

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
CONTENDO $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ e $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ EM DIFERENTES PRESSÕES

Pedro Rupf Pereira Viana

2020

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
CONTENDO H_2S/N_2 e H_2S/CO_2 EM DIFERENTES PRESSÕES

Pedro Rupf Pereira Viana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
CONTENDO H₂S/N₂ e H₂S/CO₂ EM DIFERENTES PRESSÕES

Pedro Rupf Pereira Viana

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Aprovada por: Prof. Oscar Rosa Mattos

Prof. Dilson Silva dos Santos

Prof^ª. Adriana da Cunha Rocha

Prof^ª. Idalina Vieira Aoki

Prof^ª. Isolda Costa

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2020

Viana, Pedro Rupf Pereira

Estudo da Evolução de Hidrogênio em Soluções Aquosas Contendo H_2S/N_2 e H_2S/CO_2 em Diferentes Pressões / Pedro Rupf Pereira Viana. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XXI, 118 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 107-118.

1. Reação de evolução de hidrogênio. 2. Platina. 3. Polarização catódica. 4. Impedância eletrohidrodinâmica. I. Mattos, Oscar Rosa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Ao Eterno, cujo impronunciável nome e augusto poder criou as estrelas do céu, as riquezas da terra, as bases do firmamento, e o homem como resplendor de Sua glória.

AGRADECIMENTOS

A YHWH (יהוה), o Eterno, Grande, Verdadeiro e Único Senhor dos Exércitos, por Sua graça, misericórdia, temperança, sabedoria, inteligência e por me sondar desde o ventre de minha mãe até hoje, declarando que “O D’us de Israel vai mudar a minha sorte”.

Aos meus pais Silvio e Simone, por todo amor, dedicação, formação, paciência, por dedicarem todos seus esforços na minha formação como discípulo e como homem, e por sempre serem presentes e serem suporte nos melhores e piores momentos desta trajetória. O homem que eu sou hoje se baseiam nos pais que vocês são!

A minha esposa Iana, por ser osso dos meus ossos, auxiliadora idônea, coluna resiliente, e por dividir seu amor e sua vida comigo. Te amo, meu lírio do rio!

Ao professor Oscar Rosa Mattos, por me aceitar como aluno de doutorado, pela paciência e dedicação em toda formação técnica e ensino ministrados, pelas palavras de sabedoria ditas nos momentos marcantes da minha vida e, principalmente, por saber que além de ser meu professor, também sou seu amigo! Parafraçando Sir Isaac Newton: “*se eu enxerguei mais longe, foi porque me apoiei nos ombros de gigantes*”.

Ao professor Oswaldo Esteves Barcia, por toda sorte de ensino ministrado (sobretudo pela técnica de impedância eletrohidrodinâmica), pelas “broncas” dadas e que surtiram efeito, pela excelência em sua didática, e pela amizade estabelecida.

A professora Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, por toda formação técnica e ensino ministrados, pelo zelo e preocupação em minha formação acadêmica e profissional, pela doçura e pelas palavras de ensino e sabedoria, pelos laços de carinho e afeto, e pela amizade firmada, da qual tanto me orgulho.

Ao LNDC e toda sua equipe, desde os auxiliares de serviços gerais, técnicos da oficina, técnicos da área das baias, técnicos de laboratório, corpo administrativo, alunos e pesquisadores, pela constante ajuda, apoio e amizade, imprescindíveis para esta tese.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio a este trabalho.

Ao CNPq, pelo aporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
CONTENDO H₂S/N₂ e H₂S/CO₂ EM DIFERENTES PRESSÕES

Pedro Rupf Pereira Viana

Fevereiro/2020

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A corrosão por H₂S é um problema conhecido na produção e no transporte de óleo e gás desde 1940, o qual foi reforçado após a descoberta das reservas de gás e óleo na camada brasileira de pré-sal. A presença de H₂S na água pode causar sérios problemas de corrosão nos tubos de petróleo e gás e é principalmente influenciada pela temperatura, teor de H₂S, velocidade do fluido, composição do óleo, pH e condições da superfície do aço. A principal reação catódica na chamada corrosão na presença de H₂S dissolvido é o desprendimento do hidrogênio. Não está claro na literatura o efeito do H₂S nesta reação catódica. Questões se o H₂S participa ou não diretamente nesta reação ainda estão em aberto. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a reação de evolução do hidrogênio (REH) que ocorre na platina e no aço em solução aquosa contendo H₂S dissolvido em várias pressões. Uma nova configuração que usa um eletrodo de disco rotatório de baixa inércia (EDR) adaptado em uma autoclave é utilizada. Esta configuração permite obter curvas de polarização e impedâncias eletrohidrodinâmicas (EHD), sendo esta última utilizada pela primeira vez em condições pressurizadas com H₂S.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Sciences (D.Sc.)

HYDROGEN EVOLUTION REACTION EVALUATION IN AQUEOUS
SOLUTIONS CONTAINING H₂S/N₂ AND H₂S/CO₂ AT DIFFERENT PRESSURES

Pedro Rupf Pereira Viana

February/2020

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Department: Metallurgic and Materials Engineering

H₂S corrosion has been a known problem in the production and transportation of oil and gas since 1940, which was reinforced after the discovery of gas and oil reserves in the Brazilian pre-salt layer. The presence of H₂S in water can cause serious corrosion problems in oil and gas pipes and is mainly influenced by temperature, H₂S content, fluid speed, oil composition, pH and steel surface conditions. The main cathodic reaction in the so-called corrosion in the presence of dissolved H₂S is the release of hydrogen. It is not clear in the literature the effect of H₂S on this cathodic reaction. Questions about whether H₂S directly participates in this reaction are still open. Therefore, the objective of this work is to evaluate the hydrogen evolution reaction (HER) that occurs on platinum and steel in an aqueous solution containing H₂S dissolved in various pressures. A new configuration using a low-inertial rotating disk (RDE) electrode adapted in an autoclave is used. This configuration allows obtaining polarization curves and electrohydrodynamic impedances (EHD), the latter being used for the first time in pressurized conditions with H₂S.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XVIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XX
ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	XXI
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Corrosão pelo CO_{2(g)} e H₂S(g)	1
1.2 - Objetivo do trabalho	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Reação eletroquímica de evolução do hidrogênio na presença do CO_{2(g)}.....	3
2.2 - Mecanismos de reação para o CO_{2(g)}	3
2.2.1 - Mecanismo por redução direta envolvendo o CO _{2(g)}	3
2.2.2 - Mecanismo por efeito tampão.....	4
2.3 - Desprendimento do hidrogênio em ambientes contendo H₂S(g)	6
2.3.1 - Introdução	6
2.3.2 - Resumo dos Mecanismos envolvendo H ₂ S.....	9
2.4 - Conclusão	20
CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 - Impedância Eletrohidrodinâmica (EHD).....	21
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 - Aparato experimental	26
4.2 - Etapas para realização dos testes experimentais.....	27
4.3 - Técnicas eletroquímicas	29

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 - Polarização catódica	30
5.1.1 - Calibração da configuração experimental	30
5.1.2 - Polarização catódica em atmosfera contendo 100% N _{2(g)}	31
5.1.3 - Polarização em atmosferas contendo 5,00% H ₂ S _(g) e 10,00% H ₂ S _(g)	34
5.1.4 - Polarização em atmosfera contendo misturas com 0,10%, 0,50% e 1,00% de H ₂ S _(g) /N _{2(g)} ..	36
5.1.5 - Polarização em atmosfera contendo misturas com 0,10% e 1,00% de H ₂ S _(g) /CO _{2(g)}	51
5.1.6 -Efeito do substrato: Aço inoxidável AISI 316 na presença de H ₂ S _(aq)	67
5.2 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD).....	72
5.2.1 - Certificação da configuração experimental	72
5.2.2 - Impedância eletrohidrodinâmica (EHD) em atmosfera contendo 100% N _{2(g)}	74
5.2.3 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD): Efeito da pressão total das misturas contendo diversos teores de H ₂ S	79
5.2.4 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD): Efeito das misturas de H ₂ S _(g) /N _{2(g)} e H ₂ S _(g) /CO _{2(g)}	90
5.2.5 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD): Efeito da velocidade de rotação do EDR	94
 CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO.....	 101
 CAPÍTULO 7 - PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	 104
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 107

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01. Concentração das espécies de sulfeto em equilíbrio, como função do pH em um sistema aberto, para $P_{H_2S} = 0,1$ bar e à 25°C (ZHENG, 2015).....08
- Figura 02. Concentração das espécies de sulfeto em equilíbrio, como função do pH em um sistema fechado, para $P_{H_2S} = 0,1$ bar, 25°C e razão $V_{\text{gas}}/V_{\text{liq}} = 1:1$ (ZHENG, 2015)...09
- Figura 03. Curva de polarização catódica em função das velocidades de rotação do ECR em aço API X52, em solução proposta pela NACE com $H_2S_{(g)}$ (GALVAN-MARTINEZ *et al.*, 2007).....11
- Figura 04. Curvas de polarização catódica em solução contendo apenas $N_{2(g)}$, em $\text{pH} = 4$, comparadas em solução contendo 9 mbar de $H_2S_{(g)}$ no EDR de AISI 316L (KITTEL *et al.*, 2013).....13
- Figura 05. (a) Curvas de polarização catódica medidas à diferentes rotações do EDR de AISI 316L em solução desaerada contendo 50 mbar de $H_2S_{(g)}$, em $\text{pH} = 6$; (b) Evolução da corrente limite catódica em função da velocidade de rotação, em um potencial de patamar $E = -1,05$ V, de uma solução desaerada contendo 50 mbar de $H_2S_{(g)}$, em $\text{pH} = 6$ (KITTEL *et al.*, 2013).....14
- Figura 06. Esquema do sistema utilizando um EDR, descrevendo as possíveis reações catódicas em um sistema contendo H_2S solubilizado (KITTEL *et al.*, 2013).....16
- Figura 07. Curvas de polarização catódica obtidas com um EDR de AISI 316L à 180 rpm, em solução desaerada contendo diferentes pressões parciais de $H_2S_{(g)}$, em $\text{pH} = 4$. Os resultados apresentados em pontos foram obtidos através do uso da equação (21) (TRIBOLLET *et al.*, 2014).....18
- Figura 08. Curvas de polarização catódica obtidas com um EDR de AISI 316L à 180 rpm, em solução desaerada contendo diferentes pressões parciais de $H_2S_{(g)}$, em $\text{pH} = 6$. Os resultados apresentados em pontos foram obtidos através do uso da equação (21) (TRIBOLLET *et al.*, 2014).....18
- Figura 09. Curvas de polarização catódica obtidas com um EDR de AISI 316L em solução desaerada contendo pressão parcial de $H_2S_{(g)}$ de 50 mbar, $\text{pH} = 6$, para diferentes velocidades de rotação. Os resultados apresentados em pontos foram obtidos através do uso da equação (21) (TRIBOLLET *et al.*, 2014).....19

Figura 10. Exemplo de uma curva de polarização utilizando um eletrodo de disco rotatório, com velocidade de rotação Ω , mostrando as seguintes regiões: (1) Região de contribuição anódica residual; (2) Região de transferência de carga; (3) Região Mista; (4) Região de transporte de massa.....	21
Figura 11. Modelo de um eletrodo de disco rotatório (PONTES, 2016).....	22
Figura 12. Curvas de impedância eletrohidrodinâmica expressas em diagramas de Bode. (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional \mathbf{p} e (b) Diferença de fase vs. frequência adimensional \mathbf{p} (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).....	24
Figura 13. $Z_{EHD,p}$ em um sistema contendo CO_2 , mostrando a influência da velocidade de rotação na formação das constantes de tempo, em função da amplitude reduzida versus \mathbf{p} (a); e da diferença de fase versus \mathbf{p} (b) (MATTOS <i>et al.</i> , 2017).....	25
Figura 14. Aparato experimental: Visão geral (a); visão no interior da célula (b).....	26
Figura 15. Resultados clássicos da redução do $Fe(CN)_6^{3-}$ para $Fe(CN)_6^{4-}$ em solução de KCl 1 M, utilizando um EDR de platina, confirmando o comportamento da equação de Levich para a nova configuração experimental. (a) Curvas de polarização para diferentes velocidades de rotação; (b) Curva de Levich. Resultado teórico usando $F = 96485,33$ C/mol, $C_{(\infty)} = 5$ mM, $Sc = 1200$, $D = 0,765 \cdot 10^{-5}$ cm ² /s e $\nu = 0,0094$ cm ² /s.....	31
Figura 16. Curvas de polarização utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 100% $N_{2(g)}$, pH = 4,00, em (a) 1 bar e (b) 30 bar.....	32
Figura 17. Curvas de densidade de corrente catódica do hidrogênio, em atmosfera contendo 100% $N_{2(g)}$, em pH = 4,00, utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, para as pressões de 1 bar e 30 bar. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Resultados teóricos usando $F = 96485,33$ C/mol, $C_{(\infty)} = 1,34 \cdot 10^{-4}$ M, $Sc = 1200$, $D = 9,3 \cdot 10^{-5}$ cm ² /s e $\nu = 0,01$ cm ² /s.....	33
Figura 18. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 5,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para 1 bar de pressão total.....	35
Figura 19. Curvas de polarização utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 10,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para 1 bar de pressão total.....	35
Figura 20. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 5 bar.....	38

Figura 21. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para (a) 10 bar e (b) 15 bar.....	39
Figura 22. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para (a) 20 bar e (b) 30 bar.....	40
Figura 23. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$	42
Figura 24. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 30 bar.....	44
Figura 25. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$	46
Figura 26. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 30 bar.....	48
Figura 27. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$	50
Figura 28. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 5 bar.....	52
Figura 29. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 10 bar e (b) 15 bar.....	53
Figura 30. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 20 bar e (b) 30 bar.....	54
Figura 31. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a “Região 01”	57
Figura 32. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a “Região 02”	58
Figura 33. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 5 bar.....	60
Figura 34. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 10 bar e (b) 15 bar.....	61

Figura 35. Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 20 bar e (b) 30 bar.....	62
Figura 36. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a “Região 01”	64
Figura 37. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a “Região 02”	65
Figura 38. Curvas de polarização utilizando EDR de aço AISI 316 e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ à 30 bar.....	69
Figura 39. Comparação entre as curvas de polarização em de solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, pressão total de 30 bar, pH = 4,300, utilizando EDR de platina e EDR de aço AISI 316 (referente aos resultados da Figura 38).....	70
Figura 40. Redução do $Fe(CN)_6^{3-}$ para $Fe(CN)_6^{4-}$ utilizando EDR de platina em solução de KCl 1 M, confirmando os resultados para a nova configuração experimental. (a) Curvas de amplitude normalizada vs. Frequência adimensional; (b) Curvas de mudança de fase vs. Frequência adimensional. Resultado teórico usando $F = 96485,33$ C/mol, $C_{(\infty)} = 5$ mM, $Sc = 1200$, $D = 0,765 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s e $v = 0,0094$ cm^2/s	73
Figura 41. Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 e 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$ para uma velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	75
Figura 42. Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 e 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$ para uma velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	76
Figura 43. Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 e 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$ para uma velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	77

Figura 44. Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$, para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	78
Figura 45. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	80
Figura 46. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	81
Figura 47. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	82
Figura 48. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	83
Figura 49. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	84
Figura 50. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	85
Figura 51. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	86

Figura 52. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	87
Figura 53. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	88
Figura 54. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar das misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	91
Figura 55. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar das misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	92
Figura 56. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar das misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	93
Figura 57. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	95
Figura 58. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	96
Figura 59. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....	97

Figura 60. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....98

Figura 61. Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional.....99

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Reações químicas em soluções aquosas contendo H_2S (NING <i>et al.</i> , 2014)...15	15
Tabela 02. Valores das constantes de equilíbrio (NING <i>et al.</i> , 2014).....15	15
Tabela 03. Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI [®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$36	36
Tabela 04. Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI [®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$37	37
Tabela 05. Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI [®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$37	37
Tabela 06. Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$..43	43
Tabela 07. Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$..47	47
Tabela 08. Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$..50	50
Tabela 09. Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI [®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$51	51
Tabela 10. Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI [®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$51	51
Tabela 11. Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$58	58
Tabela 12. Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$66	66

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>A</i> - Parâmetro da equação de Levich de transporte de massa.....	43
<i>B</i> - Parâmetro da equação de Koutecký-Levich de transporte de massa.....	43
<i>C</i> - Concentração.....	16
<i>D</i> - Coeficiente de difusão.....	17
<i>E</i> - Potencial.....	05
<i>E</i> ⁰ - Potencial padrão.....	05
<i>H</i> - Constante de Henry.....	17
<i>I</i> - Densidade de corrente.....	21
<i>I_L</i> - Densidade de corrente limite.....	30
<i>I₀</i> - Densidade de corrente química.....	43
<i>K</i> - Constante de equilíbrio.....	07
<i>P</i> - Pressão.....	16
<i>P_{H₂S}</i> - Pressão parcial de H ₂ S _(g)	16
<i>R</i> - Termo de reação homogênea.....	17
<i>T</i> - Temperatura.....	07
<i>V_{gas}</i> - Volume da fase gasosa.....	09
<i>V_{liq}</i> - Volume da fase líquida.....	09
<i>V_X</i> - Velocidade axial.....	17
<i>b_c</i> - Coeficiente das inclinações das retas de Tafel.....	16
<i>f</i> - Frequência de modulação.....	22
<i>i_{lim}</i> - Corrente limite.....	12
<i>j</i> - Número complexo.....	22
<i>k</i> - Constante de equilíbrio.....	16
<i>n</i> - Número de mols.....	16
p - Frequência adimensional.....	23

$\Delta\Omega$ - Amplitude de modulação da velocidade do eletrodo.....	22
ε - Razão entre $\Delta\Omega$ e $\bar{\Omega}$	22
φ - Mudança de fase.....	24
Ω - Velocidade de rotação.....	22
$\bar{\Omega}$ - Velocidade de rotação no estado estacionário.....	22
Ω - Velocidade de rotação no estado transiente.....	22
ω - Frequência de modulação.....	22

LISTA DE ABREVIATURAS

CE - Mecanismo químico-eletrquímico.....	103
ECS - Eletrodo de calomelano saturado.....	03
ECR - Eletrodo cilíndrico rotatório.....	11
EDR - Eletrodo de disco rotatório.....	12
EHD - Impedância eletrohidrodinâmica.....	20
FRA - Analisador de resposta em frequência.....	29

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está organizado em oito capítulos. O capítulo 1 apresenta uma introdução a respeito da importância e motivação do estudo da reação de evolução de hidrogênio, em um sistema contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$. O capítulo 2 apresenta uma breve revisão dos principais trabalhos publicados, no que diz respeito aos mecanismos catódicos, em ambientes contendo $\text{CO}_{2(\text{g})}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$. No capítulo 3 é mostrado um breve detalhamento teórico da técnica de impedância eletrohidrodinâmica. O capítulo 4 mostra uma descrição do procedimento experimental, bem como dos aparatos experimentais. O capítulo 5 apresenta os resultados experimentais de polarização e impedância eletrohidrodinâmica, tais como resultados de calibração e certificação do aparato experimental utilizado. Os resultados são igualmente discutidos neste capítulo. No capítulo 6 encontram-se as conclusões do presente trabalho. No capítulo 7 é mostrado as propostas de continuação do trabalho. No capítulo 8 encontram-se as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Corrosão pelo $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$

A produção de óleo e gás é um processo de proporções mundiais, onde vários setores (e.g. automobilísticos, equipamentos e produtos derivados do petróleo, gases comerciais e industriais, etc.) são totalmente dependentes. Com a descoberta da camada de óleo no pré-sal no Brasil, os investimentos têm sido altos para sua exploração, refinamento e distribuição de seus derivados. Todavia, o controle e prevenção da corrosão tem sido um dos problemas mais relevantes que as empresas, em especial a de petróleo e gás, têm enfrentado como um grande desafio. Os campos petrolíferos do pré-sal são formados em regiões submarinas, com até 300 quilômetros de distância da costa, abaixo de uma camada de sal em profundidade superior a seis mil metros. No trabalho de COSTA (2014) é descrito que, além da pressão elevada (até 600 bar), essas reservas apresentam características como alta concentração de cloreto de sódio, podendo alcançar 25%_{m/v}, temperaturas elevadas (80 à 150°C), bem como alto teor de gases corrosivos, como o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ e o $\text{CO}_{2(g)}$. A corrosão pelo $\text{CO}_{2(g)}$ na indústria do petróleo e gás representa uma das principais formas de deterioração dos materiais metálicos. Além do $\text{CO}_{2(g)}$, um dos gases mais preocupantes encontrados nestes ambientes é o sulfeto de hidrogênio, ou $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Este gás contribui de maneira simbiótica ao $\text{CO}_{2(g)}$, aumentando a corrosividade dos meios onde ele está presente dissolvido nas soluções aquosas. Além deste aspecto, de acordo com MEYER *et al.* (1958), dependendo da concentração e do intervalo de tempo de exposição, o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ pode promover náuseas, tonturas, paradas respiratórias e, na pior condição, a morte do ser humano.

A corrosão do aço carbono em ambientes contendo $\text{CO}_{2(g)}/\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ começou a ser investigada mais intensamente a partir de 1940, recebendo uma crescente atenção da literatura, sendo que os mecanismos de corrosão apresentados ainda apresentam controversias. O processo de corrosão, como é bem estabelecido, envolve na realidade pelo menos dois processos que de per si já podem ser consideravelmente complexos: um processo anódico e outro catódico. A discussão que existe na literatura é se tanto o $\text{CO}_{2(g)}$ quanto o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, uma vez dissolvido nas soluções aquosas, tem ou não uma ação direta sobre a superfície do material, isto é, eles participam ou não diretamente dos processos

eletroquímicos, tanto anódico como catódico. No caso do $\text{CO}_{2(g)}$, foi estabelecido recentemente que ele não participa diretamente na superfície do eletrodo no processo catódico, que é o desprendimento do hidrogênio. No caso do processo anódico, pelo menos no potencial de corrosão, o $\text{CO}_{2(g)}$ não participa diretamente sobre a superfície do eletrodo. No que concerne o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, tanto no processo anódico como catódico, a participação ou não deste gás dissolvido nas soluções aquosas na superfície dos metais ainda está em aberto.

Diante do exposto, neste trabalho, iremos nos concentrar no processo catódico na presença de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ e em particular iremos explorar o efeito da pressão, utilizando tanto técnicas estacionária (curva de polarização), como não estacionária (impedância eletrohidrodinâmica). Para isso, iremos trabalhar com dois materiais, platina e aço inoxidável, assim como trabalharemos não somente com $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, mas também com misturas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$, aproveitando o fato que nos meios com $\text{CO}_{2(g)}$ o fenômeno já está melhor entendido.

1.2 - Objetivo do trabalho

Este trabalho tem como propósito a investigação sistemática do mecanismo da reação de evolução de hidrogênio em sistemas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, em diversas misturas e pressões de trabalho, através do uso do eletrodo de disco rotatório de platina e de aço inoxidável. Para a realização deste trabalho, será utilizada uma autoclave como célula eletroquímica, em ambiente plenamente desaerado, em pressões de trabalho aplicadas de 1 à 30 bar. Além das pressões utilizadas, também será estudado o comportamento da reação de evolução de hidrogênio em meios contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$ para detectar a possível influencia do $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ no já bem estabelecido efeito do $\text{CO}_{2(g)}$ na reação de desprendimento do hidrogênio. Desta forma, como será visto, ficará mais fácil entender o papel do $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ na referida reação.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais trabalhos referentes a reação eletroquímica de evolução de hidrogênio na presença $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$.

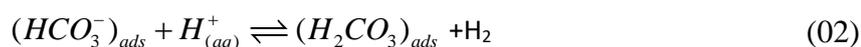
2.1 - Reação eletroquímica de evolução do hidrogênio na presença do $\text{CO}_2(\text{g})$

Vários trabalhos dedicaram-se ao comportamento das reações de redução do $\text{H}^+(\text{aq})$ em ambientes contendo $\text{CO}_2(\text{g})$. Destacam-se os trabalhos de DE WAARD e MILLIAMS (1975), SCHMITT e ROTHMANN, (1977), GRAY *et al.* (1989), NEŠIĆ *et al.* (1996), LINTER e BURSTEIN (1999), e REMITA *et al.* (2008) e MATTOS *et al.* (2017). Entre os trabalhos apresentados, é conclusivo que a presença de $\text{CO}_2(\text{g})$ acelera a reação de evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ no aço, e de maneira consistente foi relatado que a corrente catódica é maior em meios contendo esse gás, do que em meios contendo ácido forte com mesmo pH. A seguir serão mostrados os mecanismos que foram propostos para analisar a influência do $\text{CO}_2(\text{g})$ na reação de desprendimento de hidrogênio: 1º) mecanismo por redução direta; 2º) mecanismo por efeito tampão.

2.2 - Mecanismos de reação para o $\text{CO}_2(\text{g})$

2.2.1 - Mecanismo por redução direta envolvendo o $\text{CO}_2(\text{g})$

O primeiro mecanismo por redução direta é relatado por DE WAARD e MILLIAMS (1975). Neste mecanismo, os autores conduziram seu experimento através de polarização catódica em um eletrodo de aço carbono X52, em uma faixa de potencial entre -500 à -1100 mV_(ECS), em uma solução de NaCl 1%_{m/v}, previamente desaerada com $\text{N}_2(\text{g})$, e em seguida saturada com $\text{CO}_2(\text{g})$ em pH = 4. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluem que as reações de redução do $\text{H}^+(\text{aq})$ além das reações clássicas de desprendimento do hidrogênio se, acontecem os processos:



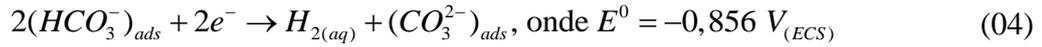
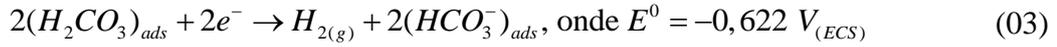
Alguns outros trabalhos da literatura deram suporte a estas participações diretas dos produtos oriundos da dissolução do $CO_{2(g)}$ em água como mostrados nas reações (01) e (02). Os principais trabalhos que trataram deste tema foram SCHMITT e ROTHMANN (1977), GRAY *et al.* (1989), NEŠIĆ *et al.* (1996). Embora mais tarde, como será visto no item a seguir, esta participação direta do $CO_{2(g)}$ não tenha sido confirmada, a importância destes trabalhos foi propor que a reação eletroquímica era precedida de uma etapa química de equilíbrio. Prantado, o processo de evolução do hidrogênio nestes meios seria um processo químico-eletroquímico.

2.2.2 - Mecanismo por efeito tampão

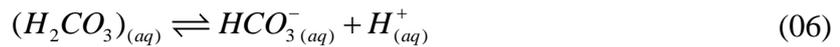
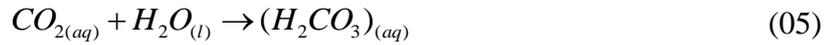
Os mecanismos anteriores propõem uma participação direta do $CO_{2(g)}$ no processo de redução do hidrogênio. No entanto, serão apresentados a seguir mecanismos admitindo que a adição de $CO_{2(g)}$ promove um efeito tampão no sistema sem uma participação direta no processo de eletrodo. Em outras palavras, o $CO_{2(g)}$ possui um papel fundamental na formação do sistema tampão $H_2CO_{3(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$, que é produzido através das reações de equilíbrio entre este gás e a água, de tal forma que a ionização do ácido carbônico atua como fonte de íons $H^+_{(aq)}$, contribuindo na renovação deste íon, que é consumido na reação catódica através da reação de evolução de hidrogênio $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$. A corrente de desprendimento do hidrogênio aumenta na presença do $CO_{2(g)}$ dissolvido, pois a concentração de íons $H^+_{(aq)}$ aumenta e assim o mecanismo de reação catódica é explicado por um efeito tampão.

Os estudos em meios contendo $CO_{2(g)}$ de LINTER e BURSTEIN (1999) em um eletrodo de baixa liga contendo 0,5% Cr, e outro eletrodo contendo 13% Cr, em soluções aquosas de 0,5 M $NaCl_{(aq)}$ e 0,5 M de $Na_2SO_{4(aq)}$, ambos em $pH = 4$, discutem os mecanismos propostos pelos autores citados na seção anterior. LINTER e BURSTEIN (1999) afirmam que a etapa de reação catódica, à partir da dissociação do $H_2CO_{3(aq)}$ em $HCO_3^-_{(aq)}$ promovendo formação direta de $H^+_{(aq)}$, é completamente improvável, pois,

termodinamicamente, a evolução de $H_{2(g)}$ a partir de componentes contendo $CO_{2(aq)}$ dissolvido em água é mais difícil de ocorrer do que a redução direta do $H^+_{(aq)}$ em ambientes ácidos. Os potenciais químicos padrões do $H_2CO_{3(aq)}$ e do $HCO_3^-_{(aq)}$, a redução para o $H_{2(g)}$ possuem os seguintes valores:



Considerando um sistema em $pH = 4$, o potencial de uma solução em equilíbrio com o CO_2 apresenta um potencial padrão $E^0 = -0,481 V_{(ECS)}$. Isso implica dizer que os potenciais das reações (03) e (04) são muito menores em relação ao potencial apresentado, considerando então que, do ponto de vista termodinâmico, é mais difícil promover a redução de $H_2CO_{3(aq)}$ em $HCO_3^-_{(aq)}$, do que a reação $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$, de forma que qualquer efeito proveniente de alguma reação deve ser, necessariamente, de caráter cinético. O mecanismo sugerido é definido como:



Os autores concluem que a presença do $CO_{2(aq)}$ solubilizado aumenta a concentração da solução tamponada sem variar o pH do meio, aumentando a corrente limite em uma reação controlada pelo transporte de massa. Nasce desta forma a teoria do efeito tampão.

REMITA *et al.* (2008), tomando como base os trabalhos anteriores, discutem o fato do mecanismo de reação catódica na formação do $H_{2(g)}$ ser atribuída ao fato da hidratação do $CO_{2(g)}$ ocorrer em condições homogêneas, ao invés de ocorrer enquanto encontra-se adsorvido à superfície do metal. Os autores indicam claramente que, em soluções tamponadas, a corrente limite devido ao $H^+_{(aq)}$ depende da concentração das espécies e do

tampão estabelecido. Com isso, os autores consideram que o $\text{CO}_{2(g)}$ solubilizado age apenas como um mero agente tamponante, promovendo o aumento da corrente limite, devido à evolução de $\text{H}_{2(g)}$ proveniente das reações catódicas ocorridas na superfície do aço, confirmando desta forma o trabalho de LINTER e BURSTEIN (1999).

Por fim, MATTOS *et al.* (2017), ALMEIDA *et al.* (2017), ALMEIDA *et al.* (2018) e MATTOS *et al.* (2019) estudaram sistematicamente o comportamento do $\text{CO}_{2(g)}$ utilizando aço carbono X65 em ambientes contendo cloreto e $\text{pH} = 4$, com o objetivo de elucidar o papel e o mecanismo do $\text{CO}_{2(g)}$ em diferentes pressões. Os resultados obtidos pelos autores os levaram a concluir que a espécie $\text{CO}_{2(g)}$, mesmo em pressões elevadas, quando solubilizada, apresenta um mecanismo inteiramente governado por efeito tampão.

2.3 - Desprendimento do hidrogênio em ambientes contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$

2.3.1 - Introdução

A corrosão por $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ vem sendo estudada desde a década de 1940, conforme relatam SMITH e JOOSTEN (2006), e também é um dos maiores agentes causadores de corrosão nas indústrias de petróleo e gás, diante não apenas do próprio processo de dissolução anódica do metal, como também pelo fato do $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ ser um agente ativo no processo de fragilização por hidrogênio, segundo BERKOWITZ e HOROWITZ (1982) e também segundo GALVAN-MARTINEZ *et al.* (2007). Além dos efeitos prejudiciais que o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ traz para as indústrias acerca da corrosão, ele também é um agente extremamente nocivo para o homem. MAINIER e VIOLA (2005) relatam que a exposição em baixas concentrações, tais como 10 ppm, pode causar estresse, náuseas e perda de olfato; à medida que a concentração e o tempo de exposição ao gás aumentam (e.g. 250 ppm, entre 2 a 15 minutos), começam a aparecer outros sintomas, tais como inconsciência, convulsão, distúrbios respiratórios e circulatórios e, por fim, morte. De maneira similar ao $\text{CO}_{2(g)}$, o $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ é um ácido fraco e pode dissociar-se, produzindo íons $\text{H}^+_{(aq)}$, sendo que, para baixas pressões, a solubilidade do $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ pode ser calculada pela lei de Henry. Através do trabalho de NING *et al.* (2014), são mostradas as equações para o cálculo das constantes de equilíbrio obtidas via simulação computacional, observadas nas Tabelas 01 e 02, a seguir:

Tabela 01: Reações químicas em soluções aquosas contendo H₂S_(g) (NING *et al.*, 2014)

Reações	Reações químicas	Constante de equilíbrio
Solubilização do H ₂ S _(g)	$H_2S_{(g)} \rightleftharpoons H_2S_{(aq)}$	$K_1 = \frac{[H_2S]}{P_{H_2S}}$
Dissociação do H ₂ S _(aq)	$H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$	$K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$
Dissociação do íon HS ⁻ _(aq)	$HS^-_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$	$K_3 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$

Tabela 02: Valores das constantes de equilíbrio (NING *et al.*, 2014)

Constantes de equilíbrio
$K_1 = 10^{-(634,27+0,2709T_k-1,1132 \cdot 10^{-4}T_k^2-16719/T_k-261,9 \cdot \log[T_k])}$ molar / bar
$K_2 = 10^{(782,43945+0,36126T_k-1,6722 \cdot 10^{-4}T_k^2-20565,7315/T_k-142,7417222 \cdot \ln[T_k])}$ molar
$K_3 = 10^{(-23,93+0,030446T_k-2,4831 \cdot 10^{-5}T_k^2)}$ molar

onde T_k é a temperatura em Kelvin. Os valores das constantes utilizadas por NING *et al.* (2014) foram baseados através de outros autores que se propuseram a determinar os melhores valores de K_1 , K_2 e K_3 , para as devidas reações apresentadas na Tabela 01. Em seu trabalho, NING *et al.* (2014) utilizaram uma solução de NaCl 1%_{m/v}, sendo desaerada com N_{2(g)} por duas horas, e após esse período foi injetada uma mistura H₂S_(g)/N_{2(g)}, com 40 ppm de H₂S_(g). Neste trabalho, foi verificada a relação do P_{H_2S} , juntamente com a medição do pH no seio da solução, em relação à temperatura, sendo elas de 35, 60 e 80°C, respectivamente. Com base nos resultados obtidos, as expressões de K_1 , K_2 e K_3 que melhor correlacionam com o trabalho são propostas na Tabela 02. De acordo com o trabalho de NING *et al.* (2014), a concentração de diferentes espécies de sulfeto presentes pode ser prevista em um sistema aberto, onde há cinco variáveis de concentração de espécies, a partir do H₂S_(g) (e.g. [H⁺], [OH⁻], [H₂S], [HS⁻] e [S²⁻]), que correspondem à quatro pares de equilíbrio a partir das Tabelas 01 e 02, onde a equação de eletroneutralidade é dada por:

$$[H_{(aq)}^+] = [HS_{(aq)}^-] + 2[S_{(aq)}^{2-}] + [OH_{(aq)}^-] \quad (08)$$

Com base no trabalho de ZHENG (2015), em um sistema fechado, a adição de P_{H_2S} é necessária. Dessa forma, a quantidade de espécies de sulfeto (em mols) é mantida constante, dada pela equação (09) a seguir:

$$n_{H_2S(g)} + n_{H_2S(aq)} + n_{HS_{(aq)}^-} + n_{S_{(aq)}^{2-}} = cte \quad (09)$$

A Figura 01 mostra a distribuição das espécies de sulfeto em equilíbrio, em relação à variação do pH, em atmosfera de 0,1 bar de $H_2S(g)$ à 25°C, para um sistema aberto. Para uma situação onde o sistema é fechado, a distribuição das espécies de sulfeto em relação à variação do pH será mostrada na Figura 02, a seguir:

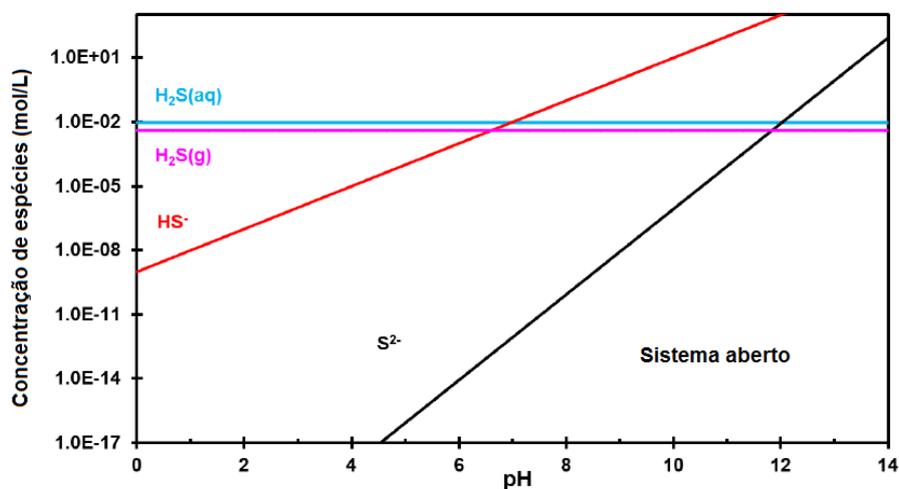


Figura 01: Concentração das espécies de sulfeto em equilíbrio, como função do pH em um sistema aberto, para $P_{H_2S} = 0,1$ bar e à 25°C (Imagem adaptada de ZHENG, 2015)

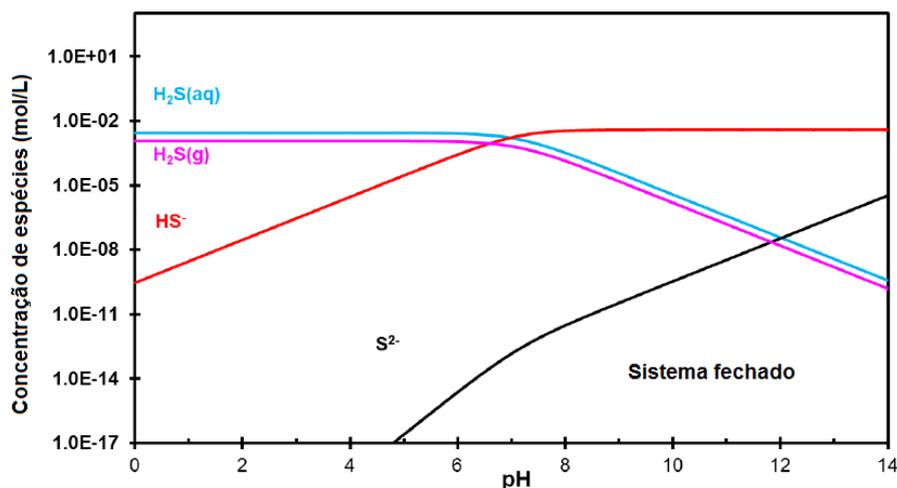


Figura 02: Concentração das espécies de sulfeto em equilíbrio, como função do pH em um sistema fechado, para $P_{H_2S} = 0,1$ bar, 25°C e razão $V_{gas}/V_{liq} = 1:1$ (Imagem adaptada de ZHENG, 2015)

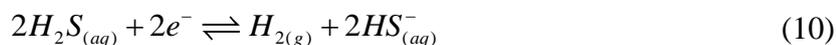
Com o passar do tempo, vários trabalhos dedicaram-se a dissolução anódica do ferro em ambientes contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Entretanto, do ponto de vista fundamental, poucos trabalhos dedicaram-se tanto aos processos anódico como de redução do $\text{H}^+_{(aq)}$ em ambientes contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$.

Com relação aos mecanismos de caráter inteiramente eletroquímico, os trabalhos de BOLMER (1965), MORRIS *et al.* (1980), GALVAN-MARTINEZ *et al.* (2007), KITTEL *et al.* (2013) e TRIBOLLET *et al.* (2014) serão discutidos brevemente a seguir.

2.3.2 - Resumo dos Mecanismos envolvendo H_2S

O primeiro mecanismo a ser discutido será o de BOLMER (1965), onde o autor realiza experimentos com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um corpo de prova de ferro de alta pureza, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de prata-sulfeto de prata ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$). O eletrólito utilizado foi uma solução de $0,5$ M Na_2SO_4 . Todo o meio foi desaerado com $\text{N}_{2(g)}$ por duas horas, e após esse período foi injetado de forma contínua uma mistura $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$, com variações entre $0,052$ a $0,38$ atm de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, sendo o pH controlado através da adição de $\text{NaOH}_{(aq)}$. Utilizando curvas de polarização catódica, obteve-se que em soluções com concentrações entre 10^{-1} e 10^{-2} M de $\text{HS}^-_{(aq)}$ as inclinações das retas de Tafel variavam entre 55 - 70 mV/década, e para concentrações de

10^{-3} M de $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$, a inclinação de Tafel era de 115 mV/década. Com base nesses resultados, o autor conclui que a reação no eletrodo pode ser representada através da equação (10):



Para correntes abaixo da corrente limitada pela difusão do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, o mecanismo de evolução de hidrogênio (equação 10) é uma função da concentração da espécie $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$ e/ou da razão $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}/\text{HS}^-_{(\text{aq})}$. No entanto, apesar do trabalho ter sido realizado na década de 1960, é importante frisar que os resultados baseados apenas nos valores de inclinação das retas de Tafel não são argumentos suficientes que garantem que tal mecanismo ocorra.

O segundo mecanismo analisado é referente ao trabalho de MORRIS *et al.* (1980). Os autores utilizaram aço ao carbono em eletrólito de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ solubilizado em água, com adição de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, com concentração de cloreto total de 0,2 M. Com o intuito de manter o pH constante entre uma faixa de pH = 2,00 e pH = 4,00, foi adicionado acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2_{(\text{aq})}$), como solução tamponante. A solução foi desaerada por 30 minutos em $\text{N}_{2(\text{g})}$ e, após a desaeração, foi realizada a injeção de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, também por 30 minutos, mantendo uma atmosfera $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_{2(\text{g})}$, variando a concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ em seus experimentos e concluíram diversos pontos, sendo que aquela que mais interessa nosso trabalho é que:

- Foi observado em processos catódicos, utilizando o eletrodo de disco rotatório em uma solução com pH = 2,1 e $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,19$ atm, que a corrente limite aumentou em 1,3 vezes, quando comparado à uma situação com mesmo pH, mas livre de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$; em condições de pH = 4,00 e $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,19$ atm, a corrente limite aumentou em uma ordem de grandeza. Esse resultado corrobora a hipótese do mecanismo descrito pela equação (10) proposta por BOLMER (1965), ocorrendo formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$;

O terceiro trabalho a ser analisado é o de GALVAN-MARTINEZ *et al.* (2007). Neste trabalho foi utilizado um eletrodo de aço API X52, na configuração de eletrodo cilíndrico rotatório (ECR) com dimensões de 1,2 cm de diâmetro e áreas superficiais azimutais de 5,68 cm² e 3,4 cm², para condições estáticas e hidrodinâmicas, respectivamente. Também foi utilizado um contra eletrodo cilíndrico de grafite e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. A solução utilizada para os testes foi uma solução determinada pela norma NACE 1D196 (1996), que consiste de 85,07 g de CaCl₂.2H₂O, 39,16 g de MgCl₂.6H₂O, 2,025 g de NaCl_(aq) e 19 L de água destilada. A temperatura dos testes foi de 20°C e a pressão total de 0,7 bar. A solução foi desaerada com N_{2(g)} (99,99%) por 30 minutos e, após a remoção do oxigênio, foi injetado H₂S_(g) (99,99%) até a saturação ser atingida, com pH = 4,20. As condições hidrodinâmicas estabelecidas foram através da velocidade de rotação do ECR, variando entre 0, 1000, 3000, 5000 e 7000 rpm. Os testes realizados para a obtenção das curvas de polarização foram conduzidos a uma taxa de 1,00 mV/s a partir do potencial de circuito aberto.

Em seus resultados de polarização catódica, os autores mostram que em todas as curvas catódicas, para todas as velocidades de rotação, há a presença de uma região mista; seguida de patamar de corrente limite. As respectivas curvas de polarização estão mostradas na Figura 03:

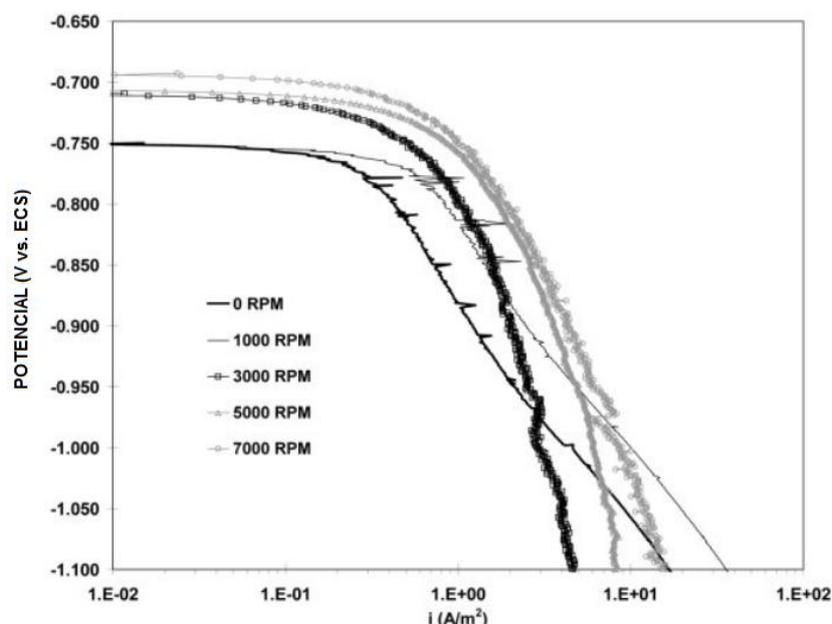
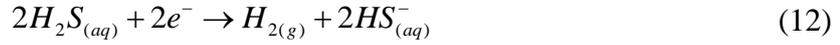


Figura 03: Curva de polarização catódica em função das velocidades de rotação do ECR em aço API X52, em solução proposta pela NACE com H₂S_(g) (Imagem adaptada de GALVAN-MARTINEZ *et al.*, 2007)

Os autores propõem os possíveis mecanismos de redução catódica que ocorrem na superfície do eletrodo:



De acordo com BOLMER (1965), OGUNDELE e WHITE (1986) e HUANG e SHAW (1992), os próprios autores descrevem que as reações (11) e (12) são as mais prováveis de ocorrer em um processo de polarização catódica, com base nos resultados obtidos em seus testes. Dessa forma, os autores discutem a seguinte hipótese: Uma vez que a corrente limite depende unicamente do fluxo gerado pelo ECR e a concentração de $O_{2(g)}$ presente é desprezível (≈ 10 ppb), as únicas espécies presentes na solução capazes de serem reduzidas são $H^+_{(aq)}$ e $H_2S_{(aq)}$, de tal maneira que a corrente limite no patamar de difusão é descrita pela equação (15):

$$i_{lim,dif} = i_{lim,H^+} + i_{lim,H_2S} \quad (15)$$

onde i_{lim,H^+} e i_{lim,H_2S} referem-se às densidades de corrente limite em condições de fluxo turbulento dos íons $H^+_{(aq)}$ e das moléculas de $H_2S_{(aq)}$, respectivamente.

O quarto mecanismo a ser analisado é de KITTEL *et al.* (2013). Neste trabalho foi utilizado um eletrodo de aço AISI 316L, na configuração de eletrodo de disco rotatório (EDR). A solução utilizada para os testes foi uma solução de 0,01 M $K_2SO_{4(aq)}$, à pressão e temperatura ambiente. Antes de cada experimento, a solução foi desaerada com $N_{2(g)}$ por 2 horas. Após a remoção do oxigênio, foram injetadas diferentes razões de N_2/H_2S entre 0,1 a 5% $H_2S_{(g)}$ que correspondem a 1 mbar e 50 mbar de $H_2S_{(g)}$, respectivamente. O pH da solução foi ajustado para uma faixa entre 4 e 6, adicionando $KOH_{(aq)}$ ou $H_2SO_{4(aq)}$, ambos desaerados com $N_{2(g)}$, para ajustar o pH em cada teste. Os testes

realizados na obtenção das curvas de polarização catódica foram conduzidos a uma taxa de 1 mV/s a partir do potencial de circuito aberto. No primeiro teste, foi avaliado o comportamento da adição de 9 mbar de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ na solução de 0,01 M $\text{K}_2\text{SO}_{4(aq)}$, através de curvas de polarização catódica, comparando os resultados em solução contendo apenas $\text{N}_{2(g)}$ em $\text{pH} = 4$, conforme a Figura 04 mostra a seguir:

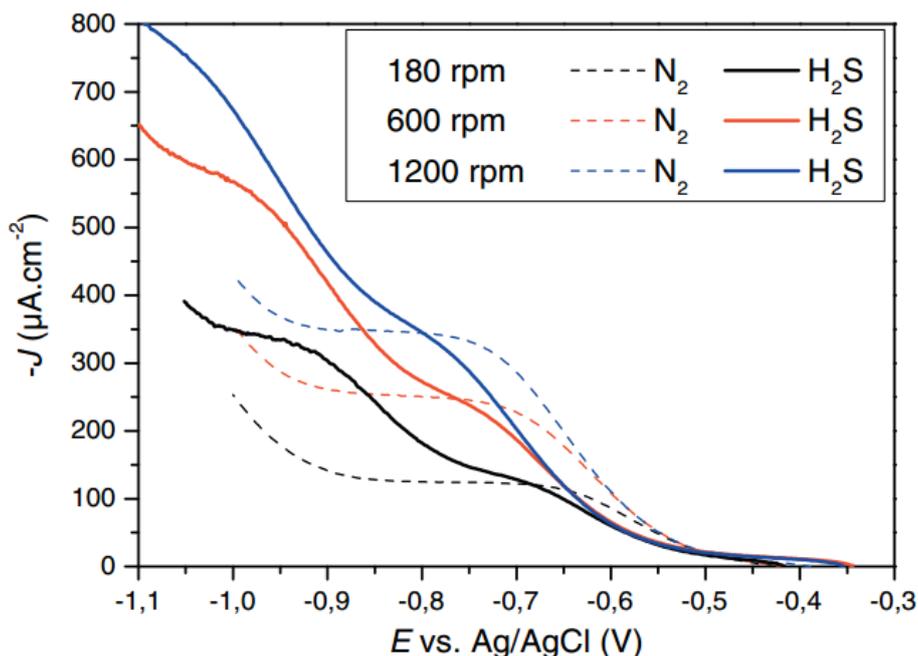


Figura 04: Curvas de polarização catódica em solução contendo apenas $\text{N}_{2(g)}$, em $\text{pH} = 4$, comparadas em solução contendo 9 mbar de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ no EDR de AISI 316L (Imagem de KITTEL *et al.*, 2013)

A Figura 04 mostra que os resultados obtidos em ambientes contendo apenas $\text{N}_{2(g)}$ em $\text{pH} = 4$ apresentam uma região bem definida, governada exclusivamente pelo transporte de massa, seguido de aumento da corrente devido à reação de redução da água. Não se observa com clareza a região de patamar governada pelo transporte de massa de $\text{H}^+_{(aq)}$ na presença de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Além disso, há ainda a presença do aumento da corrente em potenciais mais catódicos, após a primeira região do patamar do $\text{H}^+_{(aq)}$, onde os autores sugerem ser referente à eletroatividade do $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, seguida de uma possível segunda região de patamar do $\text{H}^+_{(aq)}$. Resultados similares aos apresentados na Figura 04 foram observados quando o pH da solução varia entre 4 e 6, com velocidade de rotação do EDR fixada em 180 rpm, sendo que na situação onde o $\text{pH} = 6$, o patamar referente ao transporte de massa de $\text{H}^+_{(aq)}$ sequer chegou a ser notado, sendo observado apenas uma

corrente catódica associada à redução da água. Os autores mostram através da Figura 05 (a) e (b) o comportamento das curvas de polarização em $\text{pH} = 6$, contendo 50 mbar de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ e variando as rotações do EDR, bem como a curva da corrente limite em função da raiz quadrada da velocidade de rotação, conforme proposta pela equação de Levich:

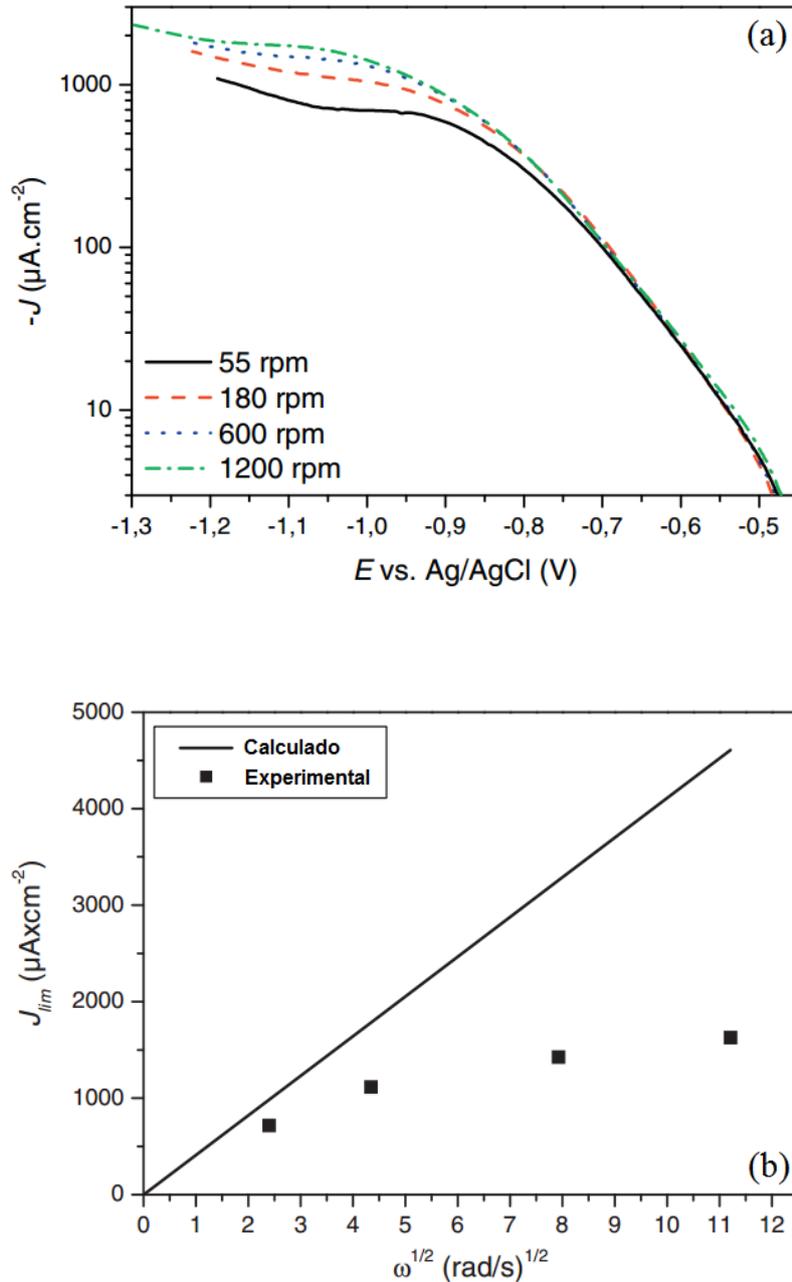


Figura 05: (a) Curvas de polarização catódica medidas à diferentes rotações do EDR de AISI 316L em solução desaerada contendo 50 mbar de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, em $\text{pH} = 6$; (b) Evolução da corrente limite catódica em função da velocidade de rotação, em um potencial de patamar $E = - 1,05$ V, de uma solução desaerada contendo 50 mbar de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, em $\text{pH} = 6$ (Imagens adaptadas de KITTEL *et al.*, 2013)

Observa-se na Figura 05 (b) que, à medida que ocorre o aumento da velocidade de rotação do EDR, maior torna-se a diferença entre os valores calculados e experimentais. Diante destes resultados, os autores sugerem que a limitação de corrente não é apenas causada pelo transporte de $H^+_{(aq)}$ e $H_2S_{(aq)}$ na superfície do eletrodo, mas também há uma contribuição adicional no processo químico de dissociação $H_2S_{(aq)}$ em $HS^-_{(aq)}$ e $H^+_{(aq)}$. Com essas informações, os autores apresentam alguns pontos, assim destacados:

- A reação de evolução do hidrogênio em uma solução livre da presença de $O_{2(g)}$ com $H_2S_{(g)}$ solubilizado é extremamente diferente, quando comparado com o trabalho de REMITA *et al.* (2008), que trabalharam com $CO_{2(g)}$ solubilizado. Quando o $CO_{2(g)}$ encontra-se solubilizado na solução, ele promove o aumento da corrente limite no patamar de difusão, devido ao transporte de massa ser definido por conta do efeito tampão existente na solução;
- Nos resultados apresentados por KITTEL *et al.* (2013), o conceito da ação do efeito tampão é usado, porém não é suficiente para explicar as curvas catódicas observadas na Figura 04. Apesar de ter sido observado um patamar de difusão em sobrepotenciais catódicos próximos à - 0,75 V, referente à difusão de $H^+_{(aq)}$ na superfície do eletrodo, também foi verificado uma nova região de patamar para potenciais mais negativos, onde sugere-se que estejam associadas à dissolução da espécie $HS^-_{(aq)}$ em $H^+_{(aq)}$ e $S^{2-}_{(aq)}$.

Com o intuito de compreender melhor qual tipo de reação ocorre no processo de evolução do $H_{2(g)}$ a partir do $H^+_{(aq)}$ em meios de H_2S , TRIBOLLET *et al.* (2014) propõem um modelo de reações catódicas no aço AISI 316L, à partir do trabalho de KITTEL *et al.* (2013). A Figura 06 mostra a proposta das possíveis reações que podem ocorrer na superfície do eletrodo, precedidas de uma etapa química:

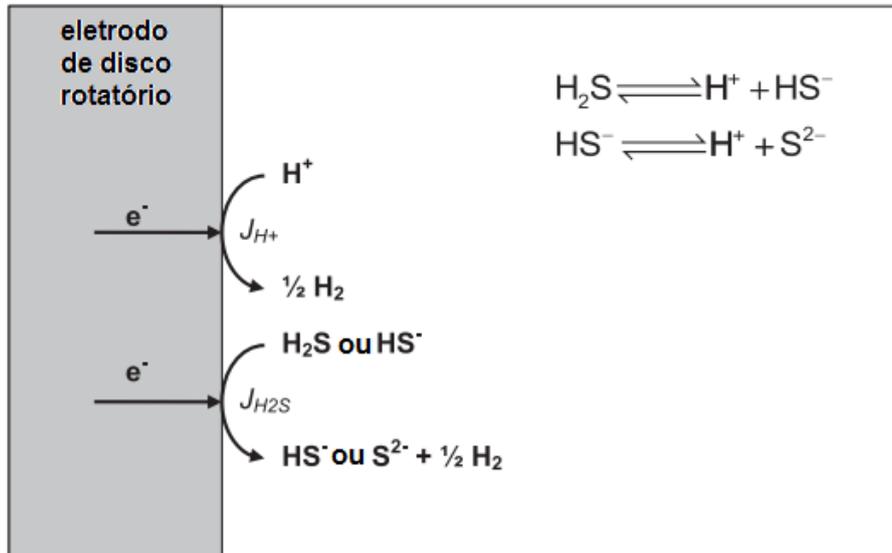


Figura 06: Esquema do sistema utilizando um EDR, descrevendo as possíveis reações catódicas em um sistema contendo H_2S solubilizado (Imagem adaptada de KITTEL *et al.*, 2013)

Com base na Figura 06, e nos resultados apresentados, os autores propõem que as densidades de corrente J_{H^+} e J_{H_2S} são descritas pelas reações (16) e (17), respectivamente:

$$J_{H^+} = k_{H^+} C_{H^+(z=0)}^{0,5} \cdot 10^{\left(\frac{-E}{b_{c,H^+}}\right)} \quad (16)$$

$$J_{H_2S} = k_{H_2S} C_{H_2S(z=0)}^{0,5} \cdot 10^{\left(\frac{-E}{b_{c,H_2S}}\right)} \quad (17)$$

onde k_{H^+} e k_{H_2S} são as constantes de equilíbrio da reação catódica do $H^+_{(aq)}$ e do $H_2S_{(aq)}$, respectivamente, $C_{H^+(z=0)}^{0,5}$ e $C_{H_2S(z=0)}^{0,5}$ são as concentrações das espécies na superfície do eletrodo, respectivamente, E o potencial do eletrodo e b_{c,H^+} e b_{c,H_2S} são os coeficientes das inclinações das retas de Tafel obtidas, respectivamente.

TRIBOLLET *et al.* (2014) consideram que para um sistema em equilíbrio termodinâmico, para um dado valor de pH e pressão parcial de $H_2S_{(g)}$, as concentrações no seio da solução são calculadas pelas equações (18)-(20):

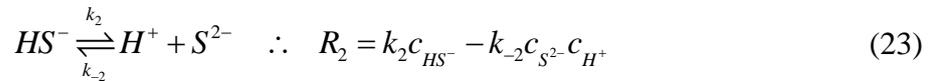
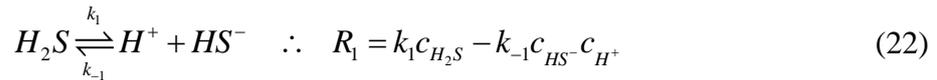
$$[H_2S] = H_{H_2S} P_{H_2S} \quad (18)$$

$$[HS^-] = K_1 ([H_2S]/[H^+]) \quad (19)$$

$$[S^{2-}] = K_2 ([HS^-]/[H^+]) \quad \therefore [S^{2-}] = K_1 K_2 ([H_2S][HS^-]/[H^+]^2) \quad (20)$$

onde H_{H_2S} é a constante de Henry para o $H_2S_{(g)}$, K_1 e K_2 são as constantes de equilíbrio das reações (18)-(20), respectivamente. Através da equação (20), TRIBOLLET *et al.* (2014) afirmam que o valor da concentração da espécie $S^{2-}_{(aq)}$ é extremamente pequena nas faixas de pH entre 4 e 6, descartando a hipótese de desprotonação da espécie $HS^-_{(aq)}$ seguida da formação de $S^{2-}_{(aq)}$ e $H_{2(g)}$. Ainda em relação ao trabalho de TRIBOLLET *et al.* (2014), os autores compararam os resultados de polarização catódica obtidos experimentalmente com os resultados através de soluções numéricas, onde é proposto uma equação de difusão-convecção-reação, dada pela equação (21), sendo D_i o coeficiente de difusão das espécies “i”, c_i a concentração, V_X a velocidade axial à superfície do EDR e R_i a reação homogênea das espécies, dadas pelas equações (22)-(27):

$$-D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + V_X \frac{\partial c_i}{\partial x} = R_i \quad (21)$$



$$R_{H^+} = R_1 + R_2 \quad (24)$$

$$R_{H_2S} = -R_1 \quad (25)$$

$$R_{HS^-} = R_1 - R_2 \quad (26)$$

$$R_{S^{2-}} = R_2 \quad (27)$$

Em soluções contendo diferentes pressões parciais de $H_2S_{(g)}$, tanto em pH = 4, quanto em pH = 6, o comportamento das curvas estacionárias experimentais, comparadas com suas respectivas curvas estacionárias simuladas numericamente, são mostradas,

conforme descrito pelas Figuras 07 e 08. Para a condição de pressão parcial de 50 mbar de $H_2S_{(g)}$, em $pH = 6$ e diferentes velocidades de rotação, é mostrado na Figura 09:

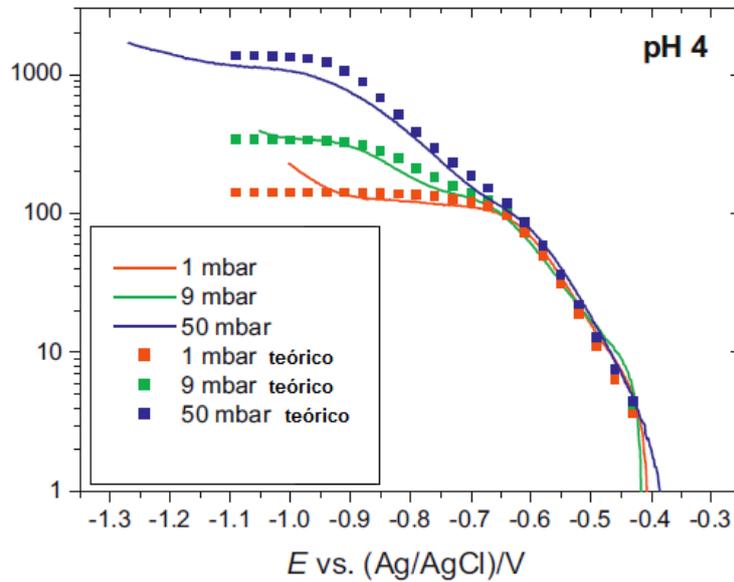


Figura 07: Curvas de polarização catódica obtidas com um EDR de AISI 316L à 180 rpm, em solução desaerada contendo diferentes pressões parciais de $H_2S_{(g)}$, em $pH = 4$. Os resultados apresentados em pontos foram obtidos através do uso da equação (21) (Imagem adaptada de TRIBOLLET *et al.*, 2014)

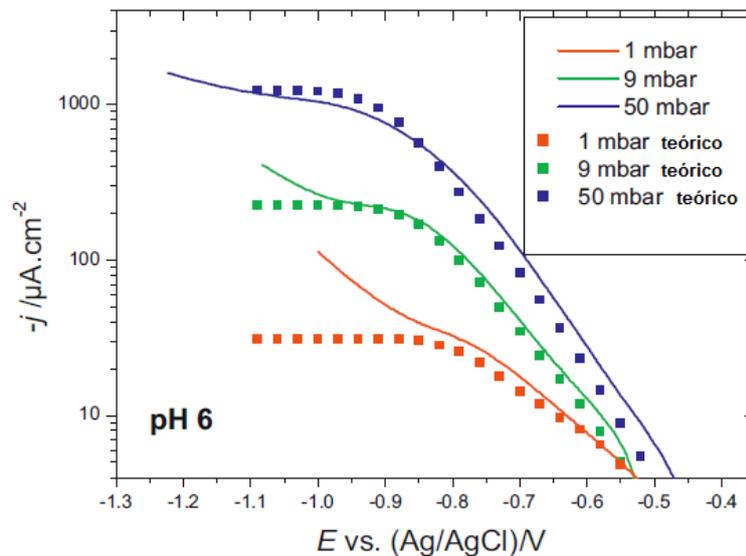


Figura 08: Curvas de polarização catódica obtidas com um EDR de AISI 316L à 180 rpm, em solução desaerada contendo diferentes pressões parciais de $H_2S_{(g)}$, em $pH = 6$. Os resultados apresentados em pontos foram obtidos através do uso da equação (21) (Imagem adaptada de TRIBOLLET *et al.*, 2014)

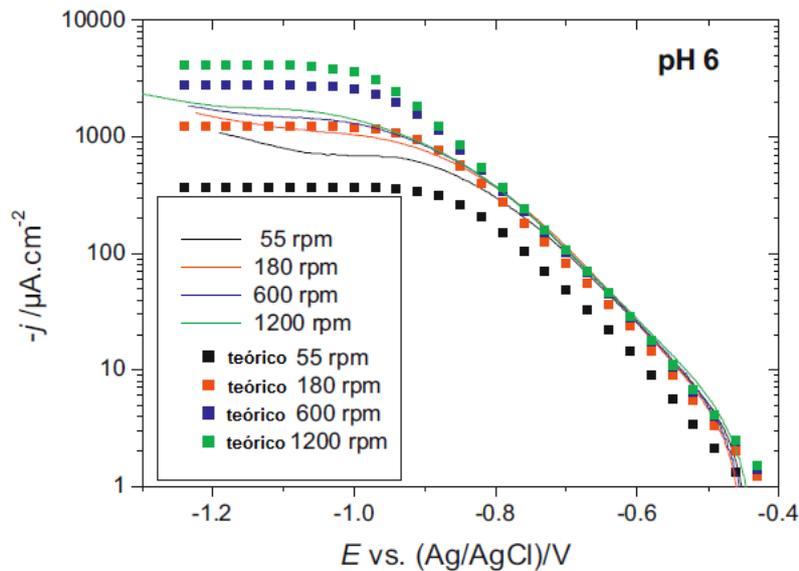


Figura 09: Curvas de polarização catódica obtidas com um EDR de AISI 316L em solução desaerada contendo pressão parcial de $H_2S_{(g)}$ de 50 mbar, $pH = 6$, para diferentes velocidades de rotação. Os resultados apresentados em pontos foram obtidos através do uso da equação (21) (Imagem adaptada de TRIBOLLET *et al.*, 2014)

De acordo com os resultados dos autores, apresentados nas Figuras 07 e 08, foi verificado que em condições contendo diferentes pressões parciais de $H_2S_{(g)}$, a uma velocidade de rotação de 180 rpm, tanto para $pH = 4$ quanto em $pH = 6$, os resultados experimentais e os resultados teóricos via simulações numéricas apresentaram ótima concordância. Quanto aos resultados apresentados na Figura 09, em soluções contendo 50 mbar de $H_2S_{(g)}$ em $pH = 6$, para diferentes velocidades de rotações, foi verificado uma ótima concordância apenas para a rotação de 180 rpm, enquanto que para as outras rotações houve desvios dos resultados.

Com os resultados apresentados, TRIBOLLET *et al.* (2014) entendem que tanto o $CO_{2(g)}$ quanto o $H_2S_{(g)}$, sendo ácidos fracos, possuem comportamentos diferentes, de tal maneira que para o $H_2S_{(g)}$ não é possível assumir que as reações ocorridas se comportem unicamente como efeito tampão, como é admitido até então para o $CO_{2(g)}$.

2.4 - Conclusão

Nesta revisão de literatura, observa-se que os processos catódicos envolvendo a formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$ a partir do $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, tanto para $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ puro, ou a mistura desse gás com CO_2 ainda são questões que se encontram em aberto. Nos resultados referentes ao $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, os resultados experimentais de todos os trabalhos que tratam da formação de $\text{H}_{2(\text{g})}$ são baseados apenas nos resultados utilizando polarização catódica, embora haja consenso da existência de um mecanismo químico-eletrquímico forma preferencialmente realizados na pressão atmosférica.

Com isto, um estudo destes comportamentos em diversas pressões de trabalho, misturas de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_{2(\text{g})}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$, além de investigar os diversos fenômenos em diferentes metais, passa a ser o objetivo do presente trabalho. Iremos realizar uma investigação sistemática do papel do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ em soluções aquosas, utilizando curvas de polarização catódica e análise por impedância eletrohidrodinâmica (EHD) na região de transporte de massa.

CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 - Impedância Eletrohidrodinâmica (EHD)

Técnicas de modulação envolvendo variações senoidais de baixas amplitudes de tensão ou corrente, tal como a impedância eletroquímica, são muito importantes na identificação de atos elementares, caracterizando um determinado sistema físico-químico, e as constantes de tempo relativas à cada uma delas. Entre as décadas de 1970 e 1980, outros tipos de impedâncias, baseadas na modulação de quantidades de caráter não elétrico, vieram sendo investigadas. Nesse momento, surge a técnica de impedância eletrohidrodinâmica, que pode ser definida, em sùmula, como a razão entre a resposta de um sistema eletroquímico (tensão ou corrente), e uma perturbação de entrada, de caráter não eletroquímico, ao qual este dado sistema se encontra submetido.

As medidas de impedância eletrohidrodinâmica são realizadas na região de transporte de massa, onde a densidade de corrente não é descrita como sendo função do sobrepotencial aplicado, mas sim da velocidade de rotação do eletrodo (Ω). A Figura 10 mostra o comportamento de uma curva I vs. E , em regime de convecção-difusão:

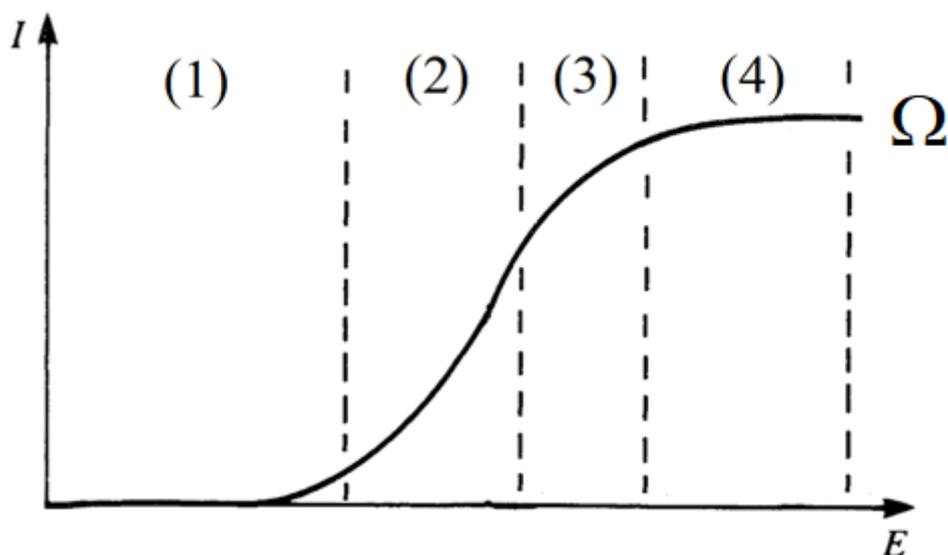


Figura 10: Exemplo de uma curva de polarização utilizando um eletrodo de disco rotatório, com velocidade de rotação Ω , mostrando as seguintes regiões: (1) Região de contribuição anódica residual; (2) Região de transferência de carga; (3) Região Mista; (4) Região de transporte de massa

Com base na Figura 11, para um eletrodo de disco rotatório que está girando em torno de um eixo perpendicular ao seu plano, em um fluido com propriedades físico químicas constantes, o movimento do fluido origina-se do seio da solução para a superfície do eletrodo. Na camada de estagnação (isto é, próxima a superfície do eletrodo), o fluido adquire uma velocidade angular Ω , que aumenta à medida que o fluido se aproxima da superfície do disco. Deste modo, as partículas que fluem axialmente na direção do disco são ejetadas, devida a ação da força centrífuga.

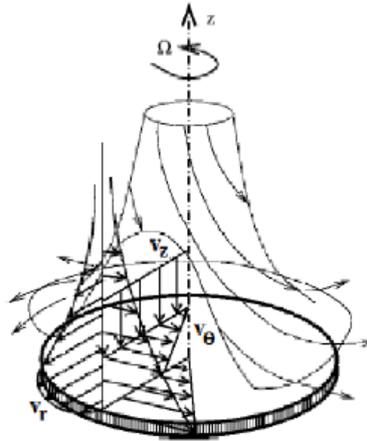


Figura 11: Modelo de um eletrodo de disco rotatório (Imagem de PONTES, 2016)

Ao aplicar uma perturbação senoidal, a velocidade de rotação do eletrodo Ω será descrita como uma grandeza complexa, através das seguintes expressões:

$$\Omega = \bar{\Omega} + \Delta\Omega \exp(j\omega t) \quad \text{ou} \quad \Omega = \bar{\Omega} + \tilde{\Omega} \exp(j\omega t) \quad (28)$$

onde $\bar{\Omega}$ é a velocidade de rotação no estado estacionário, $\Delta\Omega$ (ou $\tilde{\Omega}$) é a amplitude de modulação e $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência de modulação. Considerando o fato de que a amplitude de modulação imposta ao eletrodo de disco rotatório é pequena (isto é, $\varepsilon = \tilde{\Omega}/\bar{\Omega}$, onde $\tilde{\Omega} \ll \bar{\Omega} \therefore \varepsilon \ll 1$), todas as variáveis presentes no sistema e associadas ao movimento do eletrodo (e.g. uma variável arbitrária X) irão oscilar com a mesma frequência da modulação imposta. Logo, a densidade de corrente I será:

$$I = \bar{I} + \tilde{I} \exp(j\omega t + \phi) \quad (29)$$

Portanto, a impedância eletrohidrodinâmica (Z_{EHD}) é dada por:

$$Z_{EHD} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} \quad (30)$$

A equação (30) mostra que a impedância eletrohidrodinâmica, para uma superfície uniformemente acessível, é *independente* da velocidade de rotação. Logo, os resultados obtidos em várias velocidades de rotação se reduzem a uma única curva, onde \mathbf{p} é a frequência adimensional descrita por $\mathbf{p} = \omega / \bar{\Omega}$, $A(\mathbf{p})$ é a amplitude para um determinado valor de \mathbf{p} , $A(0)$ é a amplitude para $\mathbf{p} \rightarrow 0$, $A(\mathbf{p}) / A(0)$ é a amplitude normalizada (também chamada de amplitude reduzida), e ϕ a diferença de fase. As curvas de impedância eletrohidrodinâmica são mostradas através de diagramas de Bode, em termos da amplitude normalizada vs. \mathbf{p} e da fase vs. \mathbf{p} . Para sistemas simples, haverá apenas uma constante de tempo, podendo ser observados na Figura 12 a seguir:

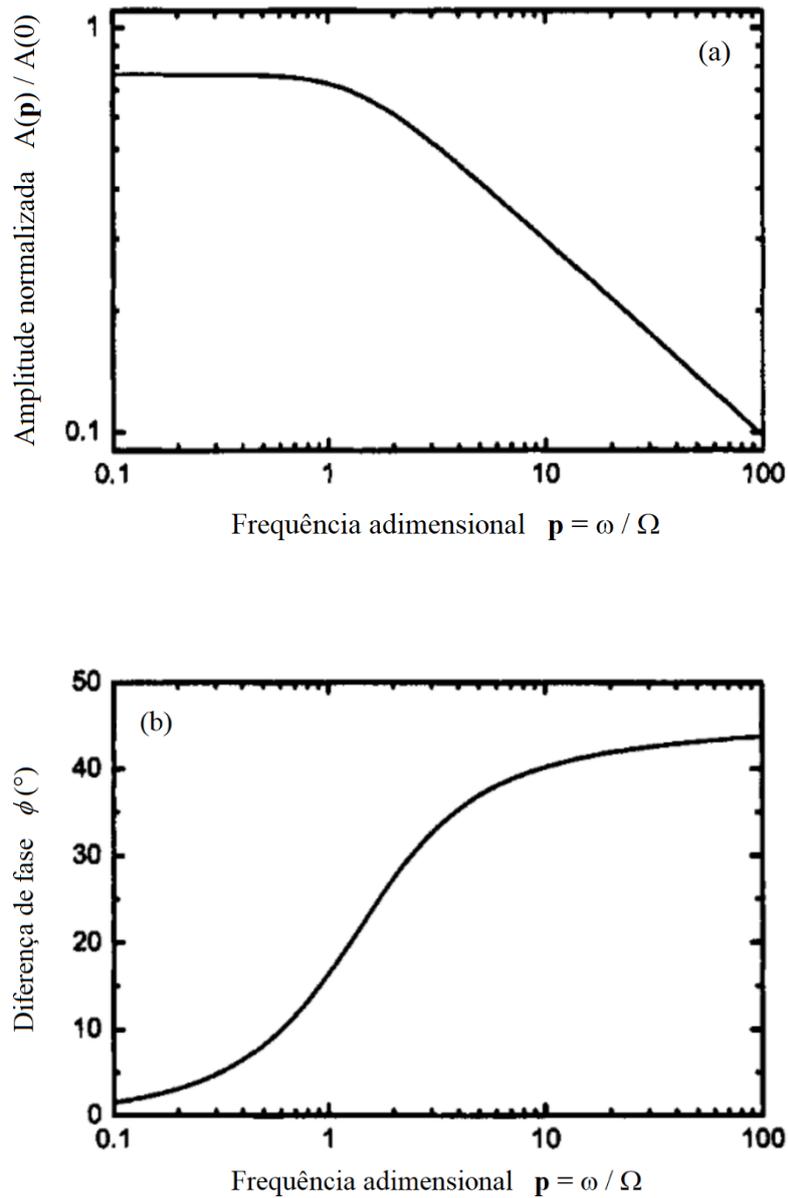


Figura 12: Curvas de impedância eletrohidrodinâmica expressas em diagramas de Bode. (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional p e (b) Diferença de fase vs. frequência adimensional p (Imagem adaptada de ORAZEM e TRIBOLLET, 2008)

Para sistemas mais complexos, conforme observados nos trabalhos de LEVART e SCHUMANN (1970), DESLOUIS *et al.* (1987), DESLOUIS e TRIBOLLET (1990) e MATTOS *et al.* (2017), há a presença de mais de uma constante de tempo, cujo comportamento pode ser visto na Figura 13:

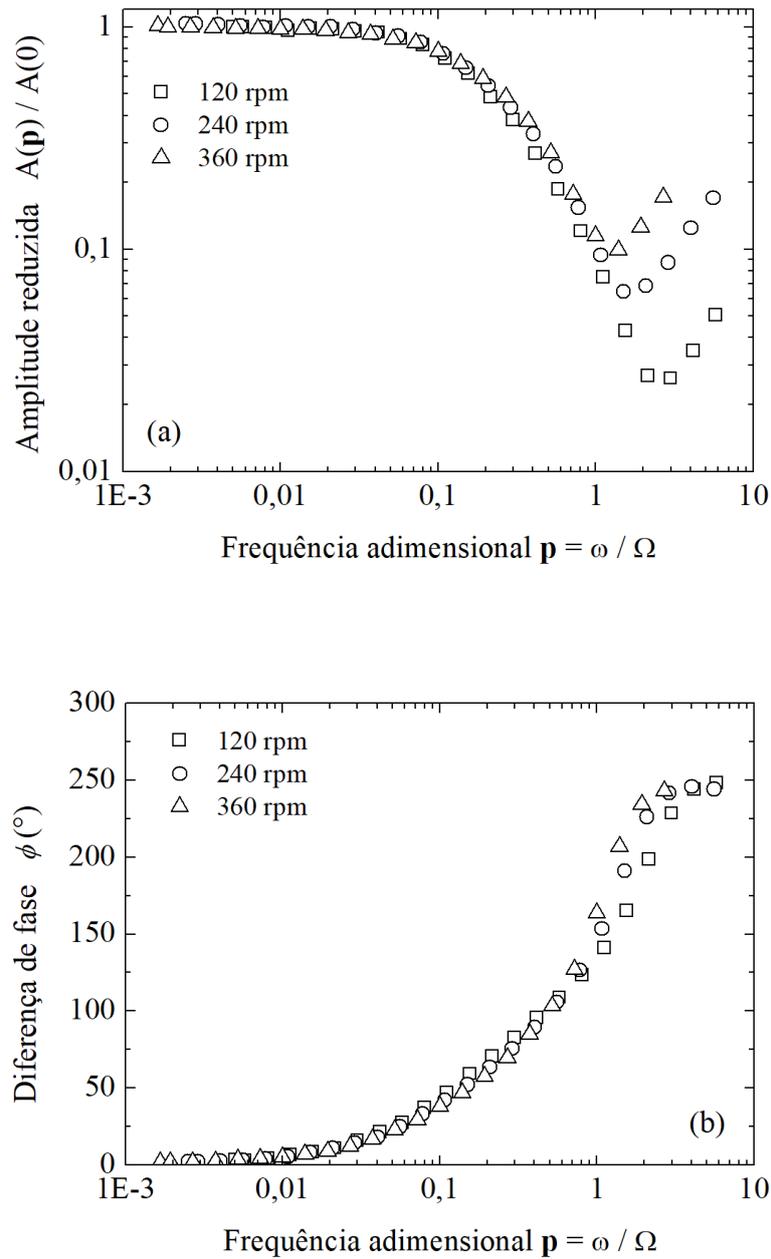


Figura 13: $Z_{\text{EHD},\mathbf{p}}$ em um sistema contendo CO_2 , mostrando a influência da velocidade de rotação na formação das constantes de tempo, em função da amplitude reduzida versus \mathbf{p} (a); e da diferença de fase versus \mathbf{p} (b) (Imagem adaptada de MATTOS *et al.*, 2017)

Este tipo de resultado observado na Figura 13 será frequente nas análises que forem realizadas nas curvas de impedância eletrohidrodinâmica obtidas no capítulo 5.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Aparato experimental

Para a realização dos testes experimentais, foi utilizado um eletrodo de disco rotatório (EDR) de platina com $0,126 \text{ cm}^2$ de diâmetro, e em alguns testes complementares foi utilizado um EDR de aço AISI 316 com $0,283 \text{ cm}^2$ de diâmetro, ambos revestidos com resina epóxi. Estes eletrodos são acoplados a um motor DC de baixa inércia. A configuração da célula eletroquímica consiste de um sistema de três eletrodos, sendo o EDR o eletrodo de trabalho, uma tela de platina como contra eletrodo, e um eletrodo de Hastelloy C-276 como eletrodo de referência, onde $E_{\text{Hast}} = + 0,252 \text{ mV}$, em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), em uma autoclave da marca Büchiglasuster, com volume de 0,5 L, que pode trabalhar a pressão máxima de 60 bar. A Figura 14 descreve em detalhes a montagem do aparato experimental utilizado:

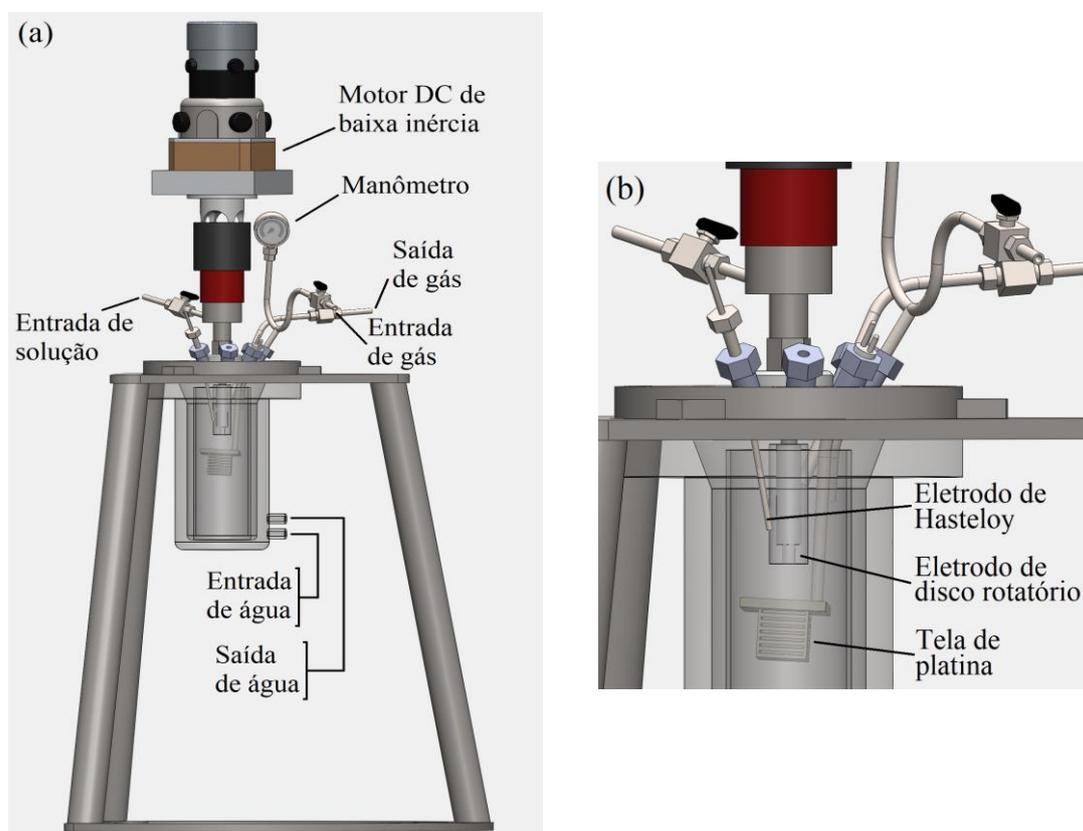


Figura 14: Aparato experimental: Visão geral (a); visão no interior da célula (b)

4.2 - Etapas para realização dos testes experimentais

Na realização dos experimentos, foram utilizadas duas soluções: A primeira solução foi de ferricianeto-ferrocianeto de potássio trihidratado 5,00 mM (à saber: $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$), com eletrólito suporte de KCl 1,00 M; a segunda solução usada foi de K_2SO_4 0,01 M como eletrólito suporte. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e foi utilizada água duplamente destilada para a preparação das soluções. Antes de cada teste, os eletrodos de disco rotatório foram polidos em lixa de #1500 de SiC.

Para que seja possível avaliar os resultados obtidos em atmosfera contendo apenas $N_{2(g)}$, e também em atmosfera contendo as diferentes misturas de $H_2S_{(g)}$ e diferentes pressões adotadas para este trabalho, foi necessária a realização de testes de certificação na solução de ferricianeto-ferrocianeto de potássio, justamente pelo fato da reação $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ possuir uma cinética rápida e já caracterizada na literatura. O uso desta solução foi proposta por TRIBOLLET e NEWMAN (1983) com o intuito de garantir que as medidas de curvas de polarização e de impedância eletrohidrodinâmica realizadas sirvam de validação da configuração experimental.

Após a montagem, foram realizados três experimentos em solução de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, sendo desaerado com $N_{2(g)}$ por um período mínimo de duas horas, para garantir que todo sistema estava livre de $O_{2(g)}$, com o intuito de calibrar o equipamento. Quanto aos experimentos em solução de K_2SO_4 0,01 M, o sistema foi novamente desaerado com $N_{2(g)}$ pelo mesmo período mínimo de duas horas, onde foram realizados dois grupos de experimentos, separadamente:

- A primeira etapa do experimento foi realizada utilizando uma solução de K_2SO_4 0,01 M, que foi previamente acidificada utilizando uma solução de H_2SO_4 1,00 M a fim de se estabelecer um meio com $pH = 4,00$, com o intuito de verificar o comportamento eletroquímico da reação de evolução de hidrogênio, nas pressões de 1 bar e 30 bar, em atmosfera inerte contendo apenas $N_{2(g)}$;

- A segunda etapa do experimento consistiu na desaeração de todo o sistema com $N_{2(g)}$, para a mesma solução de K_2SO_4 0,01 M. Após a desaeração com $N_{2(g)}$, o mesmo sistema foi imediatamente saturado usando-se misturas de 0,10% H_2S/N_2 , 0,50% H_2S/N_2 , 1,00% H_2S/N_2 , 0,10% H_2S/CO_2 e 1,00% H_2S/CO_2 , por um período mínimo de uma hora. É importante destacar que todas as misturas mencionadas foram usadas separadamente umas das outras, com o intuito de observar seus respectivos comportamentos. Cada sistema foi, para as misturas e experimentos supracitados, pressurizado nas pressões de 1, 5, 10, 15, 20 e 30 bar, a fim de verificar o comportamento eletroquímico da reação de evolução de hidrogênio em diferentes pressões. Para os experimentos realizados a 1 bar, foi empregada uma leve sobre pressão mantida na autoclave, para evitar qualquer contaminação por $O_{2(g)}$.

Todos os experimentos deste trabalho foram realizados nas rotações de 144, 196, 256, 324, 400, 484, 625 e 900 rpm. Cada experimento foi realizado em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados e, após todos os experimentos, foi medido o pH da solução em cada etapa através de um pHmêtro da marca Thermo Scientific Orion Dual Star. Além disso, parâmetros como pH, $[H_2S]$ na fase líquida, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$, $[CO_2]$ na fase líquida, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H^+]$, viscosidade e viscosidade relativa foram calculados utilizando o software comercial OLI[®], nas pressões e misturas de trabalho.

4.3 - Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas empregadas para a realização deste trabalho foram polarização na região catódica através do uso de um potenciostato da marca Gamry Instruments[®] 600, polarizando a partir do potencial de circuito aberto, à uma taxa de 1,00 mV/s, até um sobrepotencial largamente negativo, até a observação do início da reação de redução da água. Foi verificado experimentalmente que velocidades de varredura menores do que 1,00 mV/s apresentavam a mesma curva de polarização.

Além das curvas de polarização, também foi empregada a técnica de impedância eletrohidrodinâmica, que como descrito acima, foi a técnica transiente utilizada na região de transporte de massa. Faz-se uso do mesmo potenciostato supracitado e também de um analisador de resposta de frequência (FRA) da marca Solartron[®] 1260. As curvas de impedância eletrohidrodinâmica de todas as condições de trabalho foram obtidas dentro de uma faixa de frequências de 60 Hz à 10 mHz, utilizando incrementos de 7 pontos por década e 10 ciclos de integração para cada intervalo de frequência determinada. O limite superior de 60Hz é fixado pelas características do motor que não permite modular a velocidade de rotação em frequências superiores a este valor.

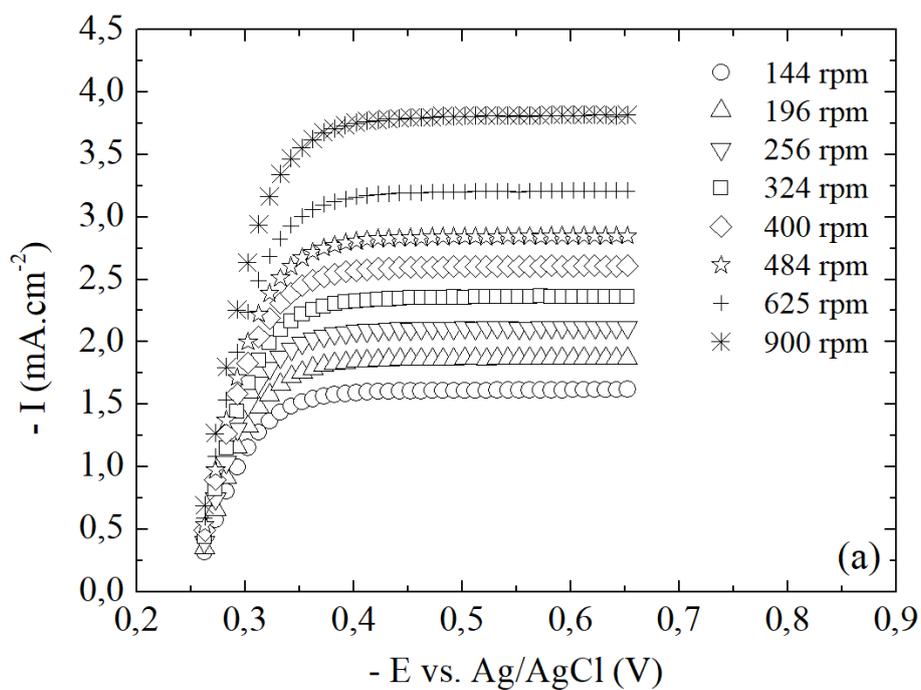
Todas as medidas eletroquímicas utilizadas neste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) para cada uma das pressões definidas.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Polarização catódica

5.1.1 - Calibração da configuração experimental

A Figura 15 (a) e (b) mostram o comportamento das curvas de polarização para várias velocidades de rotação, bem como o comportamento da densidade de corrente limite catódica (I_L), em relação à raiz quadrada da velocidade da rotação (Ω) para uma redução de sistema clássico $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, em solução de KCl 1 M:



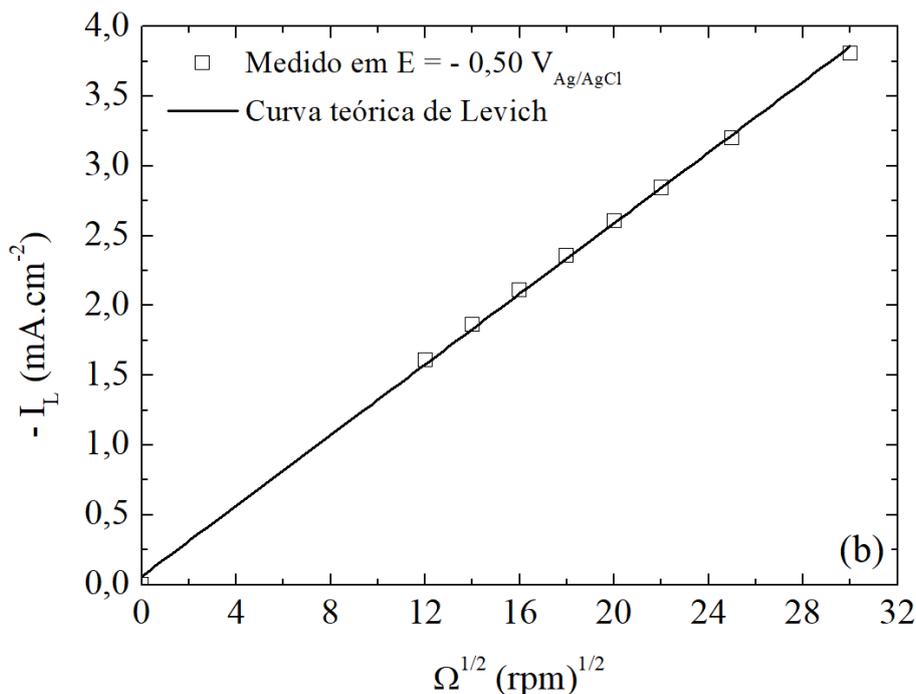


Figura 15: Resultados clássicos da redução do Fe(CN)_6^{3-} para Fe(CN)_6^{4-} em solução de KCl 1 M, utilizando um EDR de platina, confirmando o comportamento da equação de Levich para a nova configuração experimental. (a) Curvas de polarização para diferentes velocidades de rotação; (b) Curva de Levich. Resultado teórico usando $F = 96485,33 \text{ C/mol}$, $C(\infty) = 5 \text{ mM}$, $Sc = 1200$, $D = 0,765 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $\nu = 0,0094 \text{ cm}^2/\text{s}$

Conforme esperado, os resultados obtidos na Figura 15 (a) as curvas expressam claramente o comportamento de transferência de carga e de transferência de massa por convecção-difusão deste sistema, assim como os resultados experimentais obtidos na Figura 15 (b) possuem excelente correlação ao resultado teórico clássico desenvolvido por Levich, reproduzindo perfeitamente a literatura, o que valida a montagem experimental desenvolvida.

5.1.2 - Polarização catódica em atmosfera contendo 100% $\text{N}_{2(\text{g})}$

Antes da obtenção dos resultados em atmosfera contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, é importante explorar a reação de desprendimento do hidrogênio para um sistema em atmosfera contendo unicamente $\text{N}_{2(\text{g})}$. Conforme descrito na metodologia, foi utilizado uma solução de K_2SO_4 0,01 M como eletrólito, ao qual foi acidificado com H_2SO_4 1,00 M, até que a

solução apresentasse um $\text{pH} = 4,00$, valor que será o mesmo das soluções com $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$. Com isso, foram realizadas curvas de polarização no sentido catódico em várias rotações, para que fosse evidenciado as regiões de transferência de carga, de controle misto, e de transferência de massa por convecção-difusão, sendo esta última a região de interesse deste trabalho. As polarizações foram realizadas em pressões de 1 bar e 30 bar, e seus resultados são apresentados nas Figuras 16 e 17:

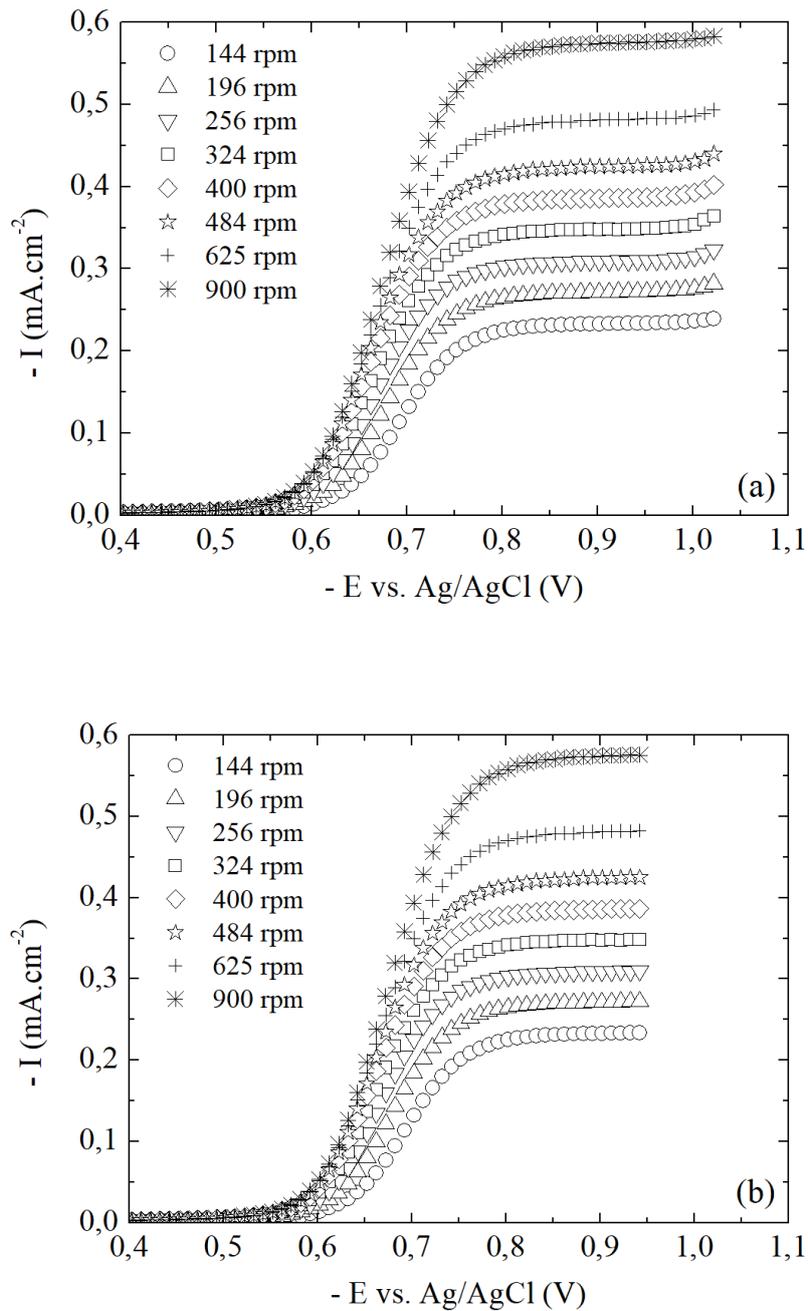


Figura 16: Curvas de polarização utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 100% $\text{N}_{2(\text{g})}$, $\text{pH} = 4,00$, em (a) 1 bar e (b) 30 bar.

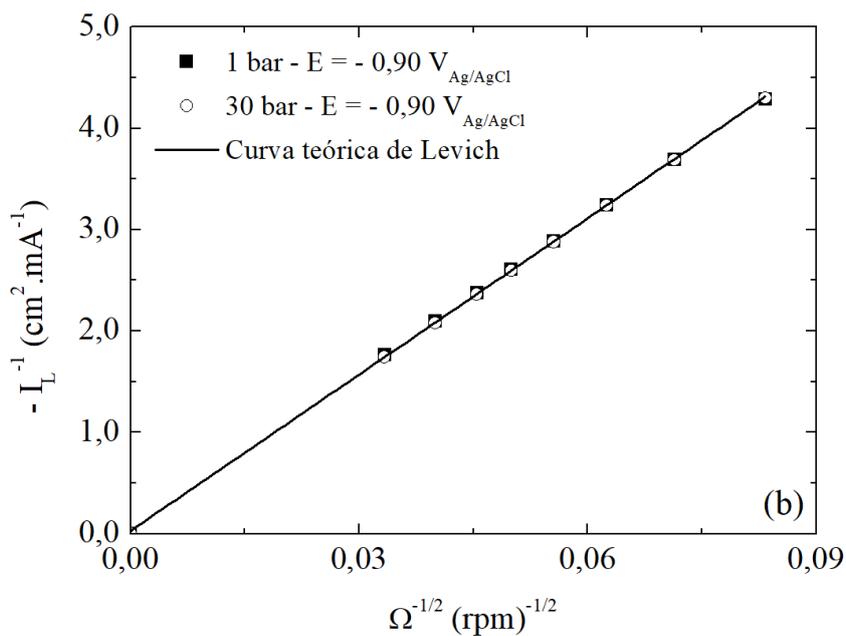
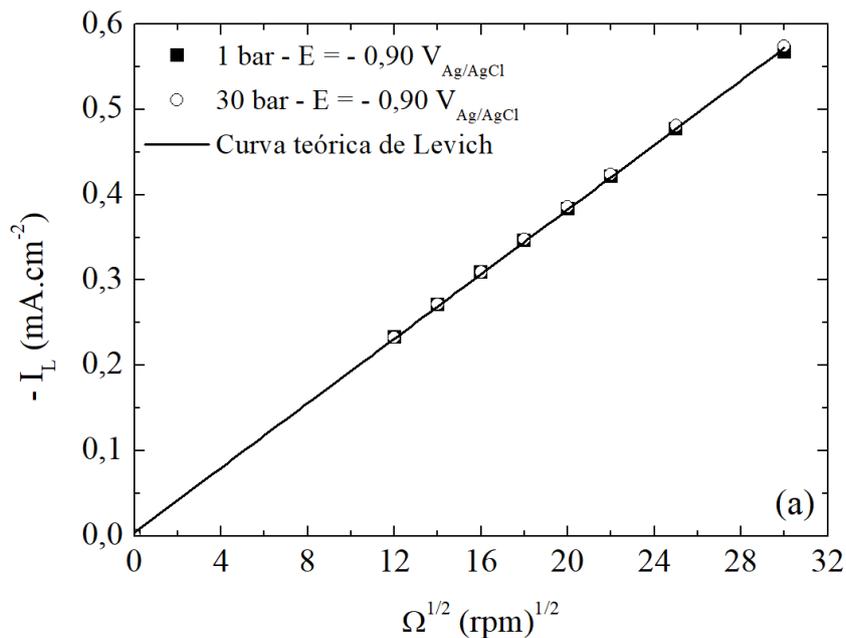


Figura 17: Curvas de densidade de corrente catódica do hidrogênio, em atmosfera contendo 100% N_{2(g)}, em pH = 4,00, utilizando EDR de platina, solução de K₂SO₄ 0,01 M, para as pressões de 1 bar e 30 bar. (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Resultados teóricos usando $F = 96485,33$ C/mol, $C_{(\infty)} = 1,34 \cdot 10^{-4}$ M, $Sc = 1200$, $D = 9,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s e $\nu = 0,01$ cm²/s

Observa-se que, independente da pressão aplicada a este sistema, os resultados de corrente observados não sofrem influência da pressão. Na Figura 16 era esperado que para baixos sobrepotenciais (-0,55 à -0,65 V_{Ag/AgCl}), ambas as curvas mostrassem uma

região totalmente controlada por transferência de carga; todavia, ainda que seja uma região preponderantemente controlada por transferência de carga, nota-se que mesmo para baixos sobrepotenciais, o efeito da velocidade de rotação do EDR influencia as curvas de polarização.

Além do comportamento citado acima, a contribuição da corrente anódica também influencia esse comportamento de deslocamento entre as correntes à medida que há o aumento da velocidade de rotação do EDR. Isto se deve ao fato de que para cada rotação adotada, foi iniciada uma nova curva de polarização a partir do potencial de 0,00 V_{Ag/AgCl}. Com a presença do H⁰_(ads) na superfície de platina, a aplicação de um sobrepotencial catódico promove a reação $H_{(ads)}^0 \rightarrow H_{(aq)}^+ + e^-$, justificando os deslocamentos entre as correntes.

Com o aumento da polarização, observa-se uma região de controle misto (próximo à -0,75 V_{Ag/AgCl}), isto é, uma região onde tanto o comportamento por transferência de carga, como também o controle por transferência de massa por convecção-difusão, ocorrem de maneira concomitante. Por fim, para sobrepotenciais catódicos mais elevados (acima de -0,75 V_{Ag/AgCl}), é observado um controle totalmente descrito pela transferência de massa, apresentando uma região de patamar bem definida, onde a densidade de corrente catódica é governada exclusivamente pela rotação do eletrodo.

O resultado apresentado na Figura 16 é confirmado na Figura 17 (a), mostrando o comportamento linear de I_L vs. $\Omega^{1/2}$, onde Ω é a velocidade de rotação do eletrodo, passando pela origem do gráfico. O mesmo comportamento linear, passando pela origem do gráfico, é também observado na Figura 17 (b), através da análise do gráfico de Koutecký-Levich.

5.1.3 - Polarização em atmosferas contendo 5,00% H₂S_(g) e 10,00% H₂S_(g)

Nas Figuras 18 e 19 são mostradas as curvas de polarização em misturas contendo 5,00% H₂S_(g)/N_{2(g)} e 10,00% H₂S_(g)/N_{2(g)}:

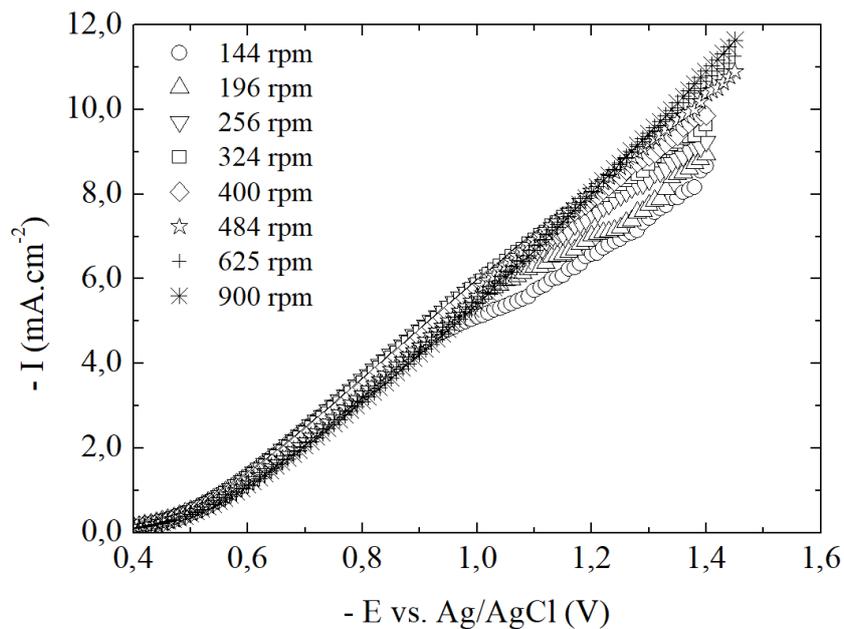


Figura 18: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 5,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para 1 bar de pressão total

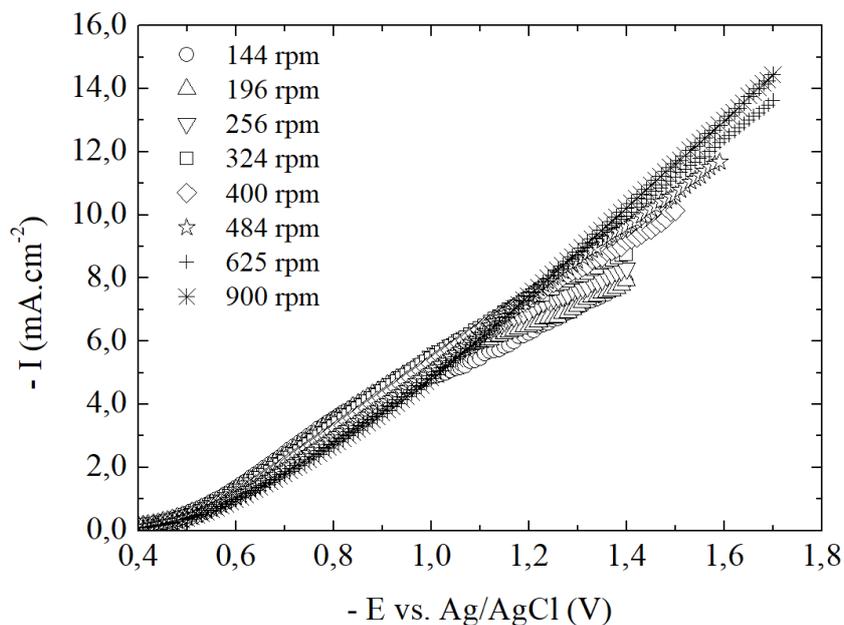


Figura 19: Curvas de polarização utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 10,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para 1 bar de pressão total

Inicialmente, a proposta deste trabalho visava uma análise do comportamento do sistema $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ em misturas contendo 5,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e 10,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, utilizando a metodologia estabelecida. Todavia, os testes feitos à 1 bar demonstraram que

não há como evidenciar o efeito do transporte de massa em *nenhuma* das condições, sendo apenas observado o efeito do transporte de carga, como mostrado nas Figuras 18 e 19. Diante dos resultados apresentados, optou-se por trabalhar com misturas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$ iguais e inferiores à 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, a fim de se obter resultados evidenciando transporte de massa.

5.1.4 - Polarização em atmosfera contendo misturas com 0,10%, 0,50% e 1,00% de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$

Foram realizadas as curvas de polarização no regime catódico em atmosferas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, para as misturas de 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$, 0,50% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$ e 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$, para as diversas pressões totais. Foram coletadas alíquotas ao final de cada teste para verificação do pH experimental e comparado com o valor predito pelo programa comercial OLI[®]. Foram encontrado um total acordo entre o valores teóricos e experimentais, vide Tabelas 03, 04 e 05:

Tabela 03: Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI[®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$

Pressão Total (bar)	pH (OLI [®])	pH (experimental)
1	5,452	5,449
5	5,404	5,402
10	5,334	5,348
15	5,272	5,276
20	5,196	5,201
30	5,131	5,134

Tabela 04: Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI[®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 0,50% H₂S_(g) / N_{2(g)}

Pressão Total (bar)	pH (OLI [®])	pH (experimental)
1	5,119	5,204
5	4,841	4,853
10	4,696	4,708
15	4,615	4,626
20	4,567	4,570
30	4,483	4,494

Tabela 05: Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI[®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 1,00% H₂S_(g)/N_{2(g)}

Pressão Total (bar)	pH (OLI [®])	pH (experimental)
1	5,103	5,098
5	4,702	4,692
10	4,558	4,542
15	4,476	4,475
20	4,419	4,413
30	4,343	4,332

5.1.4.1 - Curvas de polarização para a mistura 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2(g)$

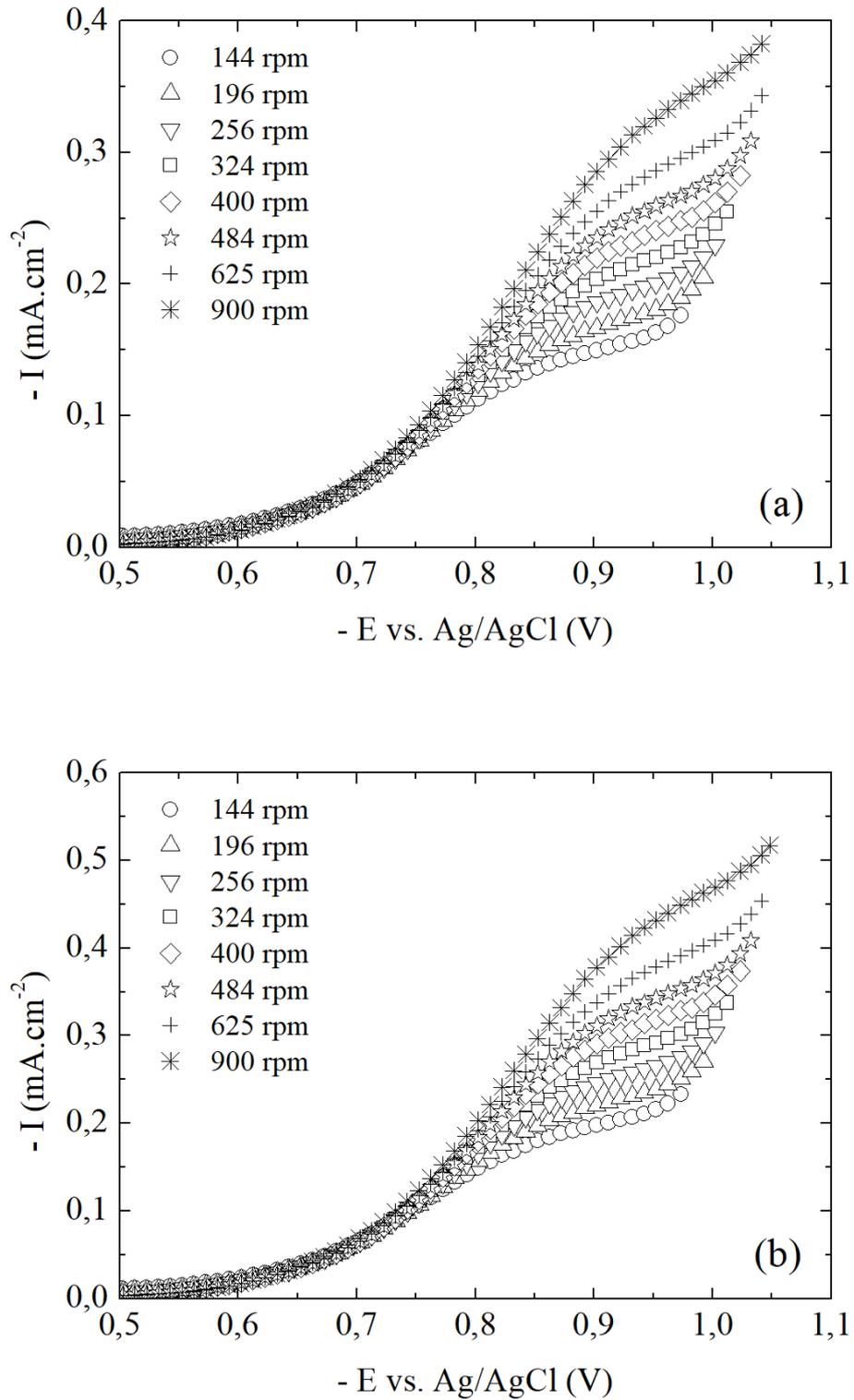


Figura 20: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2(g)$, para (a) 1 bar e (b) 5 bar

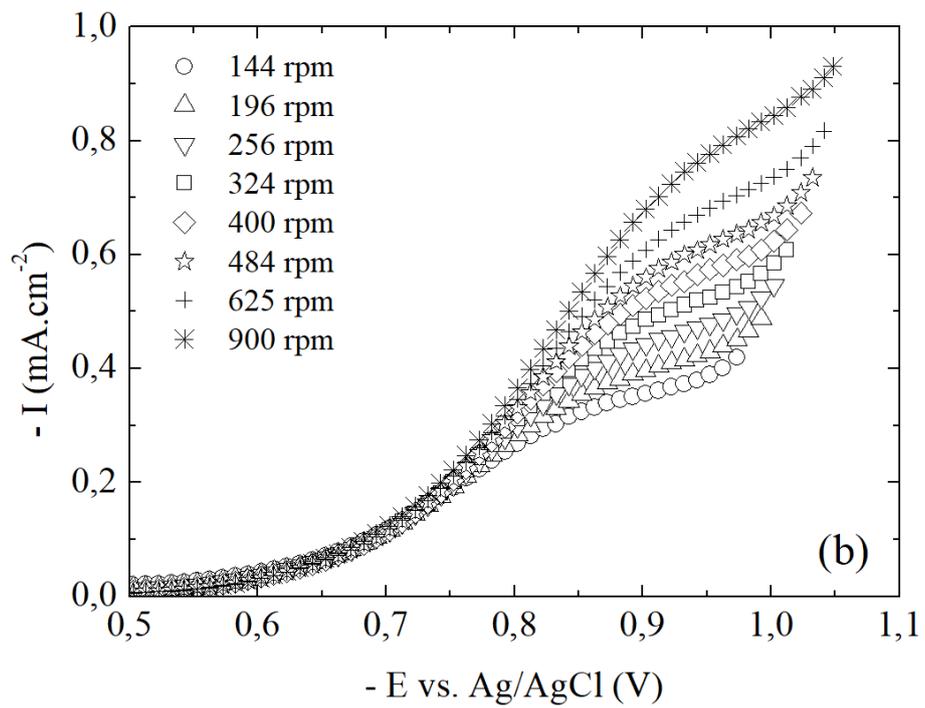
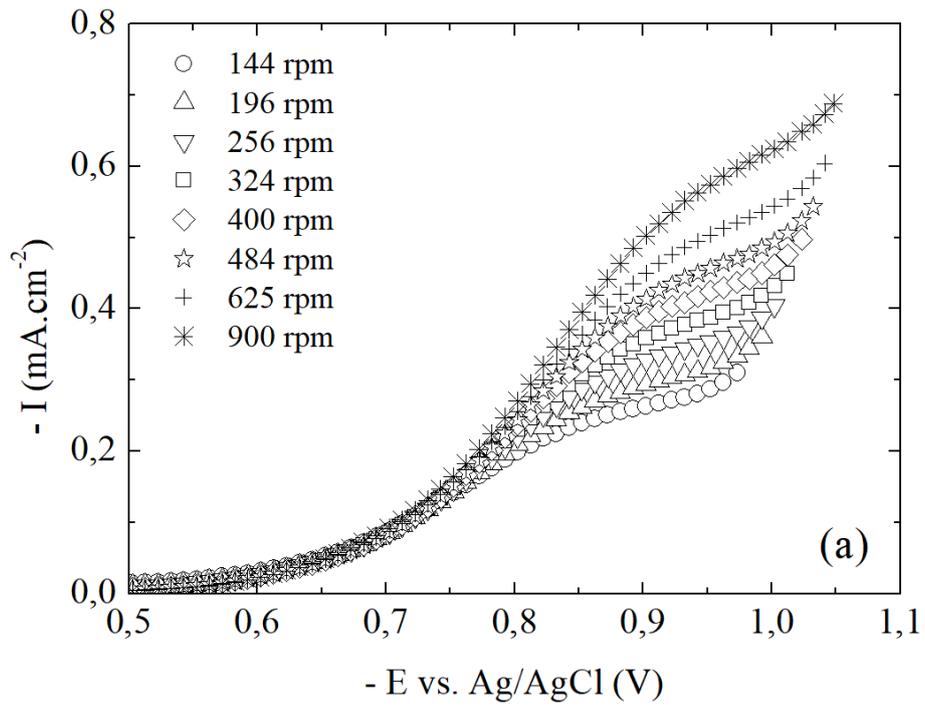


Figura 21: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_{2(\text{g})}$, para (a) 10 bar e (b) 15 bar

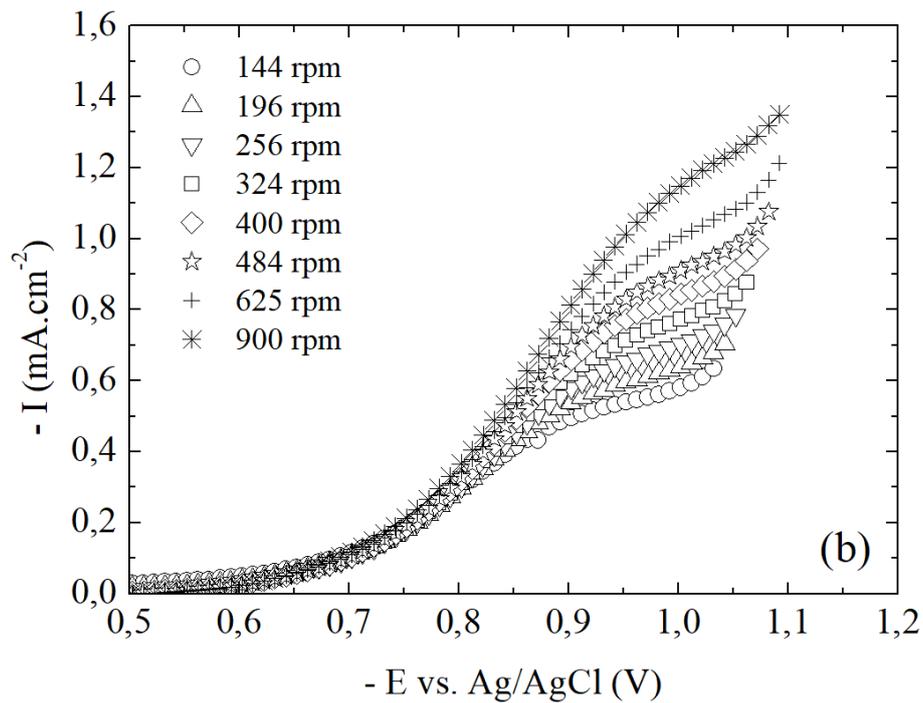
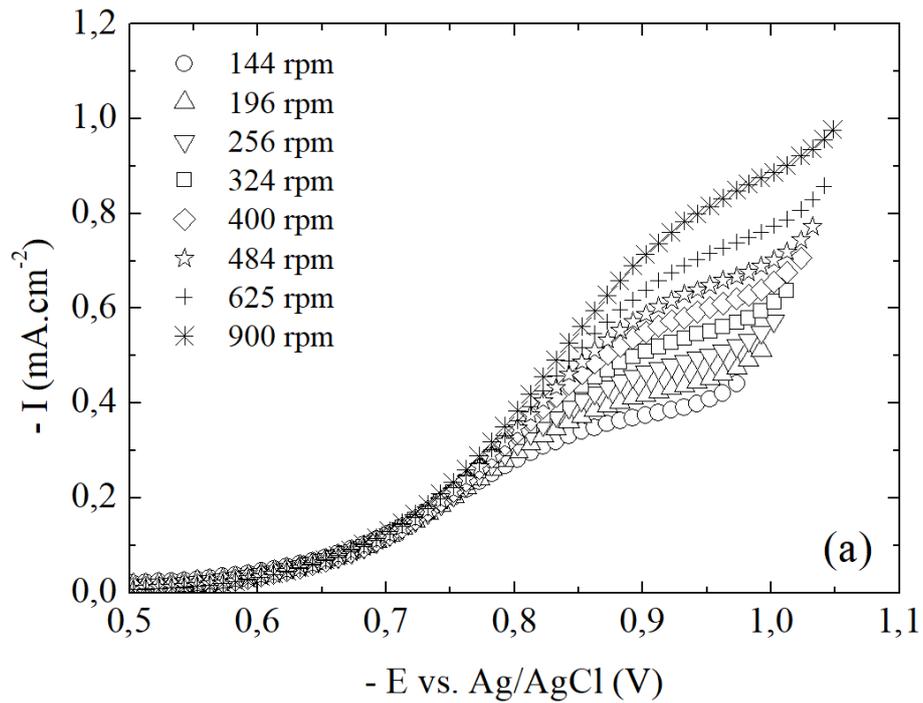


Figura 22: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, para (a) 20 bar e (b) 30 bar

Nas figuras acima, nota-se que para o sistema em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ se observa que com o aumento da pressão, há claramente regiões controladas

por transferência de carga e de região mista, mas não há a formação de um patamar bem definido, mostrando um controle exclusivo por transferência de massa. Para altos valores de sobrepotenciais catódicos começa a ser observada a reação de redução da água (à saber, $2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)}$). De acordo com TRIBOLLET *et al.* (2014), a dissociação do $H_2S_{(aq)}$ é extremamente rápida, de tal forma que é possível sugerir que a difusão dos íons $H^+_{(aq)}$, provenientes do seio da solução para a superfície do eletrodo seja elevada, fato este relatado através do trabalho de NORDSVEEN *et al.* (2003), onde os autores consideram que o valor da constante de velocidade da dissociação $H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$ é da ordem de 10^4 . Este fato, aumenta muito a concentração de íons $H^+_{(aq)}$ disponíveis para reação de transferência de carga, dificultando um controle absoluto de transporte de massa, daí o patamar de corrente não tão bem definido quando comparado com soluções no mesmo pH sem a presença do H_2S , como a Figura 16.

Outra característica observada nas Figuras 20 a 22 é o aumento da densidade de corrente catódica, à medida que há aumento da pressão, fato que é explicado devido a uma maior presença de $H_2S_{(g)}$ em solução e, conseqüentemente, maior quantidade de íons $H^+_{(aq)}$ para serem reduzidos. Este feito é similar em meios contendo $CO_{2(g)}$, conforme obtido por MATTOS *et al.* (2017).

Fica a dúvida, analisando os resultados acima, se a espécie $H_2S_{(aq)}$ atua não exclusivamente como sendo uma fonte de íons $H^+_{(aq)}$ se difundindo do seio da solução até a interface do eletrodo, e/ou também a própria espécie $H_2S_{(aq)}$ se difunde do seio da solução até a interface do eletrodo.

A hipótese de participação do $H_2S_{(aq)}$ como gerador de hidrogênio, sobretudo em platina, seria bastante razoável baseado em estudos que relatam a contaminação da espécie $H_2S_{(aq)}$ em platina utilizados na elaboração de células à combustível. Dentre os estudos podem ser citados: LOUČKA (1971), MATHIEU e PRIMET (1984), FAROOQUE e FAHIDY (1978), CONTRACTOR e HAL (1979), BERNARDI *et al.* (2009) e, por fim, LOPES *et al.* (2011).

A interação do $H_2S_{(aq)}$ com a superfície metálica se encontra em concordância não apenas com os trabalhos referentes a processos de adsorção, como também com os trabalhos de REMITA *et al.* (2008), KITTEL *et al.* (2013) e TRIBOLLET *et al.* (2014).

A Figura 23 (a) e (b) apresentam os valores da corrente do patamar em função da raiz quadrada da velocidade de rotação (Figura 23a) assim como do inverso da corrente versus o inverso da raiz quadrada da velocidade de rotação. Os valores de potencial mostrados em cada curva referem-se ao potencial no patamar para cada pressão total, entre as rotações de 144 a 400 rpm:

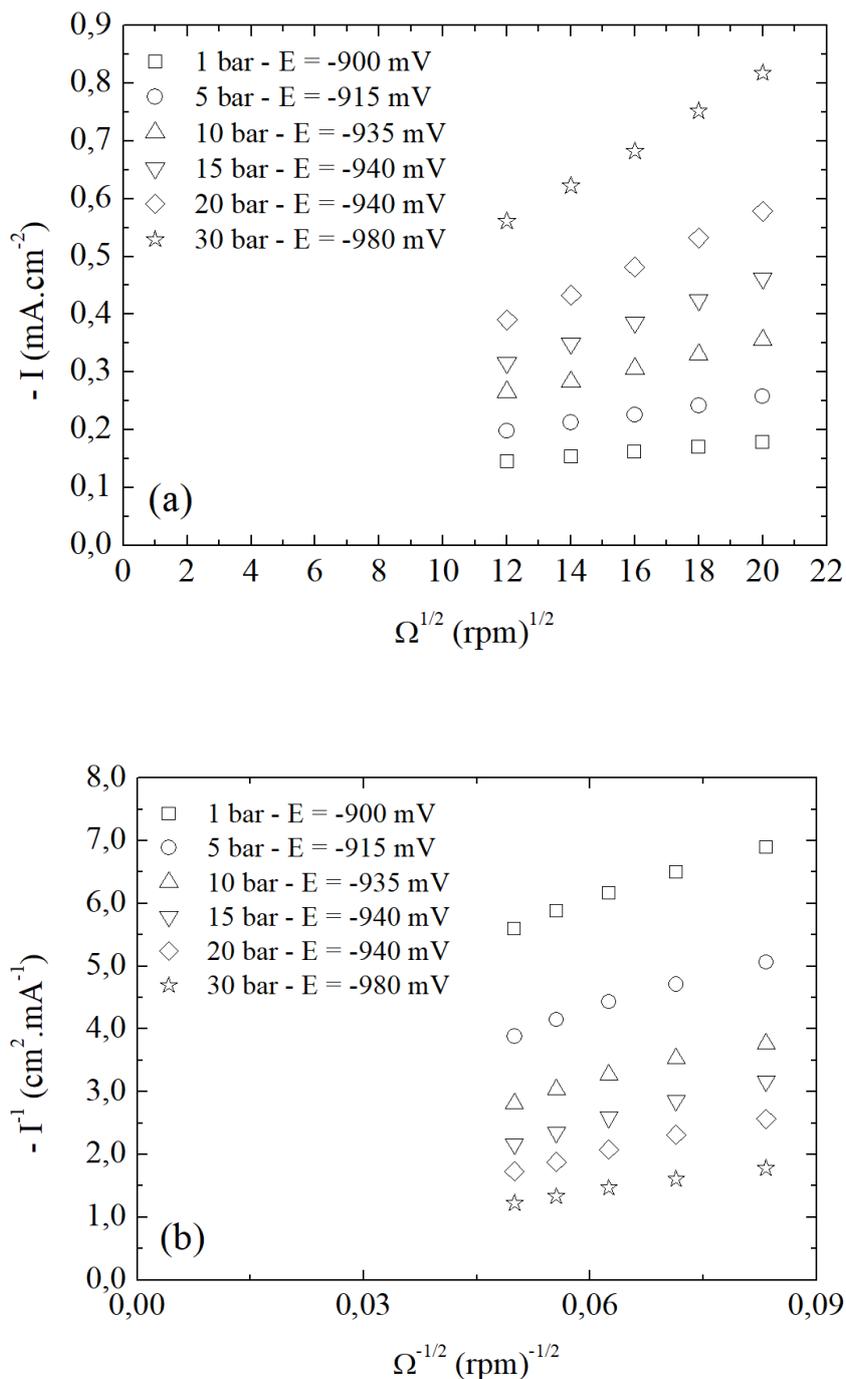


Figura 23: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K₂SO₄ 0,01 M contendo 0,10% H₂S_(g)/N_{2(g)}

Conforme se observa na Figura 23 (a), as curvas não apresentam um comportamento esperado pela equação proposta por LEVICH (1962), onde nenhuma dessas curvas passam pela origem do sistema. Por apresentar um comportamento linear, as curvas foram ajustadas utilizando as equações (31) e (32), como mostrada em artigo anterior publicado por nosso grupo (MATTOS *et al.*, 2017):

$$I = I_0 + \frac{\Omega^{1/2}}{A + B\Omega^{1/2}} \quad (31)$$

$$I^{-1} = \frac{A + B\Omega^{1/2}}{I_0A + (I_0B + 1)\Omega^{1/2}} \quad (32)$$

Nestas equações a parcela I_0 representa uma corrente independente da velocidade de rotação que seria tipicamente uma parcela química proveniente do equilíbrio do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ dissolvido com suas espécies iônicas, principalmente o $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$.

Usando as expressões (31) e (32), foi desenvolvida uma rotina de programação em ambiente MATLAB[®] utilizando regressão linear, a fim de serem obtidos os valores dos parâmetros I_0 , A e B. Os resultados são mostrados na Tabela 06. Nota-se que o parâmetro I_0 aumenta à medida que há aumento da pressão total do sistema. Por outro lado, os parâmetros A e B diminuem à medida com o aumento da pressão total do sistema.

Tabela 06: Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_2(\text{g})$

Pressão Total (bar)	I_0 (mA.cm ⁻²)	A (rpm ^{-1/2}). (mA.cm ⁻²) ⁻¹	B (mA.cm ⁻²) ⁻¹
1	0,1190 ± 0,0153	38,25 ± 4,62	0,0321 ± 0,0023
5	0,1690 ± 0,0231	35,01 ± 3,89	0,0235 ± 0,0019
10	0,2302 ± 0,0284	28,45 ± 3,74	0,0185 ± 0,0017
15	0,2789 ± 0,0345	27,22 ± 3,21	0,0111 ± 0,0014
20	0,3506 ± 0,0397	25,43 ± 2,78	0,0075 ± 0,0012
30	0,5014 ± 0,0473	16,74 ± 2,05	0,0042 ± 0,0008

5.1.4.2 - Curvas de polarização para a mistura 0,50% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2(g)$

Na Figura 24 (a) e (b) são apresentadas as curvas de polarização referentes ao sistema com 0,50% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2(g)$:

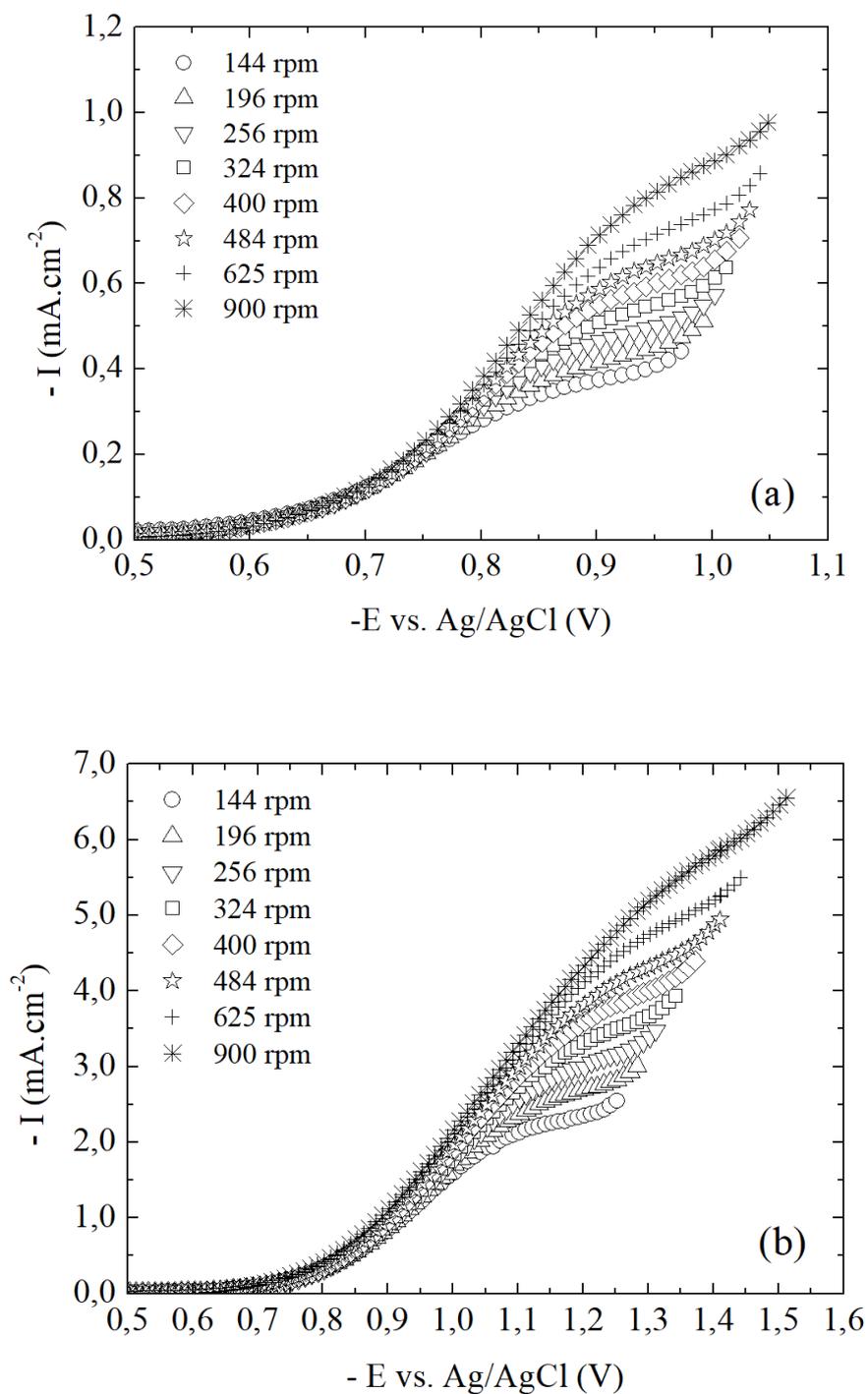


Figura 24: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,50% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2(g)$, para (a) 1 bar e (b) 30 bar

Na Figura 24 (b) nota-se que o aumento da pressão acarreta um aumento bastante considerável da densidade de corrente catódica, seguido de um deslocamento do potencial para valores cada vez mais catódicos. Outro fato importante é que o aumento da concentração de $H_2S_{(g)}$ de 0,10% para 0,50% acarretou num aumento da parcela de transferência de carga em cada curva, acarretando em patamares de corrente menos definido a medida que a concentração de $H_2S_{(g)}$ aumentou. Isto é válido para todas as velocidades de rotação do eletrodo, sendo válido tanto para a Figura 24 (a) e (b), quando comparada com a Figura 23 (a) e (b).

Diante do exposto, é plenamente coerente inferir que o aumento do teor de $H_2S_{(aq)}$ na solução irá promover um aumento das concentrações de $HS^-_{(aq)}$ e $H^+_{(aq)}$ através do equilíbrio $H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$, acarretando diretamente no aumento das densidades de correntes. Por outro lado, conforme destacado no tópico anterior, a hipótese de adsorção do $H_2S_{(aq)}$ no eletrodo de platina pode também expressar diretamente no aumento das densidades de corrente, para todas as pressões de trabalho, através de uma reação direta, via reação $2H_2S_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HS^-_{(aq)}$.

Com base nos resultados da Figura 24 (a) e (b), apenas os resultados obtidos das rotações entre 144 a 400 rpm são possíveis para observar o comportamento da densidade de corrente limite catódica I vs. $\Omega^{1/2}$, bem como o comportamento de I^{-1} vs. $\Omega^{-1/2}$, conforme mostrados na Figura 25 (a) e (b), bem como através dos resultados obtidos do algoritmo de regressão linear gerado no ambiente MATLAB[®], mostrados na Tabela 07:

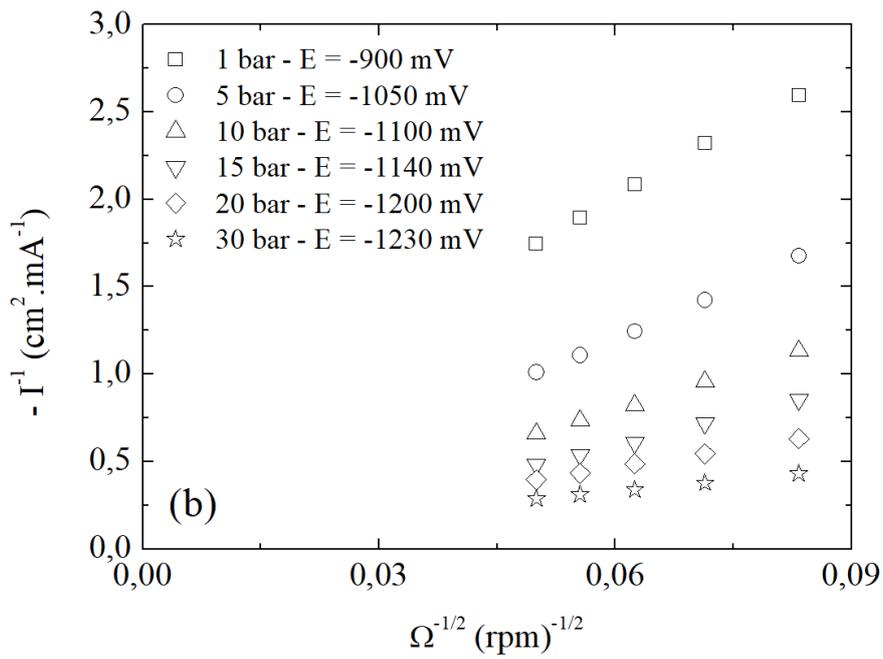
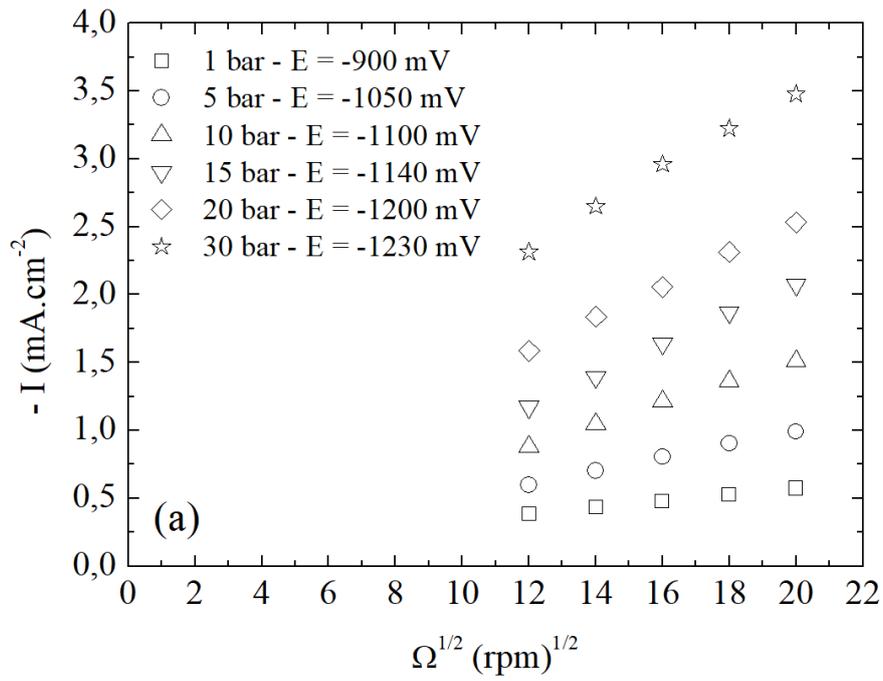


Figura 25: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$

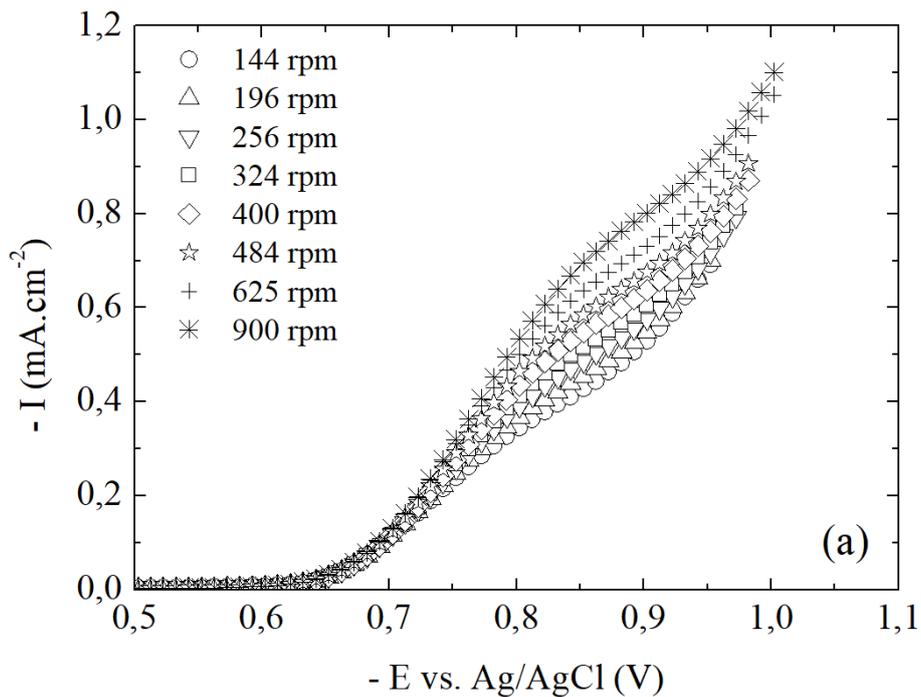
Tabela 07: Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 0,50% H₂S_(g)/N_{2(g)}

Pressão Total (bar)	I ₀ (mA.cm ⁻²)	A (rpm ^{-1/2}). (mA.cm ⁻²) ⁻¹	B (mA.cm ⁻²) ⁻¹
1	0,3466 ± 0,0312	25,55 ± 3,56	0,1447 ± 0,0018
5	0,5470 ± 0,0391	20,06 ± 3,04	0,1186 ± 0,0016
10	0,8121 ± 0,0473	14,17 ± 2,68	0,1137 ± 0,0013
15	1,0832 ± 0,0762	11,23 ± 2,37	0,0786 ± 0,0011
20	1,4438 ± 0,0929	7,08 ± 2,04	0,0494 ± 0,0010
30	2,0835 ± 0,1064	4,33 ± 1,68	0,0236 ± 0,0007

Conforme observado na Tabela 06, o mesmo comportamento de aumento nos valores do parâmetro I₀, bem como a redução nos valores dos parâmetros A e B, se repetem com o aumento do teor de H₂S_(aq) na solução.

5.1.4.3 - Curvas de polarização para a mistura 1,00% H₂S_(g)/N_{2(g)}

Na Figura 26 (a) e (b) são apresentadas as curvas de polarização referentes ao sistema com 1,00% H₂S_(g)/N_{2(g)}:



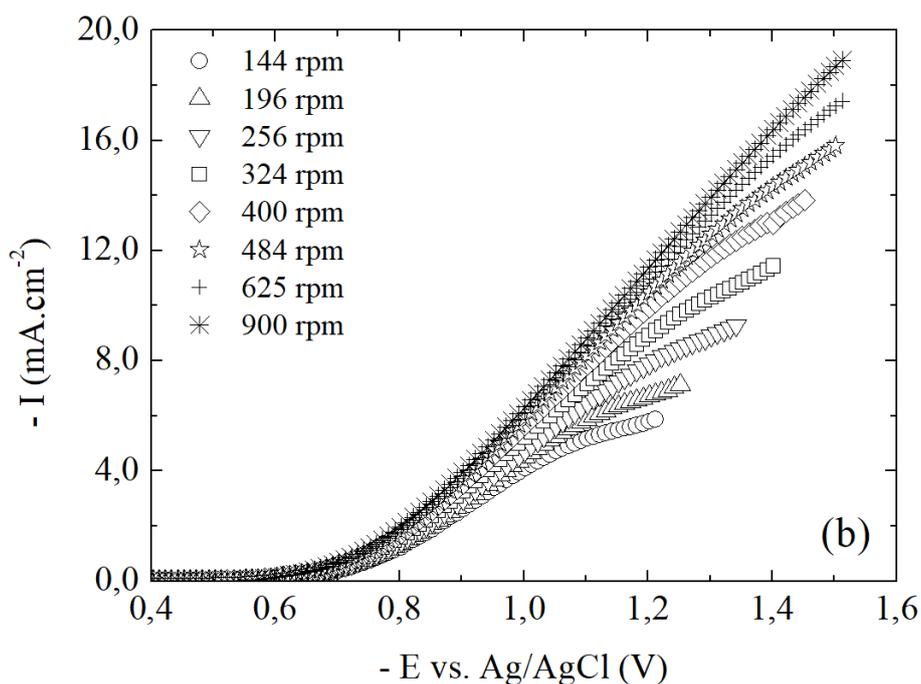


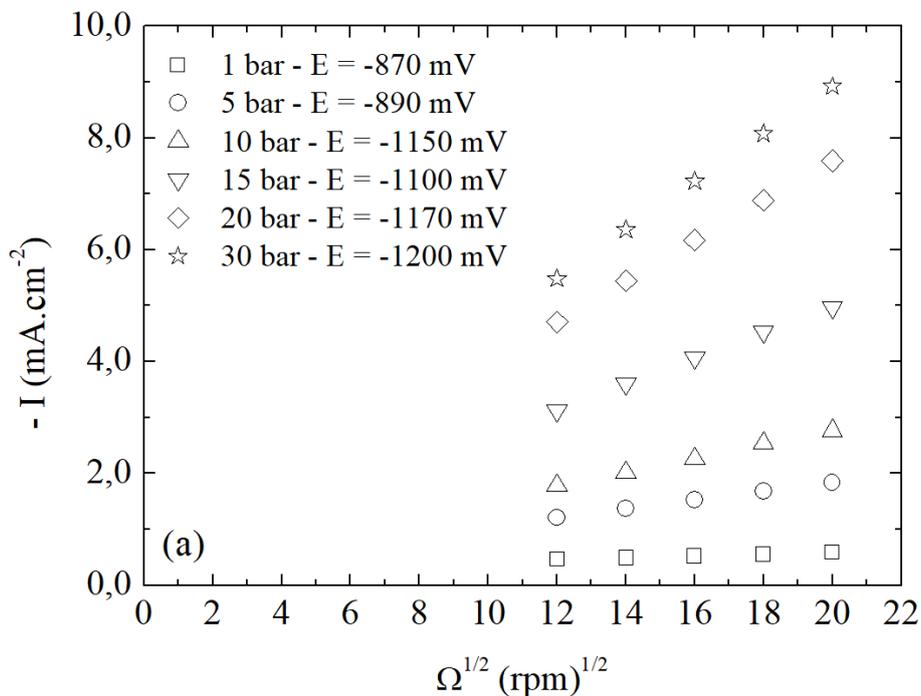
Figura 26: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/N_2_{(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 30 bar

Novamente, os resultados confirmam o que fora mostrado nos tópicos anteriores, onde a densidade de corrente catódica aumenta gradativamente à medida que a pressão total do sistema aumenta e/ou aumenta o teor de $H_2S_{(g)}$ na mistura. Todavia, também se mostra evidente que as regiões referentes ao patamar na região de transferência de massa tornam-se cada vez mais inclinadas, de maneira que esta região possui um caráter mais misto, sendo completamente diferente do que é observado na Figura 16, onde há uma distinção clara das regiões de controle por transferência de carga, controle misto e controle por transporte de massa. Essa inclinação do patamar é coerente com o fato que o aumento da concentração de $H_2S_{(g)}$ faz o sistema cada vez mais ser controlado por transferência de carga, como visto inicialmente onde em uma mistura contendo 5,00% $H_2S_{(g)}$ já elimina praticamente o controle por transferência de massa.

No que diz respeito a Figura 26 (b) se observa que com o aumento da pressão há um aumento da densidade de corrente em cerca de dezoito vezes maior, quando se compara com as densidades de corrente observadas na Figura 26 (a), deixando claro que a presença da espécie $H_2S_{(aq)}$ infere um papel incontestável no comportamento de todo o

sistema. Ainda com enfoque na Figura 26 (b), nota-se que para rotações acima de 400 rpm, não se torna possível sequer distinguir a região de patamar, pois a região por controle misto praticamente desaparece, sendo observado um preponderante controle por transferência de carga seguido da etapa de reação de redução da água. Estes resultados corroboram ainda mais a hipótese de que o aumento do teor de $H_2S_{(aq)}$ na solução promove um aumento das concentrações de $HS^-_{(aq)}$ e $H^+_{(aq)}$ através do equilíbrio $H_2S_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$, o que expressa diretamente em um aumento das densidades de correntes. Além disso, conforme fora proposto, há cada vez mais a possibilidade da redução via reação $2H_2S_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HS^-_{(aq)}$.

Com base nos resultados da Figura 26 (a) e (b), para os resultados obtidos das rotações de 144 a 400 rpm são possíveis observar o comportamento da densidade de corrente limite catódica I vs. $\Omega^{1/2}$ bem como o comportamento de I^{-1} vs. $\Omega^{-1/2}$, conforme mostrados na Figura 27 (a) e (b), bem como através dos resultados obtidos do algoritmo de regressão linear gerado no ambiente MATLAB[®], mostrados na Tabela 08, a seguir:



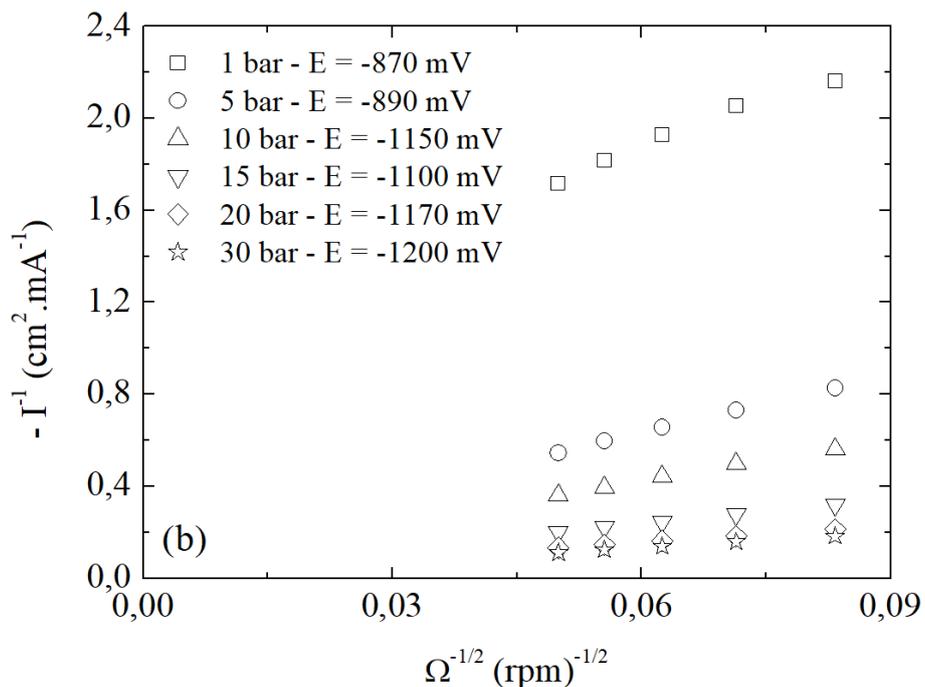


Figura 27: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$

Tabela 08: Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$

Pressão Total (bar)	I_0 ($mA \cdot cm^{-2}$)	A ($rpm^{-1/2}$).($mA \cdot cm^{-2}$) $^{-1}$	B ($mA \cdot cm^{-2}$) $^{-1}$
1	$0,4024 \pm 0,0572$	$16,62 \pm 3,32$	$0,4298 \pm 0,0018$
5	$1,0923 \pm 0,0855$	$8,43 \pm 2,94$	$0,3603 \pm 0,0017$
10	$1,6157 \pm 0,1143$	$6,08 \pm 2,22$	$0,2305 \pm 0,0014$
15	$2,8441 \pm 0,1594$	$3,56 \pm 1,58$	$0,1249 \pm 0,0013$
20	$4,2940 \pm 0,1997$	$2,42 \pm 0,71$	$0,0782 \pm 0,0012$
30	$5,0073 \pm 0,2351$	$2,11 \pm 0,52$	$0,0160 \pm 0,0010$

Conforme se observam nas Tabelas 06 e 07, novamente há o mesmo comportamento de aumento nos valores do parâmetro I_0 , bem como a redução nos valores dos parâmetros A e B, se repetem com o aumento do teor de $H_2S_{(aq)}$ na solução.

5.1.5 - Polarização em atmosfera contendo misturas com 0,10% e 1,00% de H₂S_(g)/CO_{2(g)}

Nesta seção serão analisadas as misturas contendo 0,10% H₂S_(g)/CO_{2(g)} e 1,00% H₂S_(g)/CO_{2(g)}, para as devidas pressões propostas para este trabalho. A necessidade de se estudar esta mistura, como já adiantado, foi o fato do comportamento na presença do CO_{2(g)} já ter sido explicado anteriormente. Neste sentido, estudando esta mistura seria mais fácil evidenciar o papel do H₂S_(aq) na superfície da platina.

Como feito para soluções somente com H₂S_(g), segue nas Tabelas 09 e 10 abaixo os valores teóricos calculados para o pH e para os medidos experimentalmente:

Tabela 09: Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI[®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 0,10% H₂S_(g)/CO_{2(g)}

Pressão Total (bar)	pH (OLI [®])	pH (experimental)
1	3,992	3,974
5	3,720	3,711
10	3,674	3,645
15	3,535	3,528
20	3,460	3,442
30	3,310	3,294

Tabela 10: Comparação entre os valores de pH calculados através do software OLI[®] e obtidos experimentalmente, para uma atmosfera contendo 1,00% H₂S_(g)/CO_{2(g)}

Pressão Total (bar)	pH (OLI [®])	pH (experimental)
1	3,971	3,967
5	3,628	3,614
10	3,447	3,428
15	3,353	3,324
20	3,254	3,229
30	3,208	3,197

5.1.5.1 - Curvas de polarização para atmosfera contendo 0,10% H₂S_(g)/CO_{2(g)}

Nas Figuras 28 a 30 são apresentadas as curvas de polarização referentes ao sistema com 0,10% H₂S_(g)/CO_{2(g)}:

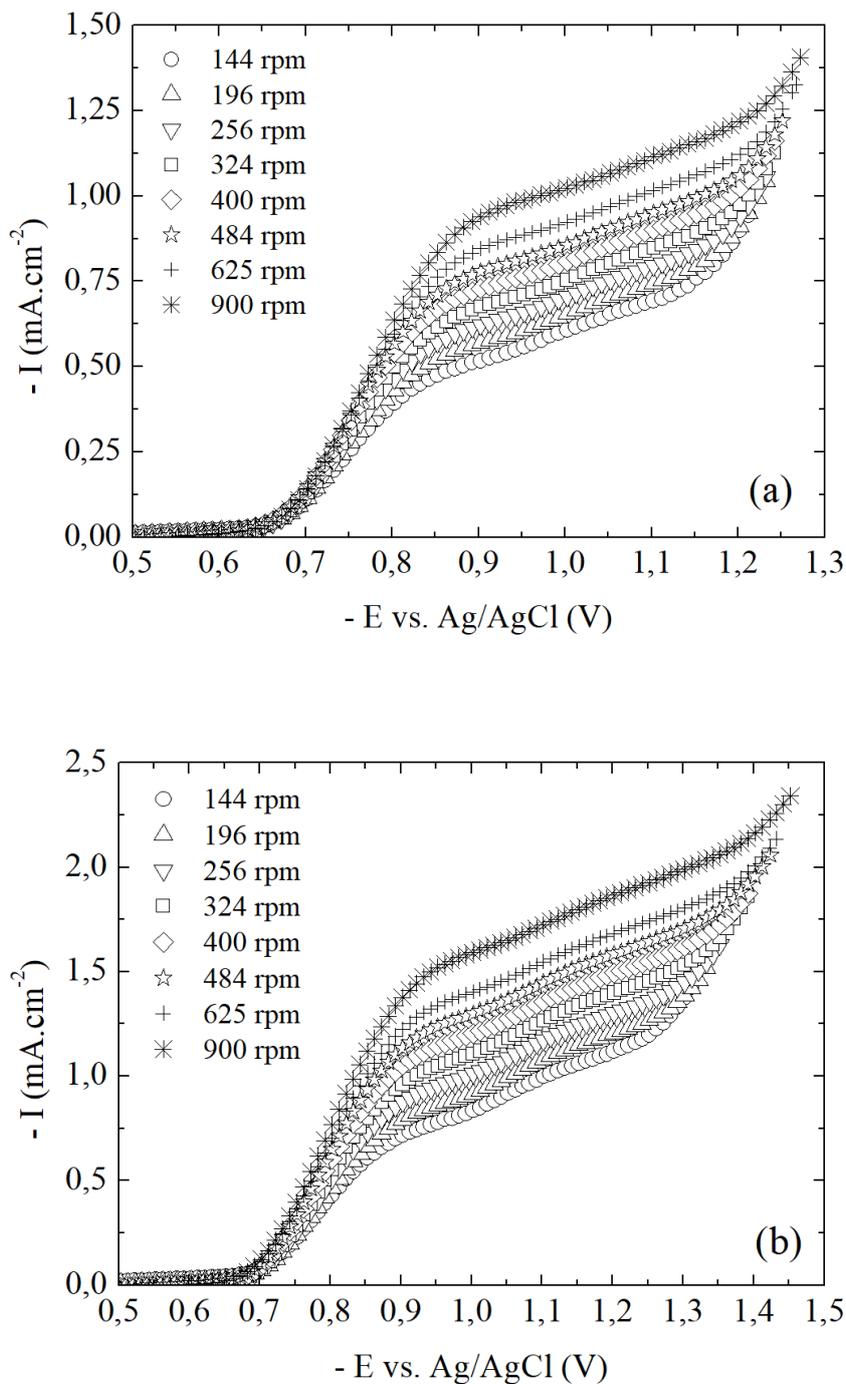


Figura 28: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K₂SO₄ 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% H₂S_(g)/CO_{2(g)}, para (a) 1 bar e (b) 5 bar

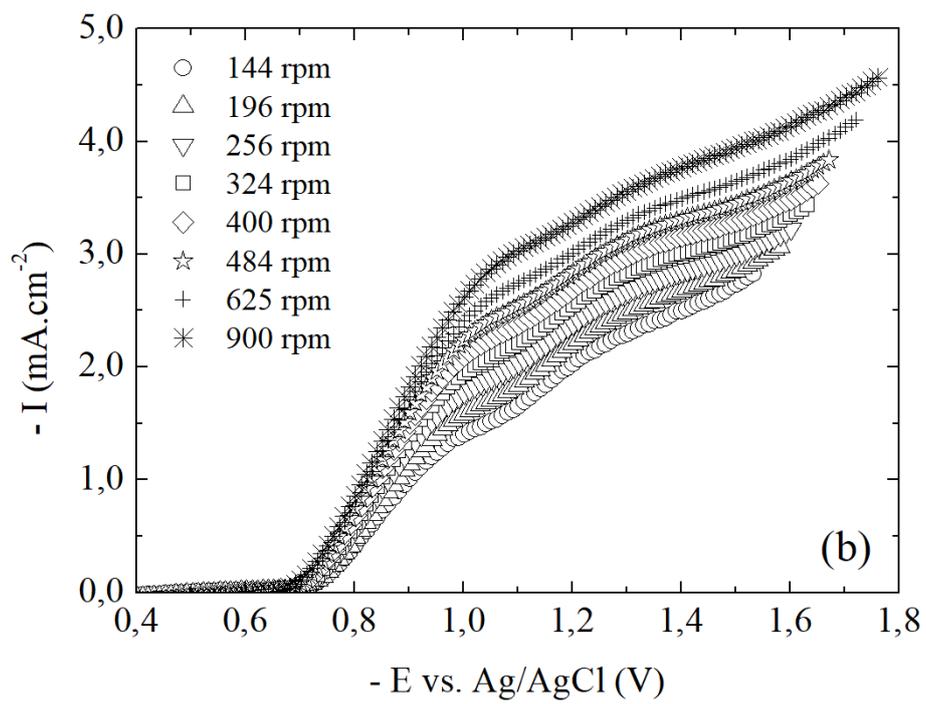
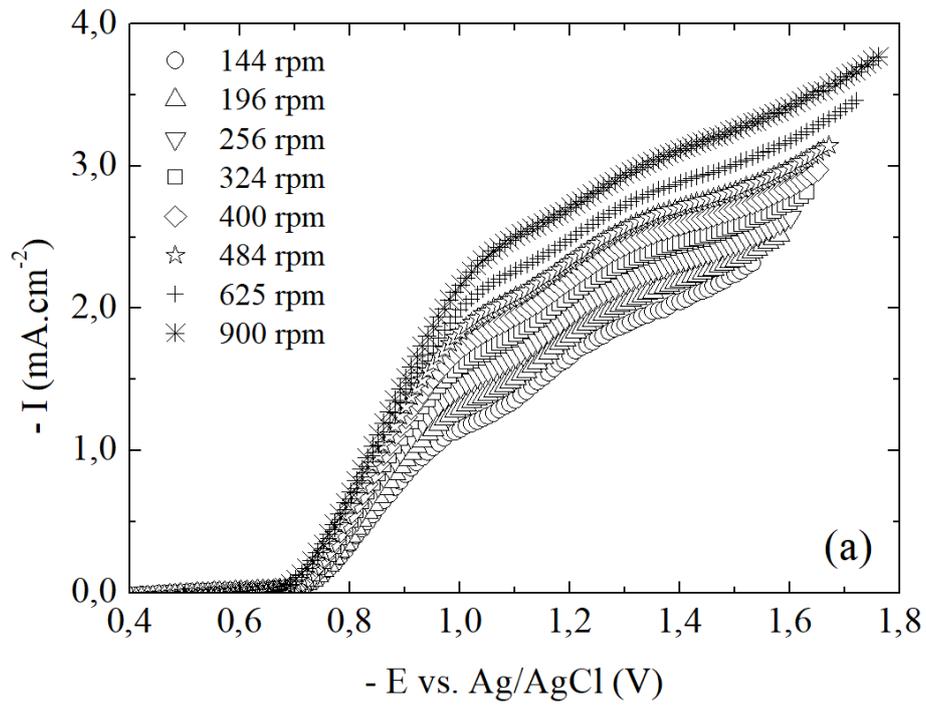


Figura 29: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 10 bar e (b) 15 bar

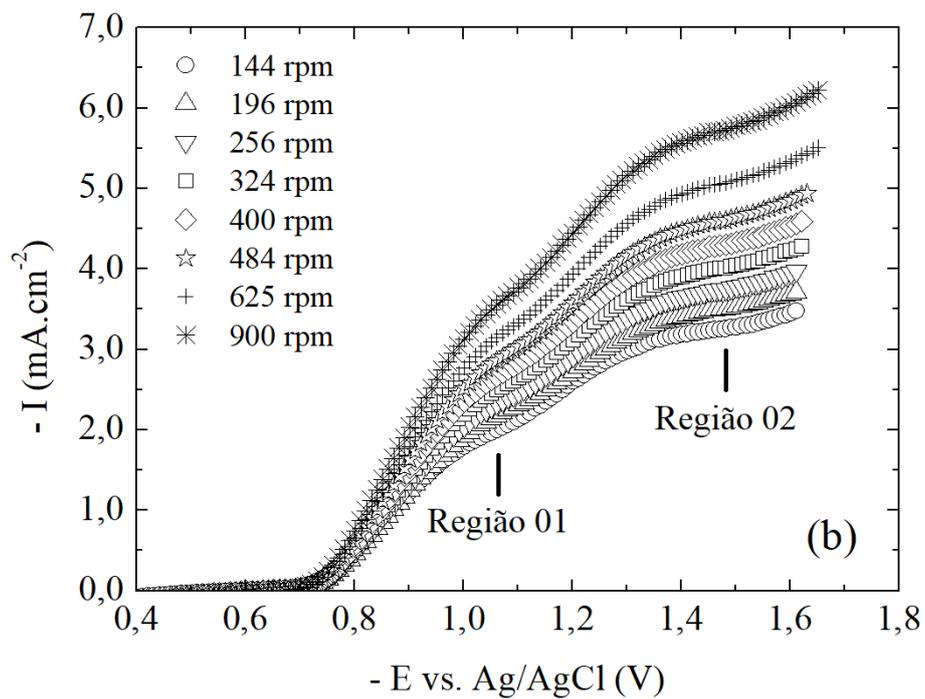
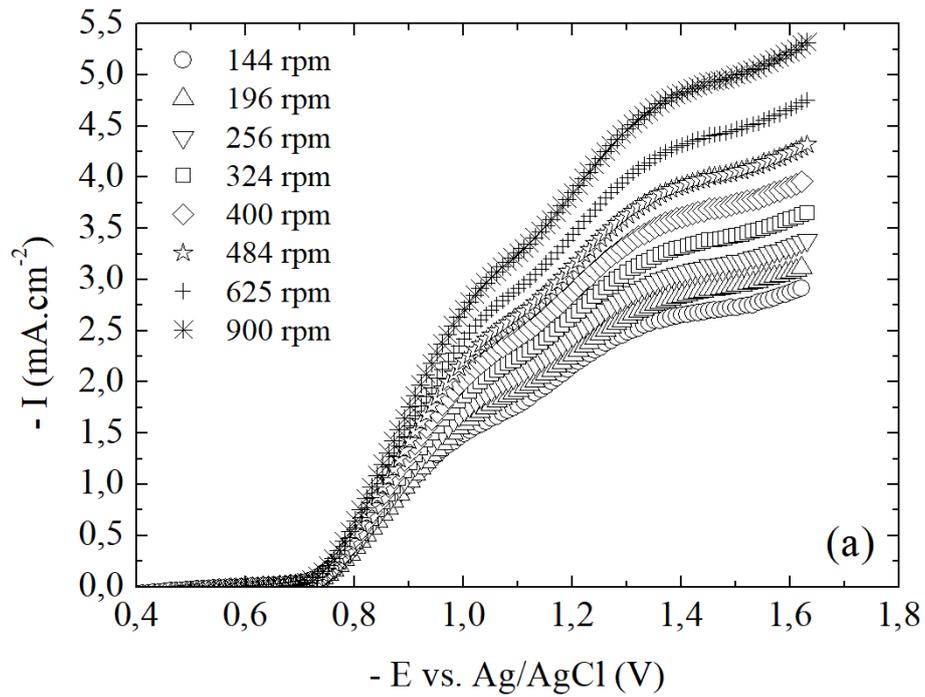


Figura 30: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S(g)/CO_2(g)$, para (a) 20 bar e (b) 30 bar

Os resultados das Figuras 28 a 30 mostram características e comportamentos bem distintos do que fora observado nos tópicos anteriores, tratando-se de misturas contendo

$\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$. Pelo fato de se trabalhar com uma mistura $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$, como observado nos tópicos anteriores, à medida que ocorre aumento da pressão total do sistema para qualquer mistura utilizada, as concentrações das $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, $\text{HS}^-_{(aq)}$ e $\text{S}^{2-}_{(aq)}$ irão aumentar gradativamente. Para misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$, as concentrações das espécies $\text{CO}_{2(aq)}$, $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ possuem valores cerca de mil vezes maiores, quando comparadas com as respectivas espécies sulfuradas. É natural tratar este fato partindo de que a concentração de $\text{CO}_{2(g)}$ é muito maior que a de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, observando dessa forma a grande discrepância dos valores de concentração em suas ordens de grandeza; todavia, torna-se claro que a redução do pH para cada pressão total do sistema provém, em sua maior parte, da contribuição da espécie $\text{CO}_{2(g)}$.

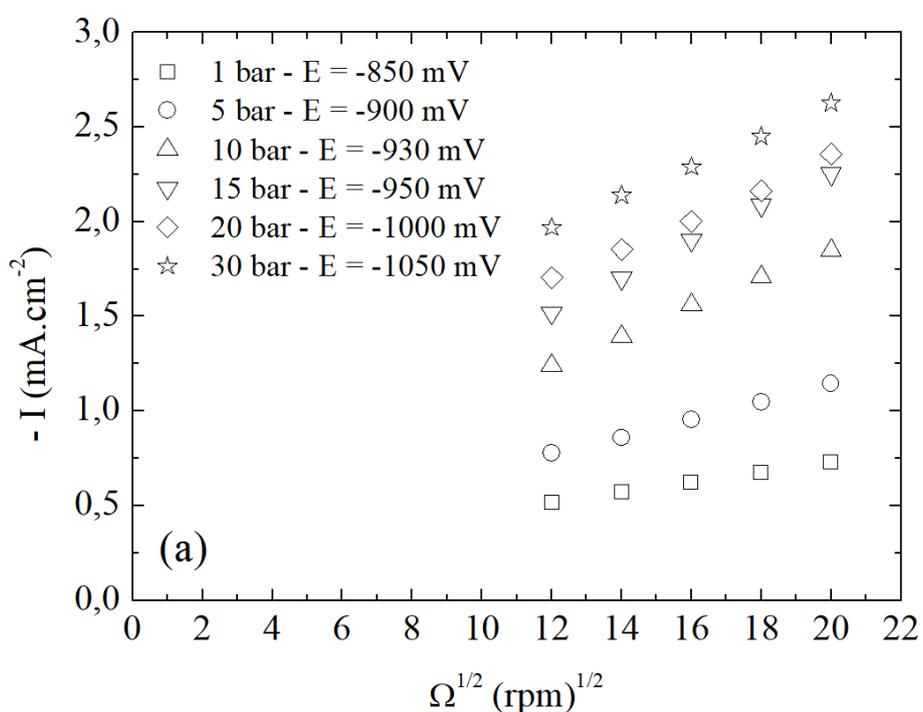
Quanto aos resultados apresentados nas Figuras 28 a 30, fica evidente uma mudança drástica de comportamento, quando se comparam cada condição de pressão total com qualquer outra condição em meios contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$. Nas curvas apresentadas nas Figuras 28 a 30, observa-se que com o aumento da pressão total do sistema, torna-se evidente a formação de dois patamares nas regiões de transferência de massa. Para a condição de 1 bar (Figura 28a), não fica claro a formação de duas regiões distintas, dando a ideia de que há apenas uma região de transferência de massa que se estende por um longo intervalo de sobrepotencial catódico. No entanto, com o aumento da pressão total do sistema, torna-se possível observar duas regiões distintas, uma em sobrepotenciais catódicos moderados (Região 01), e outra em sobrepotenciais catódicos elevados, seguido da região de redução da água (Região 02).

Mantendo o enfoque nos dois patamares, observa-se que a região que corresponde ao primeiro patamar, em sobrepotenciais catódicos moderados, apresenta uma região de transferência de massa bastante inclinada e se encontra em um intervalo de potencial pequeno. Em contrapartida, a região correspondente ao segundo patamar apresenta uma região de transferência de massa com uma inclinação mais atenuada, além de se encontrar em um intervalo de potencial maior. Com base nos resultados apresentados pelas curvas, sugere-se que a distinção entre estas duas regiões de transferência de massa estão associadas às reduções das espécies $\text{H}^+_{(aq)}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, respectivamente.

A hipótese do primeiro patamar estar associada à redução da espécie $\text{H}^+_{(aq)}$, e do segundo patamar estar associada à redução da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, está endossada não apenas

nas informações extraídas das análises das Figuras 28 a 30, como também dos resultados da literatura apresentados por KITTEL *et al.* (2013) e TRIBOLLET *et al.* (2014).

Com base nos resultados das Figuras 28 a 30, apenas os resultados obtidos entre as rotações de 144 a 400 rpm são possíveis para observar o comportamento da densidade de corrente limite catódica I vs. $\Omega^{1/2}$ através da análise de Levich e Koutecký-Levich, mostrados na Figura 31 e 32 para a “Região 01” e Região 02”, respectivamente. Os resultados obtidos do algoritmo de regressão linear gerado no ambiente MATLAB® serão mostrados na Tabela 11 para cada região, a seguir:



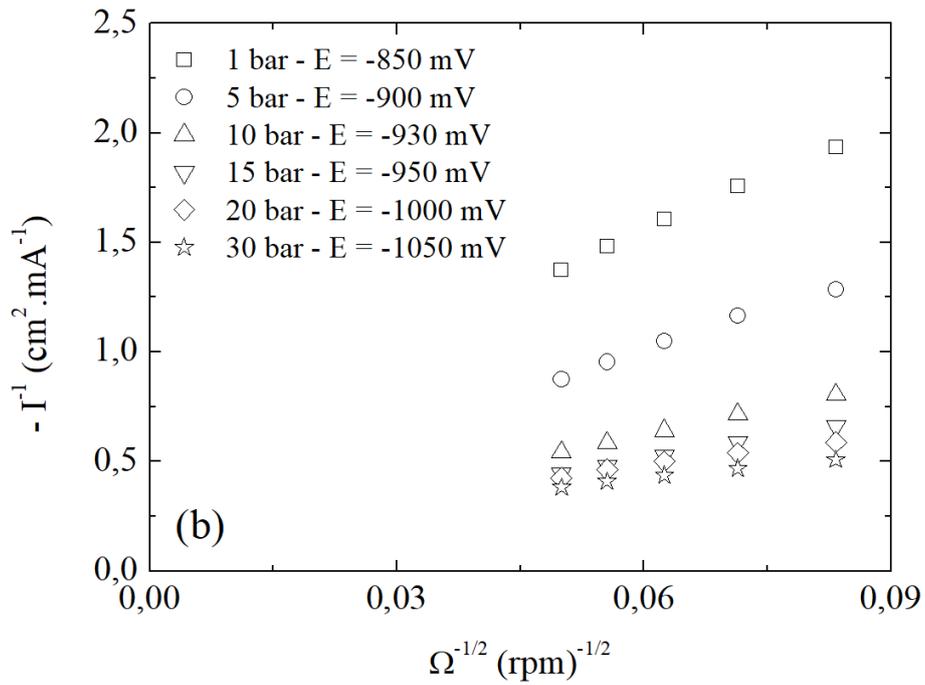
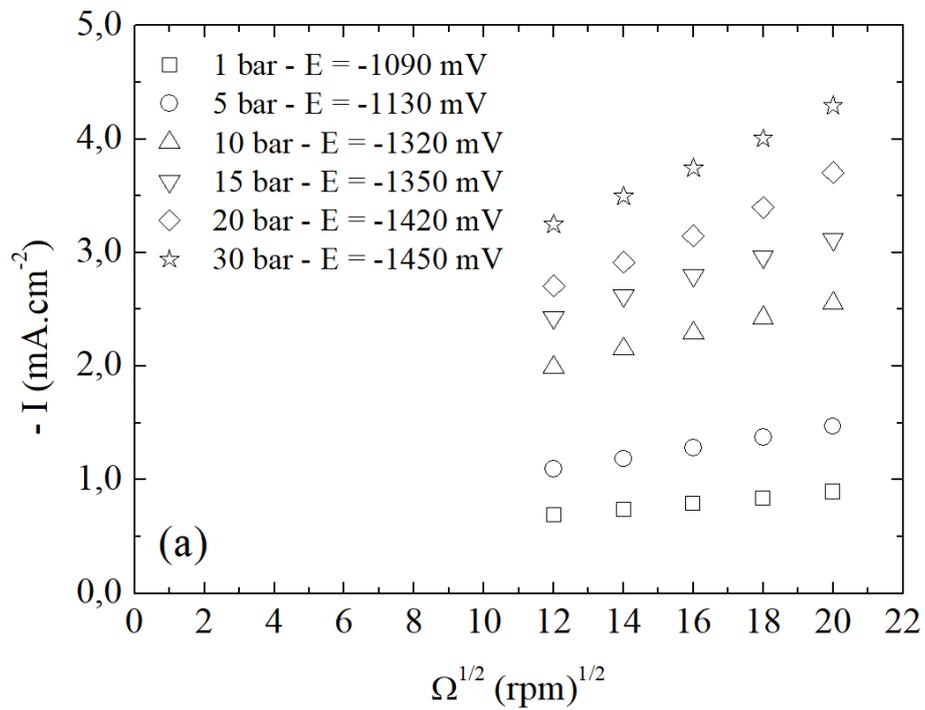


Figura 31: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$, para a “Região 01”



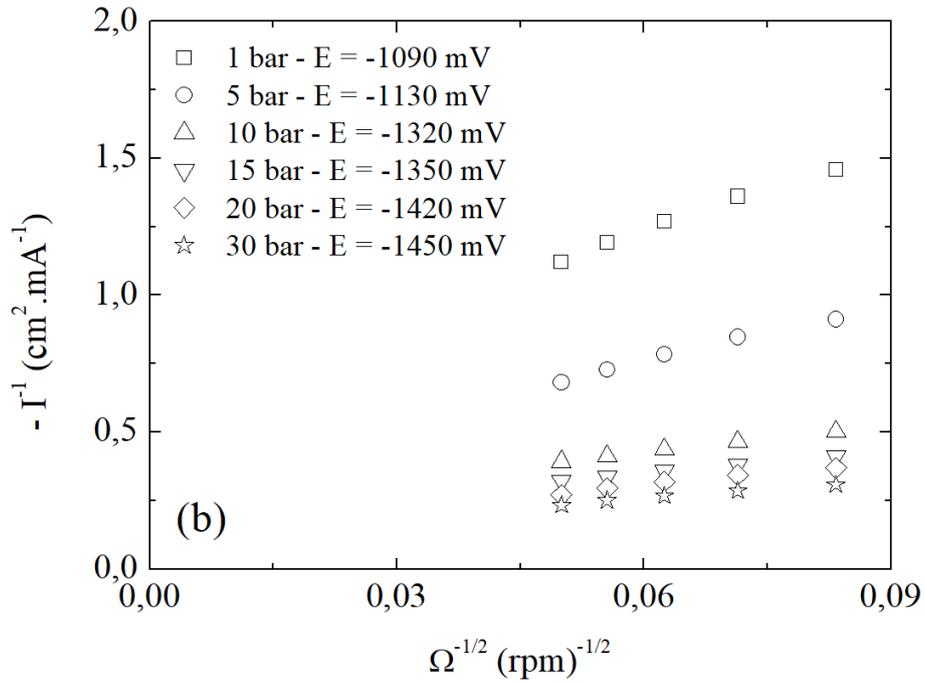


Figura 32: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a “Região 02”

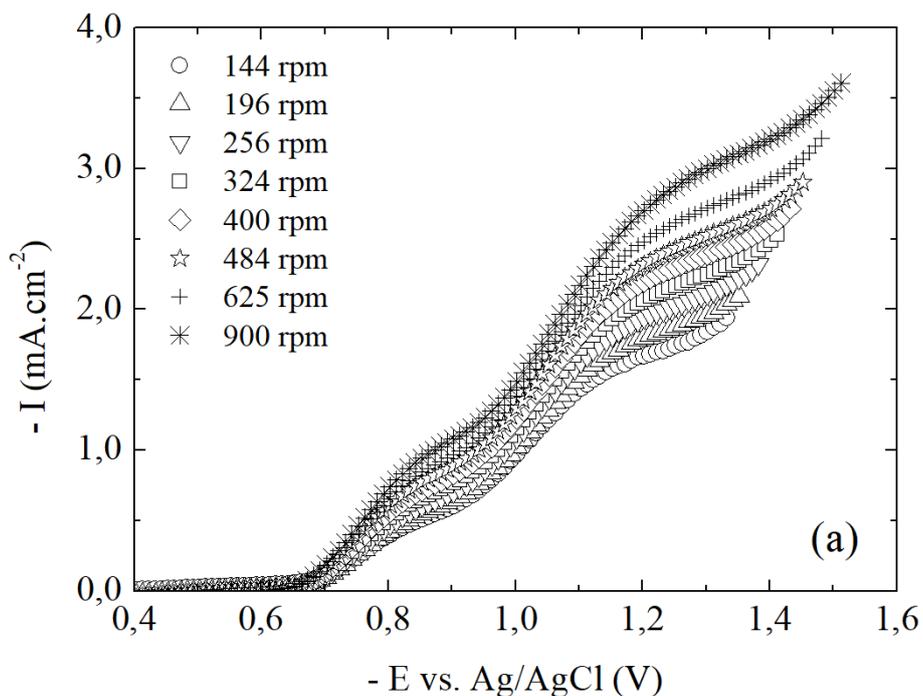
Tabela 11: Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$

Condição	Pressão Total (bar)	I_0 (mA.cm ⁻²)	A (rpm ^{-1/2}). (mA.cm ⁻²) ⁻¹	B (mA.cm ⁻²) ⁻¹
Região 01	1	0,4573 ± 0,0194	16,80 ± 1,57	0,1412 ± 0,0041
	5	0,6976 ± 0,0256	12,36 ± 1,36	0,1085 ± 0,0037
	10	1,1170 ± 0,0312	7,97 ± 1,20	0,0929 ± 0,0036
	15	1,3633 ± 0,0376	6,52 ± 1,07	0,0762 ± 0,0031
	20	1,4963 ± 0,0433	4,78 ± 0,98	0,0460 ± 0,0026
	30	1,7025 ± 0,0489	3,76 ± 0,84	0,0259 ± 0,0020
Região 02	1	0,5871 ± 0,0346	10,11 ± 1,27	0,1299 ± 0,0035
	5	0,9530 ± 0,0452	6,97 ± 1,13	0,1240 ± 0,0033
	10	1,6887 ± 0,0609	3,29 ± 0,82	0,0851 ± 0,0029
	15	2,0602 ± 0,0783	2,70 ± 0,76	0,0698 ± 0,0024
	20	2,3148 ± 0,0978	2,54 ± 0,66	0,0470 ± 0,0019
	30	2,7983 ± 0,1168	2,21 ± 0,59	0,0264 ± 0,0016

Assim como foi observado nos tópicos anteriores em ambientes contendo misturas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2_{(g)}$, à medida que a pressão total do sistema $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_2_{(g)}$ aumenta, o valor do parâmetro I_0 tende a aumentar, enquanto os parâmetros A e B tendem a diminuir. É visto, entretanto, que as variações dos parâmetros nos dois patamares não são as mesmas, mostrando que as espécies que estão sendo reduzidas são distintas.

5.1.5.2 - Curvas de polarização para atmosfera contendo 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_2_{(g)}$

Nas Figuras 33 a 35 serão mostrados os resultados referentes a solução contendo 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_2_{(g)}$:



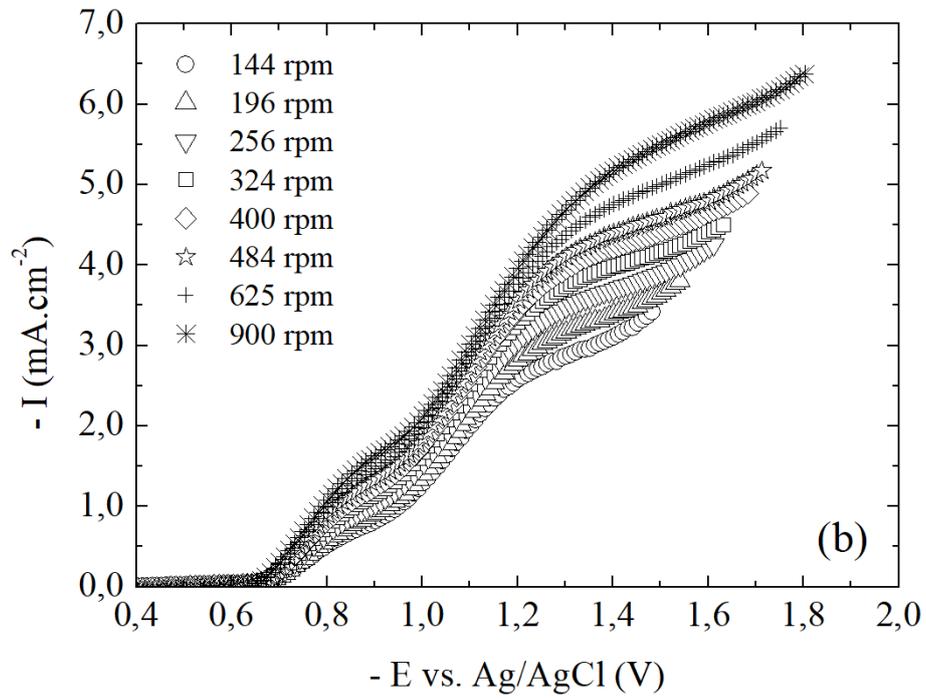
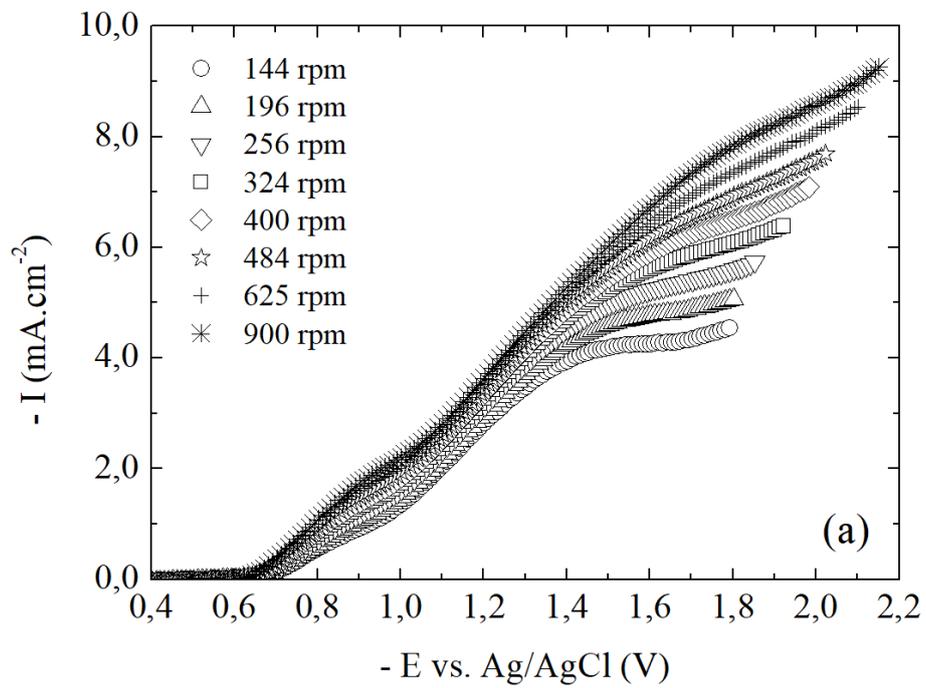


Figura 33: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 1 bar e (b) 5 bar



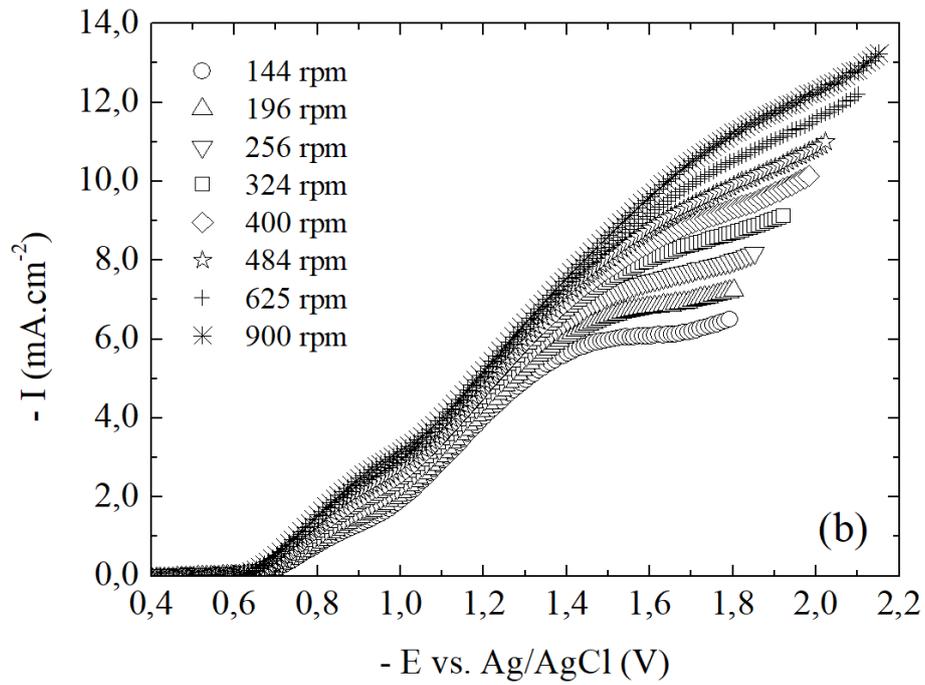
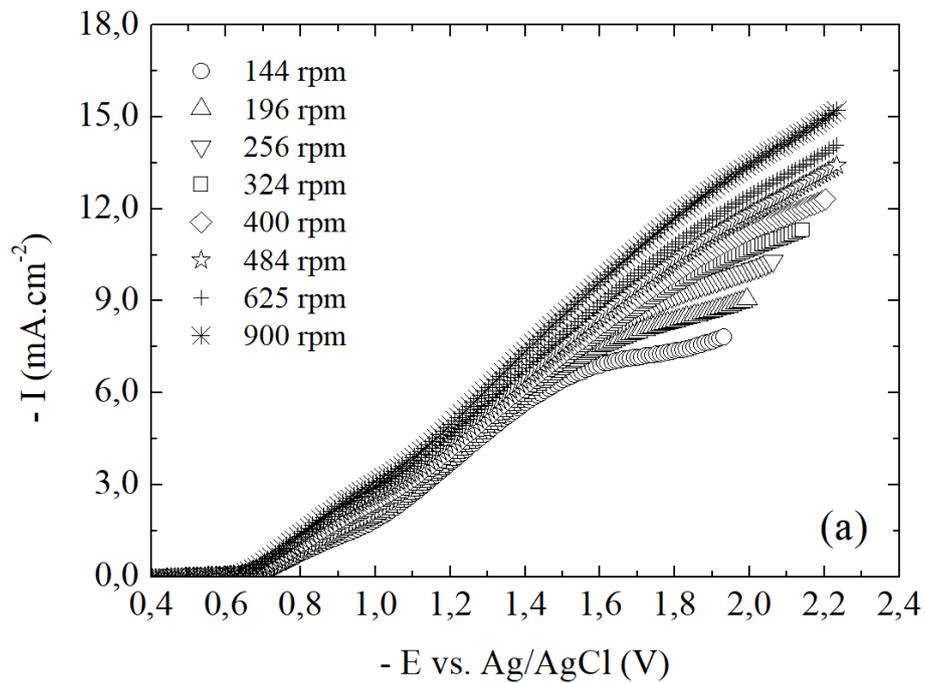


Figura 34: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para (a) 10 bar e (b) 15 bar



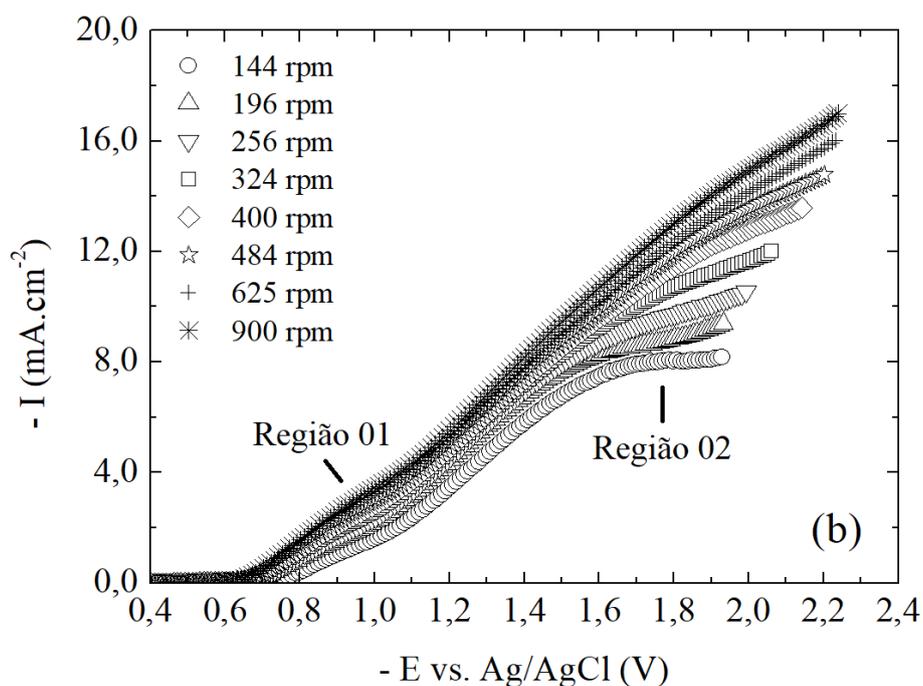


Figura 35: Curvas de polarização utilizando EDR de platina e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$, para (a) 20 bar e (b) 30 bar

Os resultados apresentados pelas curvas das Figuras 33 a 35 mostram as mesmas características e comportamentos que foram observadas na misturas contendo 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$, com a explícita diferença que os dois patamares estão evidenciadas em todas as pressões utilizadas neste trabalho.

Da mesma maneira que foi observado na mistura de 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$, à medida que ocorre aumento da pressão total do sistema, as concentrações das espécies $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$, $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ aumentam gradativamente, influenciando de forma direta no pH de cada condição de testes. Também é observado que as concentrações das espécies $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ possuem valores cerca de mil vezes maiores, quando confrontadas com as respectivas espécies sulfuradas. Novamente, como a concentração de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ é muito maior que a de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, há grande discrepância dos valores de concentração em suas ordens de grandeza, resultando no fato de que a redução do pH para cada pressão total do sistema provém, em sua maior parte, da contribuição da espécie $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Quanto aos resultados apresentados nas Figuras 33 a 35, há uma mudança considerável de comportamento quando se comparam com os resultados apresentados em meios contendo 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$. Nas curvas apresentadas nas Figuras 33 a 35, observa-se que com o aumento da pressão total do sistema, se mantém evidente a

formação de dois patamares nas regiões de transferência de massa, onde já é possível ver desde a condição de 1 bar. A formação das duas regiões distintas, como também é observada na mistura de 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$, se estende por um longo intervalo de sobrepotencial catódico. Todavia, um ponto que diferencia a mistura relatada neste tópico com a do tópico anterior é o fato da região referente ao primeiro patamar formar-se com valores de densidade de corrente bem menores, quando comparados com as respectivas pressões para as misturas de 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$.

Ainda sobre os dois patamares, é possível observar que as regiões se encontram bem espaçadas entre si, quer seja em função do sobrepotencial catódico, quanto em relação à densidade de corrente catódica. Além disso, a região referente ao segundo patamar, que se encontra em um sobrepotencial catódico elevado, possui uma inclinação mais acentuada quando comparadas com as respectivas pressões para as misturas de 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$. A observação a ser feita é de que o aumento do teor de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ solubilizado esteja atuando diretamente no espaçamento entre estas duas regiões, e principalmente na inclinação do segundo patamar.

Com base nos resultados das Figuras 33 a 35, apenas os resultados obtidos entre as rotações de 144 a 400 rpm são possíveis para observar o comportamento da densidade de corrente limite catódica I vs. $\Omega^{1/2}$ através da análise de Levich e Koutecký-Levich, mostrados na Figura 36 e 37 para a “Região 01” e Região 02”, respectivamente. Os resultados obtidos do algoritmo de regressão linear gerado no ambiente MATLAB® serão mostrados na Tabela 12 para cada região, a seguir:

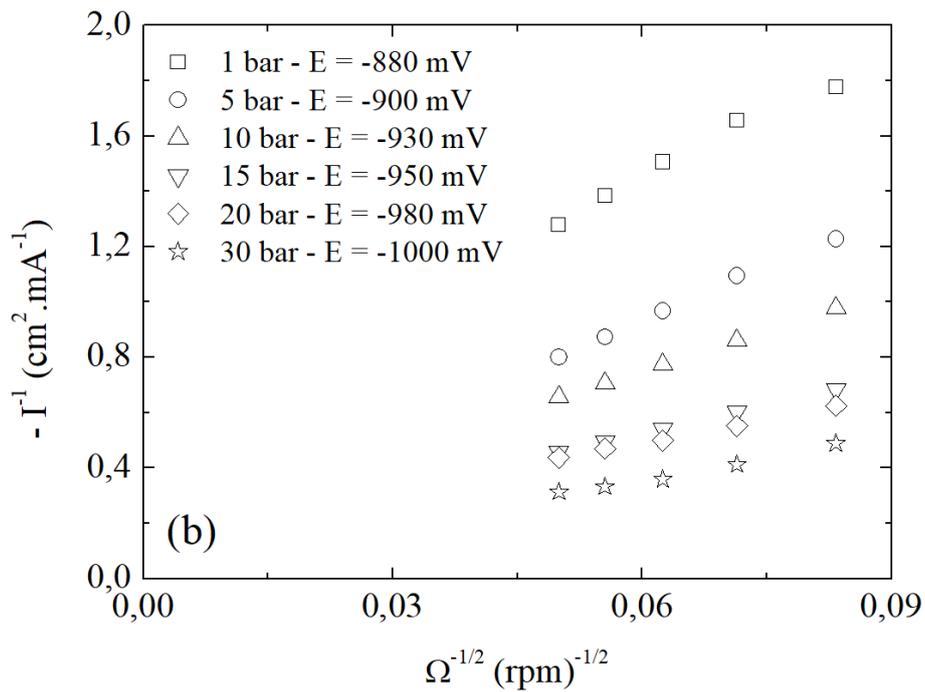
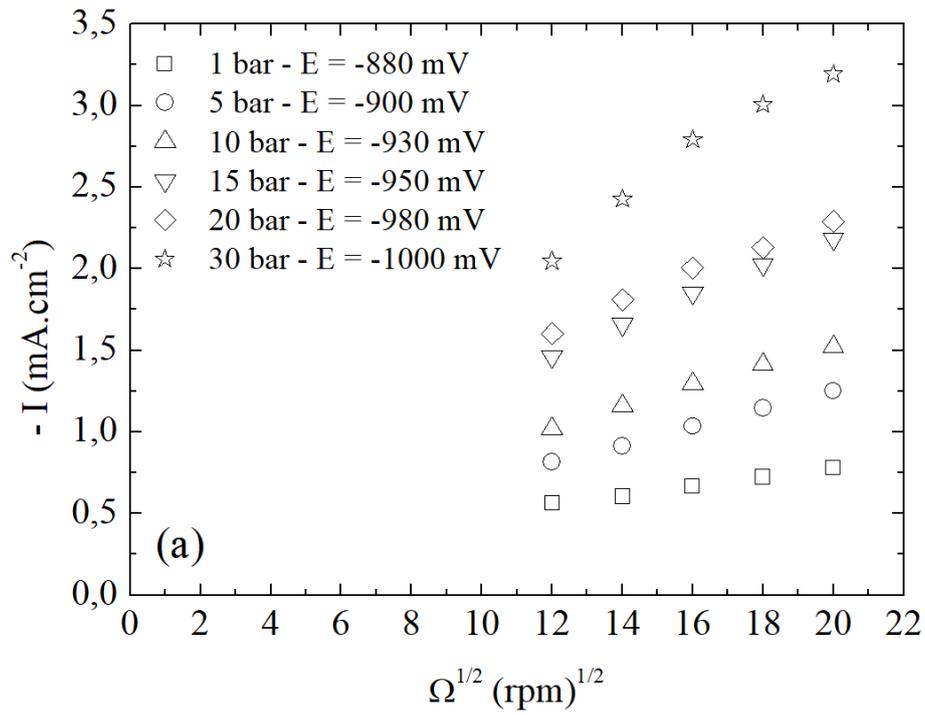


Figura 36: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$, para a “Região 01”

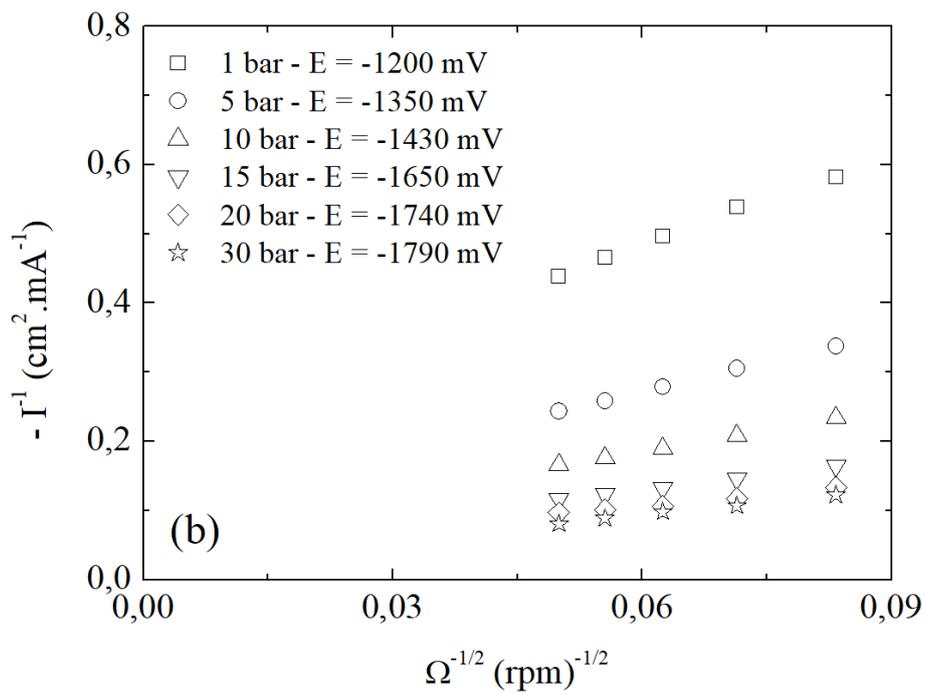
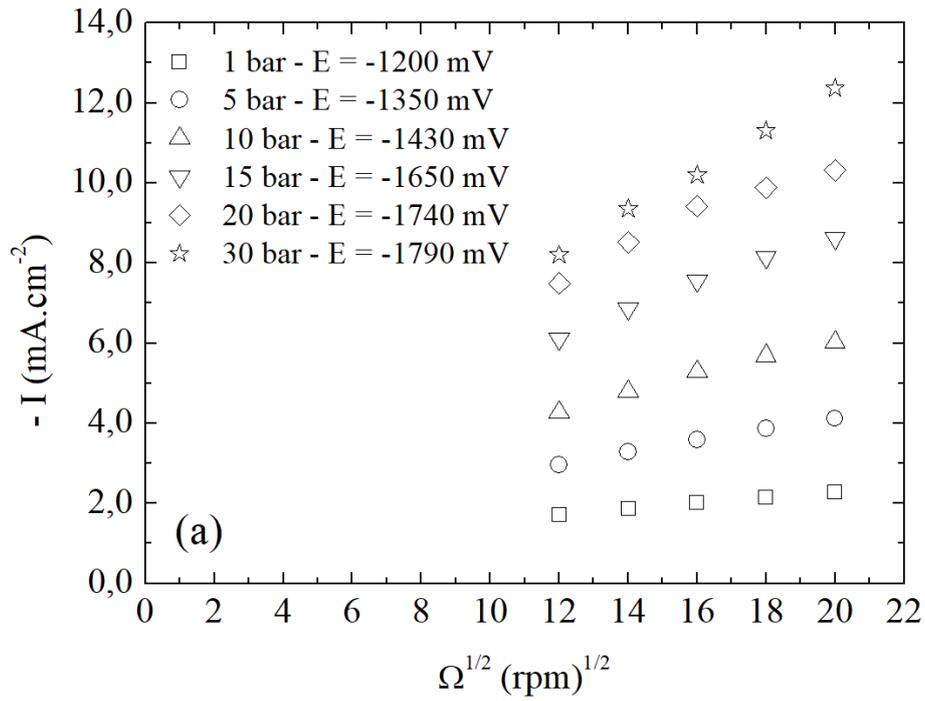


Figura 37: (a) Curva de Levich; (b) Curva de Koutecký-Levich. Curvas obtidas utilizando EDR de platina, em solução de K_2SO_4 0,01 M contendo 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a “Região 02”

Tabela 12: Parâmetros ajustados pelas expressões (31) ou (32) para 1,00% H₂S_(g)/CO_{2(g)}

Condição	Pressão Total (bar)	I ₀ (mA.cm ⁻²)	A (rpm ^{-1/2}). (mA.cm ⁻²) ⁻¹	B (mA.cm ⁻²) ⁻¹
Região 01	1	0,4968 ± 0,0530	15,08 ± 1,54	0,1436 ± 0,0037
	5	0,7384 ± 0,0772	12,96 ± 1,42	0,1047 ± 0,0032
	10	0,9182 ± 0,0864	9,74 ± 1,27	0,0902 ± 0,0028
	15	1,3131 ± 0,0992	6,81 ± 1,10	0,0631 ± 0,0022
	20	1,4229 ± 0,1136	5,58 ± 1,04	0,0552 ± 0,0015
	30	1,8571 ± 0,1359	5,32 ± 1,01	0,0278 ± 0,0012
Região 02	1	1,4913 ± 0,1297	4,32 ± 1,02	0,5152 ± 0,0048
	5	2,6171 ± 0,2491	2,85 ± 0,76	0,3508 ± 0,0042
	10	3,7862 ± 0,3549	2,07 ± 0,64	0,3157 ± 0,0039
	15	5,4143 ± 0,5127	1,45 ± 0,55	0,2203 ± 0,0021
	20	6,5957 ± 0,6223	1,10 ± 0,47	0,1447 ± 0,0013
	30	7,1109 ± 0,8834	0,92 ± 0,28	0,0709 ± 0,0011

Assim como foi observado nos tópicos anteriores, à medida que a pressão total do sistema contendo 1,00% H₂S_(g)/CO_{2(g)} aumenta, o valor de I₀ tende a aumentar, enquanto os parâmetros A e B, propostas nas expressões (31) e (32), diminuem.

Os resultados apresentados pelas curvas das Figuras 36 e 37, assim como todas as curvas desta natureza apresentadas nos tópicos anteriores, para as diferentes misturas e pressões totais utilizadas, expressam que tanto o aumento da pressão total, quanto o aumento do teor de H₂S_(g) nas misturas, promovem o aumento do teor de H₂S_(aq) solubilizado em cada condição de trabalho adotada, elevando gradativamente a densidade de corrente catódica, resultando na redução da espécie H⁺_(aq) em H_{2(g)} através da reação clássica $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$, bem como na redução da espécie H₂S_(aq) em H_{2(g)} através da reação de redução direta $2H_2S_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2HS_{(aq)}^-$.

No que concerne aos resultados das curvas de polarização apresentadas nas Figuras 28 a 30, e 33 a 35, referentes aos teores de 0,10% H₂S_(g)/CO_{2(g)} e 1,00% H₂S_(g)/CO_{2(g)}, respectivamente, a característica mais expressiva destas curvas é, sem sombra de dúvidas,

a presença de dois patamares descrevendo as regiões de transferência de massa, conforme já descrito, em contra ponto aos resultados das curvas de polarização apresentadas em sistemas contendo misturas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2_{(g)}$. Entretanto, com a finalidade de compreender o que ocorre no sistema $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_2_{(g)}$, é feita a seguinte elucidação:

Conforme fora mostrado para o sistema $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_2_{(g)}$, a região de transferência de massa observada pela presença de um único patamar é descrita como sendo uma contribuição das densidades de corrente catódica das espécies $\text{H}^+_{(aq)}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, que fluem em direção da superfície do eletrodo, através de um processo de convecção-difusão. À medida que as duas espécies atingem a superfície do eletrodo, a espécie $\text{H}^+_{(aq)}$ irá reduzir-se mais rapidamente em relação à espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, pelo fato de possuir um coeficiente de difusão maior que a espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, tomando como base os trabalhos de NORDSVEEN *et al.* (2003), LEE e NEŠIĆ (2005) e TRIBOLLET *et al.* (2014). Em decorrência da difusão das duas espécies em direção à superfície do eletrodo, e pela concentração da espécie $\text{H}^+_{(aq)}$ ir à zero enquanto a espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ ainda está sendo reduzida, observa-se apenas a presença de uma única região de transferência de massa. Ao se adicionar $\text{CO}_2_{(g)}$ na solução, outras espécies aparecem no transporte para justificar a eletroneutralidade em todos os pontos da solução. Entre elas está o bicarbonato com uma carga negativa. Neste sentido o transporte de massa fica mais complexo e isso pode explicar a separação dos dois patamares de corrente. Este aspecto será agora melhor explorado estudando o comportamento do $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ utilizando um eletrodo de aço inoxidável.

5.1.6 -Efeito do substrato: Aço inoxidável AISI 316 na presença de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$

Nesta última seção referente as curvas de polarização, a natureza do eletrodo possui uma importância muito grande, quer seja em relação ao tipo de comportamento que os resultados possam apresentar, como também as elucidações quanto ao mecanismo que esteja ocorrendo. Em toda a literatura, os trabalhos que tratam dos fenômenos e mecanismos de corrosão em ambientes contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ e $\text{CO}_2_{(g)}$ utilizam eletrodos em aço podendo ser, em geral, aço carbono e/ou aço inoxidável. Dentre os trabalhos presentes na literatura, os destaques maiores são dados aos trabalhos de REMITA *et al.* (2008), KITTEL *et al.* (2013), TRIBOLLET *et al.* (2014) e GAO *et al.* (2019).

Para a realização do presente trabalho, as etapas iniciais consistiram em realizar medidas em ambientes contendo uma mistura de 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$, entre as pressões totais de 1 à 30 bar, utilizando um eletrodo de aço carbono X65. No entanto, ao final de cada experimento, os resultados das curvas de polarização obtidas para as diversas velocidades de rotação e pressões totais não apresentavam boa reprodutibilidade; além disso, também foi verificado que ao final de todos os experimentos era formado um filme de sulfeto de ferro plenamente visível. Desta forma, optou-se em utilizar um eletrodo de platina, o que garantiu ótimos resultados e excelente reprodutibilidade, conforme observado nos resultados dos tópicos anteriores.

Vamos apresentar no presente tópico os resultados referentes a um aço inoxidável. Com efeito, sobre os resultados apresentados até o momento, a hipótese da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ encontrar-se adsorvida na superfície do eletrodo de platina e, com isso, haver a ocorrência de um mecanismo de redução direta da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ à $\text{H}_{2(g)}$ é totalmente considerada. Esta mesma hipótese também foi proposta em meados de 1960 por BOLMER (1965) e, mais recentemente, por KITTEL *et al.* (2013) e TRIBOLLET *et al.* (2014), onde os autores utilizaram eletrodos de aço carbono e aço inoxidável. No trabalho de KITTEL *et al.* (2013), os autores obtiveram em suas curvas de polarização catódica, à pressão ambiente, a formação de duas regiões governadas por transporte de massa, onde chegaram à conclusão que, em sobrepotenciais menos catódicos, a primeira região é referente a redução da espécie $\text{H}^+_{(aq)}$ em $\text{H}_{2(g)}$, e em sobrepotenciais mais catódicos a segunda região é referente a redução da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ à $\text{H}_{2(g)}$.

Desta maneira, surgiu o interesse em verificar se tal resultado pode ser reproduzido em condições de alta pressão e em aço inoxidável. O resultado da curva de polarização catódica em pressão total de 30 bar pode ser observado na Figura 38:

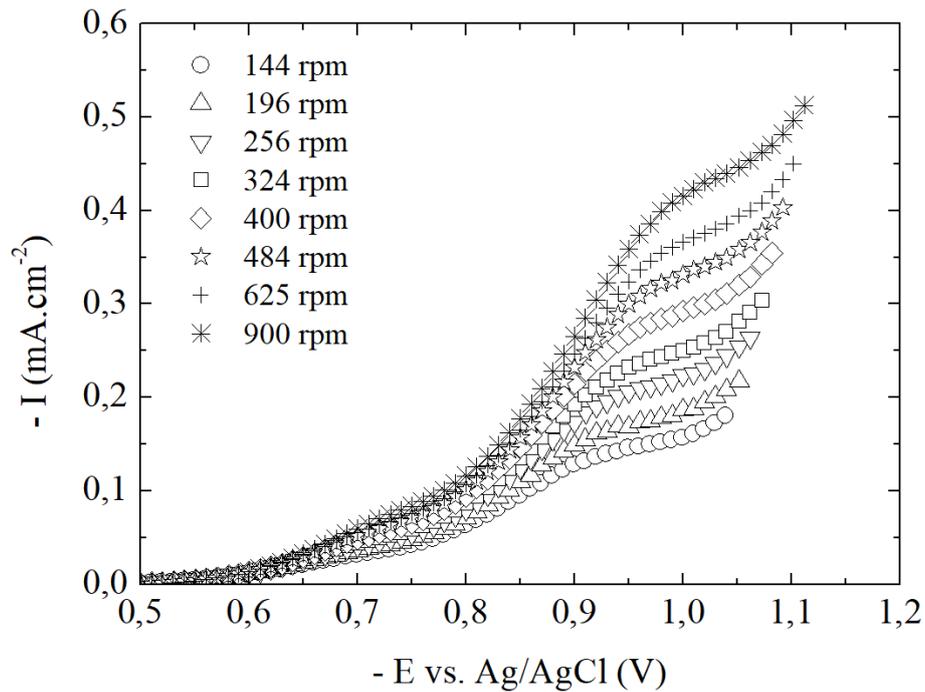


Figura 38: Curvas de polarização utilizando EDR de aço AISI 316 e solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}$ / 99,90% $N_{2(g)}$ à 30 bar

O resultado da curva de polarização mostrada acima apresenta similar comportamento ao obtido por KITTEL *et al.* (2013) e TRIBOLLET *et al.* (2014). De fato, há a ocorrência das mesmas duas regiões de transporte de massa, formando os mesmos patamares que foram obtidos nas diversas condições utilizadas neste trabalho, similar aos trabalhos das literaturas supracitadas. Para uma maior elucidação dos comportamentos observados utilizando eletrodos de platina e de aço inoxidável AISI 316, a Figura 39 a seguir mostra um comparativo entre as curvas de polarização:

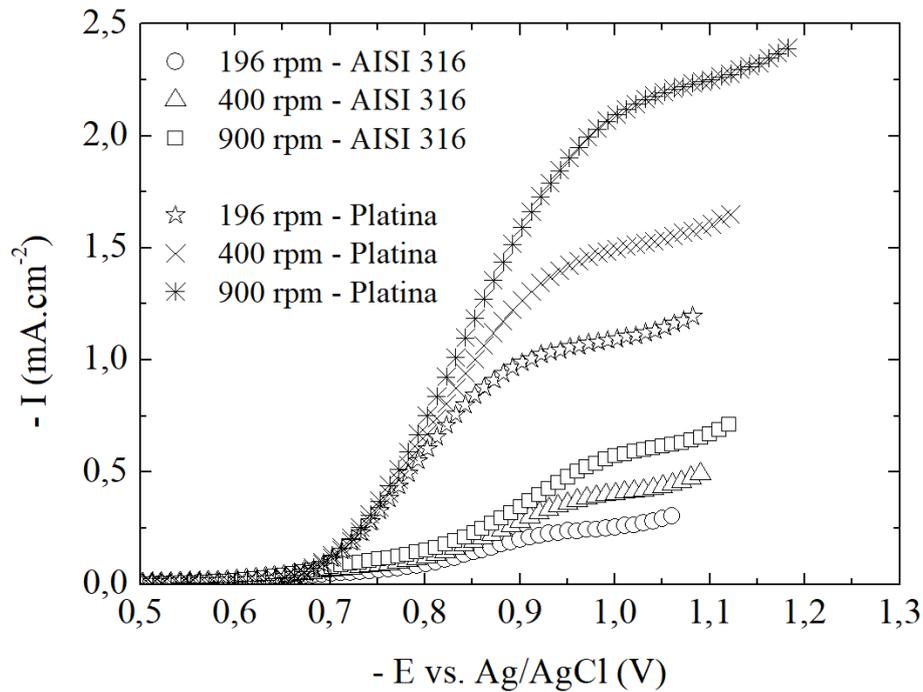


Figura 39: Comparação entre as curvas de polarização em de solução K_2SO_4 0,01 M, em atmosfera contendo 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, pressão total de 30 bar, pH = 4,300, utilizando EDR de platina e EDR de aço AISI 316 (referente aos resultados da Figura 38)

Devido ao fato da escala ter sido aumentada neste último resultado, a região referente ao primeiro patamar da curva de polarização usando o eletrodo de aço AISI 316, entre a faixa de potencial de -0,70 e -0,80 $V_{Ag/AgCl}$, não se apresenta tão visível; no entanto, com uma verificação mais apurada, é possível distinguir tal região. As curvas de polarização mostradas na Figura 39 apresentam várias considerações, onde serão aqui pontuadas:

- 1) Há uma diferença marcante entre as densidades de corrente catódicas obtidas utilizando eletrodo de platina e eletrodo de aço AISI 316. Com a utilização do eletrodo de aço inoxidável, as densidades de corrente observadas são menores quando se comparam com os resultados obtidos utilizando eletrodo de platina, e a faixa desses valores encontram-se levemente acima das obtidas no trabalho de KITTEL *et al.* (2013), em função do aumento da pressão total do sistema, o que acarreta em um aumento das concentrações das espécies presentes na solução. No entanto,

com a utilização do eletrodo de platina, o notável aumento das densidades de corrente catódicas observadas provém, especificamente, do elevado efeito de adsorção das espécies $H^+_{(aq)}$ e $H_2S_{(aq)}$ à superfície de platina, onde a densidade de corrente catódica observada na região de transferência de massa provém da redução das espécies $H^+_{(aq)}$ e $H_2S_{(aq)}$, conforme já foi descrito nos tópicos anteriores;

- 2) Para as medidas realizadas utilizando todas as misturas de $H_2S_{(g)}/N_2_{(g)}$ em eletrodo de platina, o intervalo de sobrepotencial catódico permaneceu praticamente inalterado, apresentando um deslocamento muito pequeno, à medida que a velocidade de rotação do eletrodo era elevada. Contudo, ao analisar os resultados presentes na Figura 39, nota-se que o sobrepotencial da região de transferência de massa referente ao eletrodo de platina se encontra na mesma região do segundo patamar referente ao eletrodo de aço AISI 316, sustentando a hipótese de que o segundo patamar é, na verdade, associada ao processo de redução direta do $H_2S_{(aq)}$, descrita pela reação $2H_2S_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HS^-_{(aq)}$;
- 3) Nos resultados obtidos no eletrodo de aço AISI 316, a região do primeiro patamar é atribuída ao processo de redução da espécie $H^+_{(aq)}$, conforme pôde ser observada nos resultados da Figura 16 em ambiente contendo 100% $N_2_{(g)}$ e $pH = 4,00$, levando em consideração não apenas o intervalo de sobrepotencial catódico, como também os valores de densidade de corrente catódica, sendo esta hipótese do processo de redução da espécie $H^+_{(aq)}$ alicerçada com os resultados do trabalho de KITTEL *et al.* (2013);
- 4) Por fim, se observa nas curvas de polarização em eletrodo de platina que a região de transferência de carga encontra-se no mesmo intervalo de sobrepotencial referente ao primeiro patamar utilizando um eletrodo de aço AISI 316; e ainda referente aos resultados em eletrodo de platina, após a região de transferência de carga, há a formação de um patamar em um intervalo de sobrepotencial mais prolongado. Acerca destes fatos, sugere-se que as espécies $H^+_{(aq)}$ e $H_2S_{(aq)}$ fluam axialmente por um processo de convecção-difusão, de modo que ambas as espécies são reduzidas

concomitantemente na superfície de platina. Como a concentração da espécie $H^+_{(aq)}$ é bem menor que a concentração de $H_2S_{(aq)}$, o gradiente da espécie $H^+_{(aq)}$ vai à zero mais rapidamente e, após todo $H^+_{(aq)}$ ser reduzido à $H_{2(g)}$, a etapa de redução direta da espécie $H_2S_{(aq)}$ torna-se mais pronunciada, através da reação $2H_2S_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HS^-_{(aq)}$.

5.2 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD)

5.2.1 - Certificação da configuração experimental

O princípio utilizado para certificar a configuração experimental realizada na autoclave para as curvas de polarização também foi utilizado para as medidas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD). A fim de garantir a confiabilidade dos resultados nas atmosferas contendo 100% $N_{2(g)}$, bem como para as misturas contendo os diferentes teores de $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ utilizadas neste trabalho, fez-se necessário a calibração dos aparatos experimentais, usando as equações [74] e [79] reportadas no trabalho de TRIBOLLET e NEWMAN (1983), com o intuito de verificar se os resultados obtidos se encontram de acordo com as equações analíticas propostas. Dessa forma, realizou-se a calibração em uma solução padrão de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ de 5 mM, com eletrólito suporte de KCl 1 M, utilizando rotações de 120, 240 e 360 rpm, para o potencial $E = -0,500 V_{Ag/AgCl}$. Os resultados são apresentados na Figura 40:

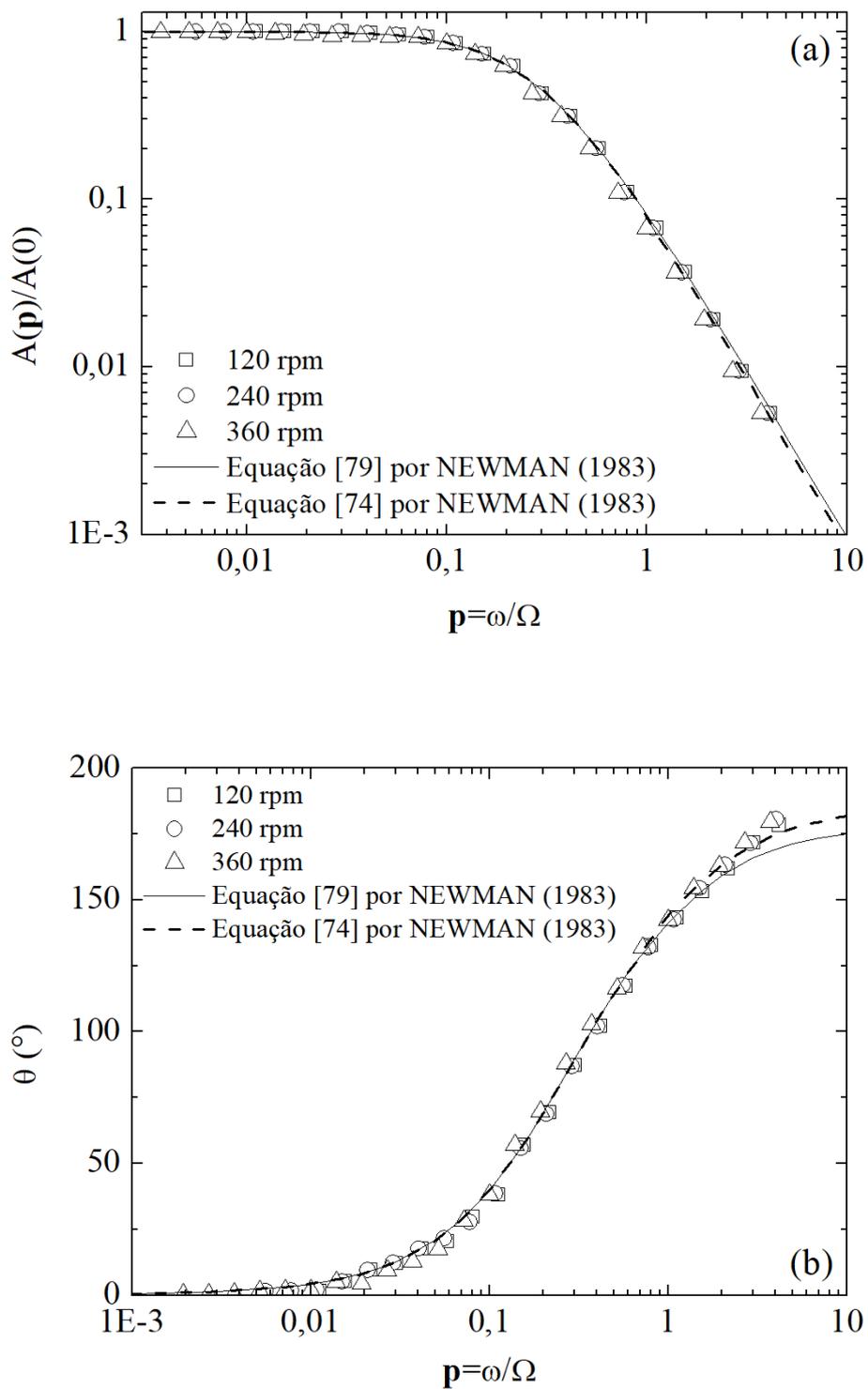
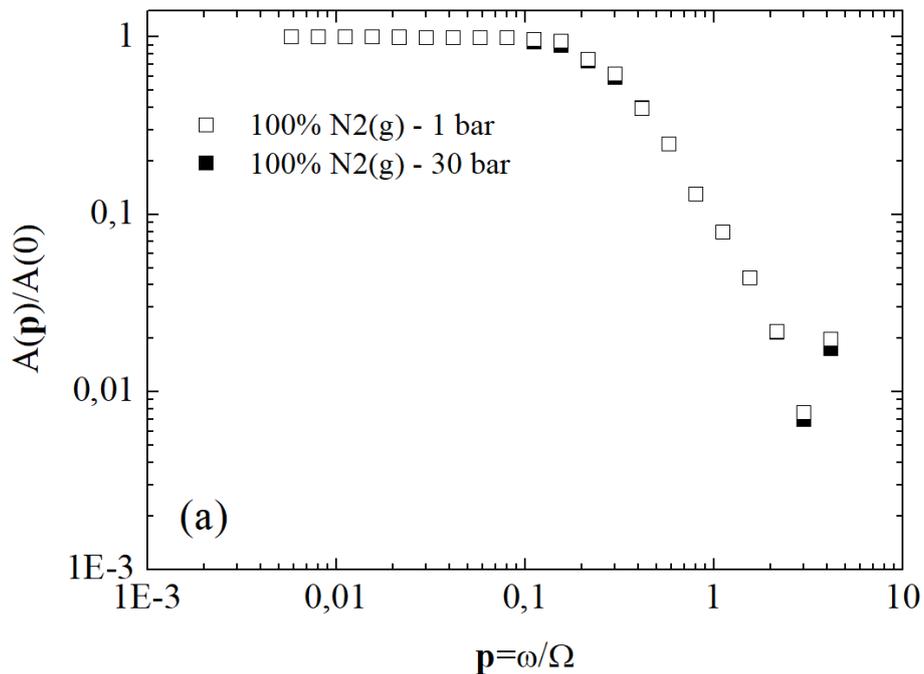


Figura 40: Redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ utilizando EDR de platina em solução de KCl 1 M, confirmando os resultados para a nova configuração experimental. (a) Curvas de amplitude normalizada vs. Frequência adimensional; (b) Curvas de mudança de fase vs. Frequência adimensional. Resultado teórico usando $F = 96485,33 \text{ C/mol}$, $C(\infty) = 5 \text{ mM}$, $Sc = 1200$, $D = 0,765 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $\nu = 0,0094 \text{ cm}^2/\text{s}$

Como esperado, tanto a Figura 15 quanto a Figura 40 se encontram de acordo com o trabalho de TRIBOLLET e NEWMAN (1983), de tal forma que os resultados obtidos experimentalmente apresentam excelente concordância com os resultados analíticos expressos através das equações [74] e [79] propostas pelos autores, confirmando que o sistema utilizado se encontra plenamente calibrado, tornando possível a realização dos testes experimentais em atmosferas contendo 100% $N_{2(g)}$ e em atmosferas contendo as misturas $H_{2S(g)}/N_{2(g)}$ e $H_{2S(g)}/CO_{2(g)}$.

5.2.2 - Impedância eletrohidrodinâmica (EHD) em atmosfera contendo 100% $N_{2(g)}$

Os resultados de EHD em atmosfera contendo 100% $N_{2(g)}$ e previamente acidificado em $pH = 4,00$ foram obtidos para as pressões limites de 1 e 30 bar, utilizando as mesmas velocidades de rotação de 120, 240 e 360 rpm, são nas Figuras 41 a 44:



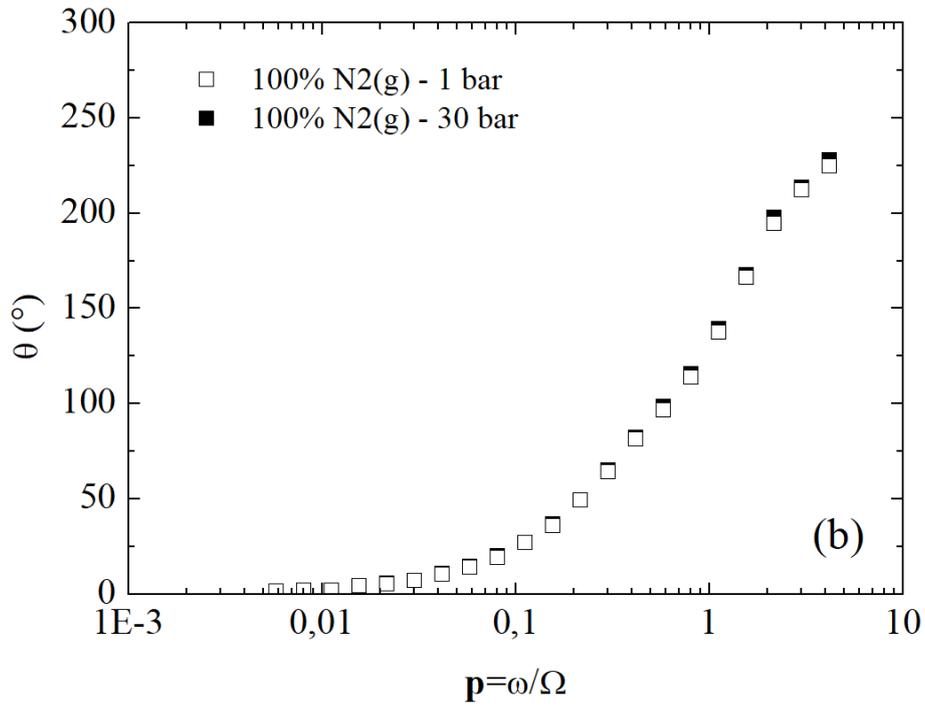
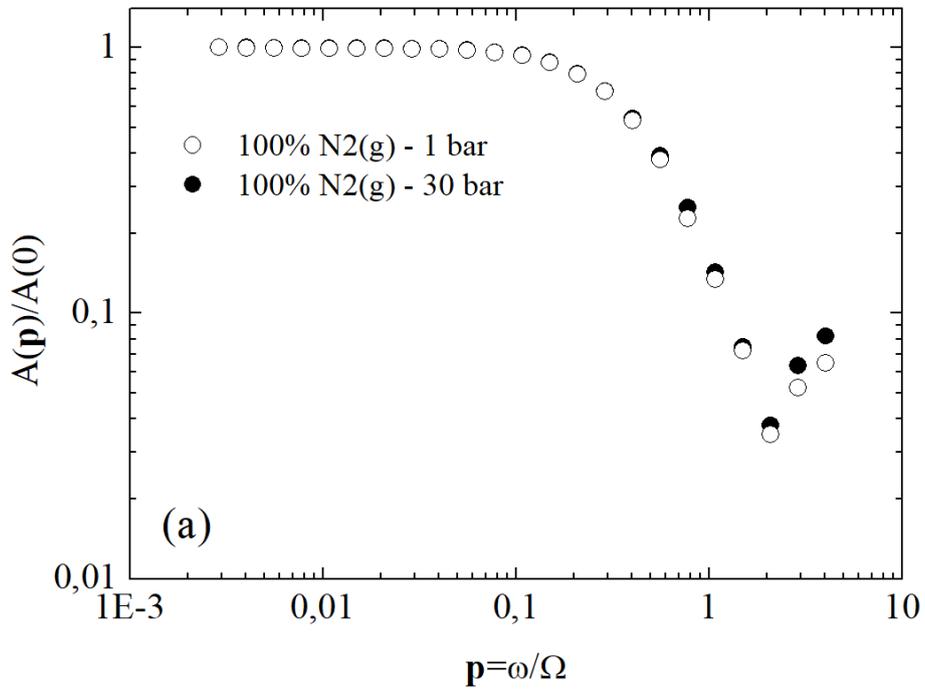


Figura 41: Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 e 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$ para uma velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



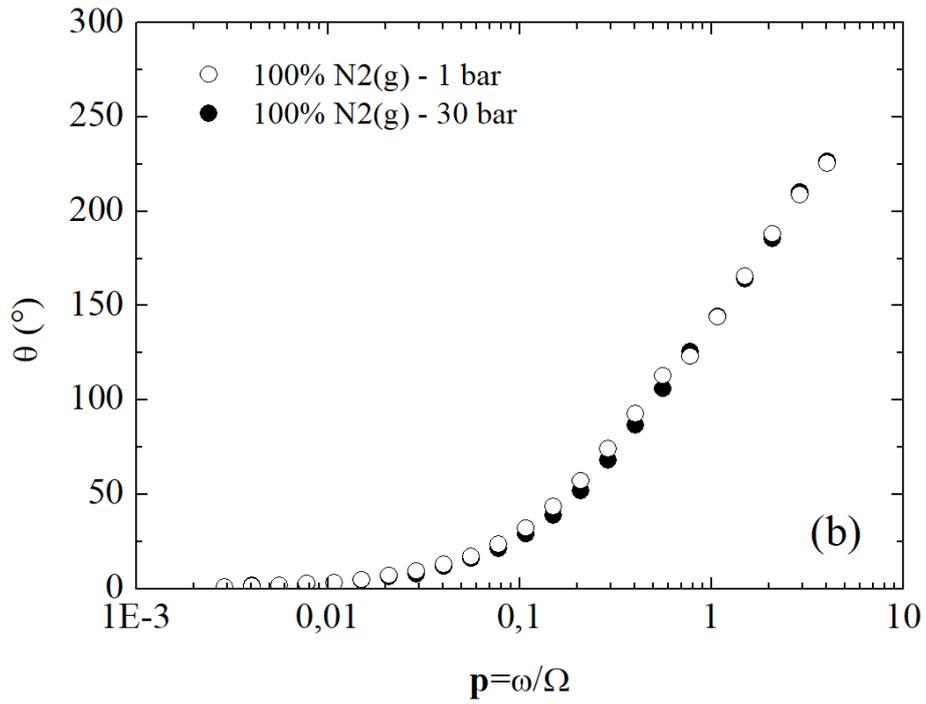
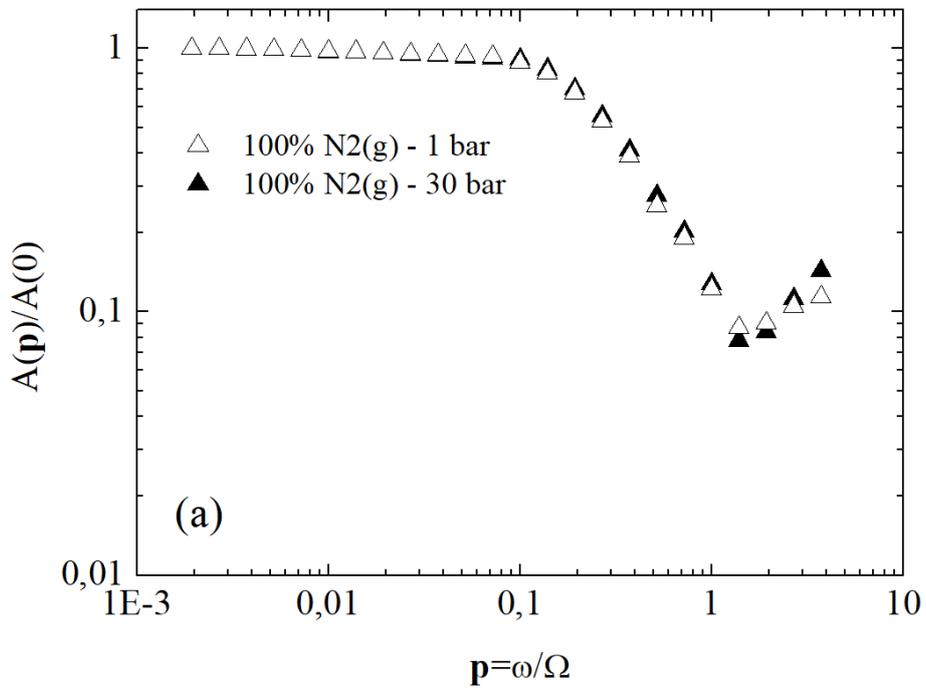


Figura 42: Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 e 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$ para uma velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



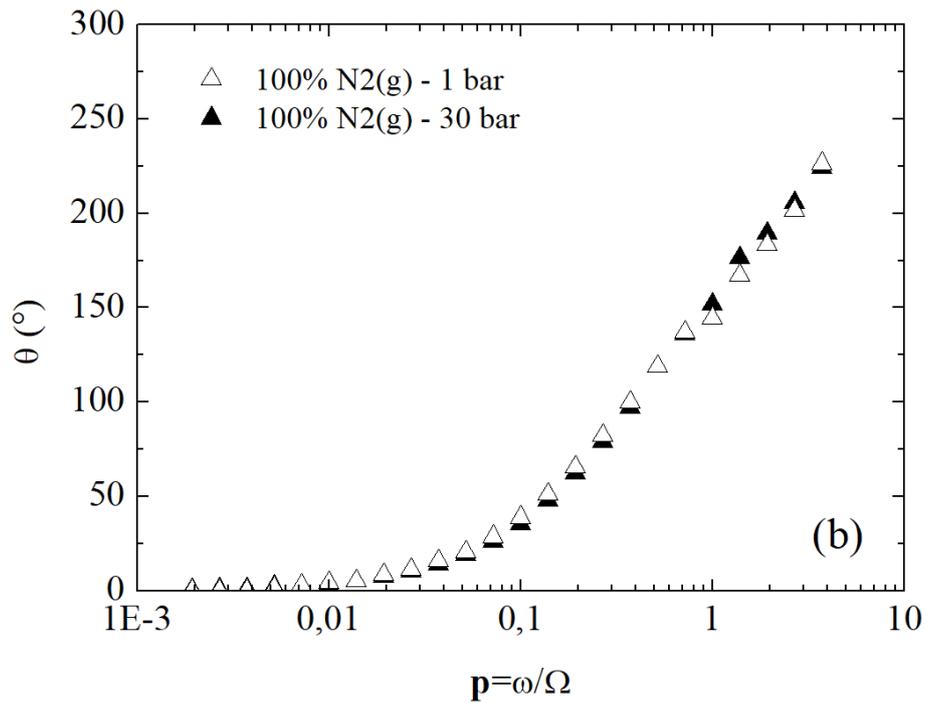
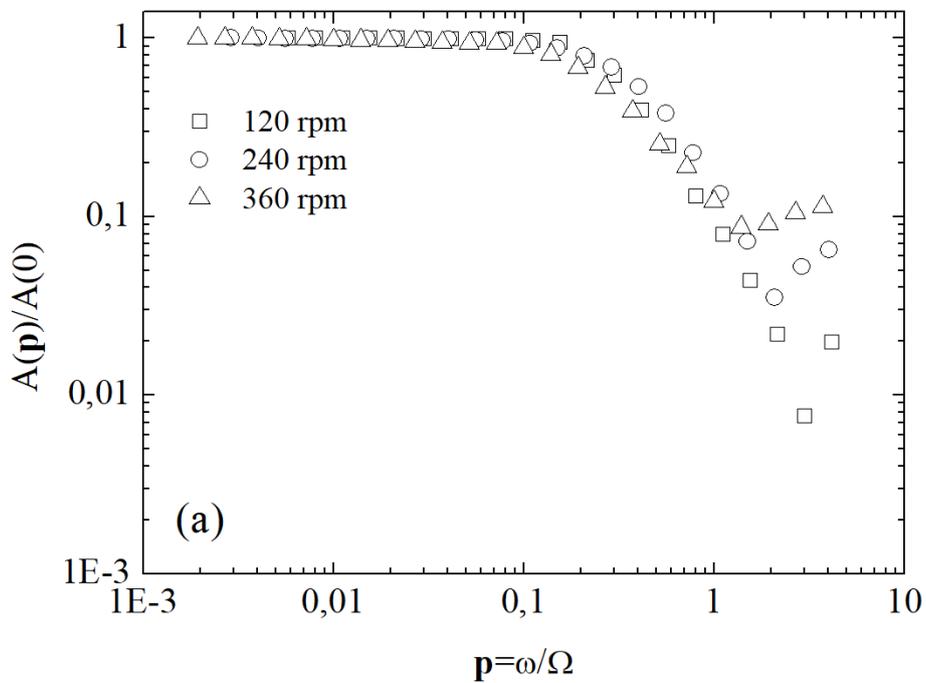


Figura 43: Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 e 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$ para uma velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



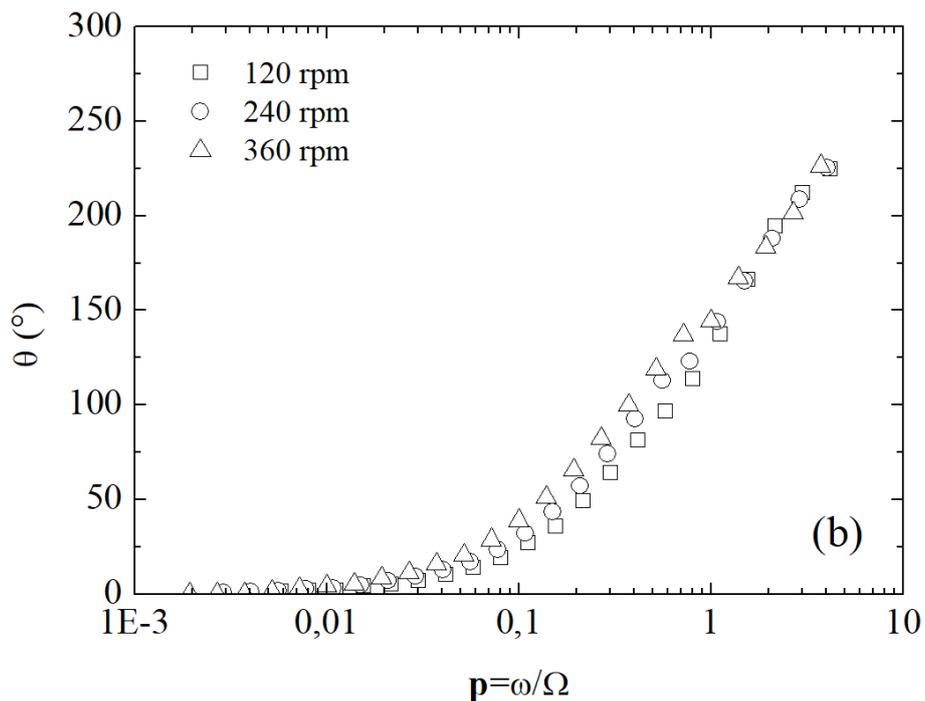


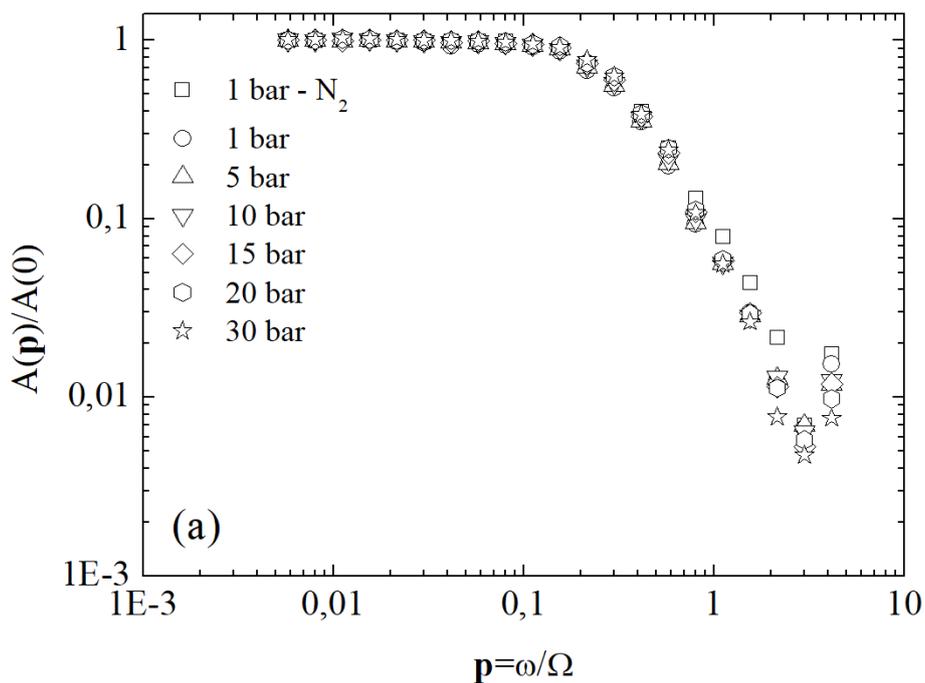
Figura 44: Curvas de EHD utilizando um EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 100% $N_{2(g)}$, para diferentes velocidades de rotação:(a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

É observado nas curvas apresentadas nas Figuras 41 a 43 que o comportamento para as pressões de 1 e 30 bar são praticamente idênticas; além destes resultados, as curvas apresentadas na Figura 44 mostram o efeito com a qual a amplitude reduzida e a fase se comportam em relação à frequência adimensional p e com a velocidade de rotação do EDR. Confrontando as amplitudes reduzidas das Figuras 41 a 43 com as curvas obtidas na Figura 40, nota-se que há uma mudança para altos valores de p , entre $1,00 \leq p \leq 10,00$, com o aparecimento de uma segunda constante de tempo.

Também é verificado que a fase das curvas mostradas nas Figuras 41 a 43 apresentam valores maiores, quando se comparam com a fase apresentada na curva da Figura 40. Tais resultados sugerem, em primeira análise, que a espécie $H^+_{(aq)}$ possa estar contribuindo em um comportamento semelhante à de um eletrodo parcialmente bloqueado, tomando como base os trabalhos de DESLOUIS e TRIBOLLET (1990), devido a capacidade desta espécie se encontrar adsorvida na superfície do eletrodo de platina.

5.2.3 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD): Efeito da pressão total das misturas contendo diversos teores de H₂S

A partir deste momento, várias medidas envolvendo as diferentes misturas contendo H₂S(g)/N₂(g) e H₂S(g)/CO₂(g) serão apresentadas. No entanto, devido a vasta quantidade de resultados obtidos, serão mostrados apenas alguns grupos de resultados que possibilitarão uma análise clara e profunda do mecanismo proposto, sem que haja qualquer depreciação da avaliação destes resultados. Assim como foi observado que a pressão total do sistema possui um papel direto no comportamento das curvas de polarização, quer seja para misturas H₂S(g)/N₂(g) como também para misturas H₂S(g)/CO₂(g), serão mostrados o comportamento das curvas de EHD para 0,10% H₂S(g)/N₂(g), 1,00% H₂S(g)/N₂(g) e 0,10% H₂S(g)/CO₂(g), com a devida discussão. Os resultados referentes a impedância eletrohidrodinâmica para a mistura 0,10% H₂S(g)/N₂(g) nas diferentes pressões totais e nas velocidades de rotação de 120, 240 e 360 rpm são apresentadas nas Figuras 45 a 47:



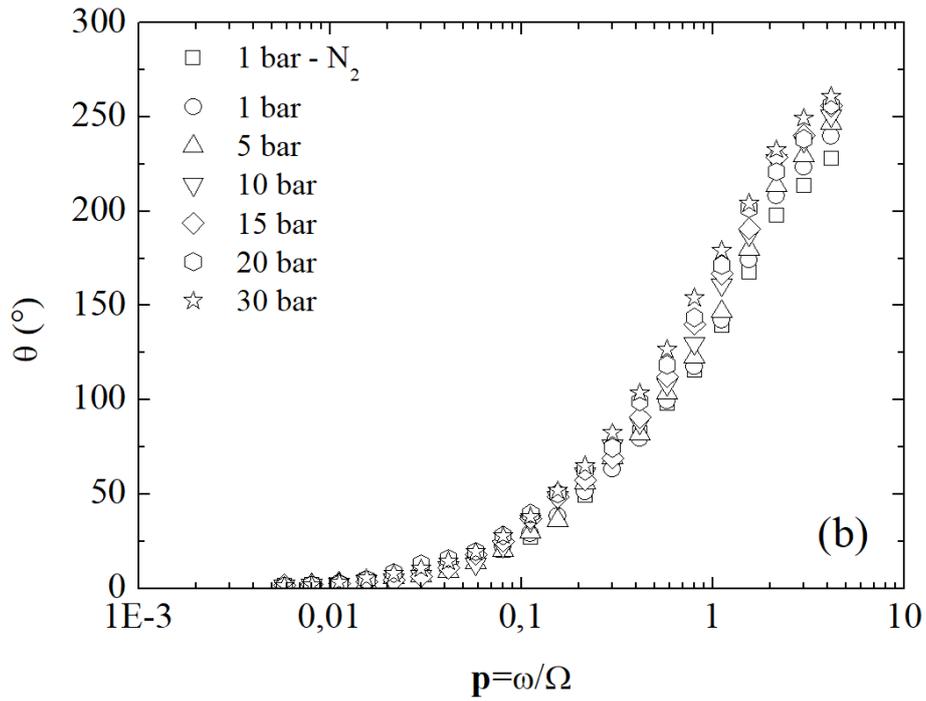
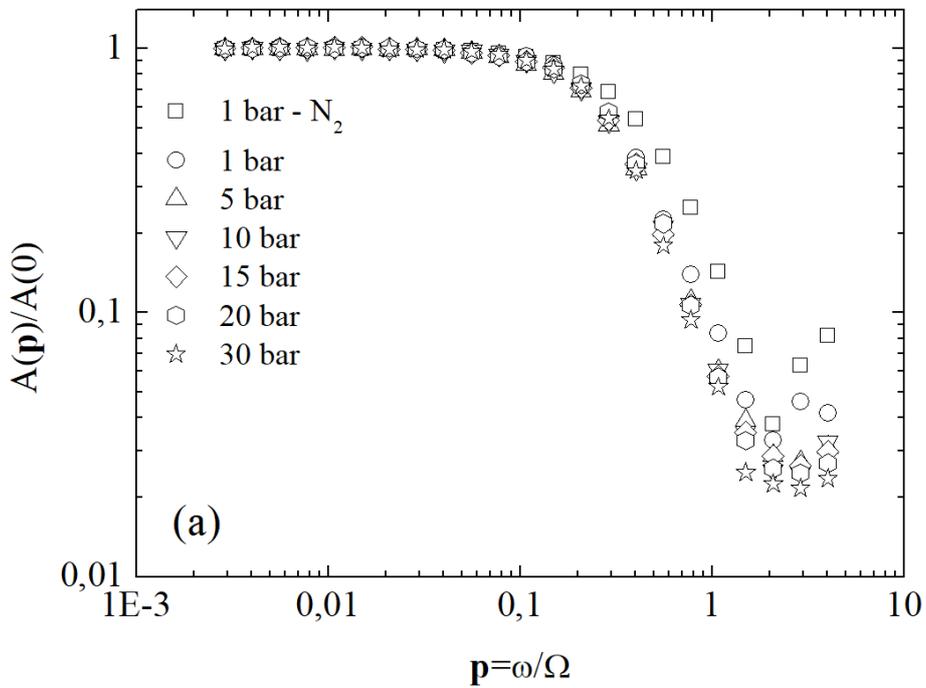


Figura 45: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



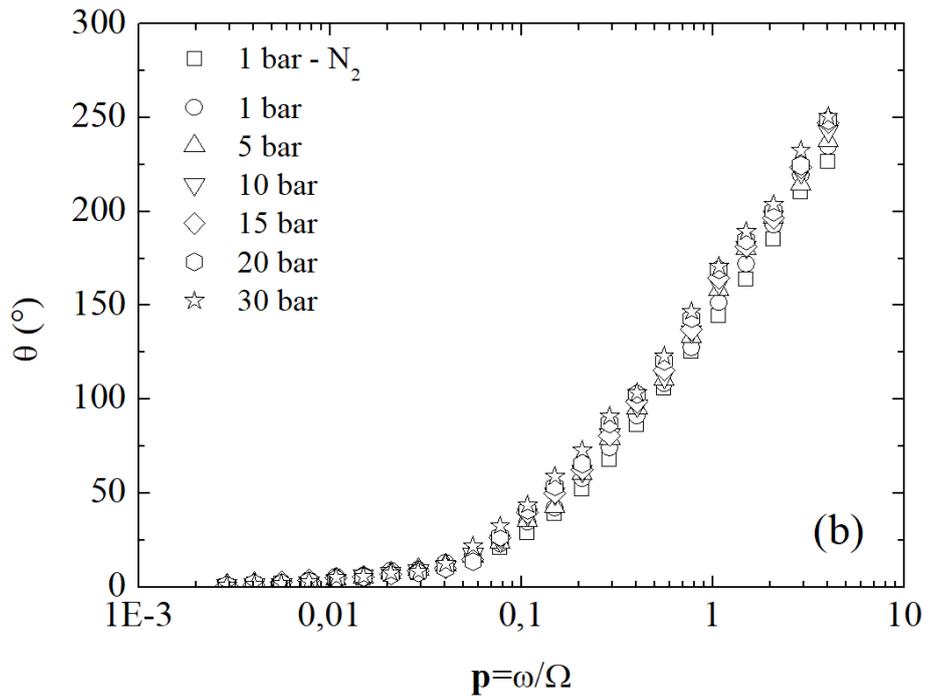
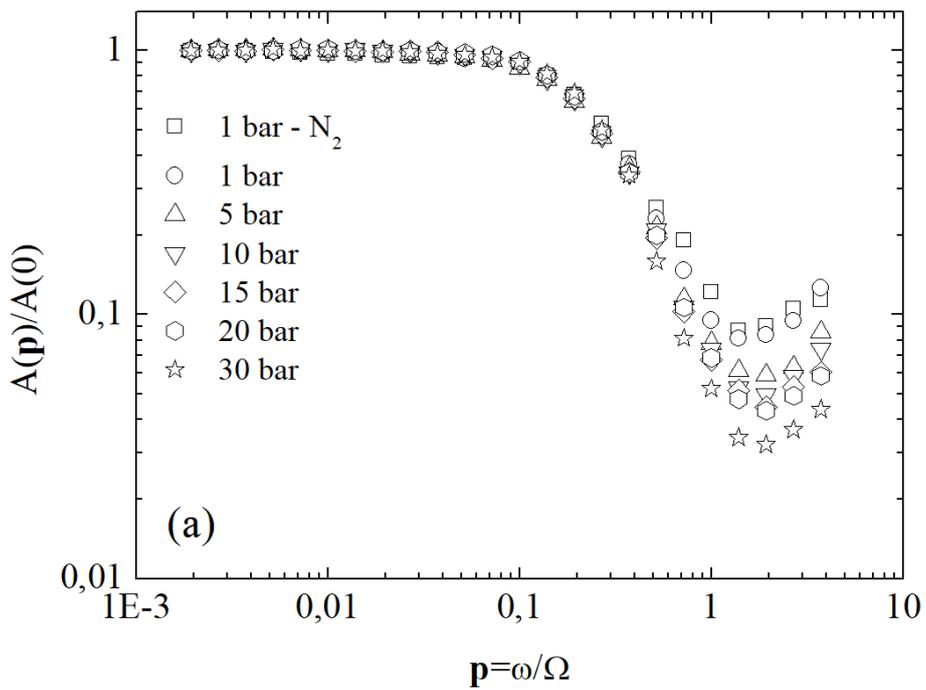


Figura 46: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



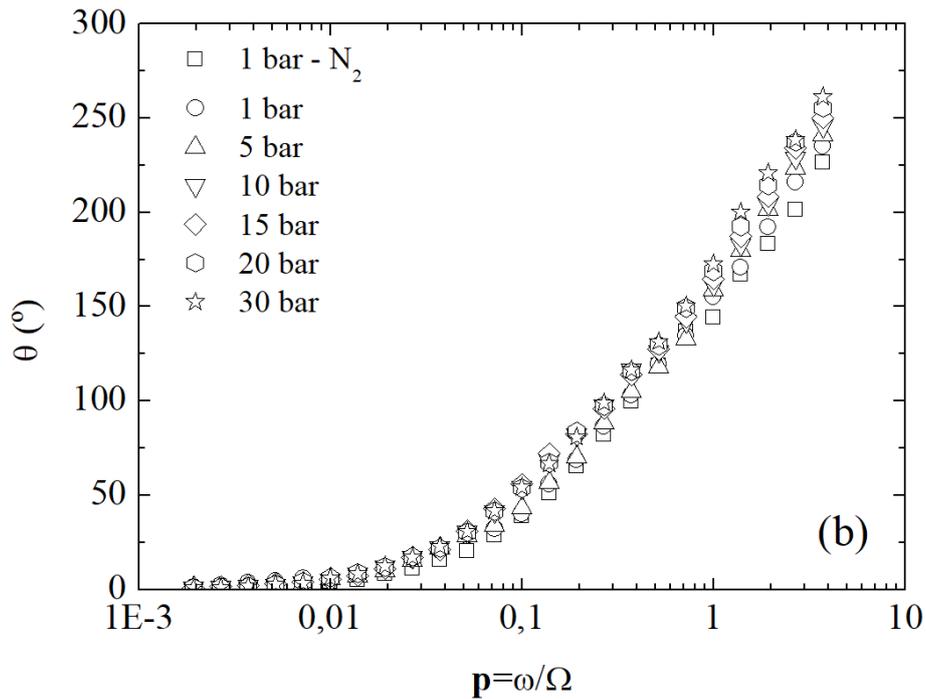


Figura 47: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

Com os resultados apresentados, observa-se um comportamento análogo aos que foram obtidos em mistura contendo 100% $N_{2(g)}$, sendo possível notar que a presença de $H_2S_{(g)}$ na mistura, em um teor de 0,10%, altera levemente o comportamento das curvas.

Nos resultados das Figuras 45 a 47, é observado um leve deslocamento das curvas para menores valores de p , entre $0,10 \leq p \leq 1,00$, assim como há também um maior pronunciamento da segunda constante de tempo, situada na região com valores de p elevados, entre $1,00 \leq p \leq 10,00$, utilizando como comparação as curvas referentes a mistura de 100% $N_{2(g)}$, sendo estes resultados um reflexo direto do aumento da pressão total do sistema. Também fica claro que o aumento da velocidade de rotação do EDR promove o deslocamento das curvas para menores valores de p , bem como é mostrado também uma melhor definição da segunda constante de tempo, para valores de p elevados.

Tais deslocamentos nas curvas de amplitude normalizada e de mudança de fase, quer seja em função da pressão total do sistema, ou em função da velocidade de rotação

do EDR, foram verificadas para todas as demais misturas com $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. Para a mistura 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$, os resultados são mostrados nas Figuras 48 a 50:

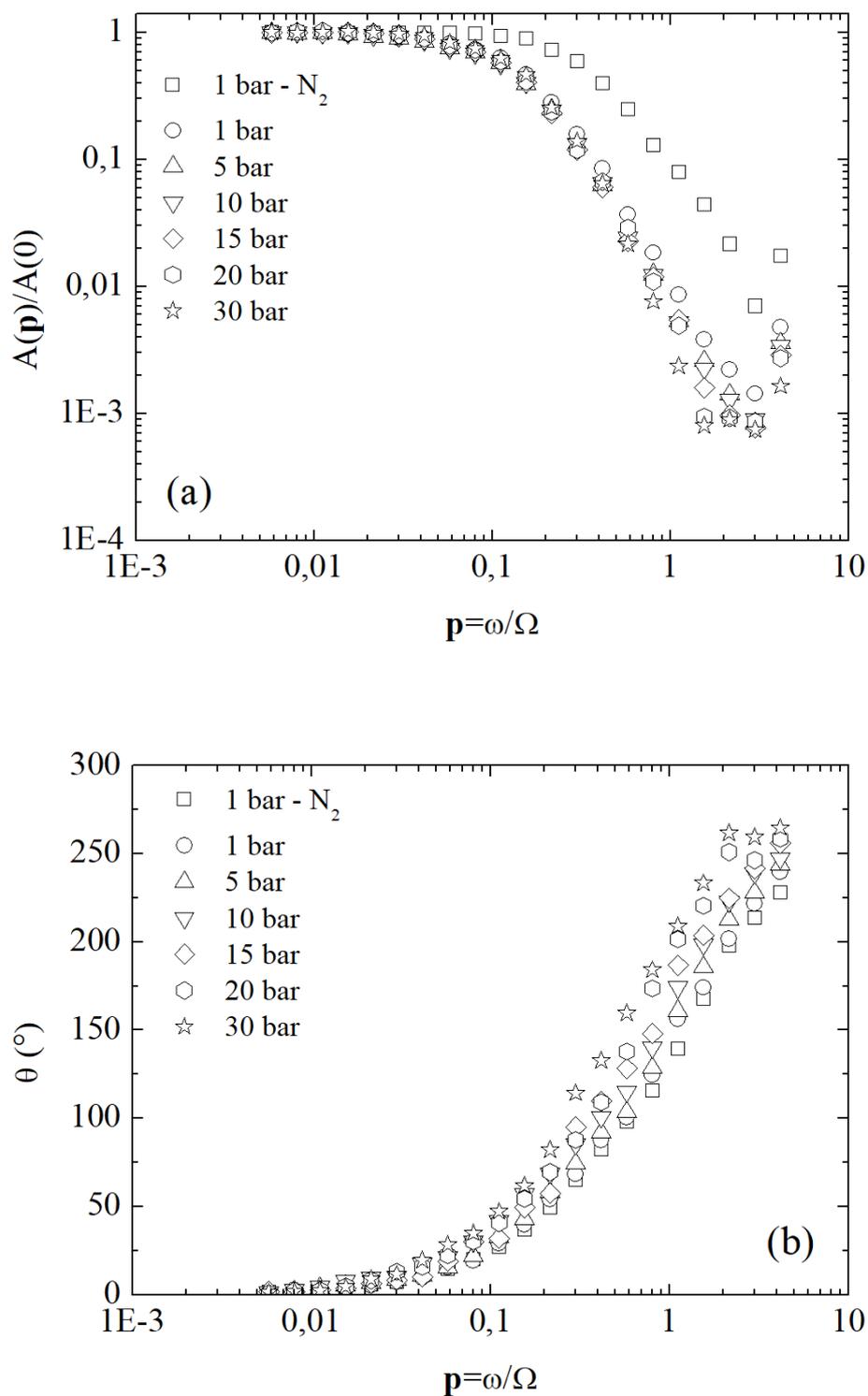


Figura 48: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 1,00% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{N}_{2(g)}$, velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

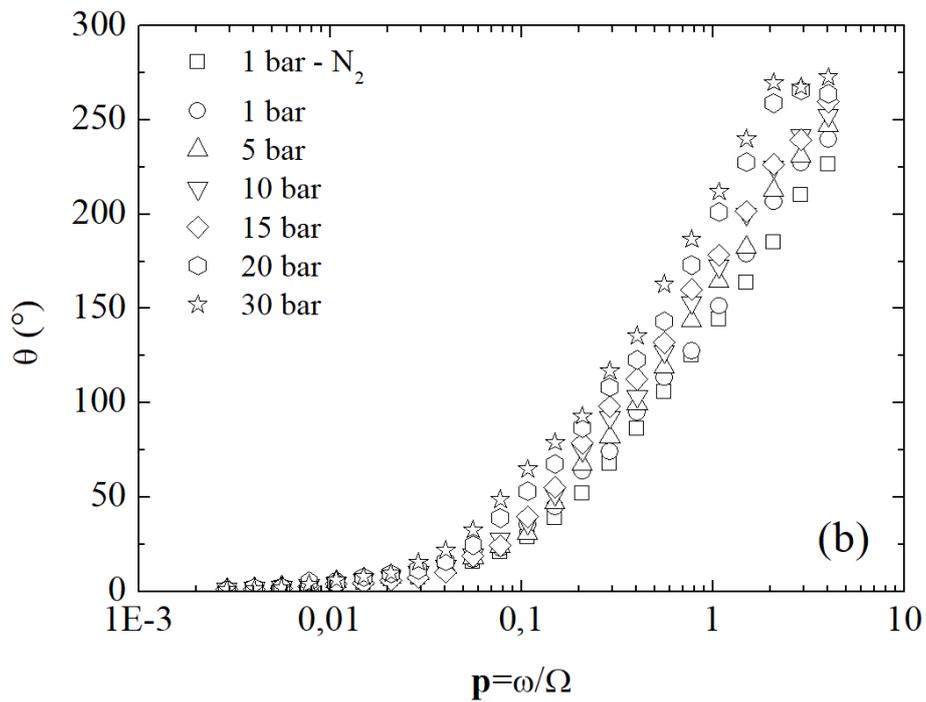
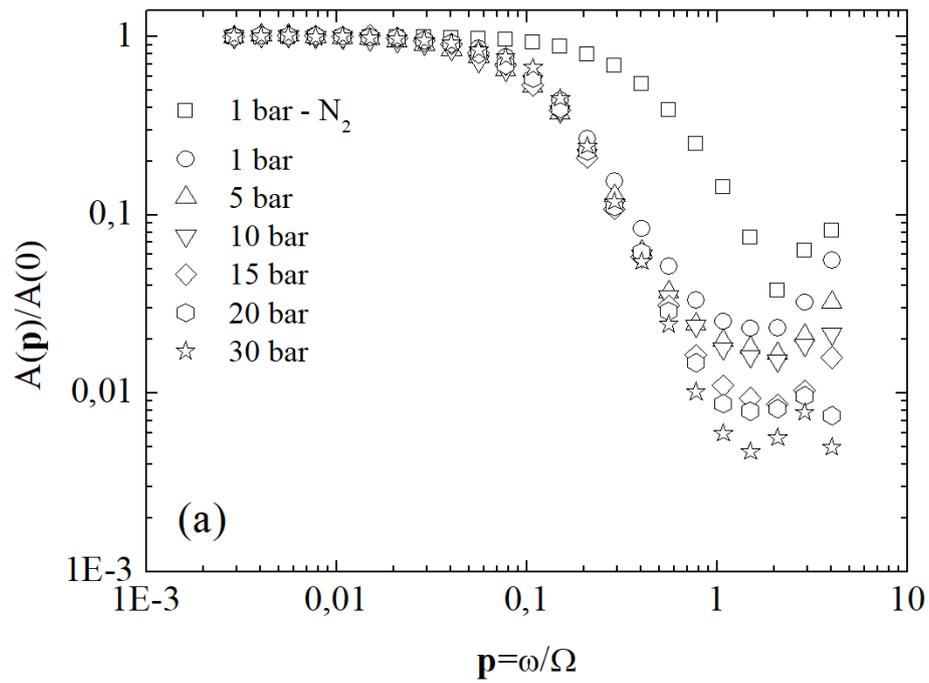


Figura 49: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

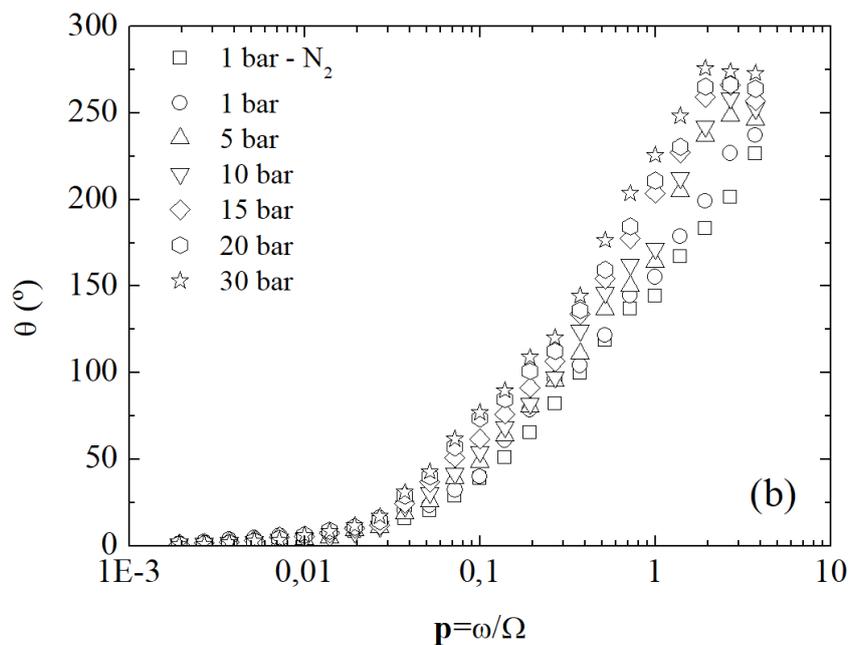
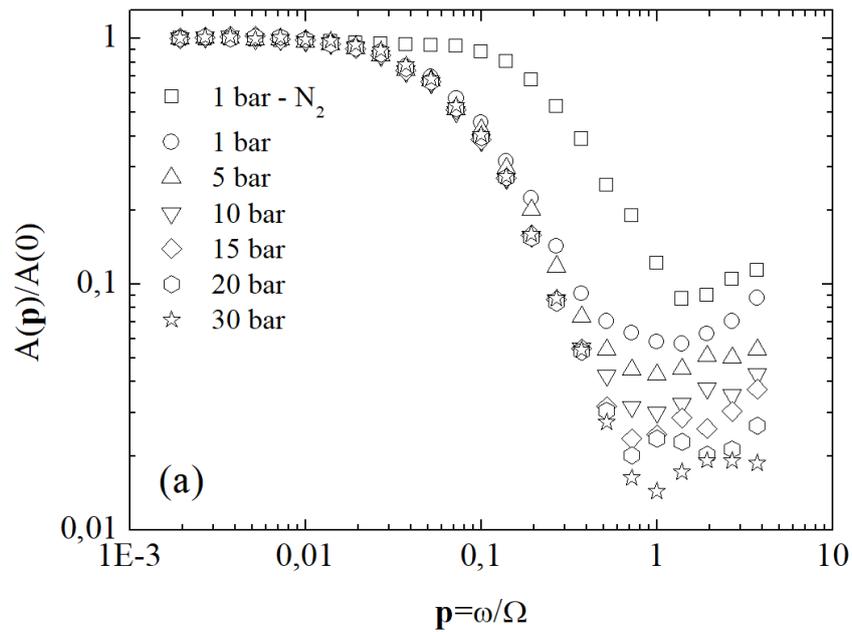


Figura 50: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

Conforme observado para a mistura de 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, os resultados mostrados nas Figuras 48 a 50 utilizando uma mistura de 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ mostram o mesmo comportamento de deslocamento das curvas para menores valores de p e aparecimento de uma segunda constante de tempo para valores de p elevados. Destaca-se também que

tanto o aumento da pressão total quanto o aumento da velocidade de rotação do EDR evidenciam os mesmos comportamentos supracitados. Por fim, para a mistura de 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_2_{(g)}$, os resultados são mostrados nas Figuras 51 a 53, a seguir:

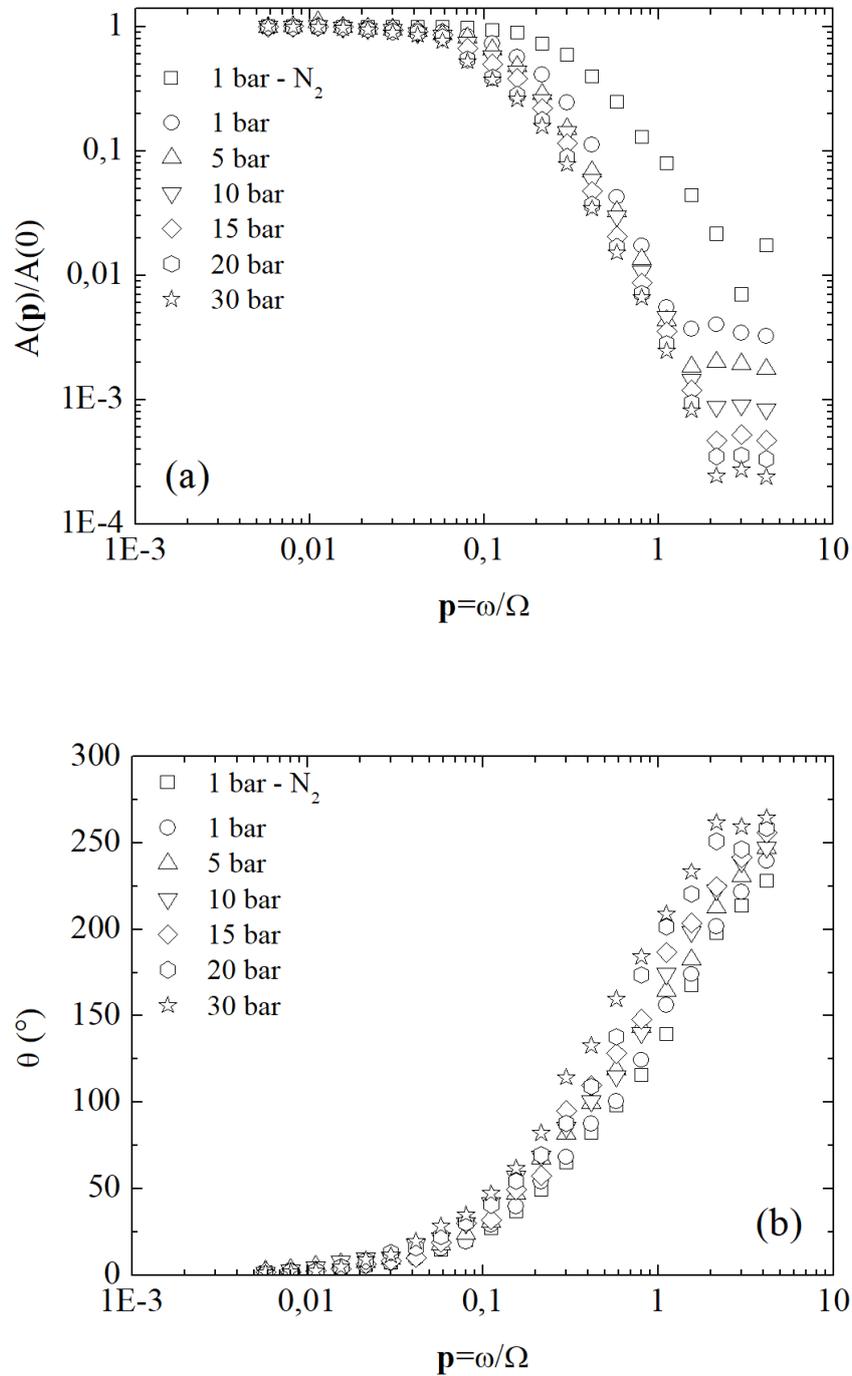


Figura 51: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_2_{(g)}$, velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

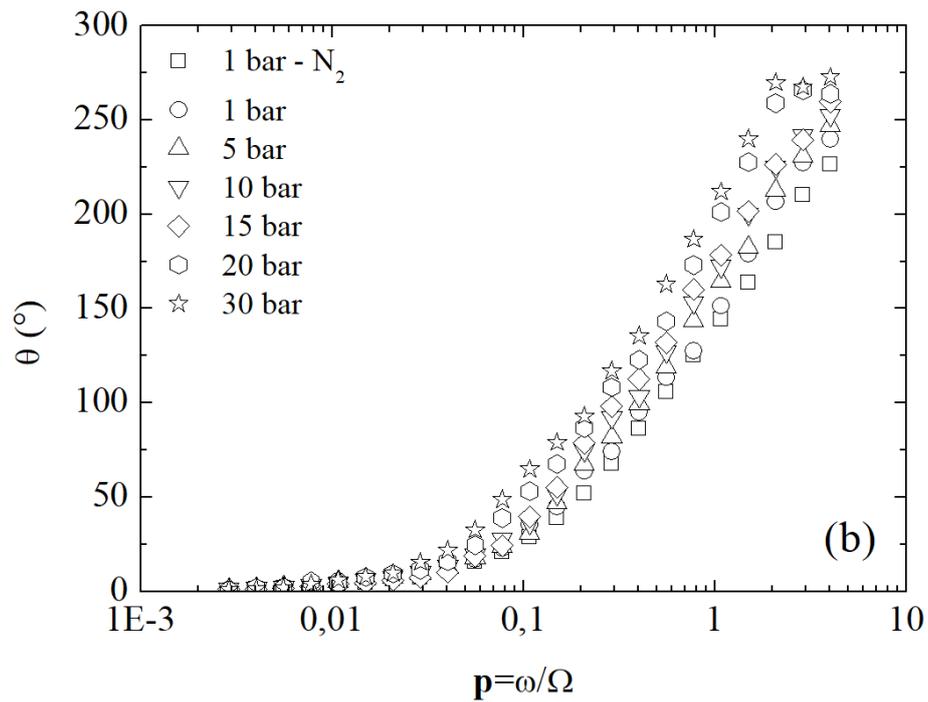
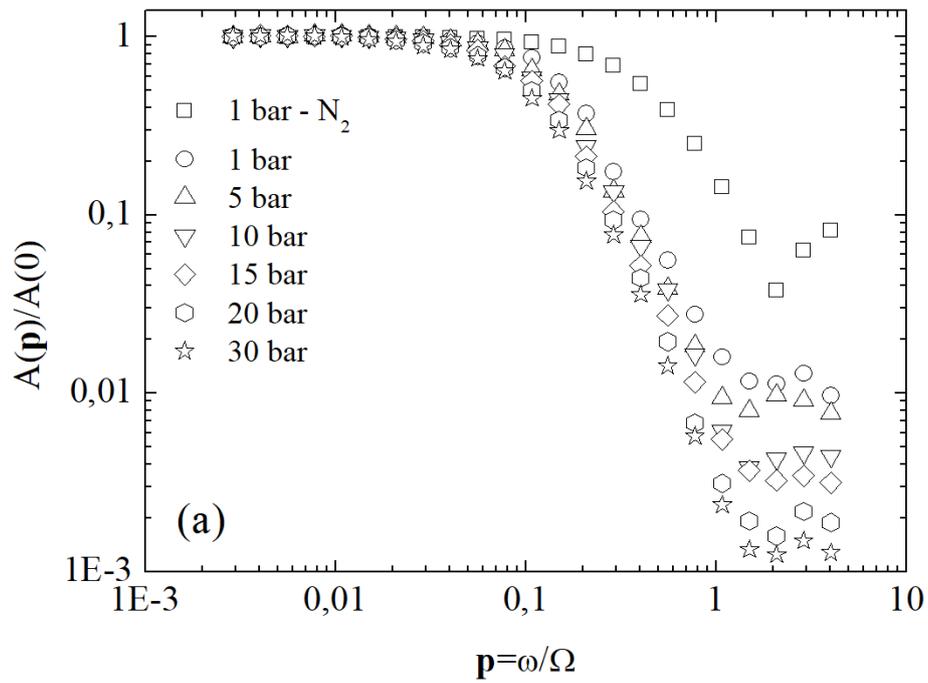


Figura 52: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

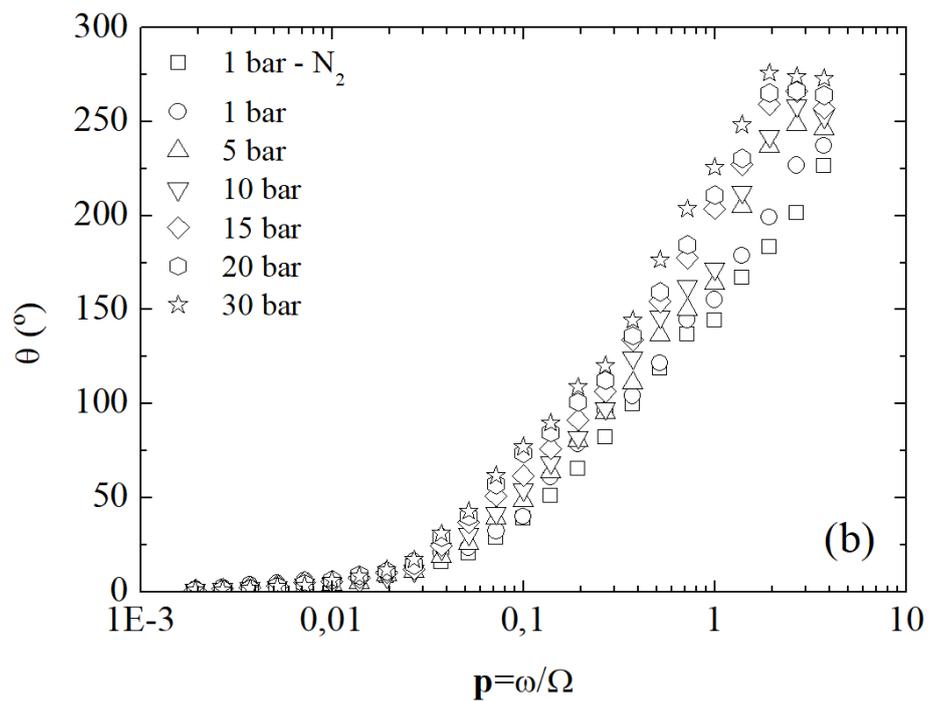
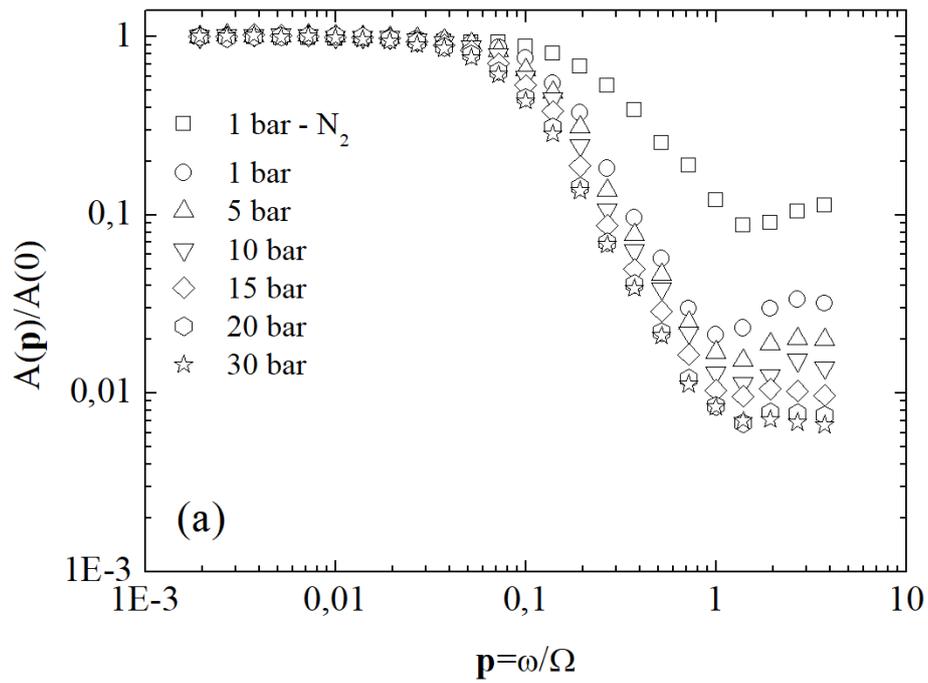


Figura 53: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressões de 1 à 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

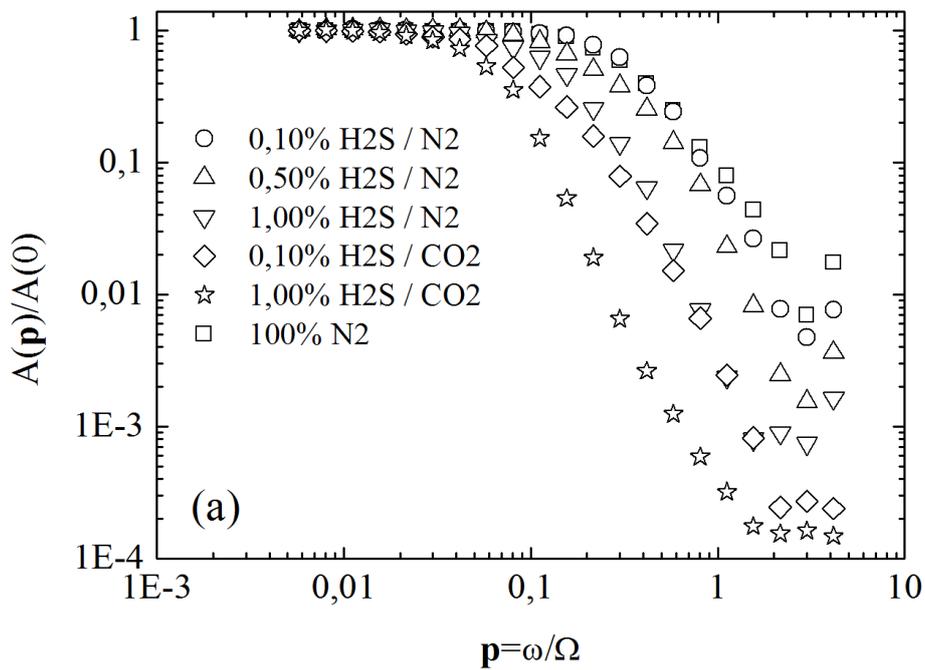
Os mesmos comportamentos onde há o deslocamento da curva de EHD para menores valores de p (entre $0,10 \leq p \leq 1,00$), e o aparecimento de uma segunda constante de tempo para valores de p mais elevados (entre $1,00 \leq p \leq 10,00$), são novamente observados nas Figuras 51 a 53, referentes as curvas para a mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$. É importante destacar que estes comportamentos, conforme foi mostrado para cada mistura, aumentam de forma monotônica à medida que o teor de $H_2S_{(g)}$ nas misturas é aumentado. Para misturas $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, as espécies $H_2S_{(g)}$ e $CO_{2(g)}$ contribuem com caráter simbiótico nestes comportamentos. Qualitativamente, os comportamentos citados acima foram obtidos em atmosferas contendo $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, embora nos resultados para a atmosfera de 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ haja um deslocamento muito suave para pequenos valores de p , sendo necessário analisar com bastante atenção para verificar tal deslocamento. No entanto, para a mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, tal deslocamento torna-se melhor observável.

Com relação ao comportamento verificado nas Figuras 51 a 53, referentes à mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, mesmo havendo uma concentração da espécie $H_2S_{(g)}$ igual para a mistura $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, tanto os deslocamentos das curvas, quanto um maior pronunciamento da segunda constante de tempo, estão associados com a presença de $CO_{2(g)}$ no sistema. No trabalho de MATTOS *et al.* (2017), os autores utilizaram com mistura 100% $CO_{2(g)}$ utilizando pressões totais de até 120 bar. Em seus resultados, os autores verificaram que o aumento da pressão total do sistema promoveu os mesmos deslocamentos das curvas de EHD para menores valores de p , como foi observado nos resultados contendo misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$. Além do deslocamento para baixos valores de p , também foi possível a observação de uma segunda constante de tempo, em um intervalo com valores de p elevados, semelhante aos resultados obtidos nas Figuras 45 a 53.

No entanto, somente um modelo analítico poderá definir, com propriedade, os processos acoplados presentes. Neste sentido, o modelo proposto por KITTEL *et al.* (2013) e TRIBOLLET *et al.* (2014) propõem um mecanismo de redução direta para o sistema contendo $H_2S_{(g)}$, fato este plenamente sustentado pelos mesmos autores e endossado pelos trabalhos de LOUČKA (1971), FAROOQUE e FAHIDY (1978), BERNARDI *et al.* (2009) e LOPES *et al.* (2011).

5.2.4 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD): Efeito das misturas de $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$

Neste tópico, serão analisados os comportamentos em relação às misturas e seus teores, onde o comportamento foi monotônico para todas as pressões totais utilizadas. Desta forma, foram separadas as curvas para todas as misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ à 30 bar, e os resultados podem ser vistos nas curvas das Figuras 54 a 56:



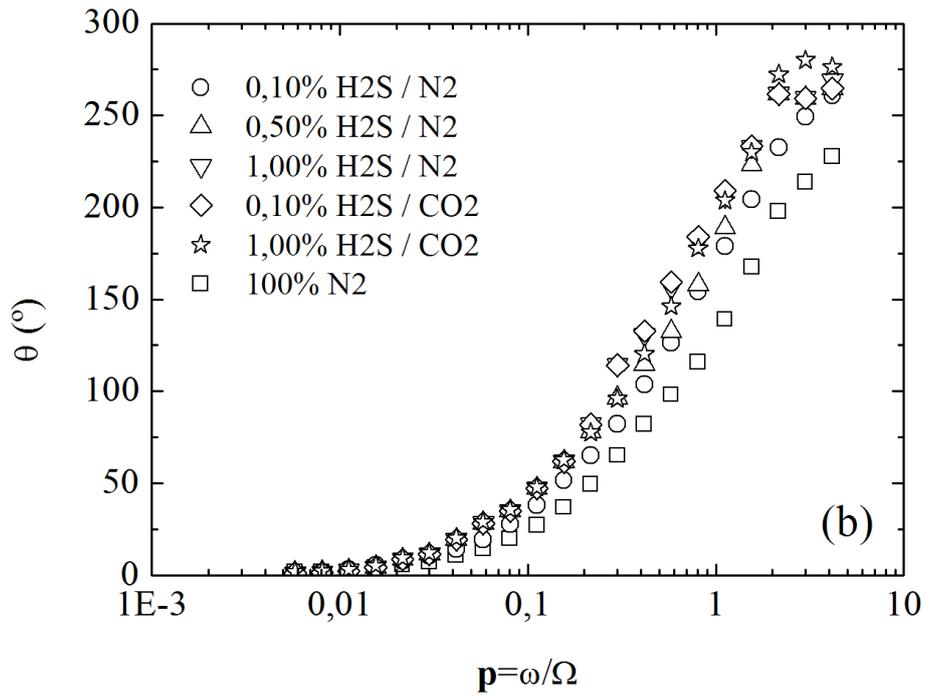
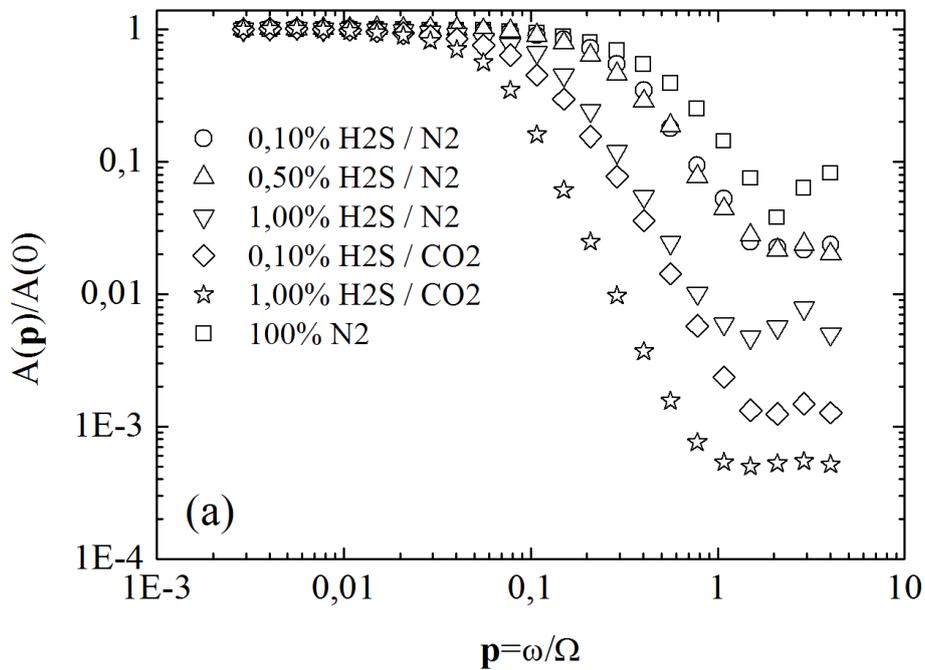


Figura 54: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar das misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a velocidade de rotação de 120 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



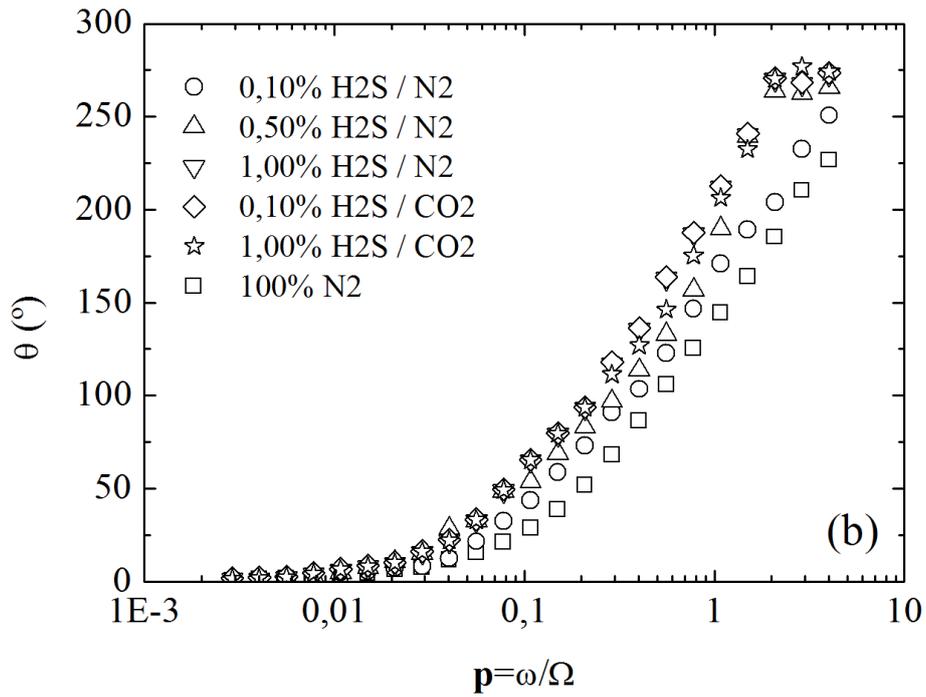
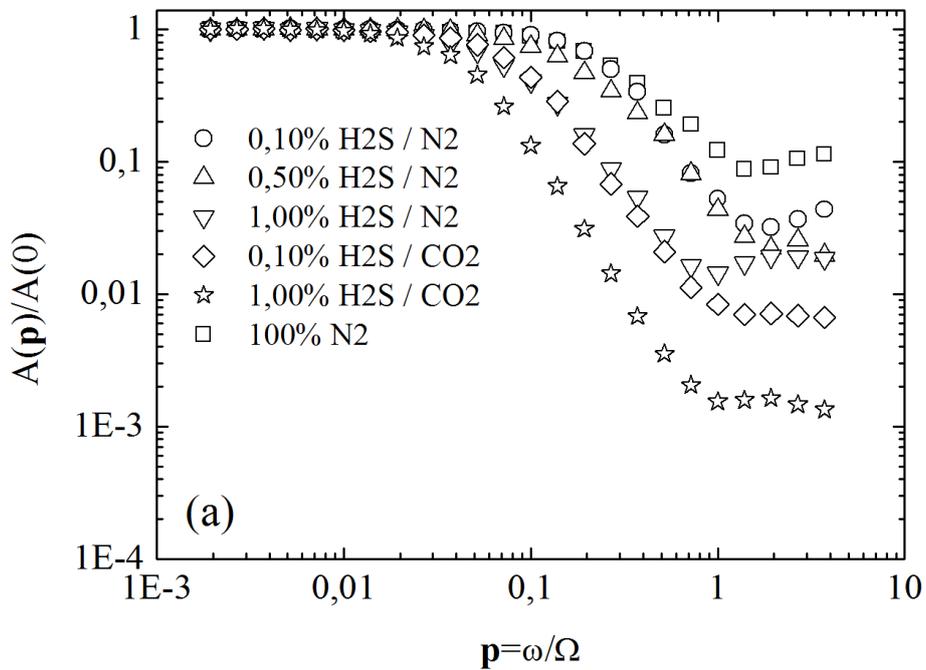


Figura 55: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar das misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a velocidade de rotação de 240 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional



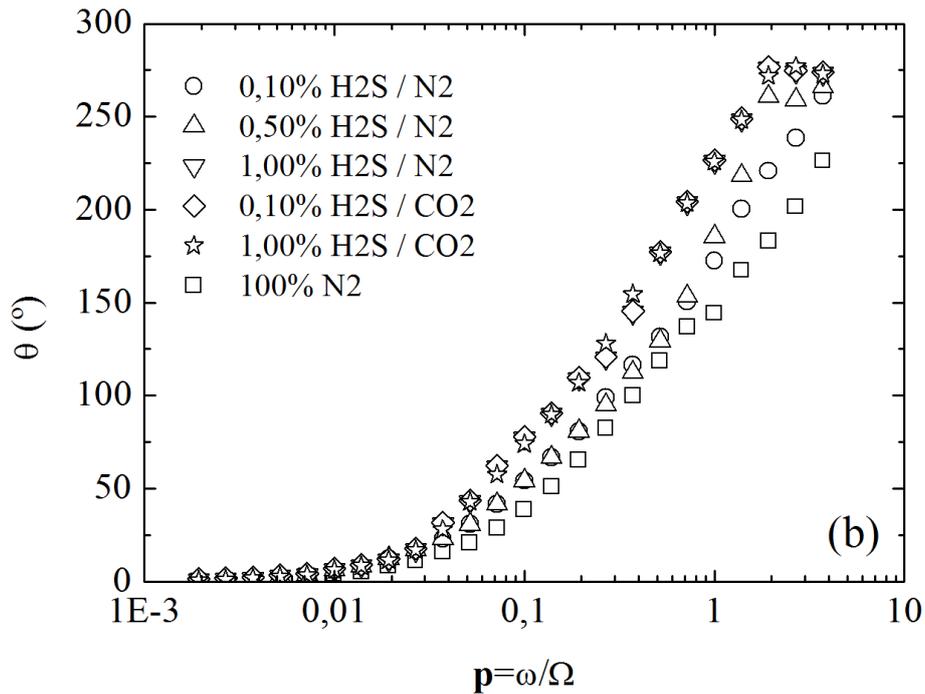


Figura 56: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar das misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, para a velocidade de rotação de 360 rpm: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

Os resultados das Figuras 54 a 56 mostram claramente a influência de como as misturas contendo $H_2S_{(g)}$, bem como os teores utilizados, atuam no comportamento das curvas de EHD. Novamente, é importante ressaltar que os comportamentos observados nestas curvas, para *todas* as pressões de trabalho utilizadas, apresentaram exatamente o mesmo comportamento que foi observado nas Figuras 54 a 56, para as mesmas misturas contendo $H_2S_{(g)}$ e seus respectivos teores.

Com relação às misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, fica claro que o aumento do teor de $H_2S_{(g)}$ na mistura promove um deslocamento da curva de amplitude normalizada cada vez maior para valores de p menores e, ao mesmo tempo, também há um maior pronunciamento de uma segunda constante de tempo para valores de p elevados. Para as curvas de mudança de fase, fica evidente que para valores de p elevados há um comportamento particular e interessante, com o aparecimento de uma oscilação próximo ao valor de 250° nas curvas. No tópico anterior, foi possível verificar que em uma única mistura $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, quer seja ela com 0,10% ou 1,00%, que a pressão total do sistema possui um papel importante no comportamento das curvas de EHD. De fato, tal influência no comportamento das curvas é de esperar, uma vez que parte do teor de $H_2S_{(g)}$ injetado é solubilizado e quanto maior

a pressão total do sistema, maior é a concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ na solução. Dessa forma, os resultados das Figuras 54 a 56 mostram que para uma pressão total constante, a mudança no teor da mistura $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_2_{(\text{g})}$ demonstra apresentar uma maior influência e, por sua vez, maior deslocamento das curvas de amplitude normalizada e de mudança de fase.

Quanto às misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_2_{(\text{g})}$, é evidente que o aumento do teor de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ na mistura promove o mesmo tipo de deslocamento da curva de amplitude normalizada para valores de p menores cada vez menores e, ao mesmo tempo, também há um maior pronunciamento de uma segunda constante de tempo para valores de p elevados. Da mesma forma que ocorre nas misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_2_{(\text{g})}$, para misturas $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_2_{(\text{g})}$ em regiões onde os valores de p são elevados, há um comportamento particular e interessante com o aparecimento de uma oscilação próximo ao valor de 250° . Novamente, tomando como base os resultados das Figuras 51 a 53 referentes às curvas da mistura 0,10% $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_2_{(\text{g})}$, apresentadas no tópico anterior, a pressão total do sistema possui um papel fundamental no comportamento das curvas apresentadas, uma vez que parte do teor de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ injetado é solubilizado, e quanto maior a pressão total do sistema maior será a concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ na solução.

Além deste fato, e do conseguinte papel que a mudança do teor da mistura apresenta uma maior influência em relação ao aumento da pressão total, é importante destacar que a presença de $\text{CO}_2_{(\text{g})}$ para misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ promove os maiores deslocamentos das curvas de amplitude normalizada e de mudança de fase, assim como também promove os maiores pronunciamentos de uma segunda constante de tempo já registrados. Estes pontos têm por consequência não apenas o efeito do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ nas reações de evolução de hidrogênio e no mecanismo de redução direta, como também o efeito do $\text{CO}_2_{(\text{g})}$ no mecanismo por efeito tampão.

5.2.5 - Curvas de impedância eletrohidrodinâmica (EHD): Efeito da velocidade de rotação do EDR

Neste tópico, serão analisados os comportamentos em relação à velocidade de rotação do EDR. Desta forma, foram separadas as curvas para todas as misturas $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_2_{(\text{g})}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_2_{(\text{g})}$ à 30 bar, e os resultados podem ser vistos nas curvas das Figuras 57 a 61, a seguir:

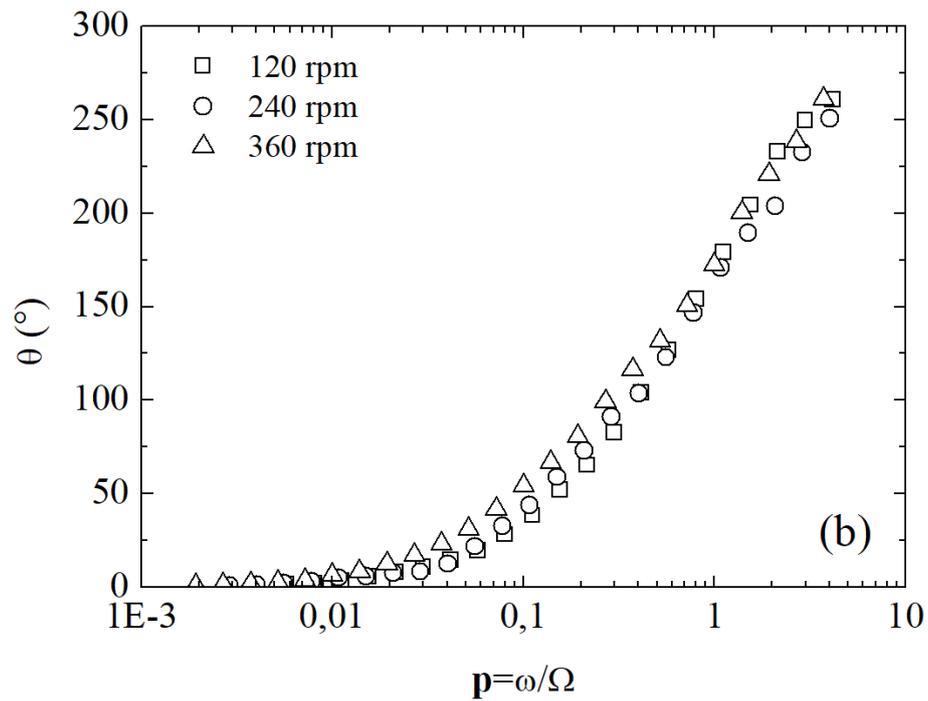
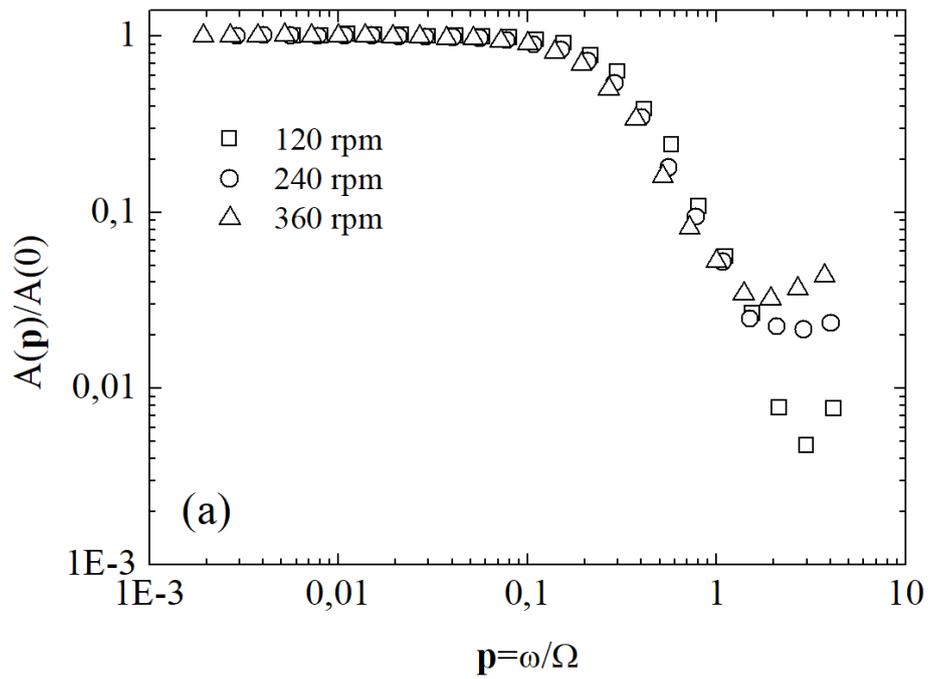


Figura 57: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

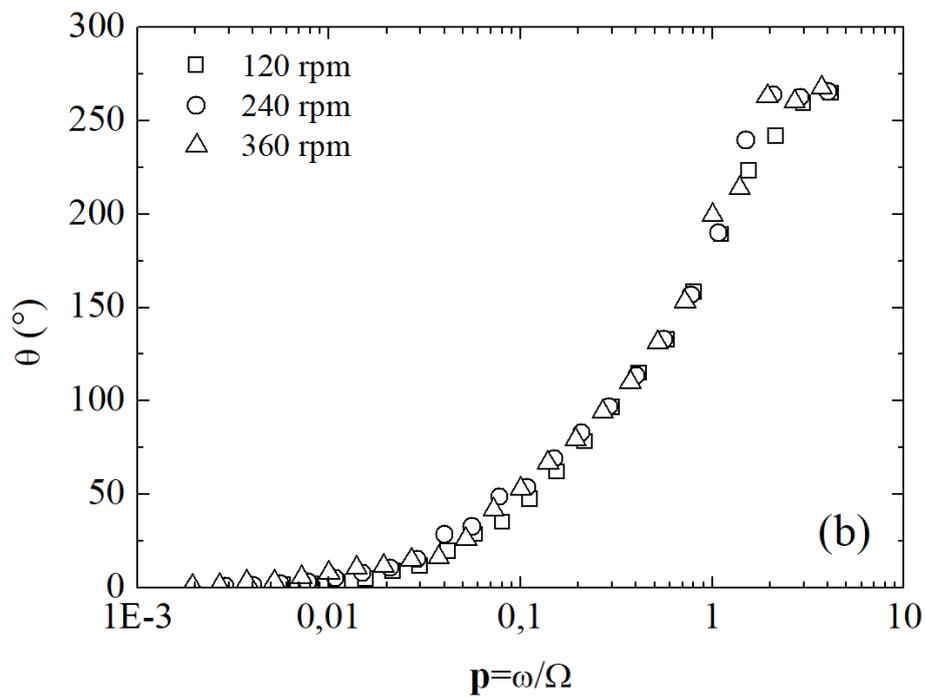
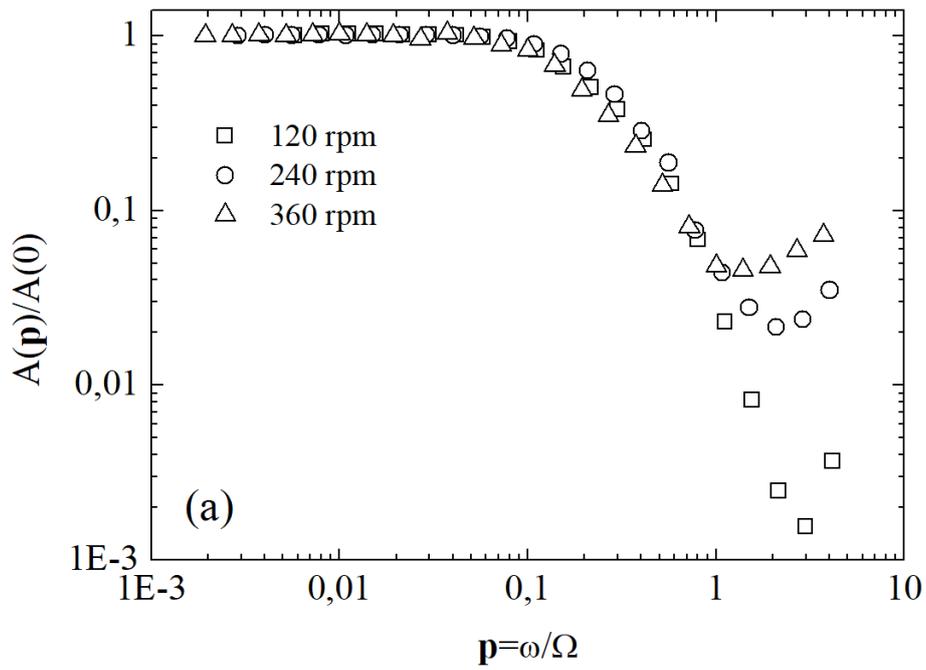


Figura 58: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

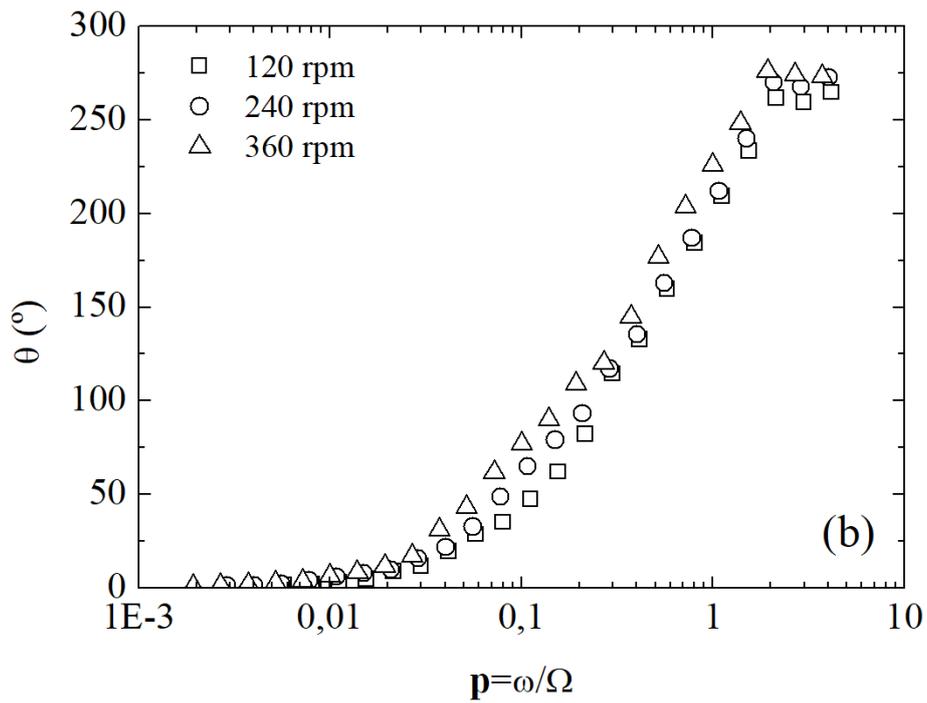
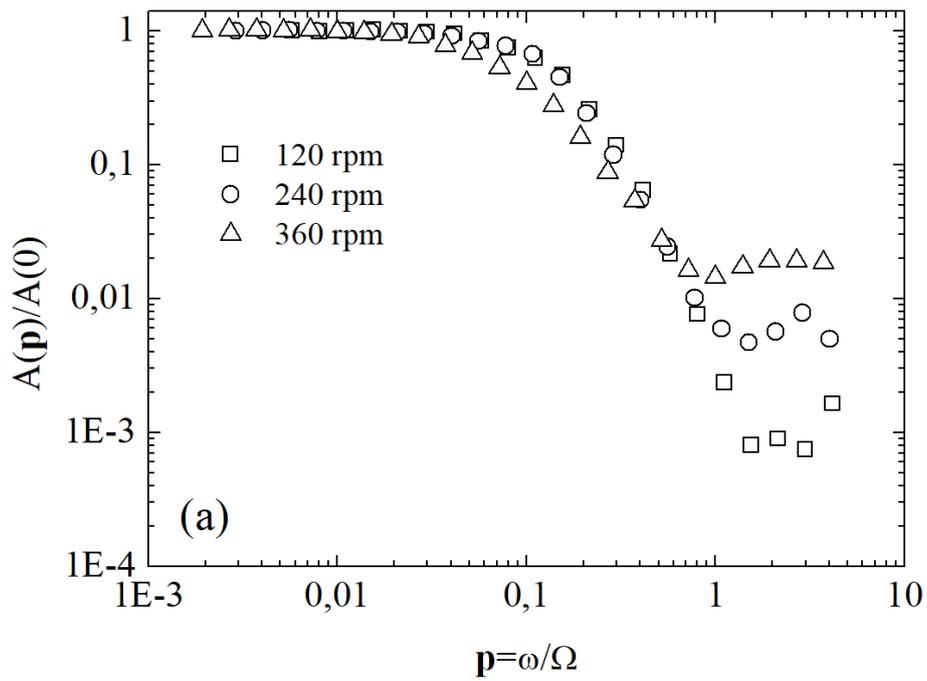


Figura 59: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

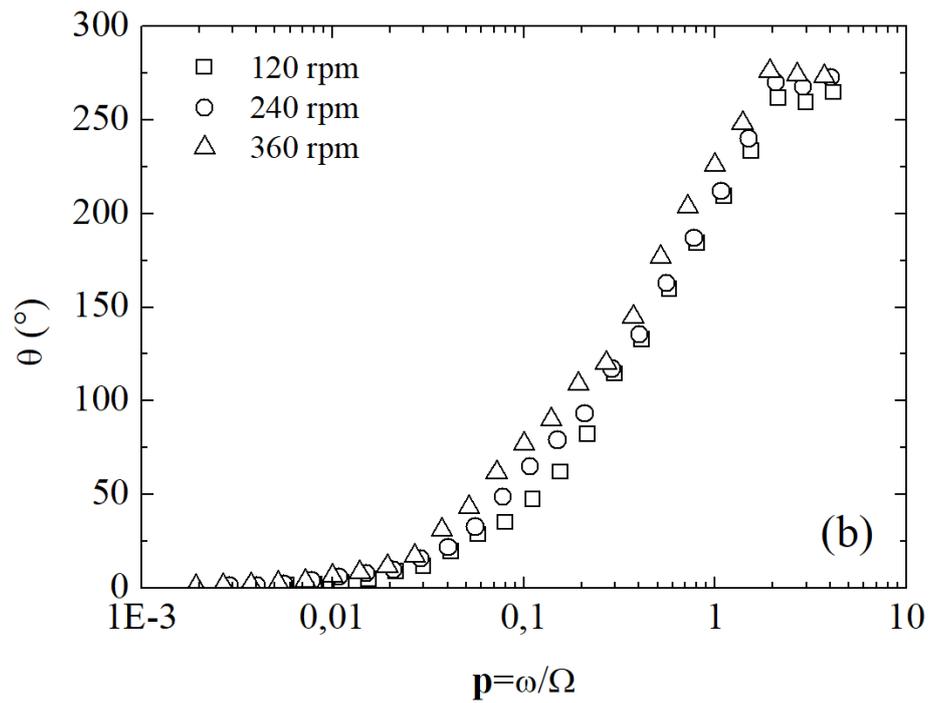
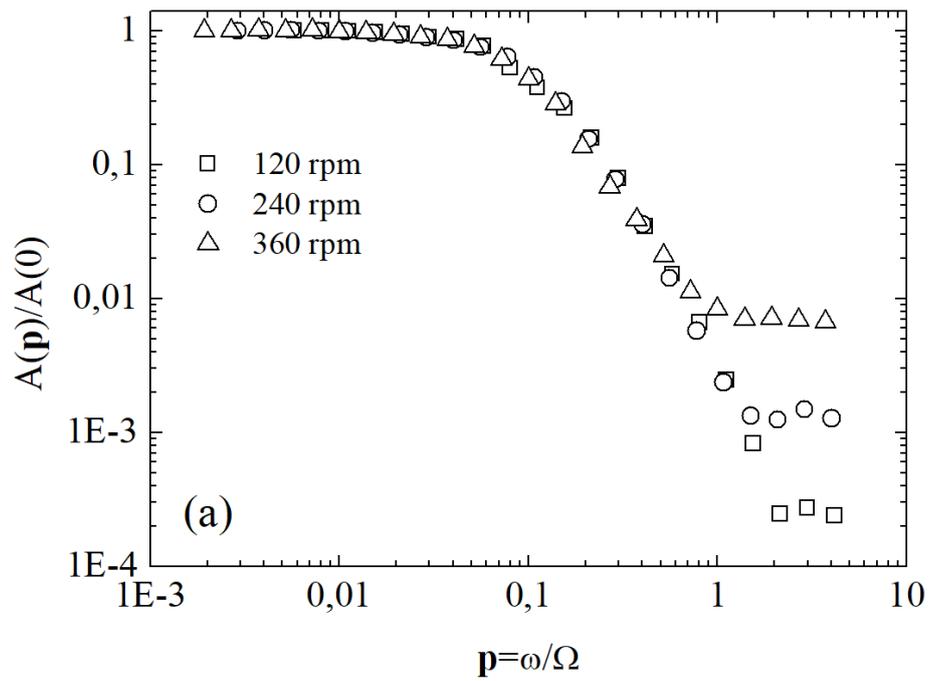


Figura 60: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 0,10% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

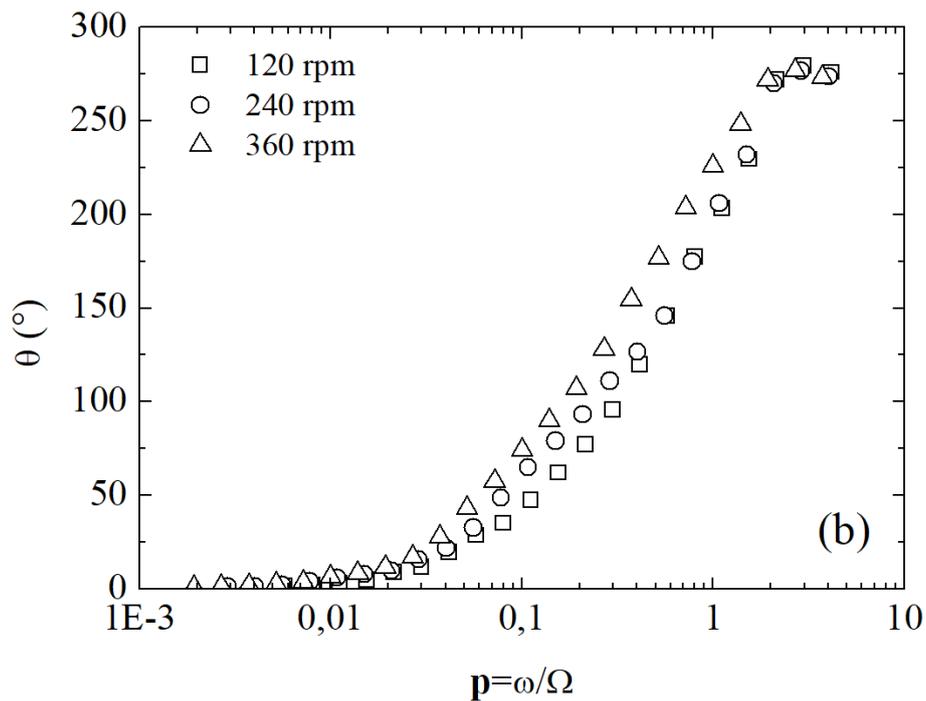
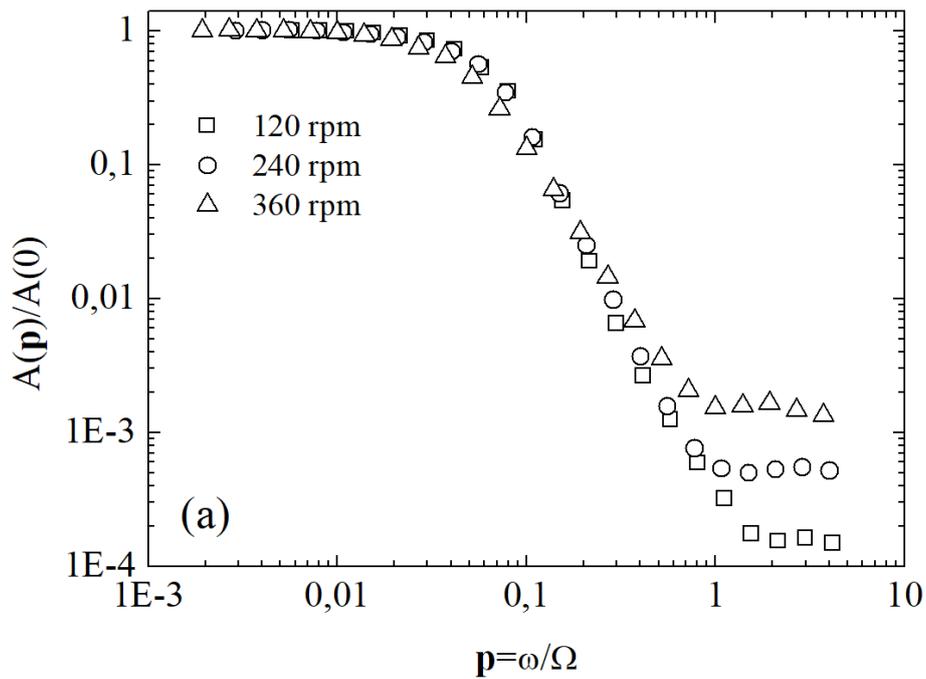


Figura 61: Curvas de EHD utilizando EDR de platina, solução de K_2SO_4 0,01 M, pressão de 30 bar da mistura 1,00% $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ para diferentes velocidades de rotação: (a) Amplitude normalizada vs. frequência adimensional; (b) Mudança de fase vs. frequência adimensional

De maneira análoga ao que ocorreu no tópico anterior avaliando as diferentes misturas com cada velocidade de rotação fixa, os resultados obtidos para cada pressão

total nas diferentes misturas gasosas e avaliando as diferentes velocidades de rotação aplicadas, os comportamentos mantiveram-se análogos, e os devidos deslocamentos para menores valores de p progrediram monotonicamente com o aumento da pressão total.

Com relação às curvas apresentadas nas Figuras 54 a 56 do tópico anterior, foi mostrado que o aumento do teor de $H_2S_{(g)}$ no sistema favorece uma maior solubilização desta espécie em soluções aquosas, de modo que a espécie $H_2S_{(g)}$ possui um papel fundamental no deslocamento das curvas para menores valores de p (entre $0,10 \leq p \leq 1,00$), como também atua em um maior pronunciamento da segunda constante de tempo na região com valores de p elevados (entre $1,00 \leq p \leq 10,00$). Com a presença do $H_2S_{(g)}$ em misturas contendo $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$, os deslocamentos das curvas e a manifestação ainda mais acentuada da segunda constante de tempo se dá não apenas da presença do $H_2S_{(g)}$ na solução, como também a espécie $CO_{2(g)}$ contribui para estes resultados. Vale lembrar que os trabalhos de MATTOS *et al.* (2017) e MATTOS *et al.* (2019) puderam mostrar com total clareza o efeito do $CO_{2(g)}$ em curvas de EHD para condições cuja pressão total do sistema variou de 1 à 120 bar, onde foram mostrados os mesmos comportamentos em relação aos deslocamentos para baixos valores de p , bem como o pronunciamento da segunda constante de tempo para valores de p elevados.

Nas Figuras 57 a 59 referentes às misturas de 0,10% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, 0,50% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ e 1,00% $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, respectivamente, é verificado um maior espaçamento na região onde há a presença da segunda constante de tempo, sendo ainda mais perceptível nas curvas de mudança de fase para as misturas com 0,50% e 1,00 $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$, onde nota-se uma oscilação para valores de p elevados. Para as curvas contendo misturas $H_2S_{(g)}/CO_{2(g)}$ apresentadas nas Figuras 60 e 61, independente do teor de $H_2S_{(g)}$ aplicado, mostram o mesmo comportamento para as misturas $H_2S_{(g)}/N_{2(g)}$ com teores elevados.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho, foi possível concluir os seguintes pontos:

- Uma nova configuração experimental foi validada e utilizada para trabalhar em ambientes contendo misturas $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_{2(\text{g})}$ e $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_{2(\text{g})}$ e altas pressões de trabalho, sendo este um feito inédito na literatura. Esta configuração permitiu estudar a reação de evolução de hidrogênio na presença da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ nas regiões de transferência de carga e nas regiões de transporte de massa;
- A região de transferência de carga, região mista e região de transporte de massa foram claramente observadas nas medidas de polarização catódica na etapa de certificação do equipamento como em misturas contendo 100% $\text{N}_{2(\text{g})}$. No entanto, nas diversas misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, e nas diversas pressões de trabalho, a região de transporte de massa não é bem definida por conta do fenômeno de adsorção da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ na superfície do eletrodo, propiciando a formação de patamares não bem definidos;
- A densidade de corrente catódica aumenta consideravelmente com o aumento da pressão total do sistema para cada teor de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, assim como o próprio aumento dos teores nas misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ também favorecem o aumento da densidade de corrente catódica e o deslocamento do sobrepotencial para valores mais catódicos, devido a uma maior solubilização da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ na solução aquosa;
- Para todas as pressões e misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, foi observado um comportamento linear para as curvas de Levich e Koutecký-Levich, onde foi possível não apenas verificar tal comportamento, como também foi possível obter os parâmetros I_0 , A e B das expressões (234) e (235), através de uma rotina de programação desenvolvida em ambiente MATLAB[®] utilizando regressão linear;

- Para misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$, houve a formação de dois patamares, onde foi possível verificar que o primeiro patamar é referente a redução catódica da espécie $\text{H}^+_{(aq)}$ à $\text{H}_{2(g)}$, ao passo que o segundo patamar está relacionado a redução direta da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ à $\text{H}_{2(g)}$, confirmando as hipóteses descritas pelos poucos trabalhos existentes na literatura, que utilizaram apenas curvas de polarização catódica em pressão ambiente;
- Acerca da natureza do substrato, os resultados apresentados deixaram claro que há uma influência categórica no comportamento das curvas de polarização, mostrando que as medidas de polarização realizadas utilizando eletrodo de platina há a formação de apenas um único patamar, em um largo intervalo de sobrepotencial catódico, ao passo que em eletrodo de aço inoxidável há a formação de dois patamares, ambos em intervalos de sobrepotenciais catódicos menores;
- Um mecanismo exclusivamente governado por efeito tampão não foi observado em um sistema contendo $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, pois tanto a concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, o pH no seio da solução e a natureza do substrato, agem categoricamente no comportamento das curvas de polarização. Devido às variáveis mencionadas, bem como o fato da adsorção de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ em superfície de platina, foi claramente mostrado que o mecanismo atuante é governado exclusivamente por um mecanismo de redução direta;
- As curvas de impedância eletrohidrodinâmica, para todas as pressões de trabalho em misturas contendo diferentes misturas e teores de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, mostraram deslocamentos de suas curvas de amplitude normalizada para baixos valores da frequência adimensional \mathbf{p} , como também foi possível verificar a formação de uma segunda constante de tempo para valores de \mathbf{p} elevados. Além das análises nas curvas de amplitude normalizada, também foi verificadas oscilações na mudança de fase para valores de \mathbf{p} elevados, confirmando a presença desta segunda constante de tempo;

- O aumento do teor de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ nas misturas utilizadas, bem como a presença do $\text{CO}_{2(\text{g})}$, propiciaram maiores deslocamentos das curvas de EHD para baixos valores de p , como também foi possível um maior pronunciamento da segunda constante de tempo, sendo estes resultados confirmados em literaturas recentes, que utilizaram ambientes contendo 100% $\text{CO}_{2(\text{g})}$ em um sistema que trabalhou utilizando desde pressão ambiente até 120 bar de pressão total;
- Os resultados das todas as curvas de polarização catódica e de impedância eletrohidrodinâmica mostraram ser plenamente compatíveis não apenas com um mecanismo de redução direta da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, como também com um mecanismo químico-eletrouímico (*Mecanismo CE*), que consiste em um mecanismo eletrouímico de redução da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ na superfície do eletrodo, sendo precedida por uma etapa química da reação de equilíbrio do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ em solução aquosa.

CAPÍTULO 7 - PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com base neste trabalho, foi possível obter e avaliar o mecanismo da reação de evolução do hidrogênio em ambientes contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, chegando a uma conclusão sólida e devidamente embasada sobre qual tipo de reação que ocorre neste sistema. Tal hipótese consiste um mecanismo de reação por redução direta, bem como a hipótese de que a espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ propicia um mecanismo químico-eletroquímico na superfície do eletrodo, sendo sustentada e corroborada com base nos resultados obtidos neste trabalho e nas informações que a literatura traz. Ao longo deste trabalho algumas medidas de polarização catódica em teores mais elevados de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ e de impedância eletroquímica foram realizadas, mas devido à vasta gama de resultados obtidos e de suas riquezas, optou-se para que estas medidas complementares que foram citadas fossem realizadas no futuro. Outras medidas foram cogitadas para serem realizadas, mas devido demandarem um maior tempo de execução, também optou-se para serem executadas *a posteriori*. Desta forma, há medidas experimentais e computacionais que possam dar uma clareza ainda maior das hipóteses que são sustentadas.

Para que mais respostas sobre a fenomenologia da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ seja alcançada, ou sirva como alicerce para trabalhos futuros, é mostrado a seguir algumas propostas de medidas que poderão trazer ainda mais esclarecimentos e conclusões fidedignas sobre o papel que a espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ possui em soluções aquosas e em ambientes cujas pressões de trabalho são elevadas:

Proposta 01: Medidas de impedância eletroquímica

Vários autores têm se dedicado ao estudo do mecanismo de corrosão do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ em soluções aquosas. Contudo, mesmo havendo consenso da parte destes autores quanto a algumas reações que podem ocorrer em ambientes contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$, ainda falta uma compreensão precisa e clara do(s) mecanismo(s) que venham a ocorrer; lacuna esta bem maior quando comparada aos estudos de mecanismos de corrosão em ambientes contendo $\text{CO}_2_{(\text{g})}$. Tais lacunas se mantêm e/ou surgem com o tempo, devido ao fato de que a esmagadora maioria dos trabalhos que tratam desse assunto utilizam metodologias e técnicas estacionárias simplórias, concentrando-se principalmente em curvas de

polarização anódica e catódica em eletrodos de aço carbono. Por estes fatos, alguns resultados não levam em consideração a formação de filmes de sulfeto de ferro que poderiam ser formados durante a reação, de maneira a prejudicar a qualidade dos resultados obtidos; por consequência, estes resultados podem levar a conclusões equivocadas quanto ao papel do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ no(s) mecanismo(s) de corrosão.

Apesar deste trabalho prezar pelo uso de técnicas estacionárias e transientes, como é o caso do uso da técnica de polarização catódica e de impedância eletrohidrodinâmica em condições de alta pressão para avaliação, compreensão e de estruturação fenomenológica do papel do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ em soluções aquosas, a técnica de impedância eletroquímica pode fornecer resultados muito interessantes quanto ao efeito do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ no processo de convecção-difusão, bem como do(s) mecanismo(s) que atua(m) neste sistema. Desta forma, a proposta do uso da técnica de impedância eletroquímica em misturas contendo $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{CO}_2(\text{g})$ é aventada.

Proposta 02: Medidas de pH interfacial

Há um consenso de todos os autores que estudaram o efeito da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ em solução aquosa de que na reação de equilíbrio do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ ocorre não apenas a primeira dissociação, com a formação das espécies $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$, como também ocorre a segunda dissociação, promovendo a formação de outra espécie $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, seguida da formação da espécie $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$. Caso a afirmação destes autores esteja correta, verificar-se-ia um aumento do pH na superfície do eletrodo. Porém, este aumento do pH seria elevado o suficiente a fim de promover a reação de evolução de hidrogênio por conta da reação de redução da água. Com base nesta premissa, a pergunta que surge é: Será mesmo que ocorre a segunda etapa de dissociação da espécie $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ sabendo que, para isto, é necessário estar em uma região de pH elevado onde ocorrerá a reação de redução da água?

Para que esta pergunta seja devidamente respondida, é proposta a medição do pH interfacial para verificar o tipo de comportamento dos sistema, quer seja para confirmação das propostas dos mecanismos reacionais dos autores, bem como para confrontar diretamente tais propostas.

Proposta 03: Simulação computacional

Trabalhos recentes na literatura têm buscado propor mecanismos de corrosão em aços carbonos e inoxidáveis em soluções aquosas, com a presença das espécies $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ e/ou $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ solubilizadas, utilizando algoritmos de simulação computacional como uma ferramenta fundamental para a proposição de tais mecanismos. Reconhecendo que cada um destes trabalhos têm obtido progresso devido a robustez analítica e numérica de seus algoritmos, estes trabalhos lidam apenas em situações à pressão ambiente, utilizando pressões parciais muito baixas das espécies supracitadas.

Com o intuito de avaliar o comportamento da corrente catódica em cada sistema, corroborando com os resultados experimentais de caráter estacionário e transiente obtidos nesta tese, é levantada a proposta de elaborar e aplicar algoritmos que descrevam o comportamento das espécies $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, a fim de ser possível determinar os valores de coeficientes de difusão e de viscosidade em cada sistema e, por fim, propor um modelo analítico que descreva o comportamento deste sistema, em função da concentração de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ e/ou $\text{CO}_{2(g)}$ presentes, bem como da pressão de trabalho imposta.

Proposta 04: Papel do $\text{H}^+_{(aq)}$ através da técnica de impedância eletrohidrodinâmica

O papel do $\text{H}^+_{(aq)}$ presente em solução aquosa e, principalmente, qual o mecanismo de redução do $\text{H}^+_{(aq)}$ para $\text{H}_{2(g)}$, ainda é um assunto em aberto na literatura, havendo poucos consensos e várias divergências entre os autores. Além disso, há uma enorme escassez de trabalhos na literatura que tratam do mecanismo de redução da espécie $\text{H}^+_{(aq)}$ utilizando técnicas experimentais aprimoradas, como o caso da impedância eletrohidrodinâmica.

Desta forma, é colocado como proposta de trabalho futuro a realização de estudos nas áreas experimental, numérico e analítico, conduzidos de maneira sistêmica e criteriosa utilizando a técnica de impedância eletrohidrodinâmica, bem como simulações computacionais e elaboração de modelos analíticos, a fim de que haja uma melhor compreensão do mecanismo de redução da espécie $\text{H}^+_{(aq)}$ em soluções aquosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERY, W. J., *Electrode Kinetics*, Claredon Press, cap. 5, Oxford, 1975.

ALBERY, W. J., “Effect of the dissociation of water on electrochemical studies involving hydrogen ions”, *Transactions of the Faraday Society*, v. 62, pp. 1575-1582, 1965.

ALMEIDA, T. C., BANDEIRA, M. C. E., MOREIRA, R. M., MATTOS, O. R., “Discussion on ‘Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on iron dissolution reaction’ by A. Kahyarian, B. Brown, S. Netic, [Corros. Sci. 129 (2017) 146-151]”, *Corrosion Science*, v. 133, pp. 417-422, 2018.

ALMEIDA, T. C., BARCIA, O. E., MOREIRA, R. M., BANDEIRA, M. C. E., MATTOS, O. R., “Discussion and challenges concerning the elaboration of a dissolution reaction mechanism”, *Electrochimica Acta*, v. 303, pp. 211-218, 2019.

AMIRFAKHRI, S. J., MEUNIER, J. L., BERK, D., “A comprehensive study of the kinetics of hydrogen peroxide reduction reaction by rotating disk electrode”, *Electrochimica Acta*, v. 114, pp. 551-559, 2013.

ANDERSON, A. B., ZHANG, T., “Hydrogen oxidation and evolution on platinum electrodes in base: Theoretical study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 24, pp. 8644-8648, 2007.

BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., “The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements”, *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 6, pp. 1003-1009, 1990.

- BERKOWITZ, B. J., HOROWITZ, H. H., “The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 129, n. 3, pp. 468-474, 1982.
- BERNARDI, F., ALVES, M. C. M., TRAVERSE, A., SILVA, D. O., SCHEEREN, C. W., DUPONT, J., MORAIS, J., “Monitoring atomic rearrangement in Pt_xPd_{1-x} (x = 1, 0.7 or 0.5) nanoparticles driven by reduction and sulfidation processes”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 10, pp. 3909-3916, 2009.
- BOLMER, P. W., “Polarization of iron in H₂S-NaHS buffers”, *Corrosion*, v. 21, n. 3, pp. 69-75, 1965.
- BUTLER, J. A. V., “Hydrogen overvoltage and the reversible hydrogen electrode”, *Proceedings of Royal Society London – Serie A*, v. 157, n. 891, pp. 423-433, 1936.
- BRUCKENSTEIN, S., MILLER, B., BELLAVANCE, M. I.; “Feasibility and applications of programmed speed control at rotating ring-disk electrodes”, *Analytical Chemistry*, v. 44, n. 12, pp. 1983-1992, 1972.
- CAPRANI, A., DESLOUIS, C., ROBIN, S., TRIBOLLET, B.; “Transient mass transfer at partially blocked electrodes: A way to characterize topography”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 238, pp. 67-91, 1987.
- CHENG, X. L., MA, H. Y., ZHANG, J. P., CHEN, X., CHEN, S. H., YANG, H. Q., “Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide”, *Corrosion*, v. 54, n. 5, pp. 369-376, 1998.
- CHIALVO, A. C., CHIALVO, M. R. G., QUAINO, P. M., “Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description”, *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 25, pp. 7396-7403, 2007.

- COCHRAN, W. G., “The flow due to a rotating disc”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 30, n. 3, pp. 365-375, 1934.
- CONTRACTOR, A. Q., LAL, H., “Two forms of chemisorbed sulfur on platinum and related studies”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 96, n. 2, pp. 175-181, 1979.
- COSTA, T., *Corrida para o mar*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf . Acesso em: 14 dez. 2016, 13:06:00.
- DE WAARD, C., MILLIAMS, D. E., “Carbonic acid corrosion of steel”, *Corrosion*, v. 31, n. 5, pp. 177-181, 1975.
- DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., DUPRAT, M., MORAN, F.; “Transient mass transfer at a coated rotating disk electrode – Diffusion and Electrohydrodynamical Impedances”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 134, n. 10, pp. 2496-2501, 1987.
- DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., “Flow modulation technique and EHD impedance: A tool for electrode processes and hydrodynamics studies”, *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 10, pp. 1637-1648, 1990.
- DRAVNIEKS, A., SAMANS, C. H., “Kinetics of reaction of steel with hydrogen hydrogen-sulfide mixtures”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 105, n. 4, pp. 183-191, 1958.
- DUMARGE, P.; “Perturbations des couches difuses – II. Methodes de resolution des equations de perturbation dans quelques cas monodimensionnels stationnaires”, *Electrochimica Acta*, v. 17, pp. 819-832, 1972.

- EBERHARDT, D., SANTOS, E., SCHMICKLER, W., “Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes – first results”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 461, pp. 76-79, 1999.
- EISENBERG, M., TOBIAS, C. W., WILKE, C. R., “Ionic mass transfer and concentration polarization of rotating electrodes”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 101, n. 6, pp. 306-320, 1954.
- ESMAEELY, S. N., BROWN, B., NEŠIĆ, S., “Verification on a electrochemical model for aqueous corrosion of mild steel for H₂S partial pressure up to 0.1 MPa” *Corrosion*, v. 73, n. 2, pp. 144-154, 2017.
- FAROOQUE, M., FAHIDY, T. Z., “The electrochemical oxidation of hydrogen sulfide in the Tafel region and under mass transport control”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 125, n. 4, pp. 544-546, 1978.
- FERNÁNDEZ, J. L., “Analysis of the hydrogen electrode reaction mechanism in thin-layer cells. 1. Theory”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 650, n. 1, pp. 90-97, 2010.
- FERNÁNDEZ, J. L., BONAZZA, H. L., VEGA, L. D., “Analysis of the hydrogen electrode reaction mechanism in thin-layer cells. 2. Study of hydrogen evolution on microelectrodes by scanning electrochemical microscopy”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 713, pp. 9-16, 2010.
- FERNÁNDEZ, J. L., ARCE, M. D., BONAZZA, H. L., “Kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in unbuffered media. Theory and studies on Pt microelectrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 107, pp. 248-260, 2013.

- GABRIELLI, C., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H.; “The use of a.c. techniques in the study of corrosion and passivity”, *Treatise on Materials Science and Technology*, v. 23, pp. 395-451, 1983.
- GAO, S., BROWN, B., YOUNG, D., NEŠIĆ, S., SINGER, M., “A modified thermodynamic model for the prediction of mild steel corrosion product formation at high temperature in aqueous H₂S environment”, CORROSION/19, paper no. 12869 (Houston, TX: NACE, 2019).
- GALVAN-MARTINEZ, R., MENDOZA-FLORES, J., DURAN-ROMERO, R., GENESCA, J., “Effect of turbulent flow on the anodic and cathodic kinetics of API X52 steel corrosion in H₂S containing solutions. A rotating cylinder electrode study”, *Materials and Corrosion*, v. 58, n. 7, pp. 514-521, 2007.
- GRAY, L. G. S., ANDERSON, B. G., DANYSH, M. J., TREMAINE, P. R., “Mechanism of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4,” CORROSION/89, paper no. 464 (Houston, TX: NACE, 1989).
- GURNEY, R. W., “The quantum mechanics of electrolysis”, *Proceedings of Royal Society London – Serie A*, v. 134, n. 823, pp. 137-154, 1931.
- HARMANDAS, N. G., KOUTSOUKOS, P. G., “The formation of iron (II) sulfides in aqueous solutions”, *Journal of Crystal Growth*, v. 167, n. 3, pp. 719-724, 1996.
- HUANG, H., SHAW, W. J. D., “Electrochemical aspects of cold work effect on corrosion of mild steel in sour gas environments”, *Corrosion*, v. 48, n. 11, pp. 931-939, 1992.
- IOFA, Z. A., BATRAKOV, V. V., CHO-NGOK-BA., “Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt” *Electrochimica Acta*, v. 9, n. 12, pp. 1645-1653, 1964.

- KAHYARIAN, A., NEŠIĆ, S., “H₂S corrosion of mild steel: A quantitative analysis of the mechanism of the cathodic reaction” *Electrochimica Acta*, v. 297, pp. 676-684, 2019.
- KHARAKA, Y. K., PERKINS, E. H., GUNTER, W. D., DEBRAL, J. D., BAMFORD, C. H., “Solmineq 88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions” ACS Symposium Series, pp. 117-127, 1988.
- KITTEL, J., ROPITAL, F., GROSJEAN, F., SUTTER, E. M. M., TRIBOLLET, B., “Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 1: Characterisation of H₂S reduction on a 316L rotating disc electrode”, *Corrosion Science*, v. 66, pp. 324-329, 2013.
- LEVART, E., SCHUHMANN, D.; “Sur la determination generale du comportement transitoire d’une electrode a disque tournant soumise a une perturbation electrique de faible amplitude”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 28, n. 1, pp. 45-56, 1970.
- LEVICH, G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Inc., Canada, 1962.
- LEE, K. L. J., NEŠIĆ, S., “The effect of trace amount of H₂S on CO₂ corrosion investigated by using the EIS technique”, CORROSION/05, paper no. 05630 (Houston, TX: NACE, 2005).
- LINTER, B. R., BURSTEIN, G. T., “Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions”, *Corrosion Science*, v. 41, pp. 117–139, 1999.
- LOPES, T., PAGANIN, V. A., GONZALEZ, E. R., “The effects of hydrogen sulfide on the polymer electrolyte membrane fuel cell anode catalyst: H₂S-Pt/C interaction products”, *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 15, pp. 6256-6263, 2011.

- LOUČKA, T., “Adsorption and oxidation of sulfur and of sulfur dioxide at the platinum electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 31, n. 2, pp. 319-332, 1971.
- MA, H., CHENG, X., CHEN, S., WANG, C., ZHANG, J., YANG, H., “An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 451, n. 1-2, pp. 11-17, 1998
- MA, H., CHENG, X., LI, G., CHEN, S., QUAN, Z., ZHAO, S., NIU, L., “The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions”, *Corrosion Science*, v. 42, n. 10, pp. 1669-1683, 2000.
- MAINIER, F. B., VIOLA, E. D. M., “O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente”, II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia”, pp. 612-618, 2005.
- MATHIEU, M. V., PRIMET, M., “Sulfurization and regeneration of platinum”, *Applied Catalysis*, v. 9, n. 3, pp. 361-370, 1984.
- MATTOS, O. R., de SOUZA, F. V. V., VIANA, P. R. P., TRIBOLLET, B., BARCIA, O. E., “Hydrogen evolution reaction evaluation in aqueous solutions containing CO₂ at different pressures”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 164, n. 6, pp. 294-299, 2017.
- MATTOS, O. R., ALMEIDA, T. C., BANDEIRA, M. C. E., MOREIRA, R. M., “New insights on the role of CO₂ in the mechanism of carbon steel corrosion”, *Corrosion Science*, v. 120, pp. 239-250, 2017.
- MATTOS, O. R., de SOUZA, F. V. V., LEITE, N. A., TRIBOLLET, B., BARCIA, O. E., “Model for hydrogen evolution reaction in aqueous solutions containing dissolved CO₂ in high pressures”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 166, n. 14, pp. 479-484, 2019.

- MEYER, F., RIGGS, O., McGLASSON, R., SUDBURY, J., “Corrosion products of mild steel in hydrogen sulfide environments”, *Corrosion*, v. 14, n. 2, pp. 109-115, 1958.
- MORRIS, D. R., SAMPALEANU, L. P., VEYSEY, D. N., “The corrosion of steel by aqueous solutions of hydrogen sulfide”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 127, n. 6, pp. 1228-1235, 1980.
- NACE 1D196, “Laboratory test methods for evaluating oilfield corrosion inhibitors” (Houston, TX: NACE), 1996.
- NEŠIĆ, S., POSTLETHWAITE, J., OLSEN, S., “An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 4, pp. 280-294, 1996.
- NEŠIĆ, S., KAHYARIAN, A., BROWN, B., “CO₂ corrosion, H₂S corrosion, organic acid corrosion - A unifying perspective on corrosion mechanisms in weak acid solutions” CORROSION/19, paper no. 12876 (Houston, TX: NACE, 2019).
- NEWMAN, J., “Numerical solution of coupled ordinary differential equations”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 7, n. 3, pp. 514-517, 1968.
- NEWMAN, J., *Electrochemical Systems*, 2nd Edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
- NGUYEN, M. T., MATUS, M. H., JACKSON, V. E., NGAN, V. T., RUSTAD, J. R., DIXON, D. A., “Mechanism of the hydration of carbon dioxide: Direct participation of H₂O versus microsolvation”, *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 41, pp.10386-10398, 2008.
- NING, J., ZHENG, Y., YOUNG, D., BROWN, B., NEŠIĆ, S., “Thermodynamic study of hydrogen sulfide corrosion of mild steel”, *Corrosion*, v. 70, n. 4, pp. 375-389, 2014.

- NORDSVEEN, M., NEŠIĆ, S., NYBORG, R., STANGELAND, A., “A mechanistic model for carbon dioxide corrosion on mild steel in the presence of protective iron carbonate films – Part 1: Theory and verification”, *Corrosion*, v. 59, n. 5, pp. 443-456, 2003.
- ODDO, J. E., THOMSON, M. B., “Simplified calculation of CaCO₃ saturation at high temperatures and pressures in brine solutions”, *Society of Petroleum Engineers*, v. 34, pp. 1538-1590, 1982.
- OGUNDELE, G. I., WHITE, W. E., “Some observations on the corrosion of carbon steel in sour gas environments: Effects of H₂S and H₂S/CO₂/CH₄/C₃H₈ mixtures”, *Corrosion*, v. 42, n. 7, pp. 398-408, 1986.
- OLIVIER, A., CHOPART, J. P., DOUGLADE, J., GABRIELLI, C., TRIBOLLET, B.; “Frequency response of the limiting diffusion current to a magnetic field perturbation”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 227, n. 1-2, pp. 275-279, 1987.
- ORAZEM, M., TRIBOLLET, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- PALMER, D. A., VAN ELDIK, R., “The chemistry of metal carbonato and carbon dioxide complexes”, *Chemical Reviews*, v. 83, pp. 651-731, 1983.
- PLETCHER, D., GREFF, R., PEAT, R., PETER, L. M., ROBINSON, J., “Convective diffusion systems – The rotating disc and ring-disc electrodes”. In: Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 2. ed., chapter 4, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, 2010.
- PONTES, J. R. M. *Fenômenos de Transferência com Aplicações às Ciências Físicas e à Engenharia*. Volume 1, SBM - Sociedade Brasileira de Matemática, 2016.

- REMITA, E., TRIBOLLET, B., SUTTER, E., VIVIER V., ROPITAL, F., KITTEL, J.,
“Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: Quantitative contribution of the buffering effect”, *Corrosion Science*, v. 50, pp. 1433-1440, 2008.
- SANTOS, E., HINDELANG, P., QUAINOBC P., SCHMICKLER W., “A model for the Heyrovsky reaction as the second step in hydrogen evolution”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, pp. 6992-7000, 2011.
- SARDISCO, J. B., PITTS, R. E., “Corrosion of iron in an H₂S-CO₂-H₂O system – Mechanism of sulfide film formation and kinetics of corrosion reaction”, *Corrosion*, v. 21, n. 8, pp. 245-253, 1965.
- SCHMITT, G., ROTHMANN, B., “Studies on the corrosion mechanism of unalloyed steel in oxygen-free carbon dioxide solutions - part I. Kinetics of the liberation of hydrogen”, *Werkstoffe und Korrosion*, v. 28, pp. 816, 1977.
- SCHULTE, M., SCHÜTZE, M., “The role of scale stress in the sulfidation of steels”, *Oxidation of Metals*, v. 51, n. 1, pp. 55-77, 1999.
- SHARMA, V. P., “Flow and heat transfer due to small torsional oscillations of a disk about a constant mean”, *Acta Mechanica*, v. 32, n. 1-3, pp. 19-34, 1979.
- SHOESMITH, D. W., TAYLOR, P., BAILEY, M. G., OWEN, D. G., “The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21°C”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 127, n. 5, pp. 1007-1015, 1980.
- SMITH, S. N., JOOSTEN, M. W., “Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oilfield environment”, CORROSION/2006, paper no. 06115, (Houston, TX: NACE International, 2006).

- SPARROW, E. M., GREGG, J. L.; “Flow about an unsteadily rotating disc”, *Journal of Aerospace Science*, v. 27, pp. 252-265, 1960.
- STIFF, H. A., DAVIS, L. E., “A method for predicting the tendency of oilfield waters to deposit calcium carbonate”, *Petroleum Transactions*, AIME:195, pp. 213-216, 1952.
- SUN, W., NEŠIĆ, S., “A mechanistic model of uniform hydrogen sulfide/carbon dioxide corrosion of mild steel”, *Corrosion*, v. 65, n. 5, pp. 291-307, 2007.
- TAFEL, J., “Über die polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 50, n. 1, pp. 641-712, 1905.
- TREIMER, S., TANG, A., JOHNSON, D. C., “A consideration of the application of Koutecký-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes”, *Electroanalysis*, v. 14, n. 3, pp. 165-171, 2002.
- TRIBOLLET, B., KITTEL, J., MEROUFEL, A., GROSJEAN, F., SUTTER, E. M. M., “Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 2: Model of the cathodic reactions on a 316L stainless steel rotating disc electrode”, *Electrochimica Acta*, v. 124, pp. 46-51, 2014.
- TRIBOLLET, B., NEWMAN, J., “The modulated flow at a rotating disk electrode”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 130, n. 10, pp. 2016-2026, 1983.
- TSIPAS, D. N., NOGUERA, H., RUS, J., “Corrosion behavior of boronized low carbon steel”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 18, n. 3, pp. 295-303, 1987.

UNWIN, P. R., COMPTON, R. G., “The relationship between mass transport to channel and rotating disk electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 245, n. 1-2, pp. 287-298, 1988.

VON KARMAN, T., “Über laminare und turbulente reibung”, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, v. 1, n. 4, pp. 233-252, 1921.

WIDMER, M., SCHWARZENBACH, G., “Die acidität des hydrogensulfidions HS⁻”, *Helvetica Chimica Acta*, v. 47, n. 34, pp. 266-271, 1964.

ZHENG, Y., 2015, *Electrochemical mechanism and model of H₂S corrosion on carbon steel*, Ph.D. Thesis, Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, OH, EUA.

ZHENG, Y., BROWN, B., NEŠIĆ, S., “Electrochemical study and modeling of H₂S corrosion of mild steel” *Corrosion*, v. 70, n. 4, pp. 351-365, 2014.