3.4.5 Métodos de pasivação

Sobre os métodos usados para formar a película protetora de sulfeto de ferro em plantas Ghirdler - Sulfide (GS) já em operação, não dispõe-se de toda informação que seria desejável ter para aplicação em tanques e tubulações de petróleo; à partir das breves alusões encontradas na literatura podemos estabelecer as características gerais destes métodos e que se enumeram a seguir⁽¹²⁾:

a) A formação da película protetora denominada pré-conocionamento, é feita previamente ao funcionamento da planta. É necessário, que o primeiro contato do aço-carbono com o meio H_2S/H_2O , se faça nas condições necessárias para conseguir-se uma película protetora, e não em condições de operação.

b) O pré-condicionamento ou passivação se realiza por contato do aço com uma fase aquosa saturada com H_2S . A exposição inicial ao gás úmido origina películas de sulfeto pouco protetoras, a menos que exponha-se o material a uma fase aquosa. Isto foi comprovado por Dautovich⁽³⁷⁾ que trabalhou com um tubo vertical onde haviam medidores de fluxo de hidrogênio dispostos em distintas alturas, dentro da qual havia uma solução aquosa de H_2S que chegava até certo nível, enquanto que na parte superior havia H_2S úmido sob pressão. Mediante adequadas variações no nível de líquido comprovou-se que:

- Por exposição ao líquido saturado conseguia-se, passado um certo tempo, uma baixa velocidade de permeação de hidrogênio, e por tanto uma boa película protetora. Então exporia-se o material ao gás, a velocidade de permeação se manteria baixa, porque a película protetora formada no meio líquido continuava cumprindo sua função.
- Deixando o material diretamente exposto ao gás, a velocidade de permeação era alta e não diminuía com o tempo. Por posterior exposição ao líquido não conseguira-se melhorar a película formada.

c) As condições de pressão, temperatura pH e tempo de exposição são variáveis; à seguir citam-se alguns exemplos encontrados:

- O tempo de exposição nunca era menor que 4 dias⁽¹²⁾.

- Dautovich⁽³⁷⁾ sugeriu a exposição durante 5 dias em uma solução saturada com H₂S a uma pressão de 0,3 MPa e a uma temperatura de 30 °C.
- Hay⁽³⁸⁾ propôs mais tarde, para outro equipamento de planta GS, tratar durante 14 dias com líquido saturado, $p(\text{H}_2\text{S}) = 2 \text{ MPa}$, $T = 130 \text{ °C}$, velocidade de fluido igual à 1,5 m/s.
- Tewari⁽²⁰⁾ expôs em laboratório discos de aço ao carbono durante 4 dias, a uma solução de pH inicial 11, saturada com H₂S a 1,6 MPa e 120 °C (supondo que a solução inicial havia sido por exemplo NaOH, 10⁻³ M, o pH final seria ao redor de 4). Este autor afirma que estes discos expostos posteriormente à condições corrosivas, experimentaram uma baixa perda de ferro.

Em conclusão, existem diferenças nos métodos de passivação citados. Pôde-se observar que foram analisadas, na bibliografia, várias condições para a formação da camada passiva em diversos estudos realizados sobre a sistema Fe/H₂O/H₂S, com várias condições possíveis de formação de um filme passivante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Preparação dos Materiais

O material utilizado na realização dos ensaios foi o mesmo que é empregado na confecção dos tubos de revestimento que muitas vezes se utilizam na perfuração de poços de petróleo que atravessam zonas geológicas portadoras de H_2S . Os tubos de revestimento são conhecidos pelo código T95, de acordo nomenclatura do "American Petroleum Institute" (API). O material consiste de um aço com médio-carbono cuja composição química está definida pelo fabricante como estando conforme a norma API 5CT de dezembro de 1990, pode ser observada na Tabela VI, abaixo.

Tabela VI: Composição química do aço API T95 de acordo com a norma API 5CT

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO QUÍMICA						
	C	Mn	Mo	Cr	Ni	P	S
% EM PESO	0,35 máx	1,20	0,25 min 0,85 min	0,40 min 1,50 máx	0,99	0,02	0,01

Os corpos-de-prova foram confeccionados a partir de barras prismáticas do aço API T95 de aproximadamente 17 x 1,5 x 1,5 cm, sendo estas, fornecidas pela Mannesmann S.A.

As barras de aço foram cortadas em no sentido perpendicular ao seu comprimento, em chapas de aproximadamente 3 mm de espessura. Estas foram embutidas em resina acrílica curada à temperatura ambiente. Os corpos-de-prova (CP) foram inicialmente lixados e polidos até a lixa de grão #1000, em lixas de carbetto de silício (Si_2C), e finalmente polidos em alumina (Al_2O_3). Depois foram desengraxados em

acetona e álcool, sendo secados com ar quente. O objetivo do lixamento e do desengraxe dos corpos-de-prova é assegurar a maior uniformidade possível da sua área superficial, obtendo-se uma mínima diferença entre os diversos corpos-de-prova.

O contato elétrico, necessário aos ensaios eletroquímicos, foi obtido através de um fio de cobre embutido em um tubo de vidro. A área de contato entre o recoberta com resina epóxi, que também foi parcialmente a utilizada para recobrir a superfície do aço, deixando de área exposta com aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$. Como podemos observar na Figura 11, abaixo.

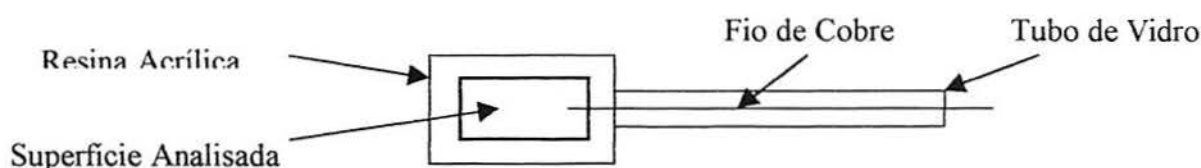


Figura 11: Aspecto de um corpo-de-prova preparado para ensaios eletroquímicos (vista de topo)

Foi utilizada uma solução de sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) $0,02 \text{ M}$, originada de uma solução de sulfeto de sódio 4N , obtida através da neutralização total de uma solução aquosa de soda cáustica (NaOH) a 20% por saturação de gás sulfídrico (H_2S), segundo a Equação 30⁽⁴²⁾.



A solução de sulfeto de sódio $0,02 \text{ M}$, com valor de pH inicial igual à 12 , foi inicialmente desarejada com gás nitrogênio (N_2), e teve seu valor de pH alterado através da injeção de gás sulfídrico até o valor do pH desejado (pH 8 , 9 , 10 e 11).

4.1.2 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados na parte experimental foram os seguintes: Potenciostato marca OMNIMETRA, modelo 05 e registrador x-t ECB, modelo 101 (para registro de corrente), medidor de pH DIGIMED modelo DMPH-2, (com precisão de 0,01), balança digital marca METTLER, modelo AE 200 (com precisão de 0,1 mg). Os experimentos se realizam em uma célula eletroquímica de vidro ($\cong 1000 \text{ cm}^3$, ver Figura 12) dotado de cinco entradas: uma para o desarejamento com N_2 , ou alteração do pH com H_2S que era distribuído na solução através de um tampão de vidro sinterizado, um eletrodo de pH era colocada na célula para comprovar o pH escolhido. Como eletrodo de referência foi usado o de calomelano saturado e as medidas de potencial eram feitas através de um capilar de Luggin. Também foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca PHILLIPS (para análise morfológica), um espectrômetro por dispersão em energia (EDS) JEOL PIONEER para análise da composição química e um difratômetro de raios-X ($\text{Cu-K}\alpha$) modelo XPERT as marca PHILLIPS.

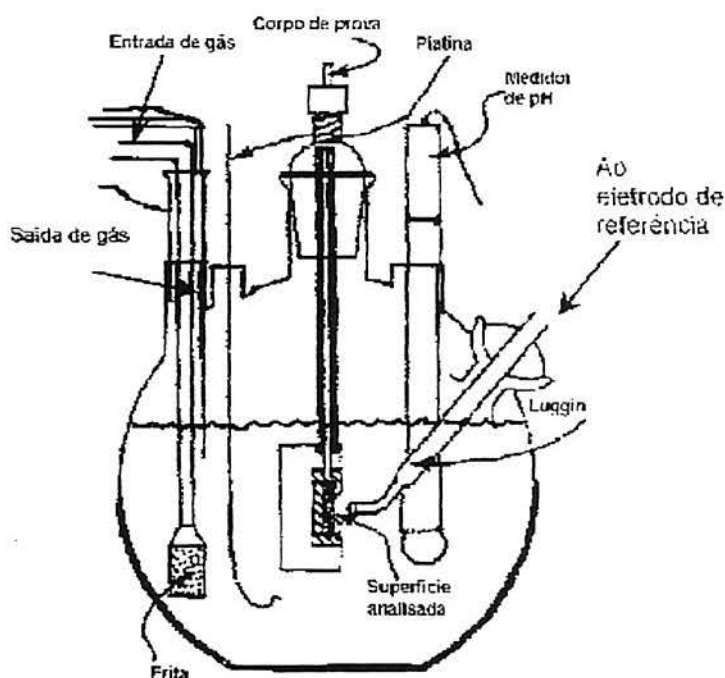


Figura 12: Célula eletroquímica usada para realização dos experimentos

4.2 MÉTODOS

Foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potencioestáticos (anódicos e catódicos) e ensaios cronogalvanométricos a diversos potenciais. Análises morfológicas, composição química e microanálises foram realizadas com microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectrômetro por dispersão em energia ("Energy Dispersive Scanning" - EDS), e difratômetro de raios -X, respectivamente.

Todos os testes eletroquímicos foram realizados em soluções estagnadas de sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 0,02 M desarejadas durante 30 minutos com gás nitrogênio (N_2 , 99,998%) tendo variado o pH da solução com injeção de gás sulfídrico (H_2S , 99,95%).

Os ensaios eletroquímicos de polarização potencioestáticos foram realizados em quintuplicatas e os ensaios cronogalvanométricos foram realizados em duplicatas. As análises morfológicas foram realizadas em corpos-de-prova que foram submetidas à um potencial eletroquímico aplicado pré-determinado, em uma solução de sulfeto de sódio com as mesmas características da solução dos testes eletroquímicos durante 24 horas. Após, foram retirados desta solução e imediatamente levados para realização das análises morfológicas, químicas e cristalográficas.

As análises dos elementos químicos que possivelmente compõem o produto de corrosão foram feitos no espectrômetro por dispersão em energia juntamente com as análises morfológica ao microscópio eletrônico de varredura, enquanto que as análises cristalográficas foram realizadas através do espectrômetro de difração de raios -X seguindo as designações para varredura relacionadas a seguir:

Parâmetros de varredura:

- Ângulo de padres ($^{\circ}2\Theta$): 3,02500;
- Ângulo Final ($^{\circ}2\Theta$): 89,97500;
- Tamanho do passo ($^{\circ}2\Theta$): 0,0500;
- Tempo por passo (s): 1,00;
- Número de pontos obtidos: 1740.

Difratômetro, Configuração e Posições:

- Tipo de Medida Varredura: absoluta;
- Eixo de varredura: Gonio;
- Modo de Varredura: Contínuo;
- Unidade de Controle: PW 3040;
- Gerador de Tensão (kV): 40,0;
- Gerador de Corrente (mA): 40,0;
- Tubo de Raio -X: PW 2273;
- Radiação utilizada: κ -Alfa;
- Comprimento de onda Cu κ -Alfa 1 (Å): 1,54056;
- Comprimento de onda Cu κ -Alfa 2 (Å): 1,54439;
- Intensidade do raio κ -Alfa 1/ κ -Alfa 2: 0,5000;
- Comprimento de onda κ -Beta (Å): Desconhecido;
- Cristal monocromador: Silício
- Fenda (mm): 0,10
- Raio de feixe incidente (mm): 173,00.

As demais configurações não foram utilizadas para a realização destes experimentos. E os dados foram obtidos através dos programas de computador X'Pert Organiser, Profile Fit, X'Pert Graphics & Identify e PCPDFWIN.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICAS

Estes ensaios foram realizados sobre o aço API T95 em soluções de sulfeto de sódio (Na_2S 0,02M) com pH 8, 9, 10 e 11 em uma célula do vidro (como mostra a Figura 12). Inicialmente foi aplicado um potencial (E_{APLIC}) de $-1,2 V_{\text{ECS}}$ durante 5 minutos para a redução do filme formado ao ar. Então iniciou-se a variação do potencial, no sentido de valores positivos a uma razão de $0,02 V / \text{min}$. A corrente foi registrada para cada valor de potencial num registrador x-t, até atingir valores de densidade de corrente (i) da ordem de $1100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. As curvas típicas de polarização potencioestáticas do aço API T95 na solução citada com diversos valores de pH esta representadas na Figura 14.

Na Tabela VII estão apresentados os potenciais de corrosão típicos do aço API T95 em Na_2S 0,02 M nos diversos valores de pH. Há um decréscimo do potencial de corrosão com o aumento do pH, o que é de se esperar, pois a maioria das reações eletroquímicas anódicas do ferro que propicia a formação de produtos sulfetados tem seus potenciais de equilíbrio variando para valores mais negativos com o aumento do pH. Também a reação catódica de desprendimento de hidrogênio tem seu potencial de equilíbrio dependente do pH.

Tabela VII: Potenciais de corrosão do aço API T95 em Na_2S 0,02M, em diversos pH

pH	8	9	10	11
$E_{\text{COR}} (V_{\text{ECS}})$	-0,80	-0,84	-0,86	-0,91

pH 8

O potencial de corrosão (E_{COR}), encontrado nas curvas realizadas neste pH, situam-se ao redor de $-0,80 V_{ECS}$. Na zona anódica a densidade de corrente aumenta continuamente com o aumento do potencial alterando a forma da curva em valores de potencial próximos à $-0,67 V_{ECS}$, e prosseguindo com esta inclinação até o último valor de densidade de corrente medido. Na zona catódica observa-se bem determinada a curva indicando a redução do hidrogênio catiônico, sem ser observada uma possível influência na curva, característica da redução do oxigênio dissolvido. Após a realização dos ensaios encontrou-se sobre a superfície um filme preto e de pouca aderência e sob este observou-se corrosão generalizada.

pH 9

O potencial de corrosão situou-se em potenciais ao redor de $-0,84 V_{ECS}$. Na zona anódica também a densidade de corrente aumenta continuamente com o aumento do potencial, alterando-se a inclinação da curva em potencial de aproximadamente $-0,67 V_{ECS}$, como também verificado na curva em pH 8. Também a densidade de corrente a partir de potenciais próximos a $-0,77 V_{ECS}$ assume valores semelhantes aos encontrados nas curvas de pH 8. A curva catódica aparenta ter um comportamento igual ao da curva catódica da solução de sulfeto de sódio 0,02 M em pH 8. Após a realização dos ensaios observou-se como em pH 8, um filme preto e de pouca aderência, e sob este corrosão generalizada.

pH 10

O potencial de corrosão das curvas obtidas em pH 10 foi de aproximadamente $-0,86 V_{ECS}$, semelhantes aos potenciais de corrosão observados nas curvas realizadas em valores de pH 9, e também o comportamento da zona catódica destas curvas é semelhante. No entanto a zona anódica das mesmas, mostra comportamento distinto, pois apresenta uma região, entre os potenciais de $-0,73 V_{ECS}$ à $-0,67 V_{ECS}$, de pseudopassividade, onde a densidade de corrente atinge valores aproximadamente estáveis porém com valores relativamente grandes, de cerca de $50 \mu A.cm^{-2}$. Provavelmente isto se deve a formação de um filme de produtos de corrosão não muito protetor, no entanto melhor do que os produtos formados e a valores de pH menores. Em potenciais mais

elevados ($E = -0,40 V_{ECS}$) observou-se um elevado aumento da densidade da corrente o que sugere o aparecimento de pites. Após a realização dos ensaios observou-se um filme de cor marrom translúcida e com aderência ao substrato. Em alguns corpos de prova observou-se corrosão por pites.

pH 11

Observou-se que o potencial de corrosão nestas curvas foi de $-0,92 V_{ECS}$. Na zona anódica a densidade de corrente cresce até valores de potencial entre $-0,67 V_{ECS}$, à $-0,44 V_{ECS}$ quando então diminuíram e se observou uma região que já se poderia chamar de passiva (psseudo-passiva), semelhante à obtida na solução em pH 10, porém com os valores de densidade de corrente, nesta curva, bem inferiores são da ordem de $6 \mu A \cdot cm^{-2}$, aproximadamente uma ordem de grandeza menores que no pH 10. Também se observa um filme de cor marrom, translúcido e com aderência ao substrato, em alguns corpos de prova observa-se um aspecto de corrosão por pites (Figura 13). Provavelmente formados nos potenciais mais elevados, pois acima de $-0,40 V_{ECS}$ se verifica um aumento de corrente abrupto, típico de quebra de passividade por corrosão localizada.



Figura 13: Aspecto de um pite formado por solução de Na_2S 0,02 M com pH 11

Salvarezza et al.⁽³⁰⁾ também encontraram uma região passiva na solução de Na_2S 10^{-2} M em pH 11,54 e eles propuseram que a passivação nestas soluções estaria relacionada a um mecanismo que envolve a incorporação de íons sulfeto na

rede cristalina da uma possível camada passiva de Fe_3O_4 previamente formada, e, comentaram que o aumento da corrente estaria relacionando a dissolução anódica do ferro com a formação de pites no filme passivo formado na solução referida.

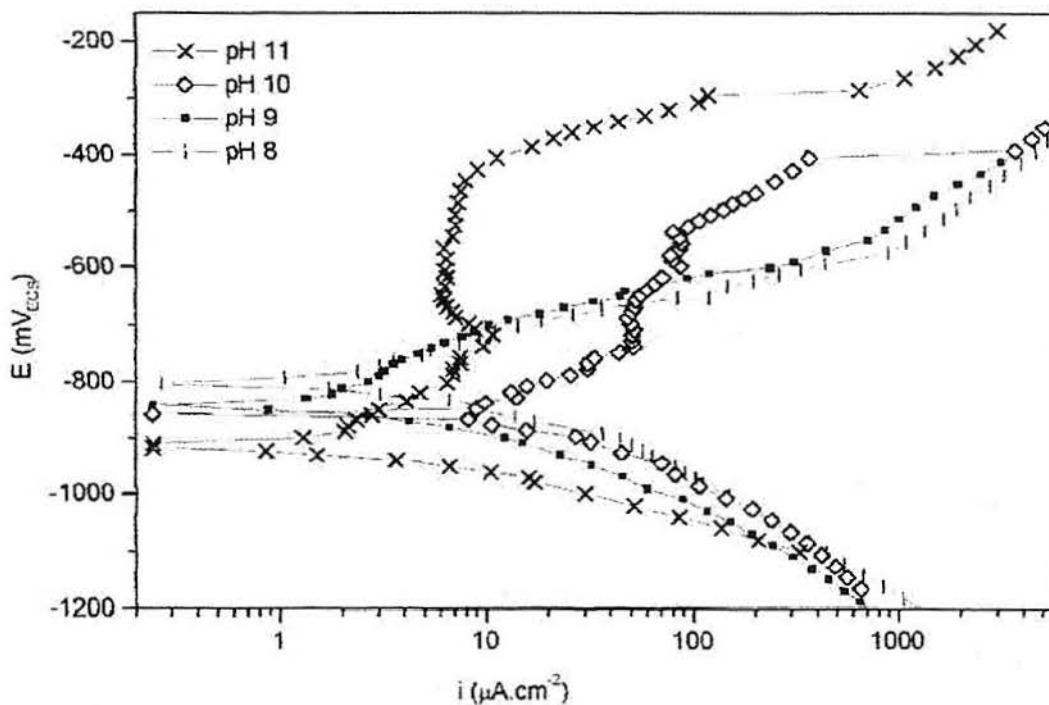


Figura 14: Curvas Potencioestáticas típicas de aço API T95 em solução de Na_2S , em diversos valores de pH

5.2 ENSAIOS CRONOGALVANOMÉTRICOS

Baseado nos dados das curvas de polarização potencioestáticas foram realizadas curvas cronogálvanométricas de 60 min, com os seguintes potenciais inclinados $-0,86 V_{\text{ECS}}$ e $-0,67 V_{\text{ECS}}$ em amostras previamente reduzidas. Foram escolhidos os potenciais acima considerando que o potencial de $-0,86 V_{\text{ECS}}$ é relativamente próximo aos potenciais de corrosão do aço API T95 nos diversos valores de pH, e o potencial de $-0,67 V_{\text{ECS}}$ como um potencial na região passiva do transpassiva do aço em questão. Os resultados são vistos nas Figuras 15 e 16, com potenciais aplicados de $-0,86 V_{\text{ECS}}$ e

-0,67 V_{ECS} respectivamente as correntes são anódicas em todos os valores pH na Figura 16, mas na Figura 15, na curva referente ao pH 11 observa-se uma corrente catódica, e nas curvas referentes ao pH 10, 9 e 8 as correntes são anódicas.

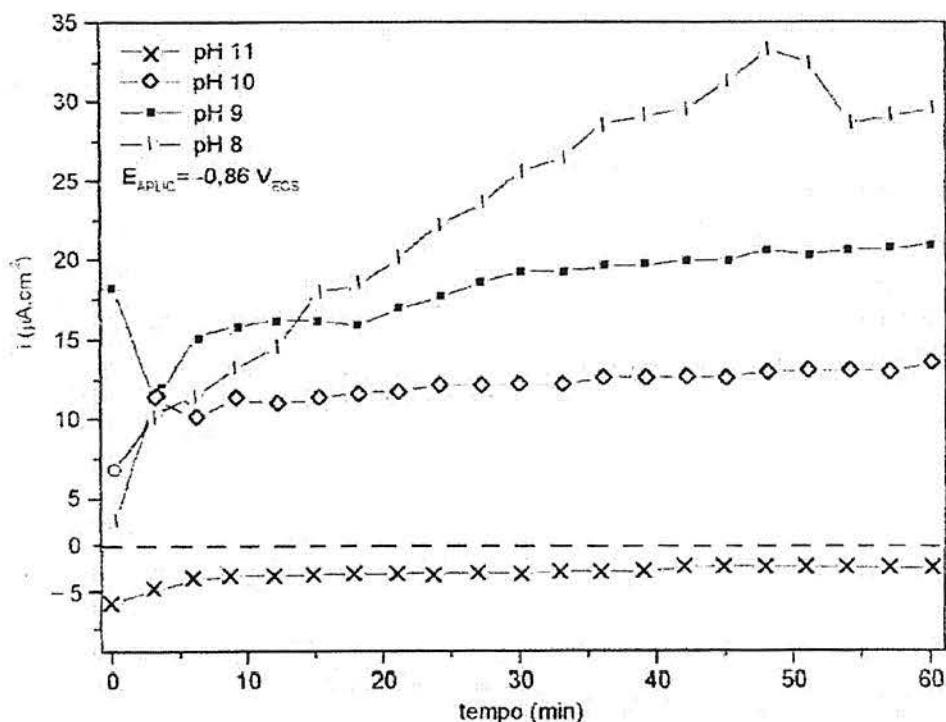


Figura 15: Curvas cronogalvanométricas típicas de aço API T95 em Na_2S 0,02M, com potencial aplicado de $-0,86 V_{ECS}$, pH 8, 9, 10: correntes anódicas; pH 11 corrente catódica.

Observa-se na figura 16 ($E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$), que a alta densidade de corrente anódica inicial, da ordem de $230 \mu A \cdot cm^{-2}$ diminui a valores próximos à zero no pH igual a 11 enquanto que nos demais valores de pH a densidade de corrente torna-se aproximadamente constante após 40 minutos do início da realização do teste, com valores em torno de $25 \mu A \cdot cm^{-2}$. A lentidão do decréscimo (com exceção do caso da curva de pH 11) leva a supor a formação de um filme de produtos de corrosão por um mecanismo de dissolução-precipitação, ou então que os produtos formados sejam muito bons condutores iônicos. Já a pH 11 parece, ao contrario, formar filme muito mais protetor, não só pelo valor pequeno da corrente final como pelo mais rápido decréscimo desta corrente. Enquanto que na Figura 15 ($E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$), após um aumento inicial quando o potencial é aplicado a densidade de corrente continua a aumentar mais lentamente até este atingir um valor aproximadamente constante que

depende do pH da solução: $30 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para o pH 8, $20 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para pH 9, e $12 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para o pH 10. Para o pH 11 a corrente é catódica, e esta diminui constantemente até $2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Este fato não é de se estranhar pois, para este pH, o potencial aplicado está muito próximo do potencial de corrosão. Além disto neste pH o aço API T95 apresentou maior tendência a se passivar o que corresponde a possuir correntes anódicas pequenas.

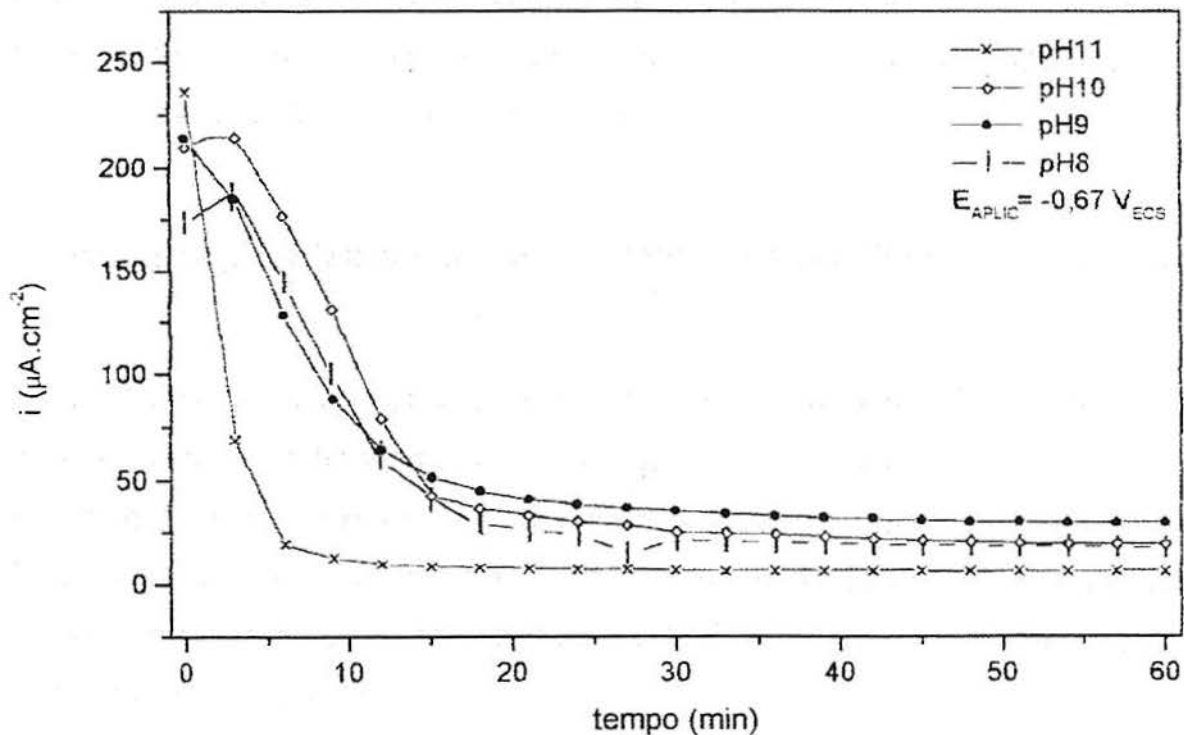


Figura 16: Curvas cronogalvanométricas típicas de aço API T95 em Na_2S 0,02 M, com potencial aplicado de $-0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (correntes anódicas).

Comparando as duas Figuras (15 e 16) observou-se que os valores de densidade de corrente diminuem quando o potencial aplicado é mais positivo e crescem quando o potencial é mais negativo.

5.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA, QUÍMICA E CRISTALOGRÁFICA

A análise morfológica do produto de corrosão formado sobre o aço API T95, foi feito através de fotografias obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV). Fez-se também análises de espectros de difração de raio-X e de dispersão em energia em amostras em que os filmes foram formados durante 24 horas, com potenciais aplicados sendo estes os mesmos potenciais aplicados para a realização das curvas cronogalvanométricas (E_{APLIC} de $-0,86 V_{ECS}$ e $-0,67 V_{ECS}$).

5.3.1 Microscopia Eletrônica e Espectroscopia por Dispersão em Energia

As Figuras 17 a 24, abaixo são fotografias referentes a vista de topo dos produtos de corrosão formados sobre o aço em questão. Mostram que o crescimento do filme formado não é uniforme e pode sofrer influência do pH. Observou-se também, em algumas fotografias, o aparecimento de trincas superficiais no produto de corrosão, o que, pelo menos em parte, deve ser atribuído à secagem e ao vácuo necessário para a preparação das amostras e observação destas no MEV.

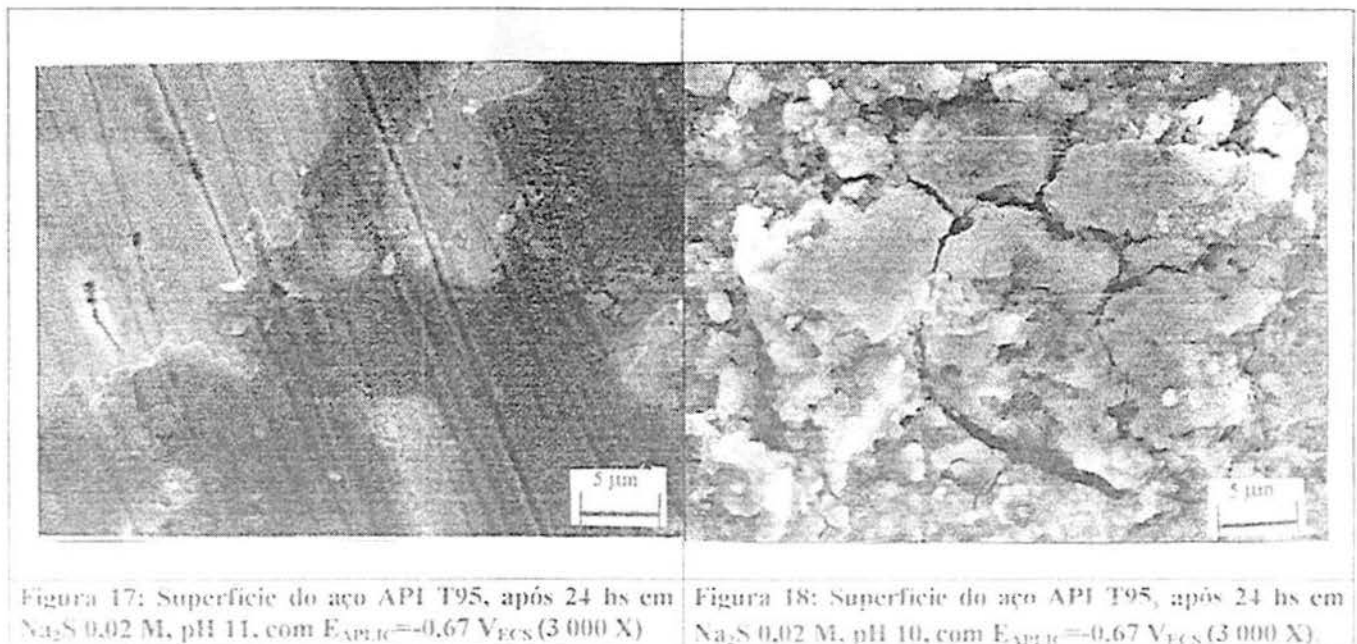


Figura 17: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02 M, pH 11, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ (3 000 X)

Figura 18: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02 M, pH 10, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ (3 000 X).

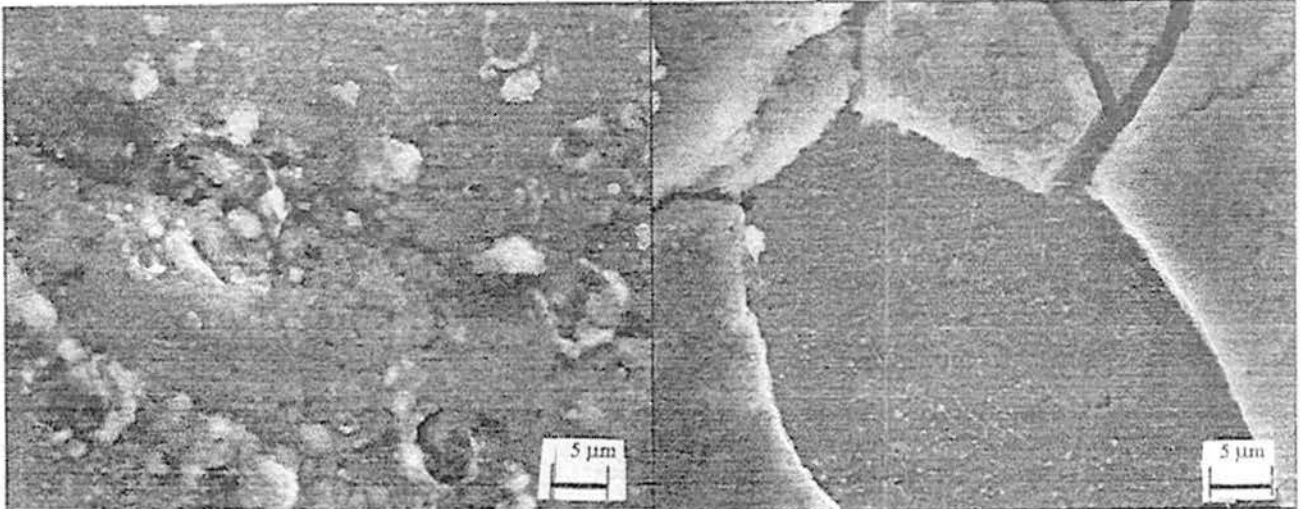


Figura 19: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na₂S 0,02 M, pH 9, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ (2 500 X)

Figura 20: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na₂S 0,02 M, pH 8, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ (2 500 X)

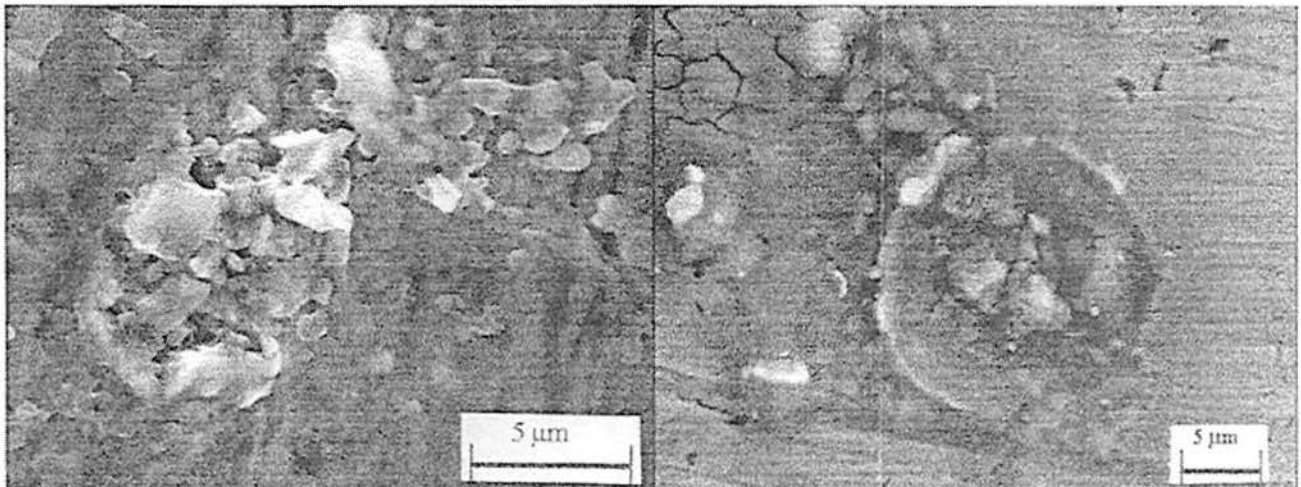


Figura 21: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na₂S 0,02 M, pH 11, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ (6 000 X)

Figura 22: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na₂S 0,02 M, pH 10, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ (3 000 X)

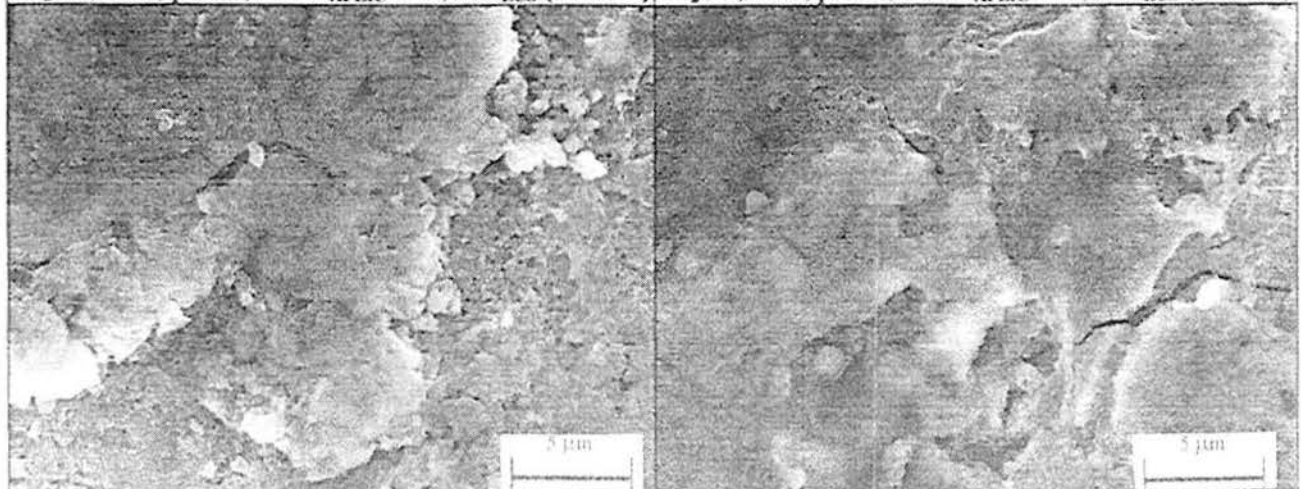


Figura 23: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na₂S 0,02 M, pH 9, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ (4 500 X)

Figura 24: Superfície do aço API T95, após 24 hs em Na₂S 0,02 M, pH 8, com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ (4 500 X)

Tewari, Bailey e Campbell⁽²⁰⁾ mostram fotografias de um sulfeto, que apresenta fissuras na superfície, formado sobre aço carbono em solução aquosa de H₂S, com

pressão de 1,6 MPa à 80 °C referindo-se à este como sendo o sulfeto de ferro *Mackinawita*. Wikjord et al.⁽²¹⁾ em meio semelhante, também encontram o mesmo tipo de sulfeto. Ambos os autores sugerem que a *Mackinawita* é o primeiro tipo de sulfeto formado, e à pedir deste os outros tipos se formam como sugerido por Shoosmith et al.⁽³⁴⁾, já comentado em 3.4.

Sardisco e Pitts⁽²⁸⁾ encontraram morfologia diferente às mostradas nas Figuras 17 e 21. O filme de sulfeto de ferro (*Marcasita*) encontrado por esses autores no trabalho foi formado em um sistema Ferro-H₂S-CO₂-H₂O, e ajustado com NaOH (pH 11) e apresentam-se mais regulares que os das fotografias mencionadas acima. Chama atenção no entanto que a Figura 17 parece corresponder ao filme mais tênue e uniforme que justamente corresponde ao caso onde obteve-se as mais baixas densidades de corrente (pH 11, zona passiva).

Nas Figuras 25 a 32 se encontram as micrografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura, com vista de perfil ou inclinada sobre a superfície dos produtos de corrosão, obtidas após as amostras serem cortadas perpendicularmente em disco de onde diamantado e seguindo o procedimento de lixamento já citado, e após atacadas com nital a 2% durante 1 minuto. Pode se observar as variações de espessura do filme formado, bem como um crescimento não uniforme as fotos foram captadas de regiões onde se apresentava o maior crescimento do filme. Na Figura 25, a esfera que aparece em primeiro plano correspondente a carbeto de silício conforme determinação por EDS, provavelmente remanescente do processo de polimento mecânico.

Verdage et al.⁽⁴¹⁾, obtiveram filmes de sulfetos formados, após 0,38 e 2,2 horas, denominado *Pirrotita*, com espessura entre 0,5 e 1,2 µm a 95 °C em solução saturada de H₂S e concentração média de cloreto (3%), e mostram-se similares aos resultados obtidos neste trabalho, em que os filmes de sulfeto formados em diferentes condições, após 24 hs possuem espessuras variando entre 1,2 µm a 15 µm, como nas Figuras 26 e 31. Espessura relativamente finas, e correspondentes as micrografias das Figuras 25 e 26 mostrando os resultados dos ensaios obtidos em soluções com valores de pH mais

elevados e potenciais correspondentes a zona passiva (ou pseudo-passiva).



Figura 25: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 11, e $E_{\text{APLIC}} = -0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$

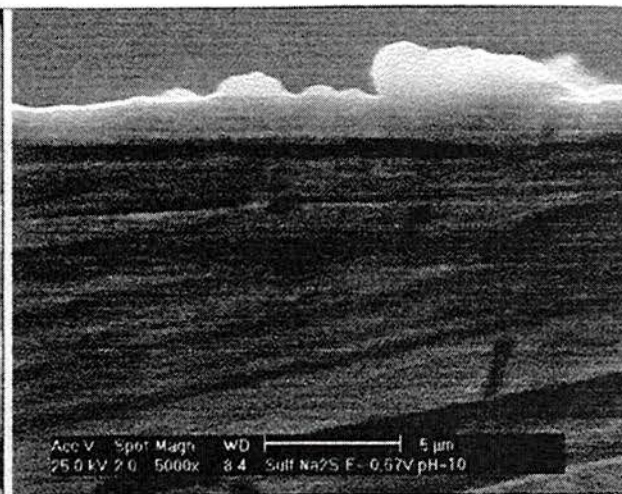


Figura 26: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 10, e $E_{\text{APLIC}} = -0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$



Figura 27: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 9, e $E_{\text{APLIC}} = -0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$

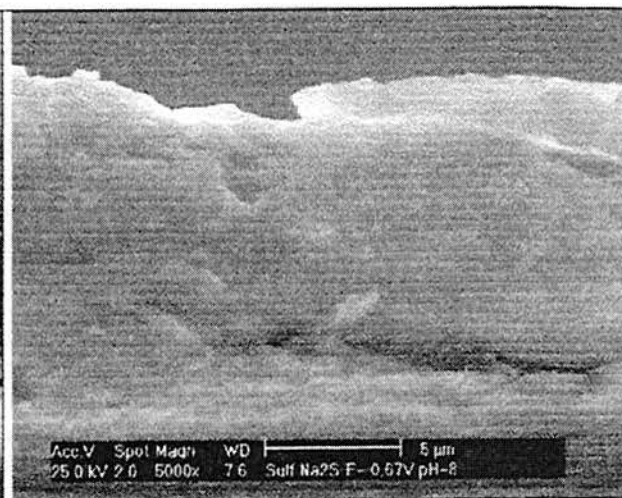


Figura 28: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 8, e $E_{\text{APLIC}} = -0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$

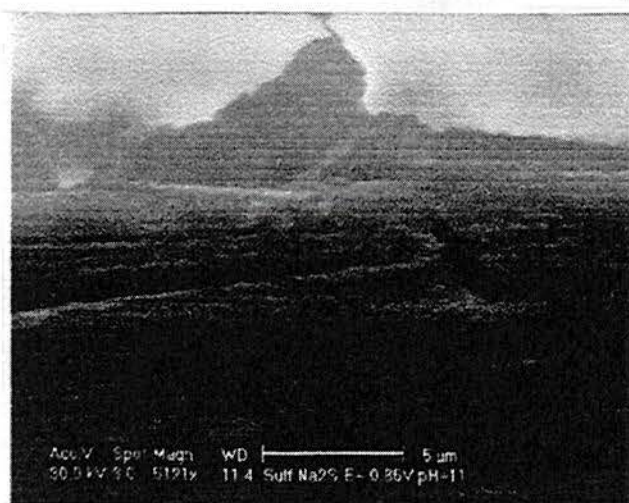


Figura 29: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 11, e $E_{\text{APLIC}} = -0,86 \text{ V}_{\text{ECS}}$

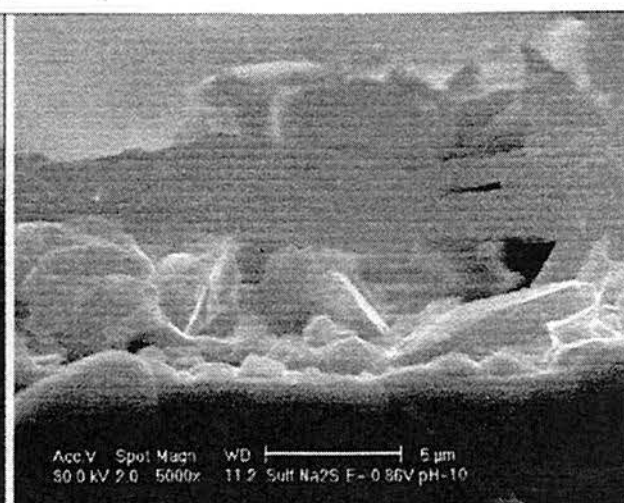


Figura 30: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 10, e $E_{\text{APLIC}} = -0,86 \text{ V}_{\text{ECS}}$

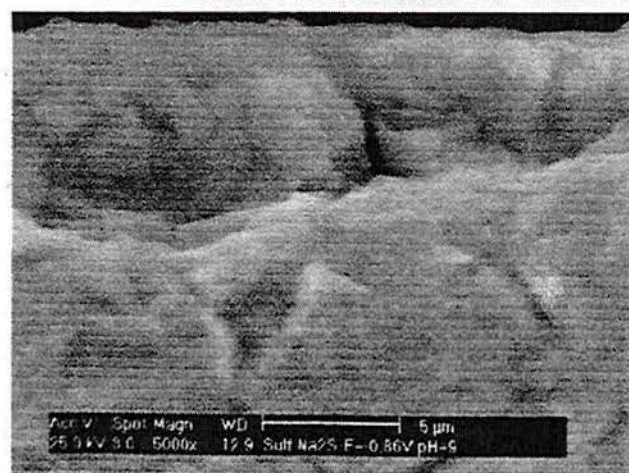


Figura 31: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 9, e $E_{\text{APLIC}} = -0,86 \text{ V}_{\text{ECS}}$

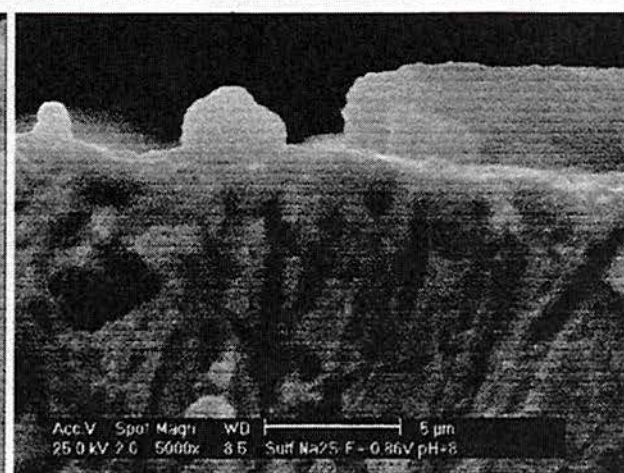


Figura 32: Vista de perfil da superfície do aço API T95, após 24 hs em Na_2S 0,02M, pH 8, e $E_{\text{APLIC}} = -0,86 \text{ V}_{\text{ECS}}$

As Figuras 33 a 40 mostram-se os resultados da análise por espectroscopia por dispersão de energia após 24 hs de imersão das amostras em Na_2S 0,02 M, com potencial aplicado ($-0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ou $-0,86 \text{ V}_{\text{ECS}}$), em valores de pH situados na região alcalina. Consegue-se identificar os elementos através dos diversos comprimentos de onda característicos emitidos pelos mesmos, não apenas na superfície da amostra, mas também de seu substrato. Através dos espectros mostrados nas figuras abaixo pode-se estimar os prováveis componentes dos produtos de corrosão encontrados na superfície do aço analisado, para cada potencial aplicado. Os espectros das Figuras 38, 39 e 40, onde se observa pico de ferro de altura menor em relação ao enxofre, é similar ao encontrado por Verdage et al. ⁽⁴¹⁾ que o

atribui a sulfeto de ferro (e, por Difração de raio- X, supõe ser *Pirrotita*) formado à 95 °C

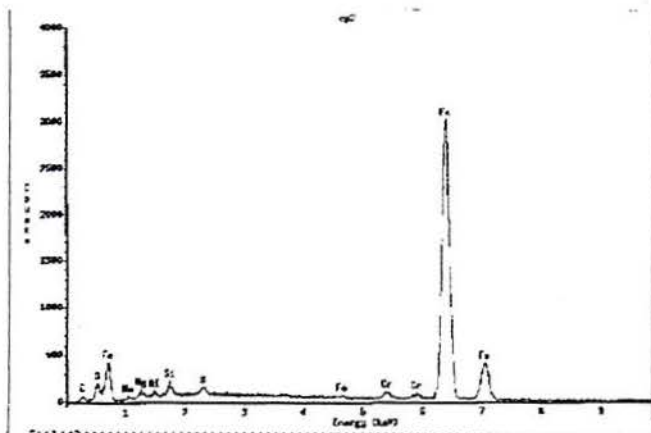


Figura 33: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na₂S 0,02M de pH 11

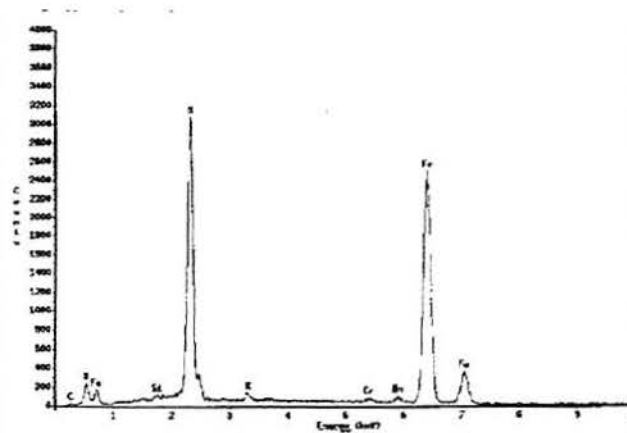


Figura 34: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na₂S 0,02M de pH 10

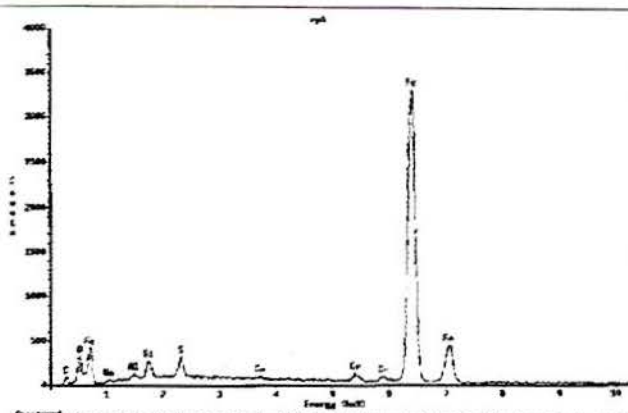


Figura 34: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na₂S 0,02M de pH 9

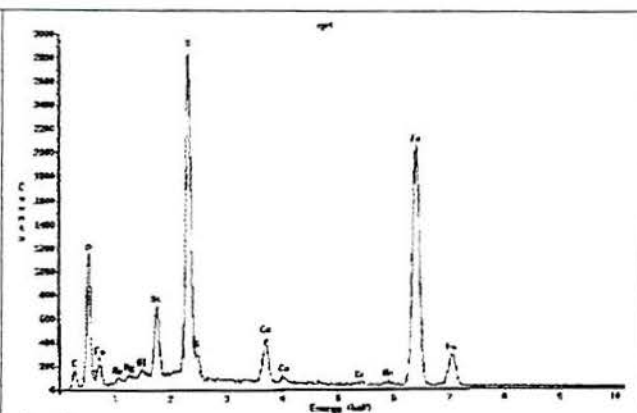


Figura 35: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na₂S 0,02M de pH 8

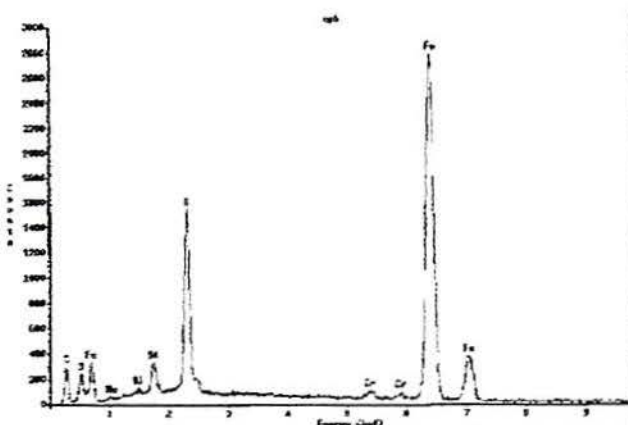


Figura 36: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na₂S 0,02M de pH 11

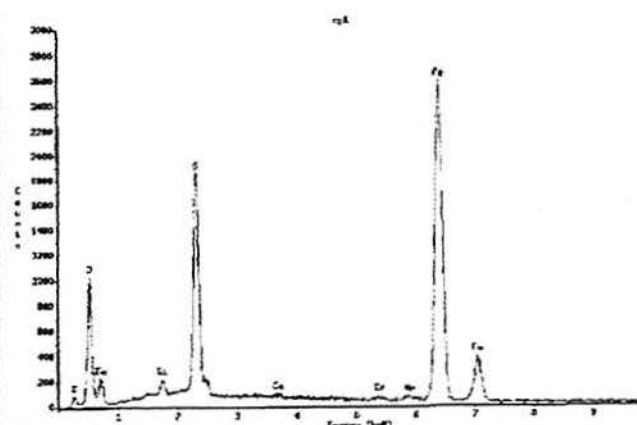


Figura 37: Espectro por Dispersão em Energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = -0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na₂S 0,02M de pH 10

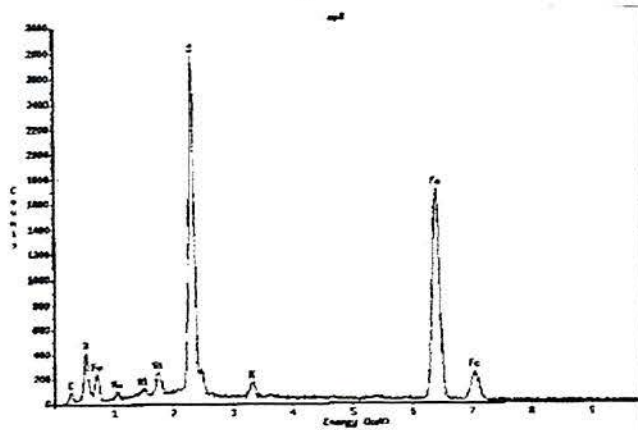


Figura 39: Espectro por Dispersão em energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = 0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na_2S 0,02 M de pH 9

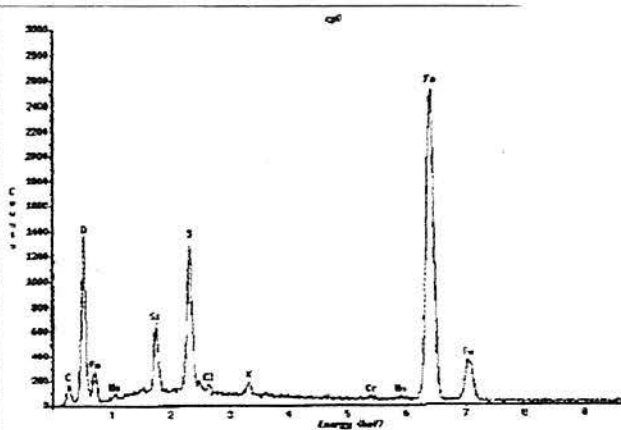


Figura 40: Espectro por Dispersão em energia, em aço API T95 com $E_{APLIC} = 0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs em solução Na_2S 0,02 M de pH 8

Nas Figuras 33, 35, 36, 37 e 40 verifica-se que sempre aparecem os picos de enxofre nos espectros, embora não tenham sido encontrados espectros semelhantes na bibliografia. Os picos referentes ao silício, provavelmente, são devido ao processo de polimento realizado no processo de preparação da amostra. E, os referentes ao oxigênio podem ser devido a oxidação do produto de corrosão, após estes terem sido retirados da solução.

5.3.2 Espectroscopia por Difração de Raios - X.

Esta técnica de análise foi utilizada para tentar caracterizar uma possível composição química bem como a estrutura cristalina dos produtos de corrosão formados, na solução de sulfeto de sódio em diversos valores de pH. Nas Figuras 41 a 44 observa-se o espectro obtidos nas amostras com produtos de corrosão formados nas condições citadas em 4.2. Na Figura 45 observa-se o espectro do aço API T95, sem produtos de corrosão formados na sua superfície.

Os espectros encontrados foram comparados com os dos padrões já existentes na bibliografia⁽⁴³⁾ com relação ao ferro e enxofre, principais elementos encontrados nos espectros de dispersão em energia.

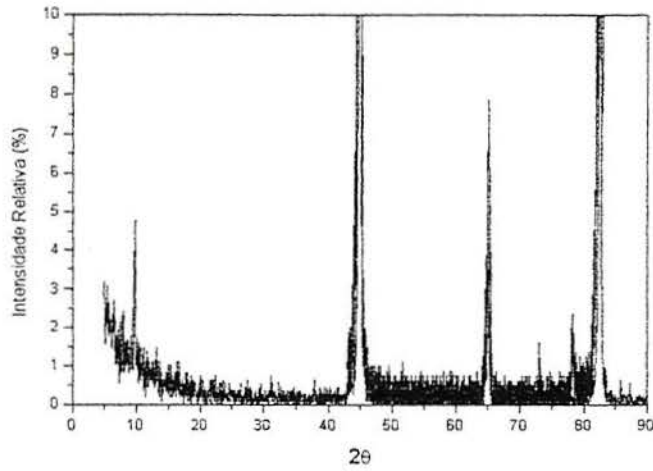


Figura 41: Espectro de Difração de raio -X do produto de corrosão e do aço API T95, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ por 24 hs em solução Na_2S 0,02 M, pH 11

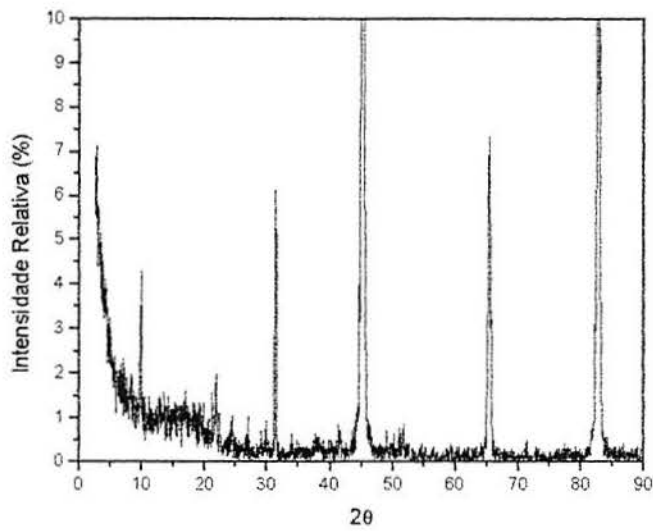


Figura 42: Espectro de Difração de raio -X do produto de corrosão e do aço API T95, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ por 24 hs em solução Na_2S 0,02 M, pH 9

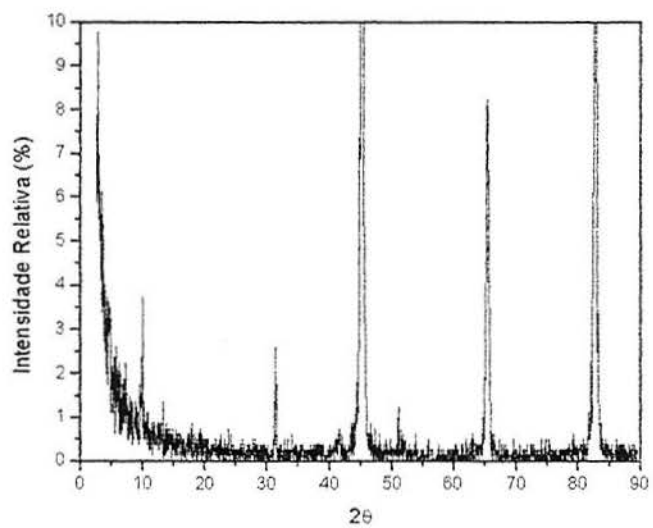


Figura 43: Espectro de Difração de raio -X do produto de corrosão e do aço API T95, com $E_{APLIC} = -0,67 V_{ECS}$ por 24 hs em solução Na_2S 0,02 M, pH 8

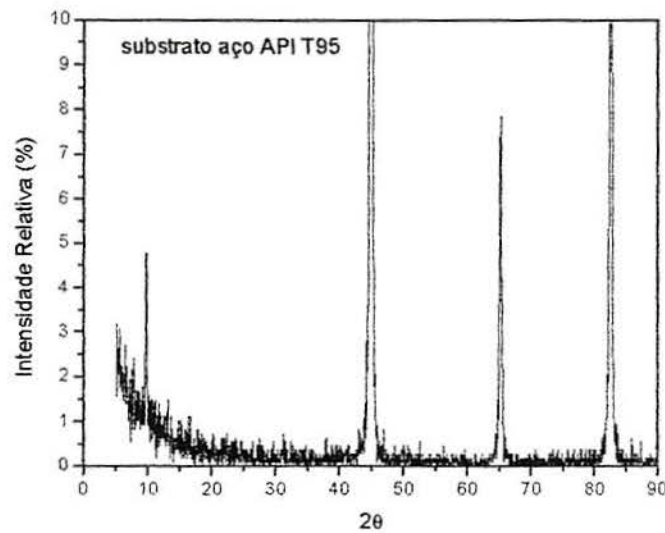


Figura 45: Espectro de difração de raio -X do substrato (aço API T95) sem produtos de corrosão

As Figuras 41 a 45 que exemplificam os espectros obtidos estão com o eixo referente a intensidade relativa (%) cortado em 10% para facilitar a visualização dos picos de menor intensidade, sendo os picos de difração que ultrapassam a esta intensidade relativa referem-se ao aço API T95, mais especificamente do ferro.

Dos espectros dos produtos de corrosão formados sobre o aço API T95, como mostrados nos exemplos das Figuras 41 a 43, bem como os espectros do aço API T95, na Figura 45, mostradas acima foram avaliados os picos do espectro de difração que não são referentes ao substrato.

Através da lei Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$) pode-se calcular o espaçamento interplanar, e com isso identificar o possível composto do produto de corrosão, baseado em padrões já existentes. Nas Tabelas IX a XII, mostra-se as distâncias interplanares encontradas dos picos de intensidade relativa obtidos através dos espectros de difração de raio -X, sendo que na Tabela VIII encontra-se as distâncias interplanares referentes ao substrato, sem produtos de corrosão. As distâncias interplanares de 9,07795 e 11,28178 Å não correspondem ao ferro e devido a seu elevado valor provavelmente

correspondem a algum produto orgânico, provavelmente utilizado na fixação das amostras.

Tabela VIII: Distância interplanar para o aço API T95, sem depósitos de produtos de corrosão

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
9,74	9,07795	3
44,90	2,01730	100
65,14	1,43087	7
82,43	1,16906	21

Tabela IX: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 11 e potencial aplicado de $-0,67 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
26,65	3,34184	7
37,94	2,36941	100
39,64	2,27172	8
78,17	1,22177	5

Tabela X: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 10 e potencial aplicado de $-0,67 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
17,92	4,94578	100
30,50	2,92894	84
34,98	2,56299	37
39,43	2,28366	95
49,73	1,83190	60
50,08	1,81991	100
50,83	1,79481	74
53,23	1,71955	37
59,47	1,55302	22

Tabela XI: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 9 e potencial aplicado de $-0,67 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
42,55	2,12289	25
43,75	2,06741	32
49,05	1,85569	17
54,05	1,69524	17
59,75	1,54641	15
62,75	1,47949	100

Tabela XII: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 8 e potencial aplicado de $-0,67 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
62,85	1,47738	100
67,95	1,37838	24
83,15	1,16076	29
77,95	0,99082	48
72,25	0,95363	24
53,85	0,86393	24

Tabela XIII: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 11 e potencial aplicado de $-0,86 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
22,05	4,04287	13
24,68	3,60418	5
31,66	2,82413	100
34,26	2,61488	8
36,02	2,49162	3
38,12	2,35865	4
41,87	2,15585	20
51,30	1,77951	24
51,86	1,76143	15
60,57	1,52750	7
64,23	1,44898	4
66,86	1,39821	2
68,16	1,37456	4
70,63	1,33256	6
73,70	1,28434	2
75,59	1,25694	3
77,73	1,22758	2
87,40	1,11496	2
88,52	1,10366	2

Tabela XIV: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 10 e potencial aplicado de $-0,86 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
8,38	10,54169	100,0
21,98	4,04110	89,9
31,12	2,87111	60,7
38,10	2,36016	9,5
67,47	1,38693	13,7

Tabela XV: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 9 e potencial aplicado de $-0,86 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
22,10	4,01882	100
24,65	3,60923	38
29,22	3,05362	18
31,26	2,85928	41
38,10	2,35980	2
55,85	1,64473	12
62,88	1,47675	13

Tabela XVI: Distância interplanar para o produto de corrosão formado em solução de sulfeto de sódio 0,02M sobre o aço API T95, pH 8 e potencial aplicado de $-0,86 V_{ECS}$ por 24 hs

2 Theta (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa (%)
31,25	2,85955	100
41,37	2,18084	21
21,76	4,08002	20
51,18	1,78320	9
33,75	2,65328	7

Através das distâncias interplanares relacionadas acima e comparadas com os padrões JCPDS⁽⁴³⁾ pode-se relacionar o pH com o possível produto de corrosão encontrado. As Tabelas XVII e XVIII são referentes aos potenciais aplicados de $-0,67 V_{ECS}$ e $-0,87 V_{ECS}$, respectivamente.

Tabela XVII: Relação entre o pH e o possível produto de corrosão formado sobre o aço API T95, com potencial aplicado de $-0,67 V_{ECS}$ durante 24 hs.

pH	Nome	Fórmula	Sist. Cristalino	Nº JCPDS ⁽⁴³⁾
11	Pirrotita	$Fe_{1-x}S_x$	Desconhecido	03-1028
10	Mackinawita	FeS	Tetragonal	24-0073
	Greigita	Fe_3S_4	Cúbico	19-0713
	Smythita	Fe_9S_{11}	Romboédrico	10-0437
9	Erdita	$NaFeS_2 \cdot 2H_2O$	Monoclínico	33-1253
8	Pirrotita 4C	$Fe_{1-x}S$	Monoclínico	17-0200

Tabela XVIII: Relação entre o pH e o possível produto de corrosão formado sobre o aço API T95, com potencial aplicado de $-0,86 V_{ECS}$ durante 24 hs.

pH	Nome	Fórmula	Sist. Cristalino	Nº JCPDS ⁽⁴³⁾
11	Trolita-2H	FeS	Hexagonal	37-0477
	Sulfeto de Ferro	Fe ₉ S ₁₀	Hexagonal	34-1470
10	Erdita e	FeS	Monoclínico	33-1253
	Sulfato de ferro e sódio	Na ₆ Fe(SO ₄) ₄	Monoclínico	29-1218
9	Sulfato de Ferro e Sódio	Na ₆ Fe(SO ₄) ₄	Monoclínico	29-1218
	Sulfeto de Ferro	FeS	Cúbico	23-1123
8	Troilita 2H	FeS	Hexagonal	37-0477
	Sulfeto de Ferro	Fe ₉ S ₁₀	Hexagonal	34-1470
	Sulfato de ferro e sódio	Na ₆ Fe(SO ₄) ₄	Monoclínico	29-1218

Observa-se, na Tabela XVII, que para o pH 8 e 11 encontrou-se *Pirrotita*, do mesmo modo que Verdage et al.⁽⁴¹⁾, que encontraram este tipo de estrutura cristalina no filme formado sobre o aço AISI 4130 em solução 3% de NaCl saturada com Ar – 20% de H₂S (pH não mencionado). Ramanarayanan e Smith⁽²⁴⁾ investigaram também a corrosão do aço AISI 4130 em solução aquosa, contendo cloreto, saturada com H₂S à temperatura de 220 °C em uma autoclave e encontraram *Pirrotita* como produto de corrosão presente em maior quantidade, mas ainda encontraram pequenas quantidades de *Pirita* e *Troilita*.

Tewari et al.⁽²⁰⁾ em trabalho realizado sobre discos de aço carbono, pré-condicionados numa solução de pH 11 e expostos em H₂S à 120 °C e 1,6 MPa, girando com uma velocidade radial de 10,4 rad⁻¹ por 4 dias encontraram *Pirrotita* na parte interna do disco (de menor velocidade tangencial) e *Makinawita* na externa (maior velocidade tangencial).

Erdita encontrada para o pH 9 da Tabela XVII, e pH 9 e 10 da Tabela XVIII, e também o sulfato de ferro e sódio (Tabela XVIII pH 10) não foram citados na

bibliografia como possíveis produtos de corrosão encontrados, talvez porque muitos autores não trabalhassem em soluções de sulfeto de sódio isentas de cloreto.

Em soluções de pH 10 e 11 (Tabelas XVII e XVIII) encontrou-se *Mackinawita*, o mesmo produto de corrosão que Wikjord et al.⁽²¹⁾ descreveram como obtido em solução saturada de H₂S sob pressão de 0,1 MPa, em 35 °C. Os mesmos autores detectaram a formação de *Pirrotita* na mesma solução a uma temperatura de 100 °C. Os autores citam tempo e temperatura como fatores influentes na natureza, formação e crescimento dos sulfetos. Salvarezza et al.⁽³⁹⁾ em solução de Na₂S 10⁻² M com pH 11,54, encontraram também *Mackinawita*, e relacionam a baixa proteção deste filme com a baixa relação de SH⁻/OH⁻ na solução.

Shoesmith et al.⁽³⁴⁾ encontraram somente *Mackinawita* em solução aquosa de H₂S, à 21 °C, com pH 7 após 24 hs, embora tenham aplicado diferentes densidades de corrente (0, 1, 40, 80 e 120 μA cm⁻²) durante 24 hs.

Sardisco, Wright e Greco⁽²⁷⁾ e Sardisco e Pitts^(28, 29) trabalharam com o sistema Ferro-H₂S-CO₂-H₂O com baixas pressões de H₂S e encontraram *Pirita*, *Marcasita* e *Troilita* em várias proporções nas amostras, além de uma quantidade predominante de *Kansita*.

Nas Tabelas XVII e XVIII, encontra-se em alguns casos o mesmo tipo de sulfeto formado em diferentes valores de pH, isto sugere que nestes potenciais aplicados (-0,67 V_{ECS} e -0,86 V_{ECS}) o pH tem menor influência na natureza do filme de sulfeto do que o potencial aplicado. Como se observou da literatura consultada não se encontra consenso quanto ao tipo de sulfeto formado em função dos diversos parâmetros monitorados.

É preciso, porém, enfatizar que nem sempre se encontram coincidências de todos os picos citados nas fichas JCPDS⁽⁴³⁾ dos diversos sulfetos citados, o que deixa em alguns casos, dúvidas sobre os produtos de corrosão formados.

6 DISCUSSÃO GERAL

Dos resultados de EDS e difração de raios -X observa-se que os produtos de corrosão formados sobre o aço API T95 em solução de sulfeto de sódio (Na_2S 0,02M), são compostos de ferro e enxofre com composição química e características cristalográficas que dependem do pH da solução e do potencial aplicado. O primeiro fator demonstra que a quantidade de íons HS^- , em geral, pode ter influência direta na formação do produto de corrosão. Por extensão as condições externas que possam influenciar o pH também alteram as características do produto de corrosão. O potencial aplicado também pode influenciar diretamente na formação do produto de corrosão, pois pode alterar o pH os solução nas imediações do metal além de modificar as condições termodinâmicas de aparecimento dos diversos produtos,

Através das curvas potenciostáticas; pode se observar que o aparecimento de ma região passiva ou pseudo-passiva depende diretamente do pH e portanto mostra e importância deste fator na natureza e propriedades dos produtos de corrosão formados. Nas curvas cronogalvanométricas; observa-se que no potencial $E_{\text{APLIC}} = - 0,67 V_{\text{ECS}}$, ocorre uma queda dos valores de densidades de corrente. que mesmo após a primeira hora no potencial podem continuar diminuindo, o que caracterizaria este potencial como a região passiva já que no potencial próximo ao potencial de corrosão ($- 0,86 V_{\text{ECS}}$) as densidades de corrente, embora não muito elevadas são crescentes e também podem alterar seu comportamento com o, crescimento do filme formado. Isto sugere que nesta região de potenciais (como se depreende também das curvas de polarização) não se forma ainda um filme protetor após uma hora, quer seja por suas características inerentes de não proteção, quer seja por não se ter atingido suficiente espessura para uma melhora de suas propriedades. De qualquer modo parece que, a não ser para o pH 11 onde as características de passividade se manifestam mais claramente, nos demais casos, os produtos são formados por mecanismos de dissolução-precipitação o que justificaria o mais rápido decaimento da corrente em potencial de $-0,67 V_{\text{ECS}}$, onde as altas correntes iniciais propiciam suficiente dissolução de ferro para a precipitação dos diversos sulfetos.

As micrografias eletrônicas mostraram de um modo geral produtos de corrosão volumosos e irregulares, o que normalmente não são características típicas de produtos muito protetores contra a corrosão. Com exceção de alguns casos a pH 11 em que o filme parece fino e mais aderente. Vale lembrar no entanto que o preparo prévio da amostra pode modificar suas características físicas, não sendo estas as mesmas às do filme formado em solução. Não se pode descartar também a existência de um filme passivo fino sob o outro mais espesso no caso do pH mais elevado, já que o comportamento eletroquímico neste caso foi muito mais próximo ao de uma passividade verdadeira que normalmente tem sido associada a filmes protetores e finos, que não foi possível detectar isto nas micrografias.

7 CONCLUSÕES

Os sulfetos de ferro formados nas condições do presente trabalho não apresentam características eficientes no controle da corrosão por processo de passivação, permitindo a corrosão generalizada e favorecendo o aparecimento de pites quando da formação de um filme pseudo-passivo. O sulfeto de que apresentou uma melhor característica passivante dos estudados neste trabalho foi o sulfeto formado sobre o aço API T95 em valor de pH igual a 11.

O sulfeto de sódio mostrou-se um meio adequado e prático para o estudo da formação de sulfetos de ferro em meios alcalinos, pois pôde-se observar que em sua maioria os sulfetos formados não eram compostos de sódio embora em certos casos foram encontrados produtos de corrosão com sódio em sua composição. Além disto com esta solução o manuseio prolongado de gás sulfídrico é evitado.

8 SUGESTÕES PARA OUTROS TRABALHOS

Apresenta-se como sugestão para futuros trabalhos a serem realizados, os seguintes pontos:

- 1) Verificar através de métodos não estacionários, como impedância eletroquímica e voltametria cíclica, o processo de formação dos sulfetos de ferro para determinar os mecanismos das reações envolvidas.
- 2) Estudar a estrutura cristalina dos sulfetos formados em tempos maiores que 24 hs nos mesmos potenciais aplicados e compará-los aos observados neste trabalho.
- 3) Utilizar outros métodos de análise superficial (Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mossbauer, Difração de Raios-X por ângulo rasante) nos produtos de corrosão formados nas mesmas condições e compará-los aos encontrados neste trabalho.
- 4) Realizar curvas cronogalvanométricas em potenciais diferentes aos realizados neste trabalho.
- 5) Verificar as características protetoras dos sulfetos formados nos pHs mais elevados (10 e 11) ao submeter o aço posteriormente a soluções com valores de pH mais baixos.
- 6) Acompanhar a concentração do ferro dissolvido em solução de valores de pH similares.
- 7) Verificar a presença de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e sua influência na formação do filme de sulfeto, devido a sua produção de sulfeto.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SALIE, J.B.; Medeiros, F. A. S.; *Revista do 3º Seminário sobre Revestimento e Cimentação de Poços Petrolíferos; PETROBRÁS, pp. 75, (1989).*
- (2) ROSA, F. C.; *Estudo da Corrosão do aço API T95, a Temperatura Ambiente, em Soluções Ácidas com Cloretos, H₂S e CO₂ Dissolvidos, através do Inibidor do tipo Amida Aminica; PPGEM, Porto Alegre, pp. 3, (1993).*
- (3) SALIE, J. B.; et al.; *Relatório Final O. S. DEPER nº 022/90 – H₂S em poços de petróleo. PETROBRÁS, pp. 27, (1991).*
- (4) NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS; *NACE International Glossary of Corrosion – Related Terms; 2nd edition, Ed. NACE, Houston, pp. 4, (1995).*
- (5) WEST, J.M.; *Electrodeposition and Corrosion Process; 2nd edition, ed. Van Nostrand, New York, pp. 49, (1970).*
- (6) NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS; *Corrosion control in Petroleum Production; TPC Publication - 5, Ed. NACE, Houston, pp. 6, (1979).*
- (7) FOROULIS, Z. A.; *Corrosion, Prevention and Control: Vol. 40, nº 4, (1993). in Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Wedments, Ed. NACE, Houston, pp. 591, (1996).*
- (8) DUNLOP, A. K.; *in Metals Handbook, Vol. 13, ASM International Handbook Committee, 9th Edition, Ed. Ohio, (1987).*
- (9) DRAKE, D. E.; *in Metals Handbook, Vol. 13, ASM International Handbook Committee, 9th Edition, Ed. Ohio, pp. 1238, (1987).*
- (10) OAKWOOD, T. G.; *in Metals Handbook, Vol. 13, ASM International Handbook Committee, 9th Edition, ed. Ohio, pp. 533, (1987).*

- (11) EWING, S. P.; *Electrochemical Studies of the hydrogen sulfide corrosion mechanism; Corrosion 11, pp.51, NACE, (1955).*
- (12) BRUZZONI, P.; et al.; *Passivation de aceros al carbono y monitoro instantáneo de la corrosion en plantas de agua pesada. Antecedentes y Trabajos Preliminares; CNEA, (1981)*
- (13) MERRICK, R. D.; *In Corrosion, Prevention and Control; vol. 40. n° 4, (1993), in Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments, Ed. NACE, Houston, pp. 595, (1996).*
- (14) HACKERMANN, N.; Kaesche, H.; *Corrosion inhibition by organic amines; J. Electrochem. Soc., pp. 191, (1962).*
- (15) PANASENKO, V. F. *Zaschita Metallov; 6, pp.491, (1970), Em Ref (2).*
- (16) GALVELE, J. R.; *Processos de Corrosión; ECOMAR, (1975).*
- (17) KANE, R. D.; et al.; *The Improvement of Sulfide Stress Cracking Resistance of 12% Chromium Stainless Steel Through Heat Treatment; Corrosion 33, pp. 7, NACE, (1977).*
- (18) TRESEDER, R. S.; Swanson, T. M.; *Factors in Sulfides Corrosion Cracking of High Strength; Corrosion 24, pp. 31, NACE, (1968).*
- (19) SNAPE, E., *Rules of Composition and Microestructure in Sulfide Cracking of Sel; Corrosion 24, pp. 261, NACE, (1968).*
- (20) TEWARI, P. H., et al.; *The Erosion-Corrosion of Carbon Steel in Aqueous H₂S Solutions Up to 120 °C and 1,6 MPa Pressure; Corrosion Sci., 19, pp.573, ELSEVIER, (1979).*
- (21) WIKJORD, A. G. et al.; *Corrosion and Deposition During the Exposure of Carbon Steel to Hydrogen Sulfide-Water Solutions; Corrosion Sci., 20, pp. 651, ELSEVIER, (1980).*

- (22) BOLMER, P.; *Corrosion*, 21, 69, NACE, (1965). Em Ref. (32).
- (23) KAESCHE, H.; *Werkstoffe und Korrosion*, 21, pp. 185, (1970). Em Ref. (32).
- (24) RAMANARAYANAN, T. A.; Smith, S. N.; *Corrosion of Iron in Gaseous Environments and Gas Saturated Aqueous Environments*; *Corrosion* 46, pp.66, NACE, (1990).
- (25) HAUSLER, R. H.; *Process Corrosion and Corrosion Inhibitors in the Petroleum Industry*; *Mat. Performance*, 13, 16, NACE, (1974).
- (26) MEYER, R. H.; *Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environments*; *Corrosion* 13, pp. 109-t, NACE, (1958).
- (27) SARDISCO, J. B. et al.; *Corrosion of Iron in a H₂S-CO₂-H₂O System. Mechanism of Sulfide: Corrosion Properties on Pure Iron*; *Corrosion* 19, NACE, (1963).
- (28) SARDISCO, J. B. Pitts, J. B.; *Corrosion of Iron in a H₂S-CO₂-H₂O System. Composition and Protectiveness of the Sulfide Film as a Function of pH*; *Corrosion*, 21, pp. 350, NACE, (1965).
- (29) SARDISCO, J. B. Pitts, J. B.; *Corrosion of Iron in a H₂S-CO₂-H₂O System. Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction*; *Corrosion*, 21, pp. 245, NACE, (1965).
- (30) IOFA, Z. A.; *Zasch. Met.* 5, pp. 491, (1970). Em ref. (32).
- (31) AL HAJJI, J. N.; Reda, M. R.; *Corrosion* 49, pp. 363, NACE, (1993).
- (32) YAMAKAWA, K.; Nishimura, R.; *Corrosion* 55, pp. 24, NACE, (1999).
- (33) ROSENFELD. I. L.; *Corrosion Inibitors*; pp. 275, Ed. McGraw-Hill Inc., USA, (1981).

- (34) SHOESMITH, D. W. et al.; *The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21 °C.*; *J. Electrochem. Soc.*, pp. 1007, (1980).
- (35) TEWARI, P. H., Wallace, G., Campbell, A. B.; *The Solubility of Iron Sulfides and their Role in Mass Transport in Girdler-Sulfide Heavy Water Plants*; AECL-5960, (1978), Em Ref. (12).
- (36) TEWARI, P. H., Campbell, A. B.; *Dissolution of Iron During the Initial Corrosion of Carbon Steel in Aqueous H₂S Solutions*; *Can. J. Chem.*, 57, 188, (1979). Em Ref. (39).
- (37) DAUTOVICH, D. P., Hay, M. G.; *Iron Sulfide Coating to Reduce Hydrogen Damage in H₂S Environments*; *Mat. Performance*, 16 (8), 15, (1978).
- (38) HAY, M. G.; *A Program for Stress Corrosion Testing of Stainless Steel Pressure Containment Material in BHWP-Type Environments.*; ONTARIO HYDRO report 75-255-K. Em Ref. (12)
- (39) SALAVREZZA, R. C.; Videla H. A., Arvia, A. J.; *The Electrodeposition and Passivation of Mild Steel in Alkaline Sulfide Solution*; *Corrosion Sci.* Vol 22, 9, (1982).
- (40) DRAVINEKS, A.; Samans C. H.; *Kinetics of Reaction of Steel With Hydrogen Sulfide-Hydrogen Mixtures*; *J. Electrochem. Soc.*, 105, 4, 183, (1958).
- (41) VERDAGE, H.; et al.; *Electrochemical Growth of Iron Sulfide Films in H₂S-Saturated Chloride Media*; *Corrosion*, 49, 2, (1993).
- (42) MORITA, T.; Assupção, R. M. V.; *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes*; Ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, pp. 127, (1972).
- (43) JOIN COMITEE POWDER OF DIFFRACTION STANDART, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data, CD-ROM*, (1996).

ANEXO

34-1470					Wavelength= 1.54056				
Fe9S10					2θ	Int	h	k	l
Iron Sulfide					15.106	10	1	0	1
					15.956	10	1	0	2
					17.477*	5	1	0	3
					19.153*	5	1	0	4
					25.042*	5	0	0	8
					29.072*	4	1	0	8
Rad.: λ: Filter: d-sp:					29.960	40	2	0	0
Cut off: Int.: I/teor.:					29.960	40	2	0	1
Ref: Marusak, L., Mulay, J. Appl. Phys., 50, 1865 (1979)					31.182*	4	0	0	10
					31.738*	3	1	0	9
					33.796	50	2	0	5
Sys.: Hexagonal S.G.:					36.145	10	1	1	8
a: 6.898 b: c: 28.750 A: C: 4.1679					37.603*	5	1	0	11
α: β: γ: ζ: mp:					38.268*	5	1	1	9
Ref: Ibid.					40.605*	5	1	0	12
					43.037*	4	2	1	5
					43.715	100	2	0	10
					44.461*	5	2	1	6
Dx: Dm: SS/FOM ₂ = 2(.093,136)					45.886*	5	2	1	7
					47.754*	3	2	1	8
					53.044	60	2	2	0
Mixed stoichiometric amounts of 99.999% pure Fe and S powder, heated in vacuum at 473 K for one week and reacted at 1073 K for two weeks, cooling to room temperature. Annealed at 360 K for several months.					57.166	40	2	0	15
Antiferromagnetic. Mwt: 823.22. Volume[CD]: 1.84.72					62.304	10	4	0	2
					64.626	15	2	2	11
					65.082	10	3	0	14

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

29-1218					Wavelength= 1.5405				
Na6Fe(SO4)4					d Å	Int	h	k	l
Sodium Iron Sulfate					8.89000	10	1	0	0
					5.89000	10	1	1	1
					5.80000	7	0	1	1
					4.23000	15	1	1	1
Rad.: CuKαλ: 1.5405 Filter: Ni Beta ₁ M d-sp:					4.12000	10	1	0	2
Cut off: Int.: Diffract. I/teor.:					4.0200	100	2	1	0
					3.98000	50	0	2	1
Ref: Keester, K., Eysel, Institut für Kristallogr., Technische Hochschule, Aachen, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1975)					3.4400	100	0	1	2
					3.12000	50	3	1	1
					3.07000	30	3	0	2
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 ₁ /c (14)					2.97400	50	3	0	0
a: 9.94 b: 9.41 c: 8.24 A: 1.0563 C: 0.8757					2.94500	30	2	2	2
α: β: 116.2 γ: ζ: 2 mp:					2.83500	10	3	1	0
Ref: Ibid.									
Dx: 2.776 Dm: SS/FOM ₁ = 13(.028, 35)									
Synthesized hydrothermally at 2 kbar and 700 C in sealed gold tube. Powder data possibly incomplete due to presence of other phases. Vanthoffite type. C.D. Cell: a=9.715, b=9.410, c=8.240, β=113.36, a/b=1.0324, c/b=0.8757, S.G.=P2 ₁ /c(14). PSC: mP54. Mwt: 578.02. Volume[CD]: 691.55.									

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

37-0475

Wavelength- 1.54056

FeS ₂	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iron Sulfide	25.886	60	1	1	0	72.913*	2	1	4	0
	31.104*	2	0	1	1	72.913*	2	2	3	1
	33.001	35	0	2	0	78.796*	5	3	2	1
Marcasite	33.241	100	1	0	1	78.991*	2	1	4	1
	37.232	45	1	1	1	79.375*	7	2	2	2
Rad.: CuKα λ: 1.5417 Filter: Graph Monod-sp: Diffractometer	38.870	40	1	2	0	80.619*	7	1	3	2
Cut off: Int.: Diffraet. I/teor.:	40.585*	1	2	0	0	83.445*	8	2	4	0
Ref: Keller, L., Rask, J., Buseck, P., Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1986)	44.028*	5	2	1	0	84.493*	1	3	3	0
	47.515	30	1	2	1	87.807*	2	4	0	0
	52.005	70	2	1	1	88.377	<1	0	1	3
	53.277	10	2	2	0	89.440*	4	2	4	1
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnmm (58)	54.127	20	0	0	2	89.440*	4	1	0	3
a: 4.443(1) b: 5.424(2) c: 3.3865(3) A: 0.8191 C: 0.6244	54.757	16	1	3	0	89.732	12	3	1	2
α: β: γ: Z: 2 mp:	57.754	25	0	3	1					
Ref: Ibid.	60.348*	7	2	2	1					
	60.955*	6	1	1	2					
	61.729*	9	1	3	1					
	64.869*	6	0	2	2					
Dx: 4.882 Dm: 4.890 SS/FOM ₃ (=85(0111, 32)	65.246	16	3	1	0					
Color: Grayish yellow metallic	66.638*	2	2	3	0					
Peak height intensity. Specimen from Mt. Pleasant, IN, USA. CAS #: 1317-66-4. Microprobe analysis, average of six (wt.%): Fe 53.1, S 46.8. Fe S ₂ type. Marcasite group, marcasite subgroup. Silicon used as an external stand. PSC: oP6. To replace 3-799. Validated by calculated pattern 24-74. Mwt: 119.97. Volume[CD]: 81.61.	68.617	12	1	2	2					
	69.200*	1	3	0	1					
	69.200*	1	0	4	0					
	69.776*	1	2	0	2					
	71.626*	3	3	1	1					
	72.215*	2	2	1	2					
	72.686*	2	3	2	0					

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

07-0026

Wavelength- 1.54056

Fe ₉ S ₈	2θ	Int	h	k	l
Iron Sulfide	17.547	50	2	0	0
	29.858	50			
	38.783	100	3	3	1
	50.673	100	4	4	0
Rad.: λ: Filter: d-sp:	52.879	50	5	3	0
Cut off: Int.: I/teor.:	60.024	10	5	3	3
Ref: Meyer, F., Continental Oil Co, Private Communication	65.701	30	7	1	1
	72.030	50	7	3	1
	75.372	50	8	0	0
	85.015	30	7	5	2
Sys.: Cubic S.G.:					
a: 10.1 b: c: A: C:					
α: β: γ: Z: 4 mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: 4.894 Dm: SS/FOM ₉ -1(.188, 67)					

Reference mentions mineral - kansite. Corrosion product found in Kansas, Texas and also in oil refinery installations. The name is derived from Kansas, where the mineral was first found. Deleted by Berry Set 19. Mwt: 759.10. Volume[CD]: 1030.30.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

33-1253		Wavelength= 1.54056									
NaFeS ₂ ·2H ₂ O		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Sodium Iron Sulfide Hydrate		12.754	100	1	1	0	46.433	10	4	0	2
		16.578	75	2	0	0	46.554*	7	2	4	1
		19.463	35	0	2	0	48.337	10	4	0	2
Erdite		20.338	12	1	1	1	50.764*	7	1	5	0
Rad.: MoKα λ: 0.7092 Filter: d-sp: Calculated		20.835*	4	1	1	1	50.764*	7	4	2	2
Cut off Int.: Calculated I/cor.: 11.749		25.674	22	2	2	0	50.924*	5	3	3	2
Ref: Smith, D. et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1979)		26.856*	8	3	1	0	51.256*	2	6	0	0
		30.095	18	2	2	1	51.824*	3	1	1	3
		30.785	53	2	2	1	52.068*	7	0	4	2
		35.365*	4	1	1	2	52.292*	9	5	3	0
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)		36.115	12	2	0	2	52.584†	4	4	2	2
a: 10.693(1) b: 9.115(1) c: 5.507(4) A: 1.1731 C: 0.6042		37.296†	3	2	0	2	52.757†	7	4	4	0
α: β: 92.17(2) γ: Z: 4 mp:		38.167†	7	0	2	2	53.495†	2	1	5	1
Ref: Konnert, J., Evans, Jr, Am. Mineral., 65, 516 (1980)		38.922†	18	3	3	0	53.712*	2	1	5	1
		39.045	15	4	2	0	54.238†	4	5	1	2
Dx: 2.217 Dm: SS/FOM ₃ =289(0021, 49)		39.509†	2	0	4	0	55.341†	3	6	2	0
		41.344*	9	2	2	2	55.454*	2	2	4	2
		41.988†	4	3	3	1	56.094†	3	2	2	3
		42.401†	3	2	2	2	56.368†	2	5	1	2
		43.015*	3	4	2	1	56.368*	2	3	1	3
		43.123†	3	2	4	0	56.675†	3	3	5	0
Peak height intensity. Specimen from Coyote Peak, Humboldt County, California, USA. Konnert, J., Evans, Jr. report Dx=2.166. PSC: mC40. Mwt: 178.99. Volume[CD] 536.36		43.428†	7	3	1	2	57.404†	4	2	2	3
		43.428*	7	5	1	0	57.404*	4	6	2	1
		44.973	13	1	3	2	59.746*	2	1	3	3
		45.470	11	1	3	2	61.389†	4	1	5	2

2θ	Int	h	k	l
61.547†	3	7	1	0
61.788†	2	1	5	2
63.207†	2	6	0	2
66.306†	3	3	5	2
66.306†	3	2	6	1

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

23-1123		Wavelength= 1.54056									
FeS		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iron Sulfide		28.493	100	1	1	1					
		33.089*	6	2	0	0					
		47.462	55	2	2	0					
		56.251	35	3	1	1					
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta M d-sp:		59.052*	2	2	2	2					
Cut off Int.: I/cor.:		69.346*	8	4	0	0					
Ref: de Medicis, Science, 170, 1191 (1970)		76.588	14	3	3	1					
		78.921*	2	4	2	0					
		88.287	10	4	2	2					
		95.091†	4	5	1	1					
		107.021	4	4	4	0					
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (216)		114.45†	10	5	3	1					
a: 5.419 b: c: A: C:		128.004	6	6	2	0					
α: β: γ: Z: 4 mp:											
Ref: de Medicis, Rev. Chim. Miner., 7, 723 (1970)											
Dx: 3.669 Dm: SS/FOM _{1/2} =24(039, 14)											

CAS #: 1317-37-9. Metastable corrosion product of iron in aqueous H₂S. Cell parameter generated by least squares refinement. Reference reports: a = 5.423 Å Zr type: PSC: cF8. Mwt: 87.91. Volume[CD] 159.13

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

57-0473		Wavelength= 1.54056									
FeS2		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iron Sulfide		25.886	60	1	1	0	72.913*	2	1	4	0
		31.104*	2	0	1	1	72.913*	2	2	3	1
		33.001	35	0	2	0	78.796*	5	3	2	1
Marcasite		33.241	100	1	0	1	78.991*	2	1	4	1
		37.232	45	1	1	1	79.375*	7	2	2	2
Rad.: CuKα λ: 1.5417 Filter: Graph Monod-sp: Diffractometer		38.870	40	1	2	0	80.619*	7	1	3	2
Cut off: Int.: Diffract. I/Teor.:		40.585*	1	2	0	0	83.445*	8	2	4	0
		44.028*	5	2	1	0	84.493*	1	3	3	0
Ref: Keller, L., Rask, J., Buseck, P., Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1986)		47.515	30	1	2	1	87.807*	2	4	0	0
		52.005	70	2	1	1	88.377	<1	0	1	3
		53.277	10	2	2	0	89.440†	4	2	4	1
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnmm (58)		54.127	20	0	0	2	89.440†	4	1	0	3
a: 4.443(1) b: 5.424(2) c: 3.3865(3) A: 0.8191 C: 0.6244		54.757	16	1	3	0	89.732	12	3	1	2
α: β: γ: ∠: 2 mp:		57.754	25	0	3	1					
Ref: Ibid.		60.348†	7	2	2	1					
		60.955†	6	1	1	2					
		61.729*	9	1	3	1					
		64.869†	6	0	2	2					
Dx: 4.882 Dm: 4.890 SS/FOM ₃ (=85(.0111, 32)		65.246	16	3	1	0					
		66.638*	2	2	3	0					
		68.617	12	1	2	2					
Color: Grayish yellow metallic		69.200*	1	3	0	1					
Peak height intensity. Specimen from Mt. Pleasant, IN, USA. CAS #: 1317-66-4. Microprobe analysis,		69.200*	1	0	4	0					
average of six (wt.%): Fe 53.1, S 46.8. FeS ₂ type.		69.776†	1	2	0	2					
Marcasite group, marcasite subgroup. Silicon used as an		71.626†	3	3	1	1					
external stand. PSC: oP6. To replace 3-799. Validated by		72.215*	2	2	1	2					
calculated pattern 24-74. Mwt: 119.97. Volume[CD]: 81.61.		72.686*	2	3	2	0					

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

10-0437		Wavelength= 1.54056									
Fe9S11		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iron Sulfide		7.681*	60	0	0	3	69.522*	5	2	0	11
		15.397*	5	0	0	6	70.561*	5			
		23.266	20	0	0	9	72.350	20	0	2	13
Smythite		29.756	60	1	0	1	73.995	20	0	0	27
Rad.: FeKα λ: 1.9373 Filter: d-sp: Debye-Scherrer		30.167*	5	0	1	2	75.796*	5	1	0	25
Cut off: 16.0 Int.: Estimation I/Teor.:		31.249*	5	0	0	12	79.549	20	2	0	17
Ref: Erd, Evans, Richter, Am. Mineral., 42, 309 (1957)		31.589	20	1	0	4	83.747*	5			
		32.533	40	0	1	5	88.691	40			
		35.022	60	1	0	7	91.212*	5	2	1	10
		36.649	20	0	1	8	92.650†	5			
		39.311†	5	0	0	15	95.940	20			
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)		39.855	60	1	0	10	96.934†	5	1	1	27
a: 3.47 b: c: 34.5 A: C: 9.9424		41.784	40	0	1	11	100.620	20	3	0	0
α: β: γ: ∠: [1] mp:		45.813	70	1	0	13	101.036	20	3	0	3
Ref: Ibid.		47.914	80	0	1	14					
		52.817	100	1	1	0					
		53.377*	5	1	1	3					
		54.336†	5	0	1	17					
Dx: 3.948 Dm: 4.060 SS/FOM ₃ (=3(.182, 61)		54.864	40								
		58.477*	5	1	1	9					
		59.767†	5	1	0	19					
Color: Black		61.981*	5	0	1	20					
Specimen from Bloomington, Indiana, USA. Strongly		63.443*	5	2	0	5					
ferromagnetic, thin hexagonal flakes. Rhombohedral cell:		64.930	20	0	2	7					
a=11.66, α=17.12. Nickelium group, related structures		65.339	60								
subgroup. PSC: hR6.67. Validated by calculated pattern		68.140*	5	0	2	10					
25-1182. Mwt: 855.28. Volume[CD]: 359.76.											

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.