

AVALIAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS DE
ENXOFRE UTILIZADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM ÁGUAS DE
PROCESSO EM REFINARIAS

Laisa Cristina Cândido

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof^a. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D. Sc.

Prof^a. Dalva Cristina Baptista do Lago, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2006

CÂNDIDO, LAISA CRISTINA

Avaliação Potenciométrica de Compostos Intermediários de Enxofre utilizados como Inibidores de Corrosão em Águas de Processo em Refinarias [Rio de Janeiro] 2006

VII, 68 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Compostos Intermediários de Enxofre,
2. Eletrodos de Prata, 3. Polarização

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

A meus pais e irmão

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa concluída em minha vida, o que não seria possível sem o apoio de tantos queridos familiares, amigos, colegas e conhecidos. Agradeço a Deus por me conceder tudo o que eu preciso para alcançar meus objetivos. À minha família por estar sempre ao meu lado, me suportando mesmo nos momentos mais difíceis (Vocês são essenciais!). A meus amigos, família que escolhi. Aos colegas e conhecidos que, mesmo com pouco contato, contribuíram enormemente para formar a pessoa que sou hoje.

Agradeço imensamente ao apoio intelectual e fraterno e grande paciência do mestre José Antônio da Cunha Ponciano Gomes. Aos professores Lúcio Sathler, Luiz Roberto M. de Miranda, Simone Louise D. C. Brasil e ao querido amigo Hermano Cezar M. Jambo. À toda equipe do Laboratório de Corrosão da COPPE, técnicos, alunos e funcionários, que sempre me apoiaram e ajudaram no que precisei.

A todos que fazem parte da minha vida: **MUITO OBRIGADA!**

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

AVALIAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE COMPOSTOS INTERMEDIÁRIOS DE ENXOFRE UTILIZADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM ÁGUAS DE PROCESSO EM REFINARIAS

Laisa Cristina Cândido

Junho/2006

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os problemas de corrosão são freqüentes e muito tem sido feito na tentativa de se diminuir seus efeitos sobre os materiais. Dentre as técnicas existentes para isso, cabe ressaltar o uso de inibidores de corrosão. O objetivo do presente trabalho foi, a partir da análise dos métodos existentes para a determinação de compostos de enxofre presentes na água ácida (meio contendo sulfeto), propor a criação de um método capaz de acompanhar a formação de compostos de enxofre. O objetivo foi a determinação qualitativa do polissulfeto, um importante inibidor de corrosão. Foram realizados ensaios de polarização eletroquímica e titulação potenciométrica, utilizando-se eletrodos de Ag e Ag/Ag₂S, contra-eletrodo de platina e referência de calomelano saturado. A polarização cíclica, em particular, mostrou-se uma técnica eficaz no sentido da detecção de compostos de enxofre, e aponta a possível presença de polissulfeto no meio. O desempenho do eletrodo de prata nos experimentos realizados confirma a sensibilidade e seletividade deste material frente ao sulfeto e outros compostos de enxofre presentes em solução. Os resultados obtidos são preliminares, indicando que a evolução da técnica poderá, posteriormente, permitir não só a detecção como a quantificação destes polissulfetos, otimizando o procedimento de obtenção do mesmo e seu uso como inibidor de corrosão.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

POTENCIOMETRIC EVALUATION OF INTERMEDIARY SULFUR COMPOUNDS
USED AS CORROSION INHIBITORS IN WASTE WATERS IN REFINERIES

Laisa Cristina Cândido

June/2006

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metalurgical and Material Engineering

Many studies have been made in order to solve some corrosion issues, and among the techniques available is the use of corrosion inhibitors. The present work, from the analysis of some usually methods, proposes an efficient method for detection of sulfur compounds in *sour* water, with special attention to polysulfides (important corrosion inhibitor). Electrochemical polarization and potentiometric titrations took place in this work, with the use of Ag and Ag/Ag₂S as working electrode, Pt as counter electrode and Calomelano as reference. The cyclic polarization proved to be an efficient method to detect sulfur compounds specially polysulfides. The Ag electrode gave evidences of its specific selectivity and sensibility to polysulfides among other sulfur compounds present in synthetic sour water. These results are preliminary. The improvement of this technique would capacitate not only detection but determination of polysulfides.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Corrosão.....	5
2.2 Métodos de Controle da Corrosão.....	7
2.3 Eletrólise.....	8
2.4 Polissulfetos.....	9
2.5 Algumas técnicas existentes para identificação e quantificação de compostos de enxofre.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Eletrólise.....	30
3.2 Água Ácida.....	31
3.3 Eletrodos.....	31
3.4 Potenciometria.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5. CONCLUSÃO.....	62
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
7. BIBLIOGRAFIA.....	65

1. INTRODUÇÃO

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais diversas áreas. Os fatores que levam a incidência da corrosão podem ser de origem química ou eletroquímica; causando perdas físicas e econômicas. Muito tem sido feito na tentativa de se diminuir os efeitos da corrosão sobre os materiais, e, dentre as técnicas existentes, cabe ressaltar o uso de inibidores de corrosão. Estes são substâncias específicas capazes de reduzir os efeitos corrosivos quando presentes em concentrações e meios próprios. Para uma adequada seleção de inibidores, técnicas eletroquímicas associadas a estudos de superfície e caracterizações de interações entre a molécula de inibidor x metal são sugeridas (para se alcançar uma maior eficiência de inibição).

Nesse contexto, vale citar os problemas enfrentados em refinarias de petróleo. Um dos principais, ocorrendo em equipamentos de processo, é o ataque pelo hidrogênio. Este ataque é advindo principalmente da presença do sulfeto de hidrogênio, H_2S , que pode ser formado durante o processo de refino ou ser carregado juntamente com o óleo cru. As unidades mais afetadas são as unidades de craqueamento catalítico fluido, UCCF, e as unidades de tratamento de águas ácidas, UTA. Uma forma de controle da corrosão em UCCFs é a injeção de água industrial no seu circuito de compressão de gases. Esta água, rica em H_2S e amônia, após passar pela UCCF, é enviada para a UTA onde, após tratamento de separação destes constituintes, é descartada ou reutilizada. Estes, por sua vez, podem ter vários destinos: o H_2S será queimado ou reaproveitado no processo Claus e a amônia queimada no sistema de tochas da refinaria, sendo, porém, uma parte desta amônia descartada juntamente com os efluentes hídricos [1].

Alguns métodos para a remoção de H_2S são descritos na literatura, sendo mais utilizados os processos termoquímicos, os processos fotoquímicos (empregando-se energia solar) e os processos eletroquímicos. Estes últimos promovem a separação do H_2S via eletrólise, utilizando energia elétrica para que ocorra a sua decomposição, gerando hidrogênio e polissulfetos. Esses produtos possuem grande importância no cenário global, uma vez que

são potencialmente fonte de energia limpa (H_2) e inibidor de corrosão (polissulfeto - inibe ataque pelo hidrogênio em metais).

A crescente consciência do desenvolvimento sustentável, da necessidade de se preservar o meio ambiente, tem levado a uma legislação ambiental mais restritiva, com rigorosa regulamentação de limites toleráveis para a concentração de produtos considerados nocivos. Despejos aquosos contendo sulfetos contaminam a atmosfera e causam odores desagradáveis. O H_2S , em especial, é extremamente tóxico, atacando diretamente os metais, inibindo a recombinação de H (atômico) em H_2 (molecular), o que favorece a difusão do hidrogênio atômico em aços e aumenta os riscos de fragilização do material. Indiretamente, provoca severa corrosão no concreto dos decantadores de esgotos, pois é oxidado biologicamente a ácido sulfúrico nas paredes das tubulações [2]. A determinação do teor de sulfetos em águas é exigida para cumprimento da legislação ambiental vigente. Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a identificação e quantificação de compostos de enxofre, obtendo-se um certo sucesso. Dentre essas técnicas cabe citar as de titulação, espectrofotometria e polarografia, entre outras. Mas, a determinação direta e completa, especialmente de polissulfetos, ainda se constitui um desafio - parcialmente, por serem essas espécies termodinamicamente instáveis, além do fato de que pequenas mudanças no sistema são capazes de perturbar o equilíbrio e gerar diferentes espécies a partir daquelas originalmente presentes.

Um método, sobre o qual o interesse é crescente nos últimos tempos, é a determinação de compostos de enxofre a partir da medida de potenciais de eletrodo de prata. A partir da medida de potenciais livres de eletrodos metálicos expostos ao meio, a formação e decomposição de sulfetos poderia ser detectada pela medida de potencial livre de eletrodo de prata [3]. Em geral, os sulfetos de prata são produtos estáveis, formando-se rapidamente, o que favorece as medidas experimentais. Em soluções desaeradas e isentas de sulfetos, o potencial da prata é aproximadamente +445 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio. Em presença destes íons, a prata forma facilmente um sulfeto (Ag_2S), o que fica evidenciado pelo potencial característico mais baixo, por volta de -450 mV, também em relação ao

eletrodo de hidrogênio[3]. O diagrama E x pH da Figura 1.1 auxilia no entendimento desta questão.

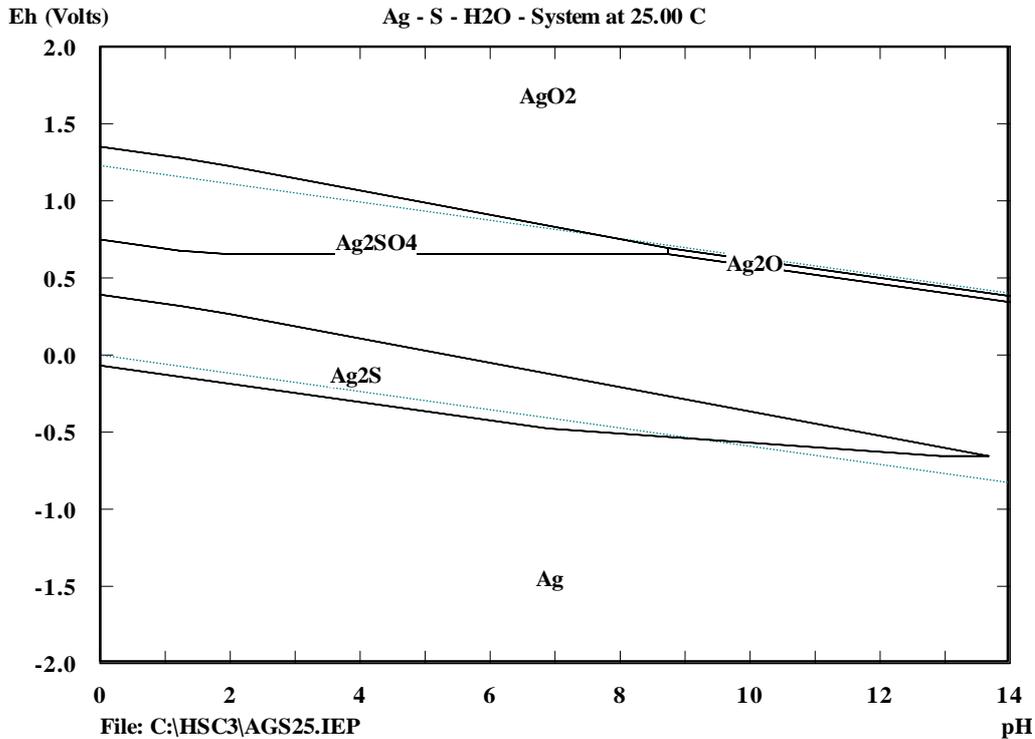


Figura 1.1 Diagrama de equilíbrio E x pH Ag-S (diagrama gerado pelo programa HSC3)

Outro método também de especial interesse é a determinação de sulfeto e mercaptanas por potenciometria, onde uma amostra do meio é titulada potenciométricamente, utilizando-se para isso os eletrodos de prata - sulfeto de prata. O potencial do eletrodo de prata – sulfeto de prata (Ag/Ag₂S), em relação ao eletrodo de referência, varia com a atividade do íon sulfeto em solução. A correlação do coeficiente de atividade dos íons com o pH permite fazer uma estimativa da concentração de sulfeto [4]. Algumas mudanças vêm sendo propostas a partir dessas técnicas, na tentativa de otimização de resultados, como, por exemplo, a sugestão do emprego de eletrodos de Au.

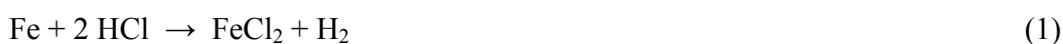
O objetivo do presente trabalho foi, a partir da análise dos métodos existentes para a determinação de compostos de enxofre presentes em uma água ácida, gerada em refinarias e ricas em H_2S , e com especial atenção ao uso dos eletrodos de prata, propor a criação de um método mais eficiente e que seja capaz de detectar compostos de enxofre. O objetivo é a determinação qualitativa sobretudo do polissulfeto, um importante inibidor de corrosão. O método foi utilizado para se acompanhar um processo eletroquímico de conversão de compostos de enxofre desenvolvido cooperativamente pela COPPE e pela Petrobras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo. Se não fosse a adoção de técnicas de proteção, ocorreria a degradação completa dos materiais, já que os processos são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do material geralmente metálico e obedecem a princípios bem estabelecidos. O fato de a corrosão ser, quase sempre, uma reação de superfície, faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades do seu produto. No caso dos materiais metálicos, por exemplo, o composto formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo, assim, a velocidade de corrosão do material. Esse fato é freqüentemente observado na reação entre metais e meios gasosos. Quando o produto de corrosão pode ser removido, a velocidade de corrosão não deverá sofrer redução com o tempo. Esse caso ocorre quando se formam produtos de corrosão solúveis ou quando os produtos de corrosão são formados em locais que se situam entre as áreas que sofreram e as que não sofreram a ação do meio corrosivo [5].

Na indústria petroquímica, um dos principais agentes corrosivos é o H₂S. Esta característica se deve a sua natureza ácida e também a sua capacidade hydrogenante. Outros ácidos igualmente possuem características hydrogenantes, sobretudo o HF. O H₂S, em maior parte, é oriundo da carga ou gerado durante o processo de refino; a partir da decomposição de compostos de enxofre como mercaptanas, ácidos orgânicos sulfurados e enxofre elementar [1]. Também cabe citar a presença do HCl, que, em conjunto com o H₂S é oriundo da carga ou é gerado durante o processo de refino. O primeiro, quando em forma de vapor, acima do ponto de orvalho da água, não apresenta corrosividade (diferentemente do H₂S). Entretanto, assim que se inicia a condensação da água, a partir do topo da torre de processo, o HCl se torna extremamente corrosivo ao aço carbono. Esta ação é devida ao próprio ácido isolado ou associado ao sulfeto, como mostram as equações (1) e (2) a seguir:



A capacidade hydrogenante do H₂S é um fator de extrema importância, pois uma vez gerado o hidrogênio, sua permeação poderá dar origem a danos irreversíveis no metal. Em presença de água, ocorre a dissociação do ácido segundo a reação [1]:



Para o caso do Fe:



ou através da formação de um complexo intermediário:



Nota-se que o H₂S é regenerado, agindo como catalisador no processo de corrosão. O ferro reagirá com o HS⁻ da primeira reação :



O íon H⁺, por sua vez, se reduzirá sobre a superfície do ferro, adquirindo um elétron e se tornando um átomo neutro:



A tendência ou não do átomo de hidrogênio penetrar no metal, ou formar o gás H_2 , dependerá de vários fatores, tais como: pH, teores de contaminantes (como cianetos), pressões parciais de H_2 e H_2S , entre outros. A permeação poderá dar origem aos danos no metal e compreende duas etapas básicas: a adsorção do átomo de hidrogênio sobre a superfície metálica, formando uma camada de recobrimento, e a difusão do hidrogênio adsorvido para o interior do metal. Uma vez no interior do metal, o hidrogênio é capaz de gerar fragilizações que comprometeriam a integridade estrutural do equipamento.

Em refinarias de petróleo, os principais danos causados por hidrogênio são mais comuns em unidades como as de reforma catalítica, craqueamento catalítico fluido, tratamento de águas ácidas, sistema de tocha, tratamento com aminas e desparafinação. No caso específico das unidades de craqueamento catalítico fluido (UCCF), os equipamentos mais afetados são aqueles que compõem os sistemas de topo das torres debutanizadoras, depropanizadoras, deetanizadoras (incluindo-se as torres) e aqueles equipamentos que compõem o sistema de compressão de gases. Em todos estes equipamentos, é possível a existência de altos teores de sulfetos, altos valores de pH e presença de cianetos e ácidos orgânicos [1]. A presença da água constitui um fator de grande importância, pois, como evidenciado pelas equações vistas anteriormente, o processo de ataque pelo hidrogênio é precedido por reações eletroquímicas no meio aquoso. O cianeto livre também contribui bastante no processo da corrosão, pois é capaz de acelerar a absorção do hidrogênio.

2.2 Métodos de controle da corrosão

O conhecimento do mecanismo das reações envolvidas nos processos corrosivos é essencial para um controle efetivo das ações por eles desempenhadas; o mesmo mecanismo pode sugerir alguns modos de “combate”.

Os métodos adotados para o controle da maioria desses processos podem ser organizados em três grupos [1]: mudança no meio para torná-lo menos corrosivo, uso de materiais mais resistentes e uso de barreiras ou inibidores. Este último tem se mostrado bastante eficiente,

embora a eficiência seja localizada nesses casos, não garantindo uma completa proteção dos equipamentos.

Dentre os inibidores de corrosão existentes, é conhecido o uso de polissulfetos com esta finalidade. Os polissulfetos são capazes de transformar o cianeto em um composto não agressivo, o tiocianato. É de grande interesse a produção de polissulfetos a partir da água gerada por processos de refino, a água ácida. Seus teores de H_2S são elevados, sendo assim favorável à formação de compostos de enxofre, através de um processo de eletrólise.

2.3 Eletrólise

O fornecimento de energia ao meio em questão torna possível promover a separação dos componentes desejados. Tendo-se em vista a necessidade de tratamento, recuperação de produtos e produção de polissulfetos, inibidores de corrosão necessários, conforme já descrito anteriormente, o método de eletrólise proposto para o estudo é o descrito na tese de doutorado apresentada por Jambo [1]. Inicialmente, diversas patentes foram analisadas e estudos eletroquímicos e de parâmetros hidrodinâmicos foram realizados para se avaliar a viabilidade de se decompor um meio rico em H_2S , no caso uma água ácida de refinaria, através de um método eletroquímico. A conclusão do trabalho levou à elaboração de uma célula, onde foi possível realizar a eletrólise da água ácida, com eficiência adequada de conversão. O problema já antevisto em outros trabalhos, de passivação dos eletrodos e sua influência negativa no processo de conversão, foi contornado pela adoção de polarização alternada, o que permitiria a formação de polissulfetos em estágios intermediários do processo, evitando-se a deposição de enxofre elementar passivante sobre os eletrodos.

As condições básicas adotadas no conversor piloto utilizado no trabalho citado consistiram em:

- Anodos de aço carbono revestidos com níquel químico;

- Polarização AC de frequência 500mHz, forma de onda dente de serra (otimização) e amplitude de 200mV em relação a um potencial DC igual a 200mV anódico em relação ao potencial a circuito aberto.

A instrumentação utilizada pelo sistema era composta por:

- Potenciostato analógico Omnimetra PG 05 acoplado a um multímetro de alta sensibilidade Agilent controlado por computador, para a célula eletroquímica de três eletrodos;
- Potenciostato analógico Omnimetra acoplado a um gerador de funções HP33120A e a um multímetro de alta sensibilidade Agilent, controlados por computador, operando com a célula eletroquímica de três eletrodos;
- Sistema eletroquímico digital Gamry Instruments controlado por computador, para a realização de ensaios potenciométricos.

Os resultados foram comprovados por titulações potenciométricas, realizadas como preconiza a norma N-2458 Petrobras [2], sendo considerados satisfatórios no sentido de se demonstrar a aplicabilidade do princípio de conversão proposto. Os ensaios foram realizados com amostras de água ácida coletadas de uma unidade de tratamento de águas da Refinaria Duque de Caxias - REDUC.

2.4 Polissulfetos

A função do polissulfeto no controle da corrosão em equipamentos de refinarias de petróleo é propiciar a reação do mesmo com o íon cianeto, com o objetivo de transformá-lo em tiocianato, espécie inócua no meio sob o ponto de vista de deterioração. O cianeto livre é capaz de acelerar a absorção do hidrogênio, por isso seu caráter corrosivo.

As reações oriundas da corrosão do ferro em meios contendo H₂S são:



Na presença de polissulfeto, ocorre a transformação do cianeto em tiocianato conforme a reação:



Sendo a chamada água ácida o resultado de processo e sendo rica em H_2S , é de interesse, sobretudo econômico e ambiental, o seu aproveitamento. Este se torna mais viável atuando-se no sentido de se obter polissulfetos a partir de seu tratamento pela eletrólise, reduzindo-se o teor de H_2S . Além do elevado teor de sulfeto de hidrogênio nesta água ácida, também se tem uma alta concentração de amônia, proporcionando ao meio um pH alcalino, não obstante sua denominação corrente como água ácida.

Tanto o enxofre quanto o polissulfeto e outros compostos são termodinamicamente instáveis em determinadas condições. Sulfetos de metais alcalinos e alcalinos terrosos são solúveis em água, os outros tipos de sulfeto são insolúveis, mas se dissolvem em soluções ácidas, dependendo da variação do pH e da natureza do sulfeto [6]. Em relação a isso, o diagrama da Figura 2.4.1 ilustra a região de estabilidade baseado na relação dos compostos com a temperatura e pH [1].

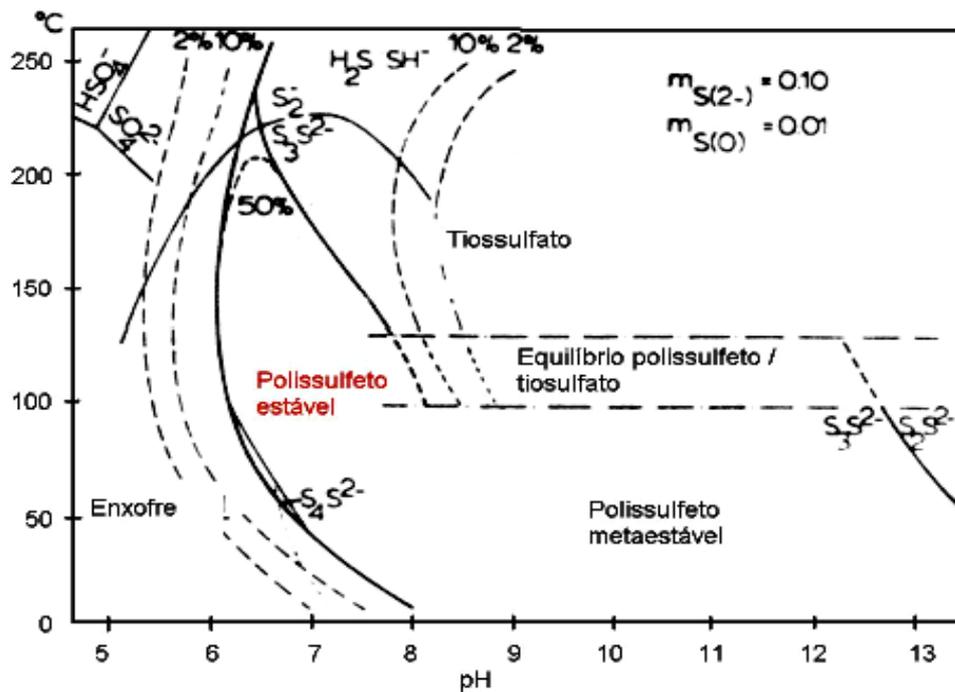


Figura 2.4.1 Domínios de estabilidade dos polissulfetos e outros compostos de enxofre em função da temperatura e pH [1]

Embora termodinamicamente instáveis, os polissulfetos possuem uma vida relativamente grande. Conforme definido por Licht [7], a meia vida destes compostos, $t_{1/2}$, pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$t_{1/2} = \frac{10^{5600/T - 16,6} [S]_{inicial} [HS^-]^2}{a_{OH^-} [S_5^{2-}]}$$

O resultado dessa equação será obtido em dias, e é dependente da temperatura. Os termos em colchetes representam as concentrações das respectivas espécies. Para uma temperatura de 60°C é esperada uma meia vida de aproximadamente um mês[1].

Podemos ainda verificar os campos de estabilidade dos polissulfetos, e outros compostos, através de diagramas E x pH, como o da Figura 2.4.2:

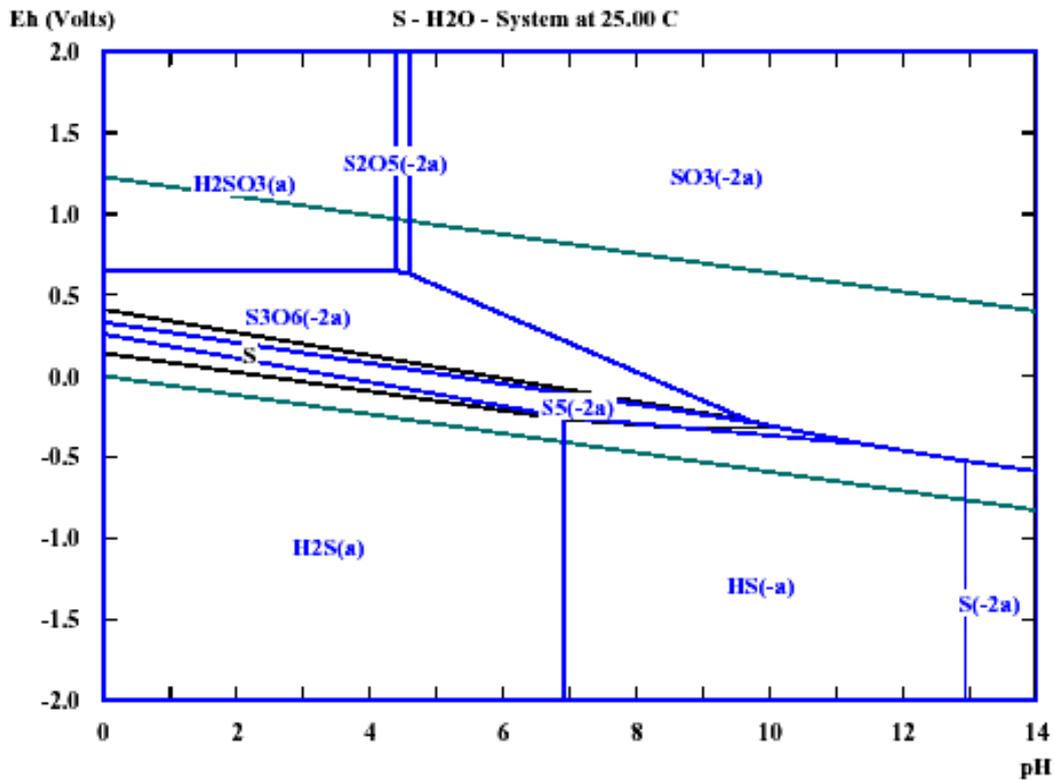


Figura 2.4.2 Diagrama de equilíbrio E x pH para o sistema S-H₂O (diagrama gerado pelo programa HSC3)

Verifica-se que os polissulfetos podem apresentar campo extenso no diagrama, não existindo, porém, em elevado pH (acima de 12).

Se considerarmos a transição do íon sulfeto de hidrogênio para polissulfeto com rapidez suficiente para ser esgotado na interface meio-anodo, podemos assumir a existência apenas dos polissulfetos após o esgotamento dos sulfetos. Isto poderia ocorrer conforme o diagrama de equilíbrio a seguir onde o sulfeto foi suprimido (figura 2.4.3):

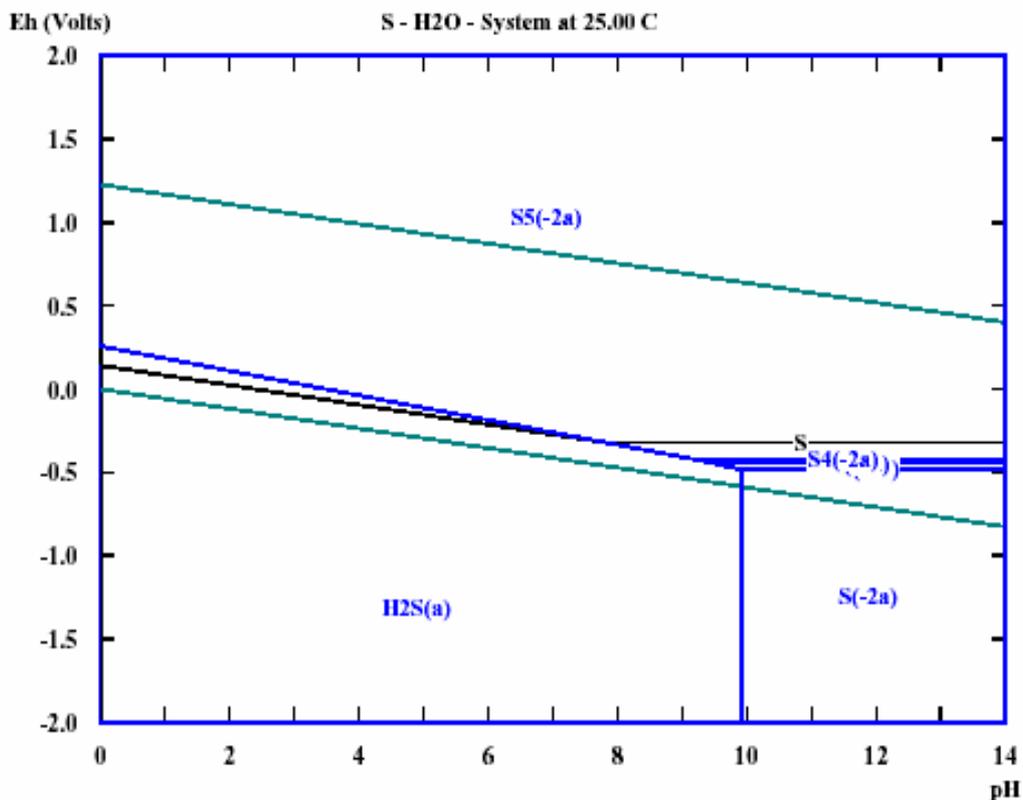


Figura 2.4.3 Diagrama de equilíbrio E x pH para o sistema S-H₂O com a supressão do íon sulfeto de hidrogênio [1]

O desafio é a formação destes compostos, com uma maior estabilidade, e o desenvolvimento de uma técnica que seja capaz de identificar as espécies presentes.

2.5 Algumas técnicas existentes para identificação e quantificação de compostos de enxofre

Algumas técnicas foram já desenvolvidas para a identificação e quantificação de compostos de enxofre em meio aquoso, como titulações, potenciometria, voltametria, polarografia, entre outras. Uma vez que eletrodos são o recurso mais simples para medidas de potencial e de pH, um dos objetivos dessas técnicas é determinar qual seria o material mais adequado para a detecção e quantificação desses compostos.

O eletrodo de prata-sulfeto de prata (Ag/Ag₂S) mostrou-se eficaz para esse propósito. Este pode ser facilmente preparado a partir de eletrodos de prata comercialmente disponíveis e constata-se que, quando devidamente calibrado, o potencial de eletrodo é uma função direta do logaritmo da atividade do íon sulfeto [8]. A atividade deste íon, quando associada às medidas de pH e potencial, pode ser usada para calcular as atividades de equilíbrio de outros compostos de enxofre, como polissulfetos, e também a pressão parcial do gás H₂S. Devido a grande sensibilidade apresentada pelo eletrodo de Ag/Ag₂S, ele pode ainda ser usado para detectar compostos de enxofre em concentrações que não são passíveis de detecção em métodos analíticos comumente utilizados.

São variadas as técnicas existentes atualmente, mas a maioria baseia-se em princípios eletroquímicos comuns, envolvendo medidas de potenciais diretamente relacionadas a concentrações das espécies a serem detectadas.

O primeiro a utilizar eletrodo de Ag/Ag₂S para detectar e quantificar sulfeto em água presente em sedimentos marinhos foi Berner [8]. Os eletrodos usados por ele foram preparados por imersão: eletrodos de prata foram limpos e imersos em solução de sulfeto de amônio concentrado até que uma camada escura de sulfeto de prata se formasse sob a superfície do eletrodo. Medidas simultâneas de pH e potencial do eletrodo, usando eletrodo de calomelano saturado como referência, em soluções saturadas de H₂S, consistiram no método de calibração, gerando a equação:

$$E_{S^{2-}} = -0,645 + 0,0295 \text{ pS}^{2-}$$

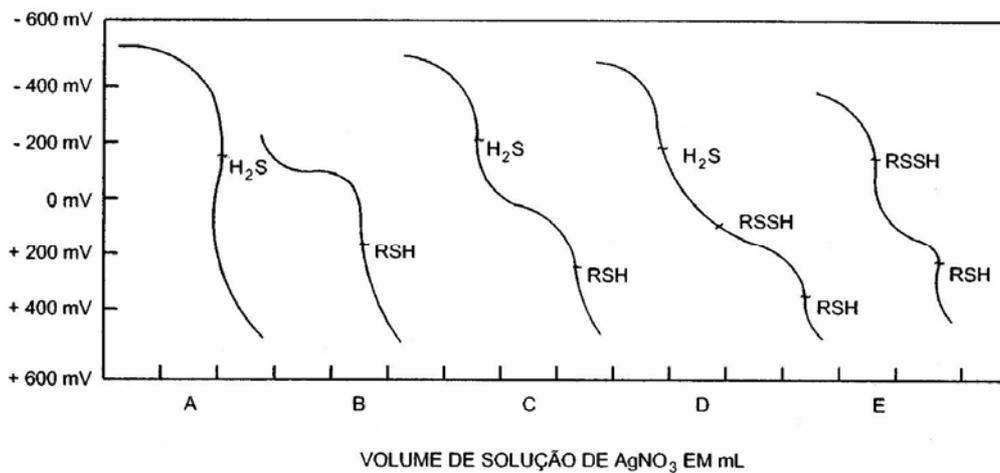
Onde $\text{pS}^{2-} = -\log a_{\text{Saq.}^{2-}}$ (a = atividade do íon S²⁻)

A curva gerada durante o processo de calibração que originou a equação acima mostra que, independente do mecanismo das reações que possam ocorrer no meio em relação ao sulfeto, o eletrodo de Ag/Ag₂S pode ser usado com eficiência para a medida da atividade de íons sulfeto [8].

Com esses resultados, foi possível o desenvolvimento de outras técnicas, como a descrita pela norma Petrobras N-2458 [2]. Esta norma prescreve o método de ensaio para a determinação potenciométrica de sulfeto e enxofre mercaptídico em águas. A amostra é alcalinizada para a sua preservação, evitando-se a hidrólise e perda de sulfetos e mercaptanas, e titulada potenciometricamente com solução de nitrato de prata, utilizando eletrodos de Ag/Ag₂S e referência de vidro. Esse método se aplica a águas naturais e industriais com H₂S e enxofre mercaptídico a partir de 1mg/ L, expresso como enxofre. Para valores abaixo desse limite, esta técnica não é eficiente.

A presença de enxofre livre pode interferir na resposta, assim como qualquer íon ou radical como halogenetos ou cianetos, quando presentes em grande quantidade, que em solução alcalina precipitam com sal de prata menos solúvel que o mercapteto de prata. Para a remoção desses interferentes e outros, exceto ferrocianetos, existe uma outra norma que sugere um tratamento conversor de mercaptanas a sulfeto, impossibilitando a distinção entre os dois (N-1802) [4].

Como resultado da titulação, curvas típicas são geradas, e se assemelham às evidenciadas pela Figura 2.5.1:



- A- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO
- B- CURVA CONTENDO ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- C- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- D- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO, POLISSULFETO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- E- CURVA CONTENDO POLISSULFETO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO

Figura 2.5.1 Curvas de titulação obtidas segundo norma Petrobras [2]

O enxofre livre reage com o mercapteto de acordo com a reação [2]:



Muitas vezes, isso dificulta a interpretação da curva de titulação, dando origem a inflexões. As curvas podem comprovar a presença de determinado composto no meio, sendo igualmente possível a quantificação, a partir de cálculos específicos.

A norma também apresenta métodos de preparação dos eletrodos de Ag/Ag₂S a serem utilizados, sugerindo dois métodos em especial: método da deposição, onde o sulfeto é depositado sobre a superfície do eletrodo apenas por imersão deste em solução contendo

sulfeto de sódio; método da eletrodeposição, onde o eletrodo, imerso em solução de sulfeto de sódio, é ligado a uma pilha (1,5 V). Alguns ensaios nesse trabalho de tese foram realizados com base nesta norma, utilizando-se as amostras de água ácida fornecidas pela REDUC (Refinaria Duque de Caxias). O eletrodo de vidro foi substituído pelo de calomelano e a amostra não foi alcalinizada, pois foi ensaiada imediatamente, sem necessidade de estocagem. Os reagentes e procedimentos da técnica foram preparados e seguidos conforme instruções. Os resultados obtidos estiveram de acordo com o que era esperado em termos de curvas de titulação, e podem ser visualizados pelo gráfico da Figura 2.5.2 [1]:

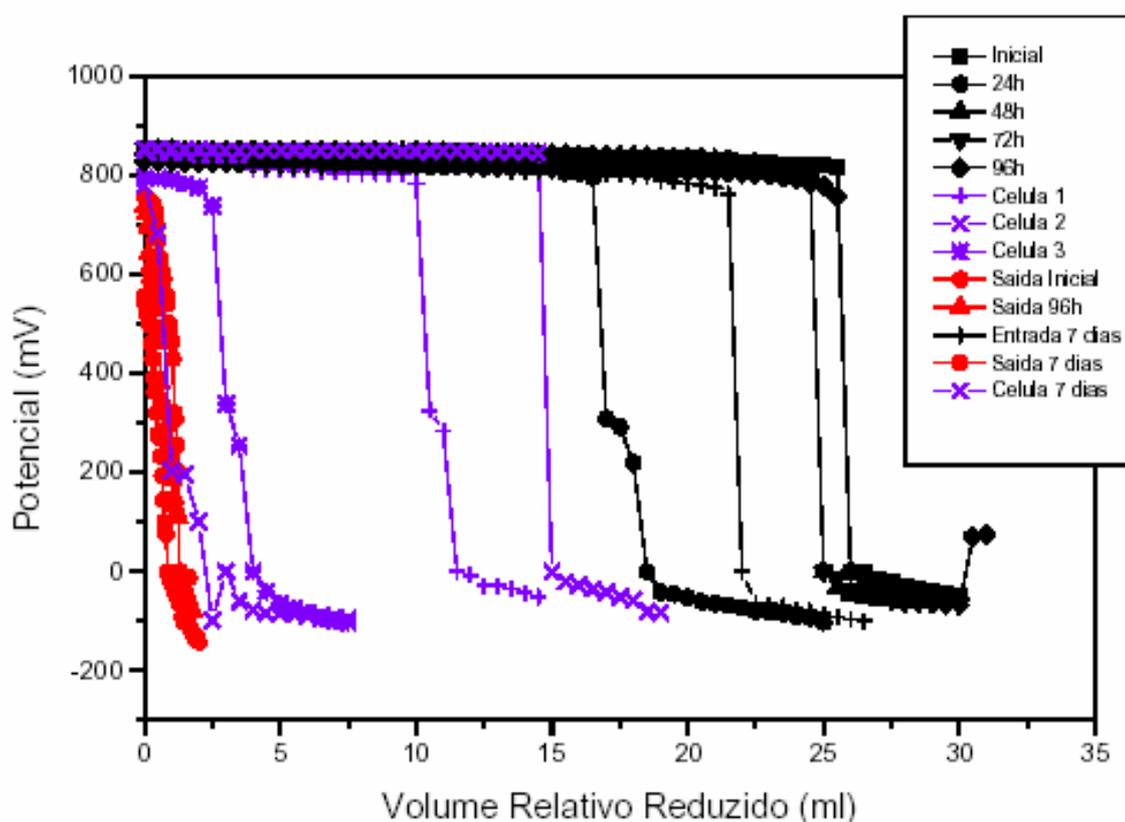


Figura 2.5.2 Curvas de titulação obtidas da amostra de água ácida [1]

Seguindo o caráter potenciométrico na determinação dos compostos de enxofre, outra técnica cabe ser citada aqui: o método proposto na tese desenvolvida por Aguiar [3]. A

idéia é baseada na medida de potenciais livres de eletrodos metálicos expostos à corrosão, quando a aparição de sulfetos (característicos da ação das bactérias redutoras de sulfato) pode ser detectada pela medida de potencial livre de um eletrodo de prata. Em soluções desaeradas e isentas de sulfetos, o potencial da prata é aproximadamente +445 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio. Em presença destes íons, a prata forma facilmente um sulfeto estável (Ag_2S), o que fica evidenciado pelo potencial característico mais baixo, em torno de -450 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio.

As medidas foram feitas em água do mar sintética – preparada segundo ASTM D1141-52, 1965 - contendo sulfetos, produtos de corrosão do ferro, sulfito, tiosulfato e bactérias redutoras de sulfato. Foi verificado que a presença de íon ferroso praticamente não altera o potencial da prata esperado em meios contendo sulfeto, o mesmo acontecendo para meios sulfeto + tiosulfato, sendo que a presença de sulfitos elevou o potencial em relação ao observado apenas na presença de sulfeto. Todas as situações experimentais apresentaram diferença entre os potenciais nos meios com e sem sulfetos, e foi possível diferenciar os compostos sulfurados. A influência do sulfeto pode ser visualizada, juntamente com a dos íons Fe^{2+} , no gráfico da Figura 2.5.3; o potencial do eletrodo de prata apresenta sensível diferença quando em presença de sulfeto [3]:

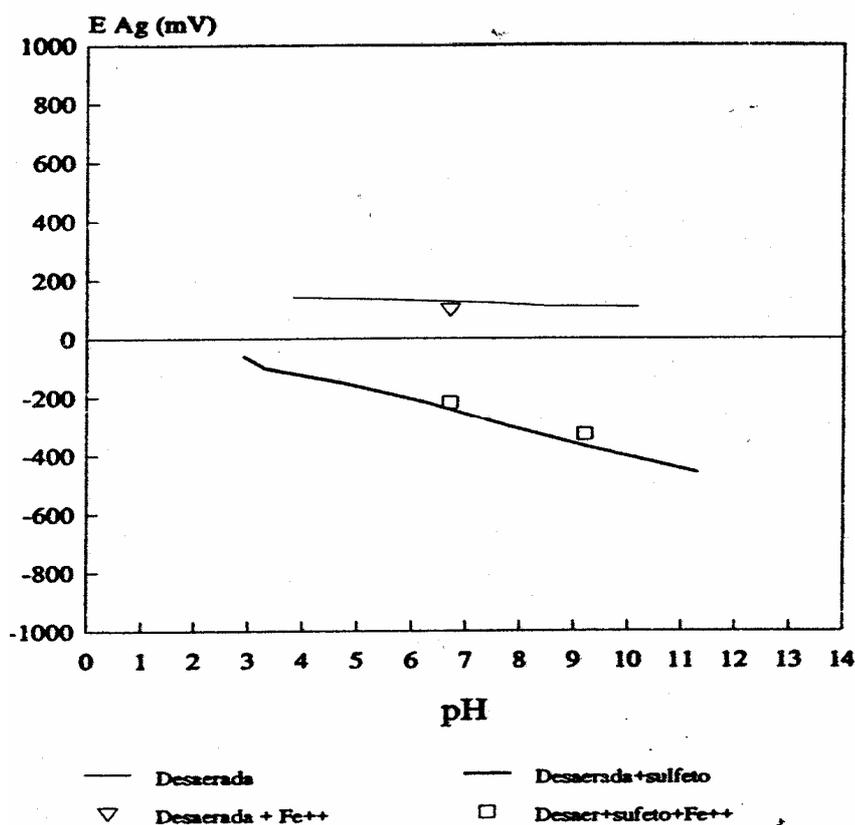


Figura 2.5.3 Diagrama potencial x pH para o eletrodo de prata em meio contendo íons Fe^{2+} [3]

Através da figura 2.5.3, é possível perceber a alteração no potencial de corrosão, para valores bem mais negativos, do eletrodo de prata em solução contendo sulfeto (linha desaerada x desaerada+sulfeto), bem como a não influência da presença de Fe^{2+} sobre as medidas de potencial. O desenvolvimento do método proposto por Aguiar [3] seguiu um protocolo de investigação básica sobre o comportamento da prata em meios contendo compostos de enxofre. O potencial da prata foi determinado em diferentes condições, permitindo constatar que a aeração do meio, bem como produtos da corrosão do Fe, não interferem substancialmente no valor obtido, indicando que o método continua sensível a sulfetos, mesmo em presença de Fe^{2+} . Também foi possível constatar que as concentrações de sulfeto podem ser evidenciadas a partir do potencial da prata, sendo que quanto maior a concentração, mais baixo é o potencial.

Sendo a prata um metal nobre, apresenta menor tendência a sofrer reações paralelas que possam interferir com o método, com a vantagem de responder muito rapidamente ao

ataque de sulfetos. O problema enfrentado foi em relação aos sulfetos não estequiométricos, cuja influência não ficou bem definida nos resultados. A citação a esses sulfetos na referência não permitiu identificar com clareza quais seriam estes compostos intermediários, sendo, porém, provável se tratar dos polissulfetos. Mesmo assim, a aplicação do eletrodo de prata revelou-se eficaz na tentativa de identificação dos compostos de enxofre presentes no meio em questão, o que constitui um ponto importante para a escolha do material a ser empregado neste trabalho de tese.

Um outro método para a identificação e/ou quantificação de compostos de enxofre é a voltametria. Um estudo desenvolvido por Rozan *et al.* [9] baseou-se na medida de potencial de um eletrodo de Mercúrio, Hg, com variação da velocidade de varredura (extremamente rápida $\sim 1000\text{mV/s}$). O objetivo foi a quantificação de enxofre elementar (S^0), bissulfeto (HS^-) e polissulfeto (S_x^{2-}). Os picos de potencial e corrente gerados permitem a diferenciação das espécies presentes na amostra, sendo possível, a partir dos valores de corrente, obter a concentração das mesmas. A irreversibilidade dos picos de S_x^{2-} e S^0 versus a reversibilidade do pico de HS^- e a natureza nucleofílica das espécies S_x^{2-} para formar fortes ligações com o mercúrio (na superfície do eletrodo) constituem pontos favoráveis a adoção deste método.

Este estudo foi realizado em duas partes: ensaios de voltametria em soluções de concentrações conhecidas de HS^- , S_4^{2-} e S^0 gerando as curvas padrão para posterior comparação e em soluções um pouco mais complexas e de composição desconhecida. Variações nas velocidades de varredura foram aplicadas, obtendo-se melhor separação de picos em velocidade mais elevada, sendo por isso feita a definição do valor 1000 mV/s como valor ótimo. Utilizou-se eletrodos de mercúrio como eletrodo de trabalho e de calomelano saturado como referência. A determinação das espécies e a influência da variação da velocidade pode ser vista na Figura 2.5.4.

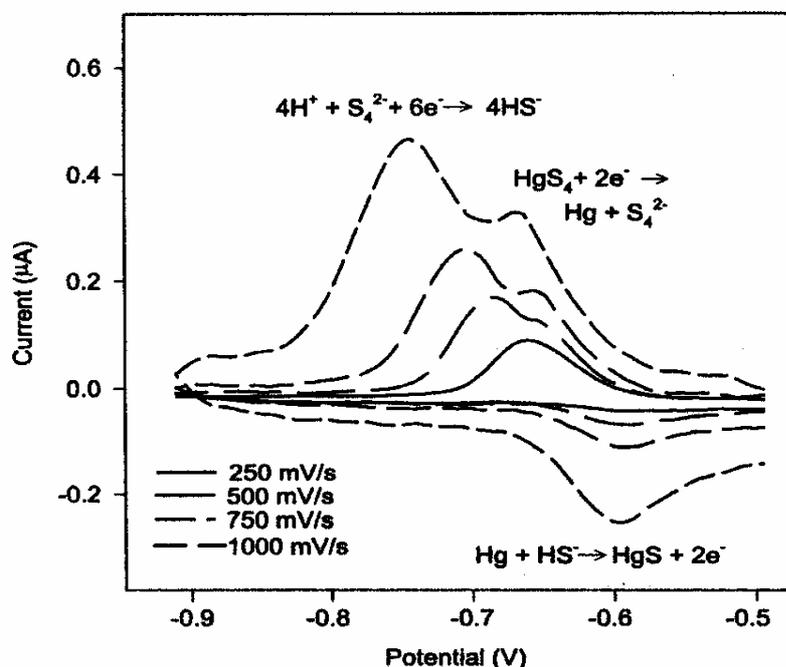


Figura 2.5.4 Efeito da velocidade de varredura na análise de uma solução de S_4^{2-} em KCl (eletrodo de referência – calomelano saturado) [9]

As diferenças nestes potenciais de pico resultam da natureza nucleofílica do S_4^{2-} , da formação de fortes ligações com o Hg e da reversibilidade da reação de redução deste polissulfeto ($4H^+ + S_4^{2-} + 6e^- \rightarrow 4HS^-$). Os resultados mostram que velocidades de varredura >500 mV/s proporcionam significativas separações entre os potenciais de pico (aproximadamente 30 mV ou mais), tornando a identificação dos compostos possível.

A influência do íon ferroso possivelmente presente em solução também foi analisada, observando-se a formação de complexo, que fica evidenciado na diferença do valor de potencial de pico para o HS^- , e a presença de FeS. Estes dados foram obtidos comparando-se as curvas geradas pelas amostras analisadas com as padrão para cada espécie verificada anteriormente, gerando os resultados mostrados na figura 2.5.5, a seguir [9]:

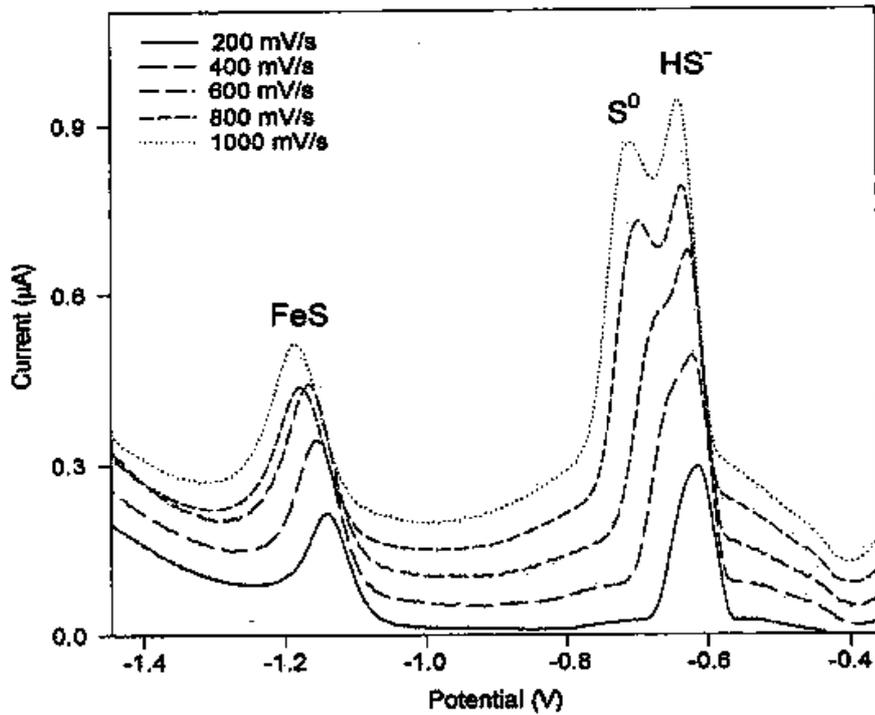


Figura 2.5.5 Efeito da velocidade de varredura na análise de uma solução de Fe^{2+} e S_4^{2-} em KCl (eletrodo de referência – calomelano saturado) [9]

Análises feitas em amostras de campo (água em sedimentos da baía de Rehoboth) proporcionaram voltamogramas como o indicado na Figura 2.5.6 [9]. A adoção deste método levou a bons resultados na discriminação de compostos de enxofre.

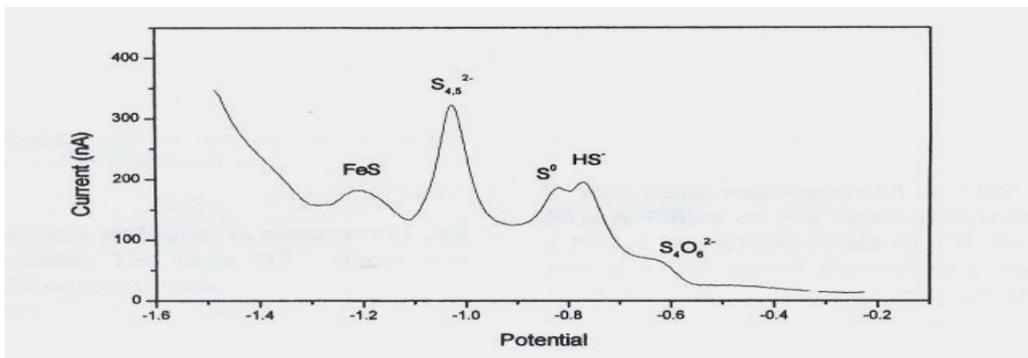


Figura 2.5.6 Voltamograma realizado em amostra de campo (eletrodo de referência – calomelano saturado) [9]

Um outro recurso proposto para a determinação de compostos de enxofre é a polarografia, utilizando-se eletrodo de mercúrio gotejante. Essa técnica pode estar combinada com funções como pulsos, entre outras. No caso particular de Kariuki *et al.*[10], o objetivo a ser alcançado pelo método é a determinação direta de polissulfetos em presença de outros compostos de enxofre, como sulfetos e politionatos. A DPP (*Differential Pulse Polarography*) é bastante sensível e seletiva. A célula eletroquímica é equipada com eletrodo gotejante de mercúrio, eletrodo de Ag/AgCl como referência e contra-eletrodo de platina. O fenômeno de adsorção associado ao polissulfeto ou ao produto de sua reação catódica com o eletrodo de Hg gera uma corrente mínima característica num potencial de aproximadamente 1000 mV, cuja magnitude é proporcional a concentração de S⁰ polissulfídico, o que pode ser visualizado a seguir na Figura 2.5.7 [10]:

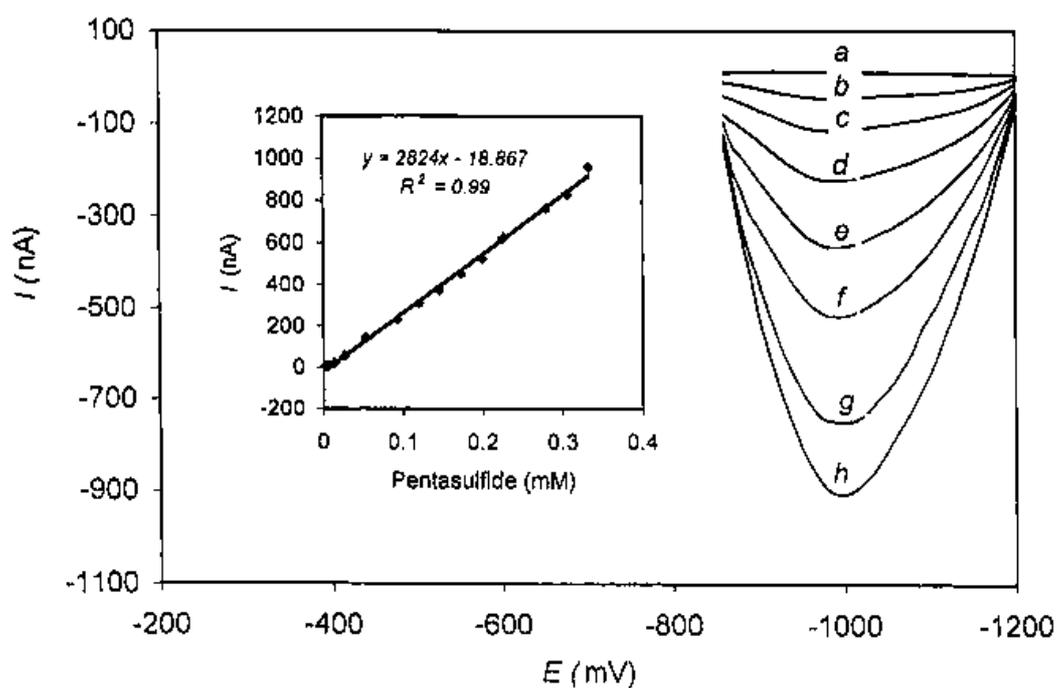


Figura 2.5.7 DPP realizado em: (a) pH 9.5 $\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-$; (b) 0.027 mM Na_2S_5 ; (c) 0.053 mM Na_2S_5 ; (d) 0.093 mM Na_2S_5 ; (e) 0.15 mM Na_2S_5 ; (f) 0.20 mM Na_2S_5 ; (g) 0.28 mM Na_2S_5 ; (h) 0.33 mM Na_2S_5 (eletrodo de referência – Ag/AgCl) [10]

Sulfeto e tiosulfato não interferem no sistema, e politionatos causam um pequeno decréscimo na magnitude desse mínimo de corrente. A especificidade da técnica e a ausência de interferentes significativos fazem da técnica de DPP um método atrativo para a medida de polissulfetos na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} M. Para ambientes mais complexos, faz-se necessária a verificação de possíveis fatores interferentes.

Buscando variar os eletrodos usados nas técnicas de detecção de compostos de enxofre, o trabalho desenvolvido por Cataldi e Nardiello [11] teve como objetivo pesquisar o possível aumento da sensibilidade na detecção de compostos de enxofre com o uso do eletrodo de ouro e a aplicação de potencial em forma degrau com quatro níveis. Esta forma de aplicação de potenciais é conhecida como APAD (Activated Pulsed Amperometric Detection), sendo composta por um potencial de ativação seguido por outros três potenciais convencionais, para detecção, oxidação e redução (Figura 2.5.8) [11].

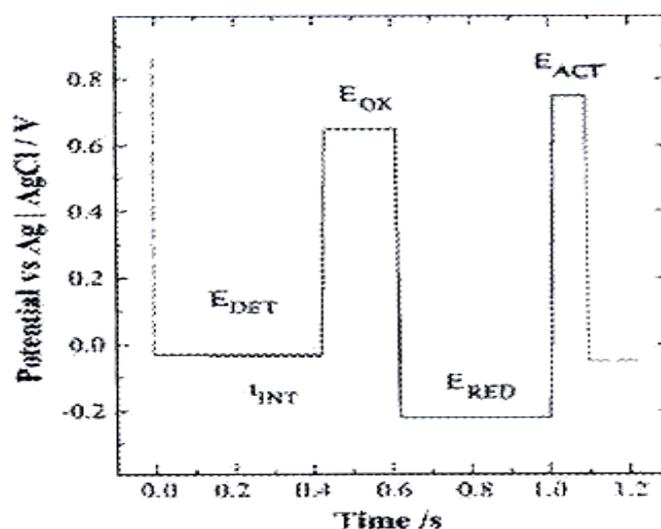


Figura 2.5.8 Forma de onda APAD para detecção [11]

O potencial de oxidação é o responsável pela renovação da superfície do eletrodo (limpeza de deposições e reativação), o potencial de ativação inicia a formação da espécie

cataliticamente ativa OH sobre a superfície do eletrodo e o potencial de detecção (menor que o de ativação) interrompe a conversão do AuOH em AuO. Essa concepção de diferentes potenciais é responsável pela redução significativa da corrente residual na detecção de compostos de enxofre por amperometria, cujo mecanismo de oxidação acredita-se ser catalizado pelo AuOH e não por AuO. Os parâmetros otimizados obtidos para a aplicação dos pulsos nos potenciais foram: $E_{at} = +750$ mV versus eletrodo Ag/AgCl e $t_{at} \sim 90$ ms, período durante o qual a formação das espécies redox ativas são capazes de oxidar eficientemente os compostos de enxofre, além de evitar o comprometimento da superfície do eletrodo. Essa técnica se mostrou bastante eficiente na determinação de tiocompostos, caracterizados pela presença de grupos sulfetos e bissulfetos, em soluções alcalinas.

A respeito da PAD (Pulsed Amperometric Detection), de certa forma precursora da APAD, cabe comentar que seu uso é justificado pela capacidade de aumentar a vida útil do eletrodo, uma vez que a aplicação repetida de diferentes potenciais (detecção, limpeza e de condicionamento) é uma tentativa de se evitar a degradação da superfície do material. A PAD é uma técnica onde se impõe repetidas mudanças de potencial, pulsos em forma de onda, que geram sinal através da integração da corrente do eletrodo de trabalho durante um período de tempo muito curto. Este é um método que apresenta grande sensibilidade e tem sido bastante utilizado para a identificação de várias espécies eletroativas presentes em baixas concentrações.

Os trabalhos de Giuriati *et al.* [12] e Cheng *et al.* [13] propuseram formas de onda para o pulso de potencial que otimizassem o uso de eletrodos de prata, aumentando sua vida útil e garantindo a repetibilidade das medidas, levando também em conta a concepção do eletrodo, em termos de espessura e de formato [13]. Pode-se concluir em [12] que, com a adoção de potenciais dentro do sistema da espécie AgOH, a formação do hidróxido remove o depósito de sulfeto sob a superfície do eletrodo, sendo este hidróxido rapidamente reduzido a Ag. Assim, foi possível a detecção de compostos como polissulfetos, entre outros. O uso de eletrodos de prata mínimos (pequenos e de fina camada) se torna possível

com a adoção da PAD [13]. Formas de onda especificamente selecionadas garantem maior período de vida útil e sensibilidade, e podem ser usados em outros tipos de eletrodos.

A necessidade de sensores de geometria mínima e material resistente, de rápida resposta e eficiente detecção, para uso em campo, foi o objetivo primordial do trabalho que foi desenvolvido por Müller e Stierli [14]. Partindo do conhecimento existente a respeito de eletrodos de Ag/Ag₂S (seletividade, sensibilidade e curto tempo de vida útil do eletrodo, entre outros), propuseram um método de preparação de eletrodos mecanicamente resistentes a fim de apresentar melhora no tempo de resposta e vida útil dos mesmos. Além disso, a demonstração de um limite de detecção extremamente baixo, utilizando titulações, a determinação de coeficientes de seletividade para íons ambientalmente relevantes e a demonstração da aplicabilidade destes eletrodos para a medida do gradiente de concentração de sulfetos através da interface água/sedimento em um lago altamente eutrófico também constam neste trabalho.

A preparação de eletrodos de Ag/Ag₂S, usando resina epóxi contendo prata, permitiu grande versatilidade em forma e tamanho. Corpos de prova dessa resina foram imersos em um banho galvanostático contendo Ag⁺ e KCN; um fio de prata, trabalhando como anodo, foi posicionado próximo à superfície de resina, sendo uma corrente de 10 µA aplicada por 45 minutos. Após este procedimento, os corpos de prova foram imersos em (NH₄)₂S por aproximadamente 2 minutos e lavados. Estes eletrodos podem ser renovados através de limpeza com HNO₃ diluído e uma nova imersão em (NH₄)₂S quando sua performance não for mais satisfatória.

O limite de detecção de sulfetos e atividade do íon S₂⁻ foram determinados através de titulações potenciométricas, utilizando-se soluções de HNO₃ e Na₂S, eletrodo Ag/Ag₂S, medidor de pH e eletrodo de referência de Ag/AgCl. Estes ensaios foram conclusivos para a determinação da sensibilidade em relação ao sulfeto com também suficientemente alta seletividade frente a interferentes.

Medidas em campo mostraram boa reprodutibilidade e permitiram a determinação de perfis de concentração de sulfeto, como pode ser ilustrado a seguir, na Figura 2.5.9. Estas medidas foram realizadas em interface água/sedimento, sendo que o perfil varia de acordo com a profundidade [14].

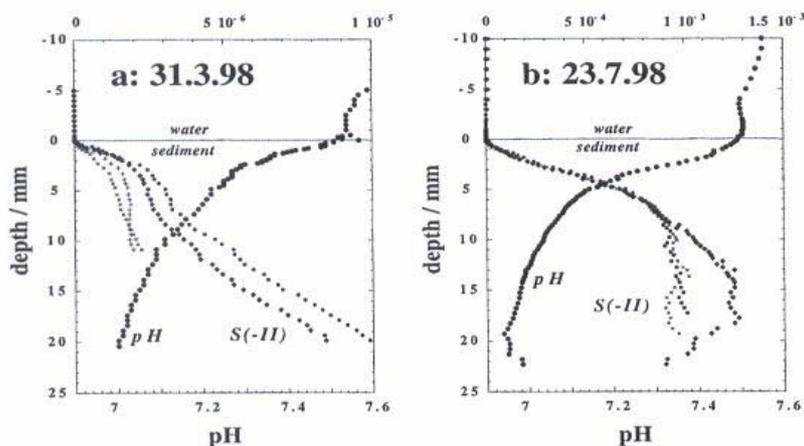


Figura 2.5.9 Perfis verticais de pH e sulfeto total obtidos através de eletrodos miniaturizados de Ag/Ag₂S [14]

Outras formas de detecção de compostos de enxofre, além dos métodos que utilizam medidas de potenciais, são conhecidas. Cabe citar os métodos titulométrico, colorimétrico, Raios X e cromatografia, entre outros. A técnica ideal deve apresentar facilidade e rapidez na preparação da amostra, garantindo a homogeneidade da mesma, bem como permitir detecções simultâneas de diferentes elementos e apropriada reprodutibilidade [15].

Há outra norma Petrobras para a determinação de sulfeto em águas (N-1802) [4]. Essa norma prescreve métodos para a determinação titulométrica e colorimétrica de sulfeto total e sulfeto dissolvido em águas naturais, de abastecimento, industriais e residuais. O método titulométrico aplica-se a determinações de sulfeto em concentrações acima de 1 mg/L, desde que sejam eliminados os interferentes e evitada a perda de sulfeto. O sulfeto presente na amostra reage com o iodo em ácido, sendo oxidado a enxofre. O iodo remanescente é determinado por titulação com tiosulfato de sódio, em presença de amido. Este método

sofre interferência de substâncias redutoras que reajam com iodo, incluindo tiosulfato, sulfito e diversos compostos orgânicos, sejam eles sólidos e/ou dissolvidos. Sulfetos insolúveis em meio ácido, como sulfeto de prata e sulfeto de cobre, não são determinados.

Já o método colorimétrico aplica-se a concentrações de sulfeto entre 0,1 e 20 mg/L. O sulfeto presente reage com uma solução de ácido amino-sulfúrico, na presença de cloreto férrico, fornecendo uma coloração azul (formação de azul de metileno). A intensidade da cor, proporcional à concentração de sulfeto, é medida por espectrofotometria. Agentes redutores fortes interferem nos ensaios, inibindo a formação da cor azul; e podem ser removidos por precipitação do sulfeto como sulfeto de zinco e separação do sobrenadante que contém os interferentes. O sulfeto, por si só, impede a reação, quando em concentração na faixa de algumas centenas de mg/L. Uma solução para esse impedimento seria a diluição da amostra.

A determinação direta de polissulfetos em amostras contendo outras espécies de enxofre continua sendo um desafio. A busca por técnicas que promovam resultados mais precisos é constante. Novas técnicas são estudadas e materiais diferentes, ou materiais modificados, para a confecção dos eletrodos são analisados - metais que sejam estáveis em soluções contendo compostos de enxofre aliado às características de sensibilidade e seletividade em termos de resposta. Eletrodos feitos a base de alumínio (NiPCNF/Al) [16], ouro (nAu-Cyst-CPE) [17], ouro puro, carbono com superfície de complexo de prata [18], entre outros, estão sendo explorados, aliados a técnicas de voltametria, potenciometria e similares.

Até o presente momento, a opção que se mostra mais viável e atrativa em relação aos objetivos deste trabalho é o uso do eletrodo de prata, que tem se mostrado bastante seletivo e de grande estabilidade frente aos compostos de enxofre presentes no meio em questão, além de fácil aquisição e manuseio. Eletrodos de prata e prata-sulfeto de prata serão expostos a soluções de concentrações variadas em relação a sulfeto, polissulfeto entre outros.

Das técnicas analisadas previamente, o interesse recai sobre a potenciometria (titulação potenciométrica, polarizações anódica e catódica e voltametria), que demonstrou ser eficiente e simples em detectar compostos de enxofre. O objetivo aqui é demonstrar, através deste método e dos eletrodos já mencionados, que é possível verificar a presença de importantes compostos, como polissulfetos (inibidores de corrosão), a partir da eletrólise da água ácida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental teve por objetivo, a partir do tratamento eletrolítico de águas ricas em sulfeto de hidrogênio, propor uma técnica através da qual seja possível identificar compostos de enxofre, com especial atenção ao polissulfeto. Buscou-se a maior proximidade possível com o que ocorre em campo, em termos das condições da água ácida.

Foram realizados ensaios de polarização anódica e catódica, voltametria cíclica (polarização com velocidade de varredura definida) e titulação potenciométrica, tendo como eletrólito uma água ácida sintética submetida ao processo de eletrólise para conversão do H₂S.

3.1 Eletrólise

A eletrólise seguiu os parâmetros determinados por Jambo [1], sendo o objeto de estudo a água resultante desse processo. O conversor aqui utilizado é composto por

- Anodos de Ni;
- Eletrodos de Pd e Mg;
- Polarização AC de frequência 500mHz, forma de onda dente de serra (otimização) e amplitude de 200mV em relação a um potencial DC igual a 200mV anódico em relação ao potencial a circuito aberto.

Como já citado anteriormente, a instrumentação utilizada pelo sistema é composta por:

- Potenciostato analógico Omnimetra PG 05 acoplado a um gerador de funções HP33120A e a um multímetro de alta sensibilidade Agilent, controlados por computador, operando com a célula eletroquímica de três eletrodos;

- Sistema eletroquímico digital Scope controlado por computador, para a obtenção dos dados de ensaios potenciométricos.

3.2 Água Ácida

A água ácida sintética tem composição definida por NH_4OH 0,4M saturada com H_2S introduzido pelo borbulhamento desse gás por aproximadamente 3h. O gás é gerado a partir do gotejamento de H_2SO_4 sobre pequenos fragmentos de FeS .

A eletrólise ocorreu por períodos de tempo determinados especificamente para cada ensaio, sendo o tempo máximo de 15 dias de eletrólise, observando-se a influência deste nas respostas obtidas.

3.3 Eletrodos

Os eletrodos utilizados nos experimentos foram fios de prata, para a realização de polarizações anódica e catódica e ensaios de voltametria e fios de prata/sulfeto de prata para as polarizações anódica e catódica e titulação potenciométrica. Estes fios foram desenrolados, lavados e lixados com lixa de granulometria 500. Após este procedimento, foram enrolados novamente e imersos em solução ácida, apenas para limpeza final, enxaguados em água destilada e ensaiados (eletrodos de prata pura). Outros métodos de preparação foram testados, mas o melhor resultado em termos de limpeza de superfície e performance de eletrodo foi o descrito acima. A Figura 3.3.1 mostra um eletrodo de prata pura utilizado nos experimentos.



Figura 3.3.1 Eletrodo de prata

Os eletrodos sulfetados (Ag/Ag₂S) seguiram procedimento descrito na norma N-2458 (Petrobras), sendo preparados pelo seguinte método de eletrodeposição [2]:

- limpar a superfície metálica de eletrodo de prata com polidor ou lixa fina e em seguida lavá-lo com água;
- conectar o eletrodo ao pólo positivo de uma pilha (1,5 V) e imergir totalmente num béquer, contendo solução 50 g/L de sulfeto de sódio;
- imergir um fio de Ni-Cr na solução de sulfeto de sódio sob agitação constante e ligar a outra extremidade ao pólo negativo da pilha;
- alternar os pólos a cada 30s, por três vezes, deixando finalmente o eletrodo de prata ligado ao pólo positivo da pilha, por aproximadamente 15 minutos;
- lavar o eletrodo com bastante água destilada;
- manter o eletrodo, quando não estiver em uso, imerso em água.

Terminada a eletrodeposição, o eletrodo apresenta-se na cor cinza e opaco. Este procedimento foi adaptado às condições do laboratório, onde a pilha foi substituída por um potenciostato com a mesma função e o fio de Ni-Cr foi substituído por um pequeno eletrodo sólido do mesmo material.

3.4 Potenciometria

O procedimento para os ensaios de polarização e voltametria consistiu na montagem de uma célula eletroquímica a três eletrodos: um corpo de prova (Ag/Ag₂S ou Ag), um eletrodo de referência (calomelano saturado) e um contra eletrodo (platina). Os eletrodos

necessários à eletrólise também foram introduzidos quando utilizada a água ácida. A célula foi preenchida ora com solução de NH_4OH 0,4M, ora com água ácida sintética (NH_4OH 0,4M + H_2S), dependendo do objetivo no momento. Foram usados dois tipos de células eletroquímicas, convencional e cilíndrica, que podem ser visualizadas nas Figuras 3.4.1 e 3.4.2.



Figura 3.4.1 Célula eletroquímica cilíndrica para ensaios de voltametria.



Figura 3.4.2 Célula eletroquímica convencional para ensaios de voltametria.

No caso da polarização anódica e catódica, os aparelhos utilizados foram um potenciostato OMNIMETRA PG-05 acoplado a um multímetro de alta sensibilidade HP 34401 A. O tempo para a estabilização do potencial nesse tipo de experimento foi de aproximadamente 1h.

Para a voltametria, o mesmo equipamento foi utilizado, com o acréscimo de uma rampa WENKING VSG 72 acoplado ao potenciostato. Utilizou-se um computador para registro dos dados de potencial e de corrente, com os softwares SCOPE VIEW e EXCEL INTUILINK FOR MULTIMETERS. O tempo de imersão do eletrodo em estudo também variou, de minutos apenas para estabilização do potencial até horas para a verificação do comportamento do potencial com o tempo e a solução.

Os dois tipos de ensaios descritos nos parágrafos acima forneceram resultados que permitiram a análise prévia, durante e após a eletrólise da água ácida sintética, com o objetivo de verificar a variação das concentrações das espécies com o tempo e comprovar a eficiência deste processo, além de comprovar também a sensibilidade e seletividade do eletrodo adotado para a identificação.

Os ensaios de titulação potenciométrica seguiram o procedimento descrito na Norma Petrobras N-2458 [2], já descrita resumidamente em parágrafos anteriores. Retirou-se uma alíquota da solução a ser analisada (água ácida sintética antes, durante e após a eletrólise), que foi adicionada a um béquer já contendo NaOH 2N e acrescentado NH₄OH (para evitar a co-precipitação do óxido de prata). Os eletrodos de trabalho e de referência (calomelano com uma ponte salina, evitando assim a contaminação do eletrodo) foram imersos na solução resultante e a mesma foi titulada potenciometricamente com solução de AgNO₃ (com normalidade 0,1 ou 0,01; usada de acordo com teor esperado de sulfeto). A norma também especifica uma fórmula relativamente simples para o cálculo da concentração de H₂S, a saber [2]:

$$\text{H}_2\text{S, mg/L de S} = \frac{V_1 \times N \times F \times 16000}{V} \times d$$

Onde:

V_1 = volume da solução de AgNO_3 consumido para alcançar o ponto de viragem do íon sulfeto, em mL;

N = normalidade da solução de AgNO_3 ;

F = fator da solução de AgNO_3 (=1);

V = volume da amostra utilizado, em mL;

d = fator de diluição da amostra (não necessário para o presente caso).

Assim, a fórmula final será:

$$\text{H}_2\text{S, mg/L de S} = \frac{V_1 \times N \times 16000}{V}$$

Os cálculos foram feitos e serão apresentados mais adiante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios potenciométricos foram realizados com os eletrodos de prata, prata-sulfeto de prata e platina (com exceção da titulação, quando apenas eletrodos de Ag/Ag₂S foram utilizados [2]). A influência da área dos corpos de prova, tanto de prata quanto de prata/sulfeto de prata, não foi levada em consideração, uma vez que o desejado é a comprovação de sua sensibilidade e seletividade frente aos meios em que o material se encontra. A área seria relevante se a determinação da concentração dos compostos fosse necessária, uma vez que esta quantificação levaria em conta a densidade corrente.

A título de comparação do desempenho, utilizou-se eletrodos de platina para os mesmos ensaios com os de Ag e Ag/Ag₂S.

Após as polarizações anódica e catódica, realizadas em presença de sulfeto (água ácida sintética, ou seja, NH₄OH 0,4M saturada em H₂S), verificou-se a formação de uma camada espessa sob a superfície dos eletrodos de prata, como pode ser visualizado na Figura 4.1.

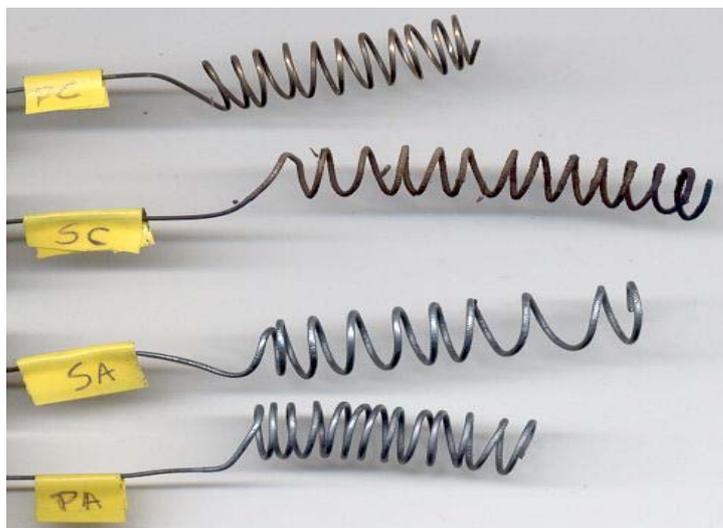


Figura 4.1 Eletrodos de prata após polarização (PA e PC = eletrodo de Ag em polarização anódica e catódica respectivamente / SA e SC = eletrodo de Ag/Ag₂S em polarização anódica e catódica respectivamente) em água ácida sintética (meio contendo sulfeto)

Através de consulta a diagramas de equilíbrio E x pH para sulfeto e prata (gerados pelo software HSC3 e relacionados mais abaixo), concluiu-se que a camada que recobria os eletrodos era de Ag_2S , uma vez que a medida de potencial do eletrodo a circuito aberto em solução de NH_4OH 0,4M (referência calomelano saturado) revelou potencial no domínio de estabilidade deste sulfeto. Procurou-se, então, uma maneira de remover este depósito da superfície dos eletrodos, com a finalidade de reaproveitar os mesmos para ensaios posteriores e garantindo sua integridade e vida útil. O método que se mostrou mais eficaz foi o já descrito acima na parte experimental, de limpeza mecânica. Lixando os fios de prata, chegou-se a uma superfície livre de depósitos e com suas propriedades eletroquímicas preservadas e comprovadas através da medida de potencial de corrosão em água destilada. Testes de limpeza química (imersão em ácido) e eletroquímica (polarização reversa e titulação) não levaram a resultados satisfatórios.

Para facilitar a análise posterior dos resultados potenciométricos, foram gerados diagramas de equilíbrio E x pH empregando-se o mesmo programa HSC3. Para tanto, levou-se em consideração os elementos presentes nos meios em estudo (Ag, N, O, S, H, Pt) e foram desconsideradas algumas espécies com valências mais elevadas, pois na medida em que as reações ocorrem em direção dos mais altos valores de valência, os campos relativos ao polissulfeto nos diagramas E x pH tendem a diminuir gradativamente [1].

Foram gerados os diagramas mostrados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 e particularmente denominados “sistema 1”, “sistema 2”, “sistema 3”, “S1”, “Pt1”, “Pt2”, “Ag/N1” e “Ag/N2” respectivamente:

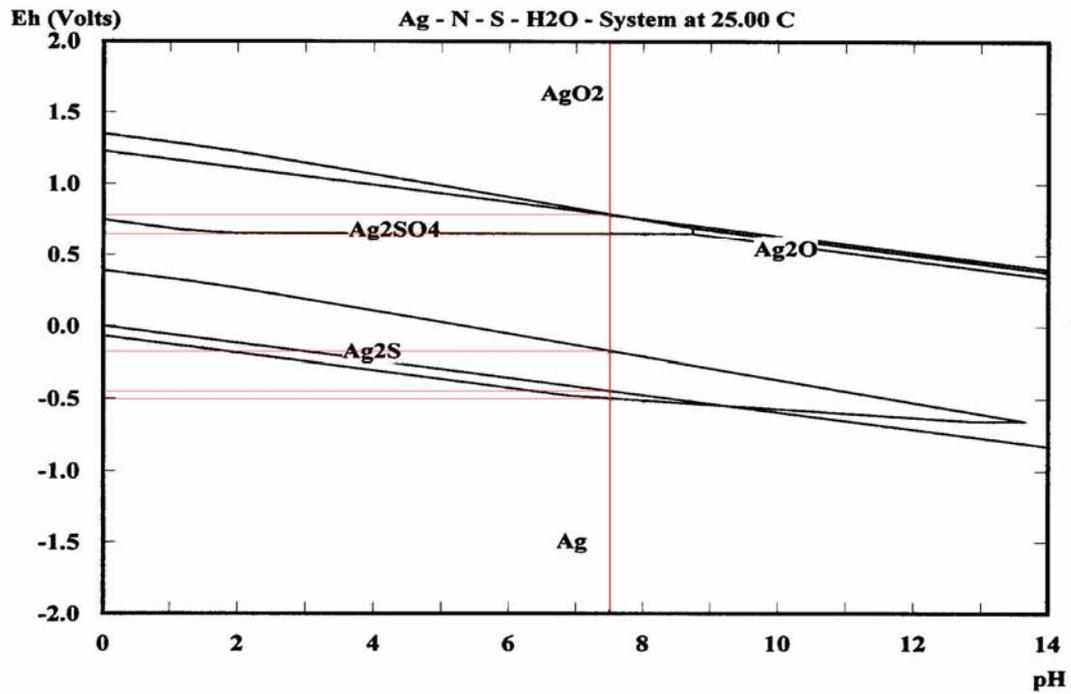


Figura 4.2 Diagrama de equilíbrio E x pH Ag-N-S “sistema 1” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

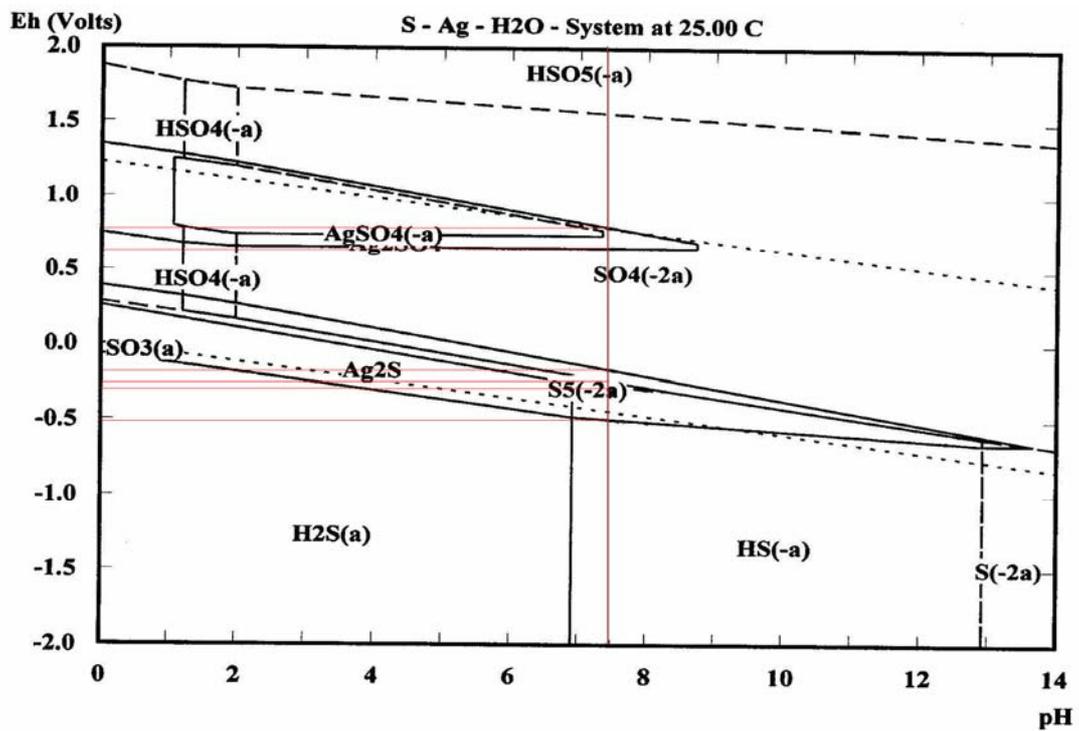


Figura 4.3 Diagrama de equilíbrio E x pH S-Ag “sistema 2” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

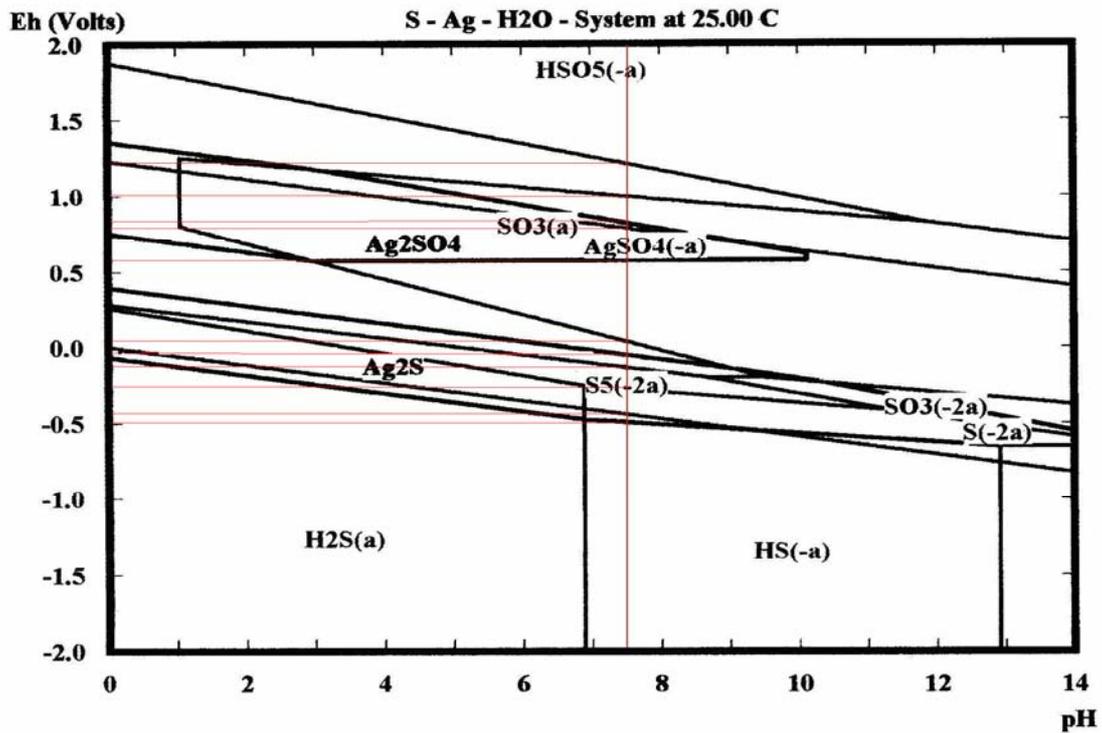


Figura 4.4 Diagrama de equilíbrio E x pH S-Ag “sistema 3” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

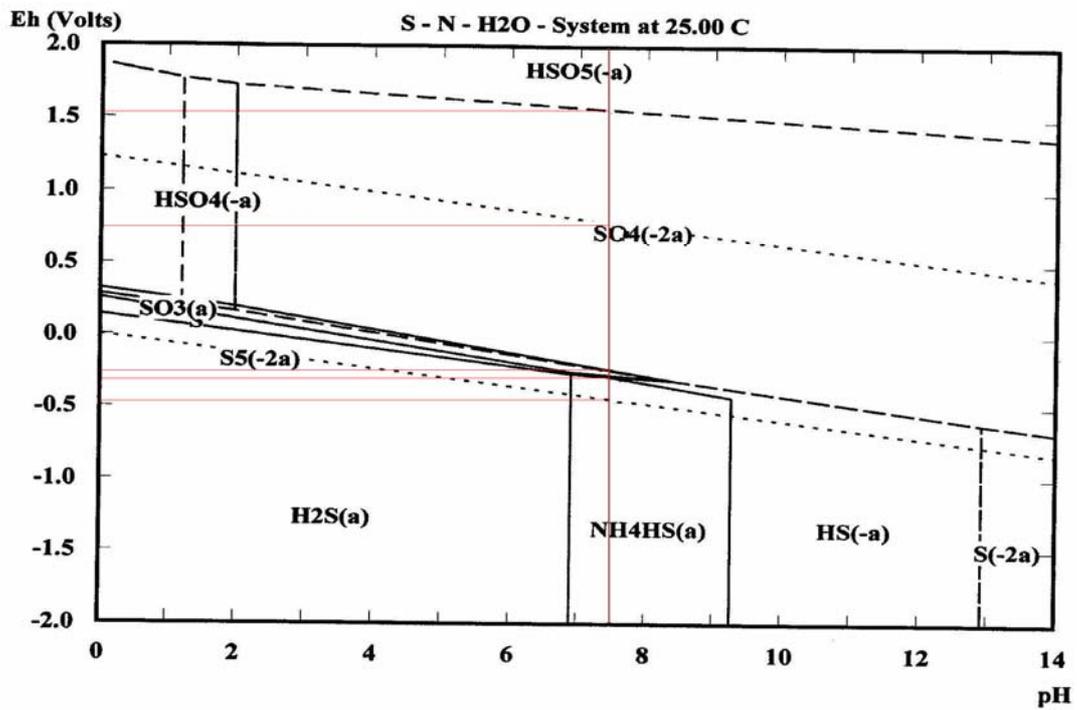


Figura 4.5 Diagrama de equilíbrio E x pH S-N “S1” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

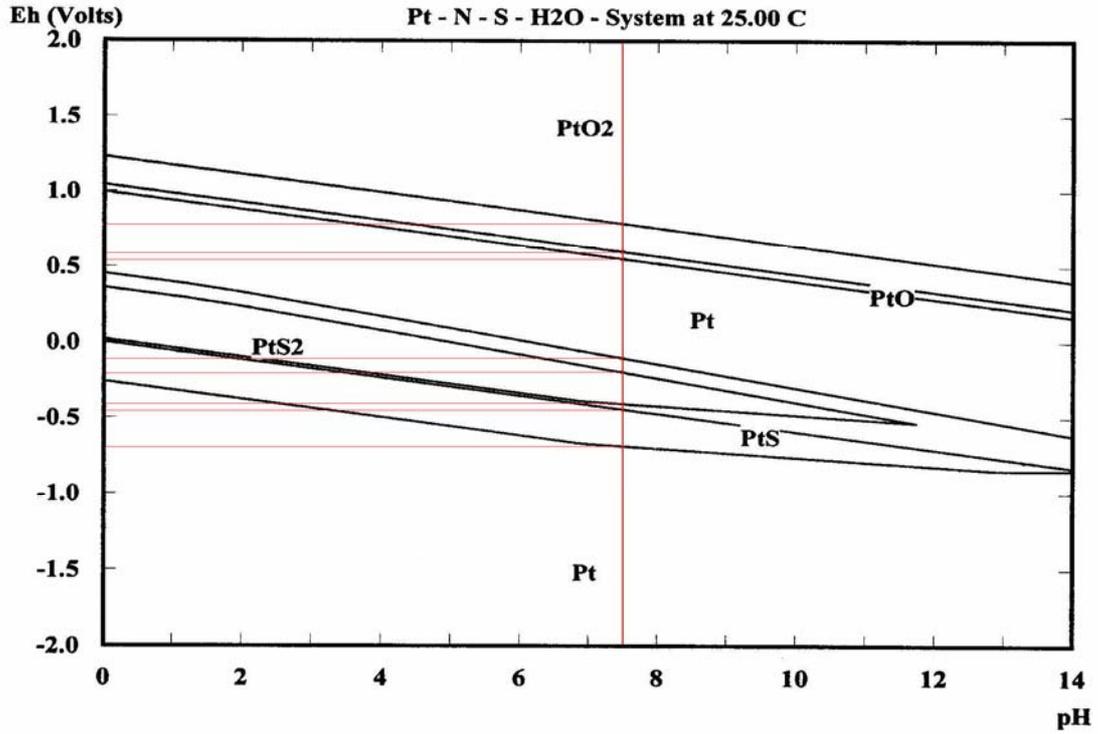


Figura 4.6 Diagrama de equilibrio E x pH Pt-N-S “Pt1” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

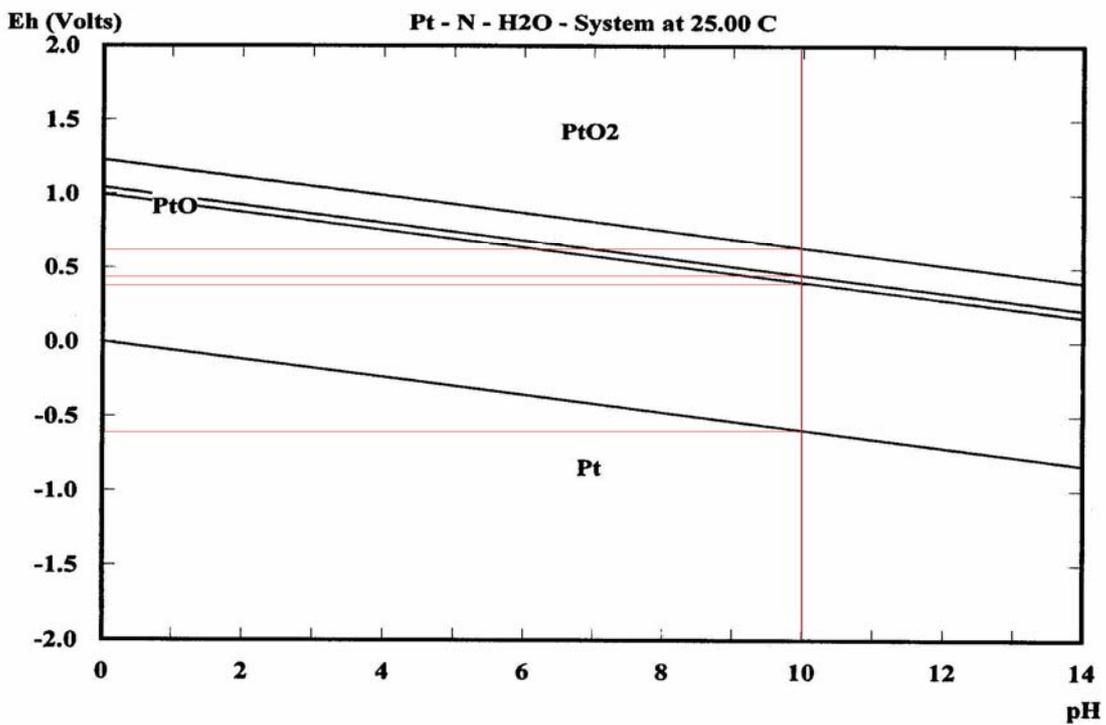


Figura 4.7 Diagrama de equilibrio E x pH Pt-N “Pt2” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

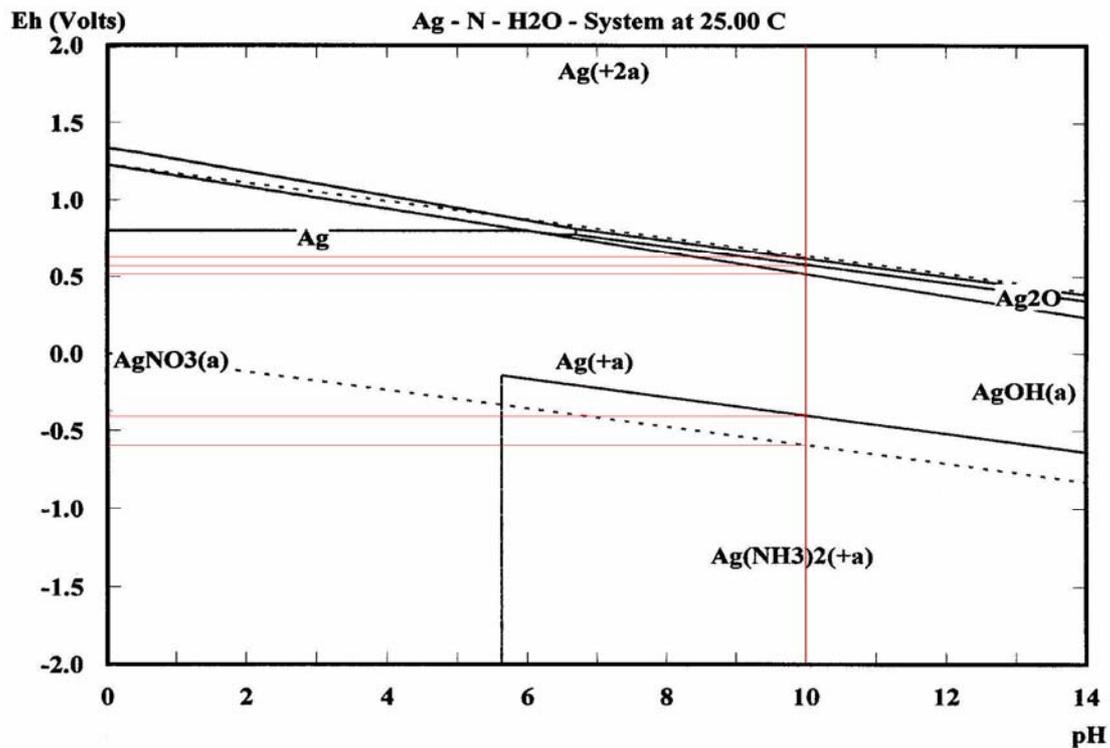


Figura 4.8 Diagrama de equilíbrio E x pH Ag-N “Ag/N1” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

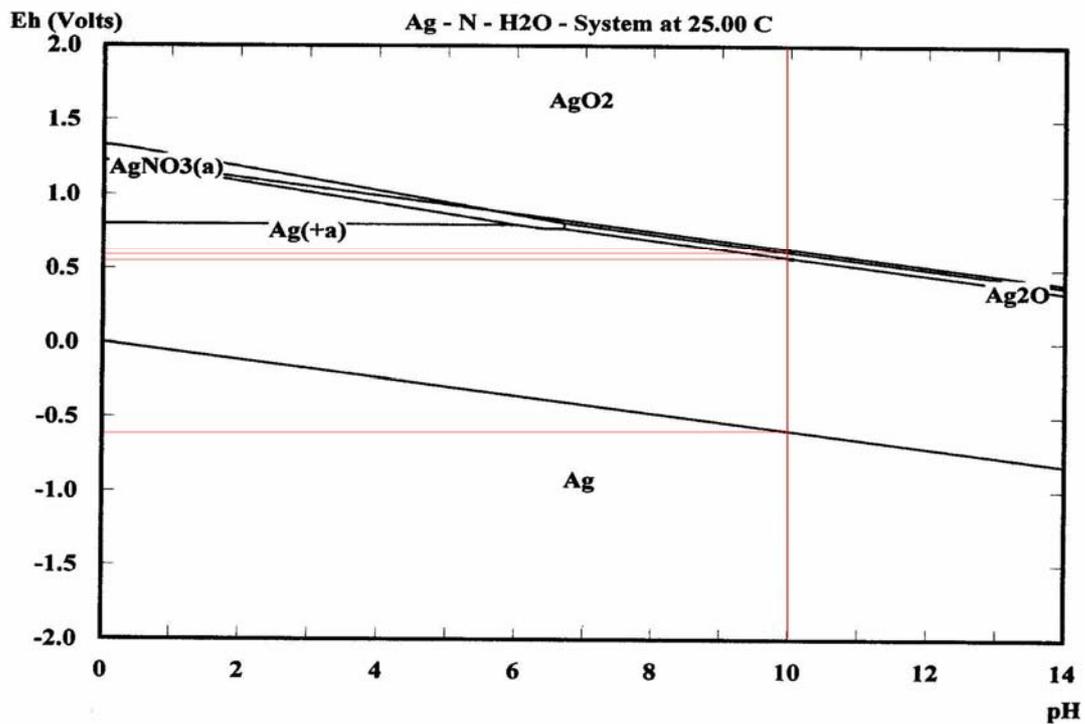


Figura 4.9 Diagrama de equilíbrio E x pH Ag-N “Ag/N2” (diagrama gerado pelo programa HSC3)

Uma vez que os diagramas apresentam valores de equilíbrio em relação ao eletrodo de hidrogênio, todos os resultados obtidos pelos ensaios foram convertidos para o mesmo referencial - hidrogênio (o eletrodo usado como referência nos experimentos foi o de calomelano saturado).

Os diagramas foram então agrupados em uma tabela, indicando em todas as faixas de potenciais de interesse, qual seriam as espécies eletroquímicas mais estáveis termodinamicamente, permitindo assim uma melhor análise e interpretação das curvas geradas nos experimentos de polarização. Cada faixa de potencial apresenta o domínio da espécie equivalente em um determinado pH, que foi definido em função do pH medido para cada meio de ensaio considerado. Para aquelas soluções contendo H_2S , o valor de pH verificado foi de 7,5, enquanto que para as soluções isentas de H_2S o valor do pH medido foi de 10. Os diagramas denominados Pt2, Ag/N1 e Ag/N2 correspondem assim a meios de pH 10, sendo que os demais diagramas avaliados consideraram como referência um pH 7,5. Estes valores de pH e as faixas de potencial estão discriminados por retas em cada diagrama acima. A coluna denominada “sistema 1 + 2 + 3” corresponde à superposição dos diagramas “sistema 1”, “sistema 2” e “sistema 3”.

A tabela resultante da análise dessas faixas de potencial e pH nos diagramas é mostrada na Tabela 4.1 a seguir:

TABELA DE EQUILÍBRIO

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
- 1000	HS ⁻	NH ₄ HS	Pt	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
- 900	HS ⁻	NH ₄ HS	Pt	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-800	HS ⁻	NH ₄ HS	Pt	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-700	HS ⁻	NH ₄ HS	Pt	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-600	HS ⁻	NH ₄ HS	PtS	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-500	Ag/ HS ⁻ / Ag ₂ S	NH ₄ HS	PtS	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-400	Ag ₂ S	NH ₄ HS	PtS	Pt	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-300	Ag ₂ S	SO ₃	PtS ₂	Pt	Ag ⁺	Ag
-200	Ag ₂ S / S ₅ ²⁻	SO ₃	PtS ₂	Pt	Ag ⁺	Ag
-100	Ag ₂ S / S ₅ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PtS ₂	Pt	Ag ⁺	Ag
0	Ag ₂ S	SO ₄ ²⁻	Pt	Pt	Ag ⁺	Ag
100	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Pt	Pt	Ag ⁺	Ag
200	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Pt	Pt	Ag ⁺	Ag
300	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Pt	Pt	Ag ⁺	Ag
400	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Pt	PtO	Ag ⁺	Ag
500	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Pt	PtO ₂	Ag ⁺	Ag
600	Ag ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	PtO	PtO ₂	Ag ₂ O	Ag ₂ O
700	Ag ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
800	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
900	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1000	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1100	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1200	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1300	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1400	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1500	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	SO ₄ ²⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂
1600	HSO ₅ ⁻ /AgO ₂	HSO ₅ ⁻	PtO ₂	PtO ₂	Ag ²⁺	AgO ₂

Tabela 4.1 Tabela de Equilíbrio

Através dessa tabela, pode-se considerar que, por exemplo, se a medida do potencial de um eletrodo de prata em solução de água ácida sintética (em referência ao hidrogênio) estiver na faixa de -200 mV, é provável a presença de polissulfeto sob a forma S₅²⁻, pois o diagrama indica que esse potencial se encontra na faixa de estabilidade deste composto. Para ensaios contendo sulfeto, consideram-se as três primeiras colunas da tabela e, para meios isentos de sulfeto, consideram-se as três últimas colunas.

As polarizações eletroquímicas foram realizadas em NH_4OH 0,4M e água ácida sintética (NH_4OH 0,4M saturada com H_2S), com eletrodos de Ag e Ag/Ag₂S e eletrodo de referência de calomelano saturado. Os valores de potencial e corrente foram organizados em gráficos dispostos a seguir (Figuras 4.10 e 4.11), já convertidos para a referência hidrogênio:

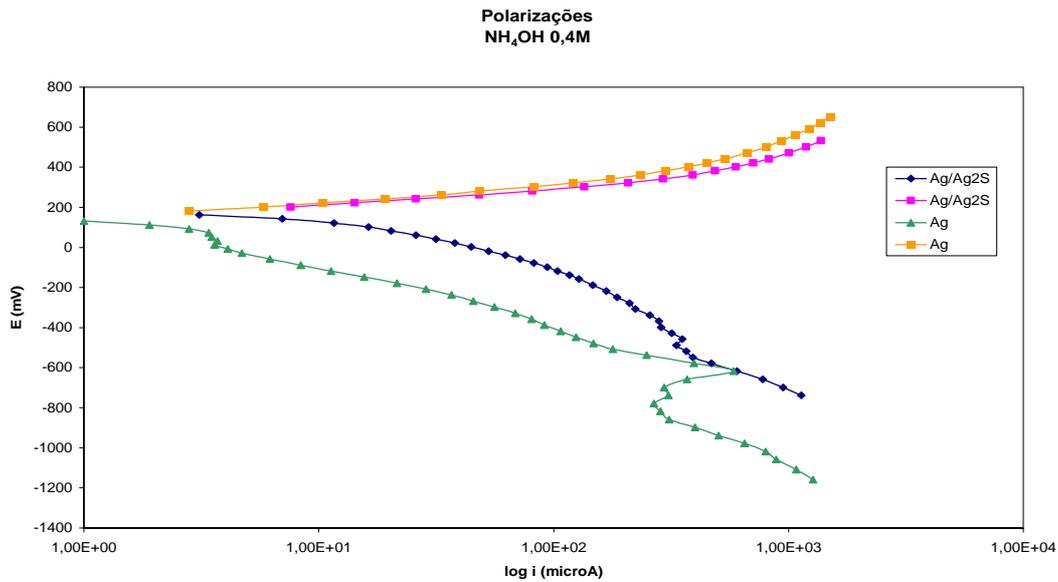


Figura 4.10 Polarizações anódica e catódica, eletrodos de Ag e Ag/Ag₂S, solução NH_4OH 0,4M e referência ESH

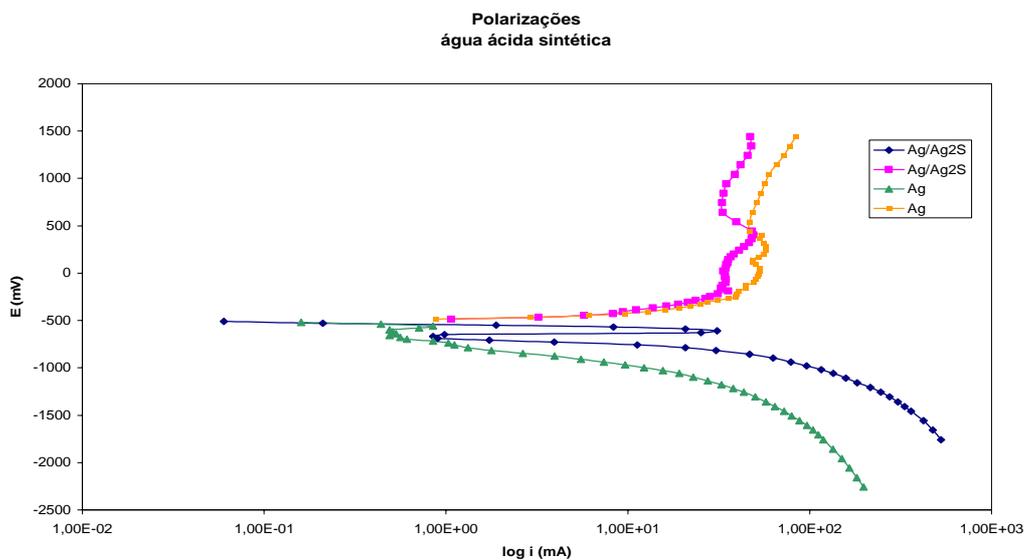


Figura 4.11 Polarizações anódica e catódica, eletrodos de Ag e Ag/Ag₂S, referência ESH e solução de água ácida sintética.

É possível observar a diferença no valor do potencial de corrosão para os eletrodos em cada meio. Em água ácida sintética, o potencial ficou em torno de -500 mV (hidrogênio), enquanto em NH₄OH esse valor era de aproximadamente +200 mV (hidrogênio). De acordo com a tabela de equilíbrio, estes valores correspondem aos domínios do sulfeto de prata e prata, respectivamente (Tabela 4.2):

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-500 mV	HS ⁻ / Ag ₂ S	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
200 mV	SO ₄ ²⁻	-	-	-	Ag ⁺	Ag

Tabela 4.2 Extraída da Tabela 4.1

Não há diferença significativa em relação aos potenciais de corrosão dos eletrodos de Ag e Ag/Ag₂S, ou seja, a camada de sulfeto sobre a prata não altera esta medida. Porém, observou-se que o potencial de ambos os eletrodos, Ag e Ag/Ag₂S, varia significativamente quando em presença do meio contendo H₂S. O comportamento observado reforça o que já foi apontado por Aguiar [3], onde os valores para o potencial da prata em meio contendo sulfeto eram bem mais negativos do que os valores em meios sem sulfeto, ou seja, aproximadamente -450 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio contra 445 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio [3]. O sulfeto de prata, além de se formar, aparentemente, muito rápido, é um produto bastante estável, o que favorece a situação descrita e é indicado pelo resultado obtido da tabela de equilíbrio.

As curvas de polarização anódica em NH₄OH 0,4M apresentam comportamento similar de dissolução anódica da prata tanto para o eletrodo de Ag quanto para o de Ag/Ag₂S. O sulfeto presente na superfície do eletrodo não apresentou influência no comportamento do sistema nesse primeiro momento (no sentido de impedir a dissolução). Através da tabela de equilíbrio, pode-se perceber que haveria, no domínio anódico, a formação de Ag₂O passando a AgO₂, em ausência de compostos de S e para valores mais elevados de potencial, como mostrado na Tabela 4.3.

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
200	SO ₄ ²⁻	-	-	-	Ag ⁺	Ag
300	SO ₄ ²⁻	-	-	-	Ag ⁺	Ag
400	SO ₄ ²⁻	-	-	-	Ag ⁺	Ag
500	SO ₄ ²⁻	-	-	-	Ag ⁺	Ag
600	Ag ₂ SO ₄	-	-	-	Ag ₂ O	Ag ₂ O
700	Ag ₂ SO ₄	-	-	-	Ag ²⁺	AgO ₂
800	HSO ₅ ⁻ / AgO ₂	-	-	-	Ag ²⁺	AgO ₂

Tabela 4.3 Extraída da Tabela 4.1

A primeira coluna da tabela foi levada em consideração devido ao eletrodo de Ag/Ag₂S, uma vez que a camada de sulfeto que recobre o metal neste eletrodo poderia introduzir sulfeto no meio. Se isso acontecesse, poderia haver a formação do sulfato de prata, o que seria possível mesmo em pH 10, de acordo com o diagrama E x pH.

Como indicado pela curva, não ocorre a formação de óxidos ou sulfato de prata ou qualquer composto que possa atenuar a dissolução. Haveria a formação de Ag²⁺, ou seja, a reação de dissolução desse óxido que se formaria (Ag₂O/AgO₂) provavelmente está ocorrendo a uma velocidade mais rápida do que a de formação do mesmo, embora não se possa afirmar isto com segurança, uma vez que não foram realizados estudos cinéticos. A formação de qualquer camada protetora sobre o metal aparentemente não possui estabilidade o suficiente para garantir que permaneça intacta.

As inflexões apresentadas na curva catódica para o eletrodo de Ag/Ag₂S coincidem com o potencial de redução do hidrogênio para o pH (10) do meio, entre -400 e -500 mV (diagramas E x pH). Pela Tabela 4.4 se tem:

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
- 1000	HS ⁻	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
- 900	HS ⁻	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-800	HS ⁻	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-700	HS ⁻	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-600	HS ⁻	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-500	Ag/ HS ⁻ / Ag ₂ S	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag
-400	Ag ₂ S	-	-	-	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Ag

Tabela 4.4 Extraída da Tabela 4.1

Há a possibilidade da formação de complexos com a prata, como indicado pela curva, que contudo não apresenta outra inflexão a não ser no potencial de redução do H. Se ocorrer alguma liberação de sulfeto para o meio a partir do eletrodo de Ag/Ag₂S, o potencial no ponto de inflexão poderia corresponder ao domínio de estabilidade do Ag₂S, em pH 10.

Para o eletrodo de Ag, o resultado é similar, embora os potenciais onde ocorram as inflexões (aproximadamente 0 mV e entre -600 a -800 mV) não coincidam com a linha de redução do hidrogênio, e sim com o domínio da prata (além do complexo e Ag⁺). A Tabela 4.5 exemplifica isto.

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-800	-	-	-	-	Ag(NH ₃) ²⁺	Ag
-700	-	-	-	-	Ag(NH ₃) ²⁺	Ag
-600	-	-	-	-	Ag(NH ₃) ²⁺	Ag
0	-	-	-	-	Ag ⁺	Ag

Tabela 4.5 Extraída da Tabela 4.1

Para as curvas obtidas através de polarizações em água ácida sintética, solução de NH₄OH 0,4M saturada com H₂S, observa-se comportamento semelhante no ramo catódico, ou seja, curvas apresentando inflexões por volta do potencial de -500 a -600 mV aproximadamente. Neste valor, é provável a formação de sulfeto de prata, não muito estável, que logo se transformaria em HS⁻, de acordo com os dados da Tabela 4.6, bem como a coincidência deste potencial com a linha de redução do hidrogênio:

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-800	HS ⁻	-	-	-	-	-
-700	HS ⁻	-	-	-	-	-
-600	HS ⁻	-	-	-	-	-
-500	Ag/ HS ⁻ / Ag ₂ S	-	-	-	-	-
-400	Ag ₂ S	-	-	-	-	-

Tabela 4.6 Extraída da Tabela 4.1

Ainda no mesmo meio, água ácida sintética, constata-se que o perfil de dissolução anódica é observado nos potenciais anódicos mais próximos do potencial de corrosão. Contudo, uma densidade de corrente limite é observada para ambos os eletrodos. Também são observadas inflexões em potenciais aproximados de -200, 0 e 500 mV. Nestes valores, a Tabela 4.7 aponta:

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-200	Ag ₂ S / S ₅ ²⁻	-	-	-	-	-
0	Ag ₂ S	-	-	-	-	-
500	SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-

Tabela 4.7 Extraída da Tabela 4.1

Aparece aqui o provável domínio do polissulfeto (S₅²⁻), sugerido pela curva muito sutilmente, indicando a sensibilidade da prata em relação ao polissulfeto. Observa-se uma ligeira passivação no valor de potencial do domínio de estabilidade do polissulfeto, devido ao sulfeto de prata também dominante. Podem ser observados, igualmente, mais pontos de passivação que, de acordo com a tabela de equilíbrio, apontam para a formação de compostos como Ag₂SO₄, para potenciais acima de 600 mV, que se manteriam estáveis na superfície do eletrodo. Há uma leve inflexão na curva anódica do eletrodo de Ag/Ag₂S no potencial aproximado de 1300 mV, que se encontra no domínio de estabilidade do AgO₂.

Uma vez concluídas as polarizações, e tendo-se a indicação de sensibilidade dos eletrodos de Ag e Ag₂S, com indicações no domínio de estabilidade de polissulfetos, foram realizados ensaios de polarização cíclica em água ácida sintética submetida ao processo de eletrólise para conversão do H₂S.

A polarização cíclica consistiu na aplicação do potencial em uma velocidade de varredura constante, em diferentes estágios do processo de eletrólise. No gráfico, a análise qualitativa se baseia no potencial [19], e é semelhante a uma polarização comum. Neste trabalho, utilizou-se um ciclo de polarização anódica ocorrendo num mesmo ensaio. Parte-se do potencial de corrosão, variando o potencial de acordo com a velocidade de varredura até

aproximadamente +1000 mV. De acordo com Aleixo [19] e Cantane e Frollini [20], a quantidade de ciclos é a responsável por concentrar o composto de interesse na superfície de eletrodo (o que fica evidenciado pelos picos de corrente). Uma vez que o interesse inicial nesse trabalho é verificar a possibilidade de detecção e não a quantificação, 1 ciclo apenas foi utilizado. A velocidade de varredura nominal adotada foi de 100 mV/minuto.

A polarização cíclica foi realizada antes, durante e após a eletrólise da água ácida sintética, lançando mão dos eletrodos de prata e platina (apenas a título de comparação da performance dos eletrodos) como eletrodos de trabalho, platina como contra eletrodo e calomelano saturado como referência sendo os resultados convertidos para eletrodo de hidrogênio. Um fator importante a considerar na interpretação dos resultados experimentais seria a presença do oxigênio, que poderia gerar uma corrente de fundo que mascara a corrente realmente produzida pela espécie eletroativa [19]. Esse fator foi considerado secundário no presente trabalho. A eletrólise ocorreu de duas formas: apenas com eletrodos de Ni, em célula eletroquímica convencional e com eletrodos de Ni, Pd e Mg, em célula eletroquímica cilíndrica, como mostrado nas Figuras 3.4.1 e 3.4.2. anteriormente.

A inclusão desses eletrodos extras além do Ni teve a função de completar o conversor da eletrólise, no sentido de tornar a reação mais rápida. Observou-se uma corrente gerada pelo eletrodo de prata bem menor no caso da célula cilíndrica.

Foram gerados os seguintes gráficos (Figuras 4.12 e 4.13):

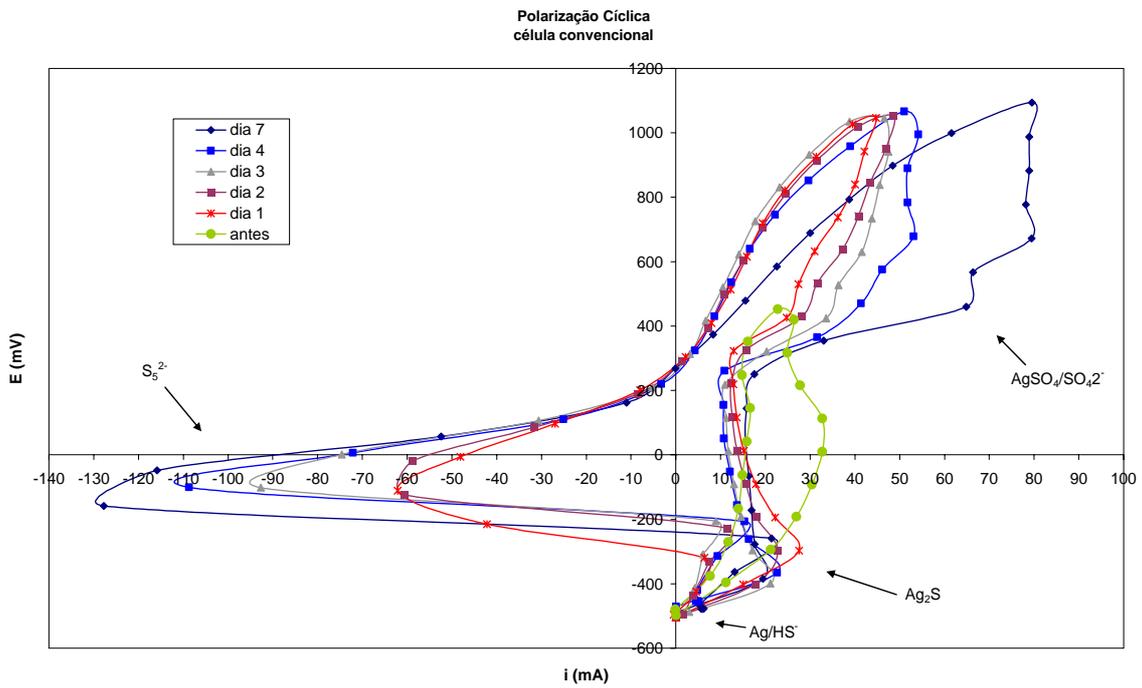


Figura 4.12 Polarização Cíclica, eletrodo de Ag, referência ESH e solução de água ácida sintética em eletrólise

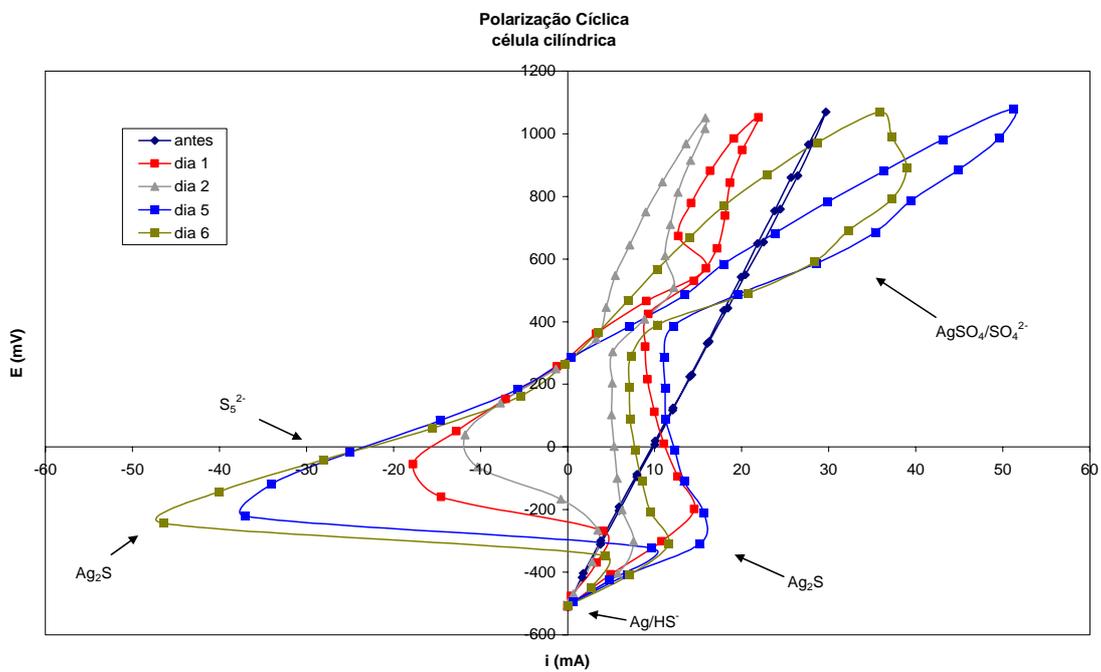


Figura 4.13 polarização Cíclica, eletrodo de Ag, referência ESH e solução de água ácida sintética em eletrólise

A legenda diz respeito ao período da eletrólise: antes (de começar a eletrólise) e dias de duração da mesma. Alguns eletrodos ficaram em imersão durante todo o tempo de eletrólise, outros foram substituídos em tempo não menor do que 20h.

Também foram realizadas polarizações cíclicas em eletrodos imersos apenas tempo suficiente para a estabilização do potencial (aproximadamente 10 minutos), com o intuito de se observar possível influência relacionada ao tempo de imersão. Os resultados obtidos estão nas Figuras 4.14 e 4.15 a seguir:

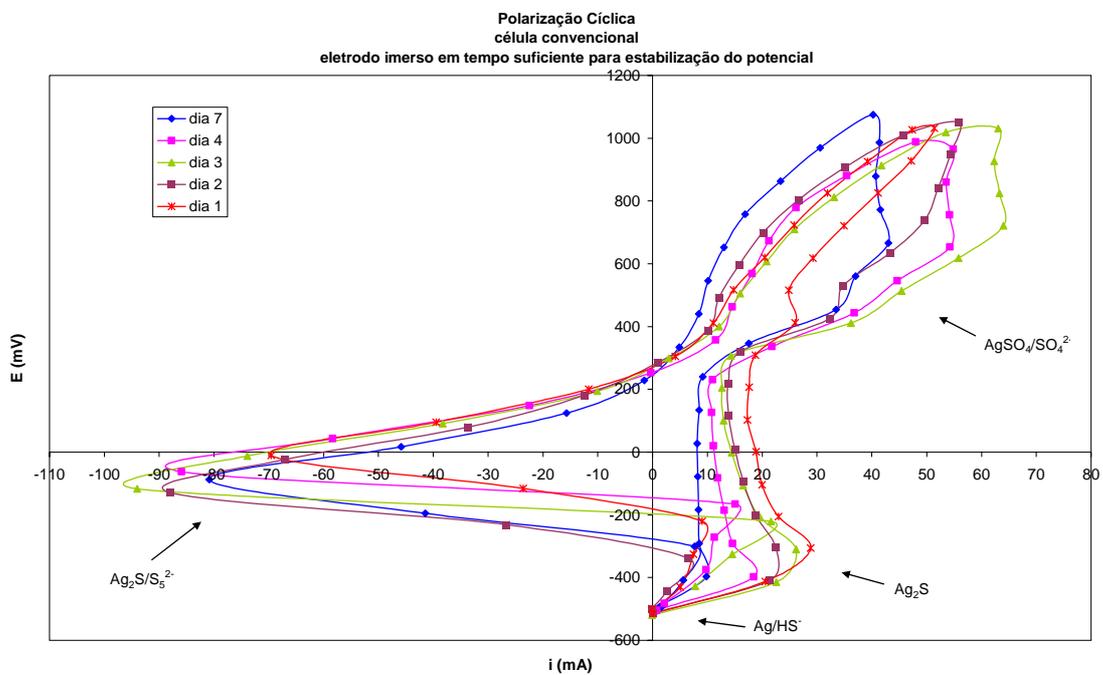


Figura 4.14 Polarização Cíclica, eletrodo de Ag, referência ESH e solução de água ácida sintética em eletrólise

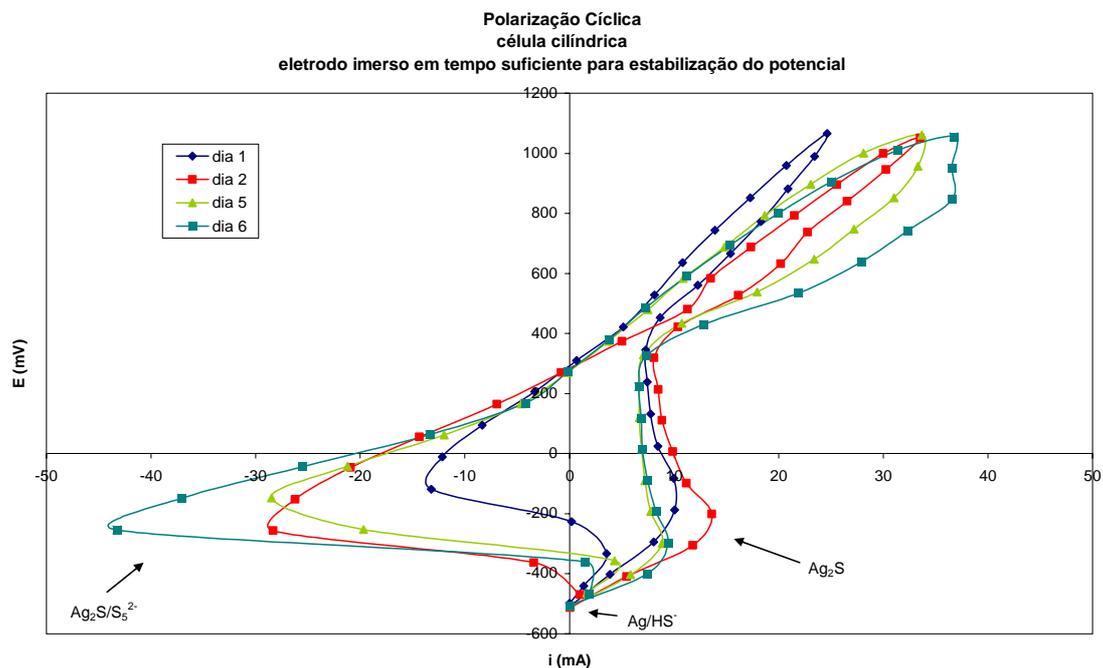


Figura 4.15 Polarização Cíclica, eletrodo de Ag, referência ESH e solução de água ácida sintética em eletrólise.

A partir das curvas geradas, pode-se observar que não há uma dependência clara dessas com o tempo de eletrólise, em termos de intensidade dos picos de corrente. Como já dito anteriormente, a corrente apresentada na célula cilíndrica é menor do que na célula convencional (o processo de eletrólise é, em princípio, mais rápido na célula cilíndrica) e os processos que ocorrem em todas as curvas não são reversíveis, o que fica claro pela grande diferença de potencial quando o valor de corrente é zero e pela diferença nos potenciais de início e fim da curva.

Os picos de correntes, aliados à Tabela 4.1 anteriormente apresentada, permitem apontar algumas espécies evidenciadas pelas curvas, o que vai proporcionar o conhecimento a respeito de essa técnica ser ou não eficiente em apontar a presença de polissulfetos na solução, bem como se a eletrólise está funcionando como o desejado.

O primeiro gráfico (Figura 4.12), obtido em célula convencional, apresenta os potenciais de partida (potencial de corrosão) e chegada das curvas em torno de -500 mV, potencial que, segundo a Tabela 4.8, estaria no domínio de estabilidade da $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{HS}^-$:

Potencial (mV)	sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-500	$\text{Ag}/\text{HS}^-/\text{Ag}_2\text{S}$	NH_4HS	-	-	-	-

Tabela 4.8 Extraída da Tabela 4.1

O sentido do ciclo é anti-horário, ou seja, as curvas à direita são geradas pela elevação do potencial e as da esquerda pela volta do potencial ao potencial de corrosão. As curvas de à direita, em corrente anódica, mostram picos de corrente em potenciais aproximados de -300, 450 e 650 mV, que estariam, de acordo com a Tabela 4.9, nos domínios do Ag_2S , SO_4^{2-} e Ag_2SO_4 respectivamente:

Potencial (mV)	sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-300	Ag_2S	SO_3	-	-	-	-
400	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	-	-	-	-
500	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	-	-	-	-
600	Ag_2SO_4	SO_4^{2-}	-	-	-	-
700	Ag_2SO_4	SO_4^{2-}	-	-	-	-

Tabela 4.9 Extraída da Tabela 4.1

As curvas de retorno ao potencial de corrosão (à esquerda, em corrente catódica) apresentam grandes picos de corrente em potenciais entre -100 e -200 mV, domínio de estabilidade do polissulfeto S_5^{2-} , embora possa também ocorrer aí a formação do sulfeto de prata, dependendo das condições termodinâmicas do sistema. Da Tabela 4.10 se tem:

Potencial (mV)	sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-200	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}_5^{2-}$	SO_3	-	-	-	-
-100	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}_5^{2-}$	SO_4^{2-}	-	-	-	-

Tabela 4.10 Extraída da Tabela 4.1

Um padrão similar pode descrever o segundo gráfico (Figura 4.13), realizado em célula cilíndrica. Embora os picos das curvas de elevação do potencial não sejam tão acentuados, se encontram aproximadamente nos mesmos potenciais apontados no gráfico anterior. Os picos das curvas de potencial em corrente catódica são semelhantes aos anteriores, ocorrendo também em potenciais situados no domínio do polissulfeto (S_5^{2-}). Nestas curvas pode-se observar igualmente um pico de corrente que corresponderia ao sulfeto de prata, ocorrendo em um potencial um pouco mais baixo que o do polissulfeto.

Os ensaios de polarização cíclica realizados em eletrodos imersos em tempo apenas suficiente para a estabilização do potencial de corrosão não mostraram diferenças significativas no comportamento das curvas em relação às anteriores, já discutidas. As curvas são bem semelhantes, sendo que o tempo de eletrólise continua não relacionado aos resultados em termos de intensidade dos picos de corrente. A corrente continua também sendo maior na célula convencional. Os potenciais de corrosão seguem um mesmo padrão em relação a valores e a presença do polissulfeto na solução pode ser deduzida através dos mesmos picos observados anteriormente nos outros gráficos.

Em questão à proporcionalidade do tempo com a eletrólise e conseqüente formação de polissulfetos, deve-se considerar a instabilidade deste composto, o que afetaria diretamente essa relação, não sendo possível assumir *a priori* uma relação direta entre o tempo de eletrólise e concentração de polissulfetos.

A afirmação de que tipo de composto realmente está presente na solução se baseia nas condições termodinâmicas do sistema, como já dito anteriormente. Essas condições variam entre pH, temperatura, potencial, entre outras. O sistema em estudo apresenta condições favoráveis à formação do polissulfeto e os resultados apontados nos voltamogramas realmente levam a crer que esta espécie está presente no meio e que o eletrodo de prata seria capaz de identificar o mesmo.

Em relação ao eletrodo de platina, observa-se que as correntes registradas no ciclo foram sempre anódicas, contrariamente ao que se observou para os eletrodos de Ag e Ag/Ag₂S. A

corrente se anula quase no mesmo potencial final ao final do ciclo. A Figura 4.16 mostra o resultado da polarização cíclica para a platina.

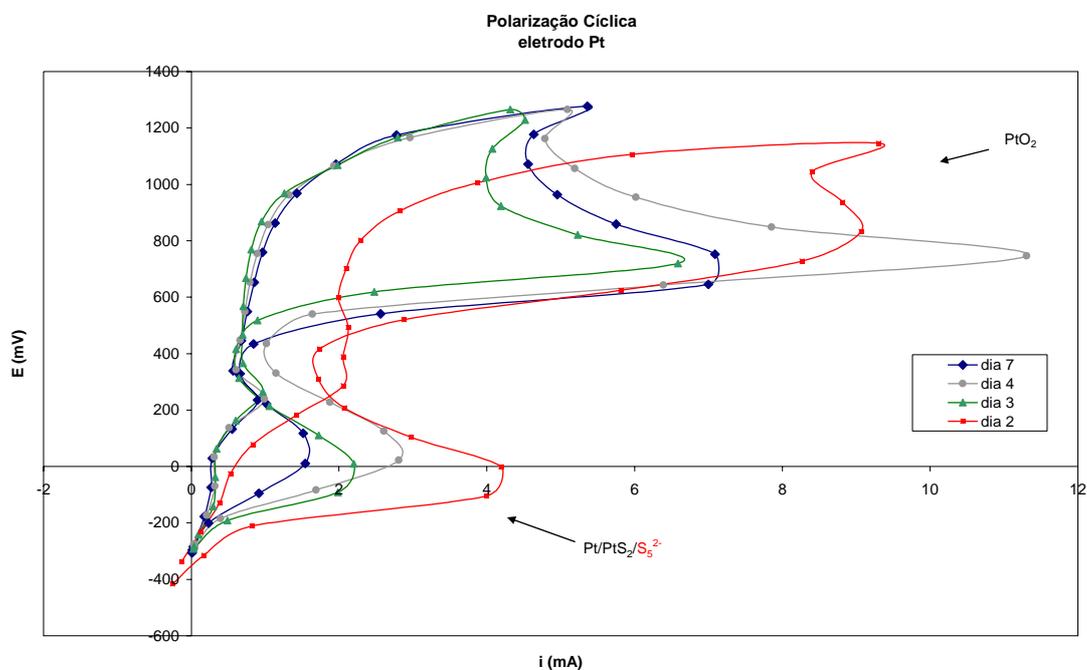


Figura 4.16 Polarização Cíclica, eletrodo de Pt imerso apenas em tempo necessário para a estabilização do potencial, referência ESH e solução de água ácida em eletrólise

Os picos de corrente apresentaram potenciais de aproximadamente -50, 750 e 1100 mV. Nestes potenciais temos, pela Tabela 4.11:

Potencial (mV)	Sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-100	$\text{Ag}_2\text{S} / \text{S}_5^{2-}$	SO_4^{2-}	PtS_2	Pt	-	-
0	Ag_2S	SO_4^{2-}	Pt	Pt	-	-
700	Ag_2SO_4	SO_4^{2-}	PtO_2	PtO_2	-	-
800	$\text{HSO}_5^- / \text{AgO}_2$	SO_4^{2-}	PtO_2	PtO_2	-	-
1100	$\text{HSO}_5^- / \text{AgO}_2$	SO_4^{2-}	PtO_2	PtO_2	-	-

Tabela 4.11 Extraída da Tabela 4.1

Teoricamente, a Pt passaria a PtS_2 e depois a PtO_2 , retornando ao potencial inicial. Nos resultados aqui obtidos, contudo, não se verificou a formação de produtos sobre a superfície

da platina. A platina é um metal nobre e portanto não suscetível a reações de sulfetação em sua superfície (a Figura 4.18 mostra a superfície de um eletrodo de Pt após ensaio). Os picos de corrente observados que estariam no potencial de domínio das espécies sulfeto e óxido (entre -100 e 0 mV) também se encontram no domínio de estabilidade da espécie polissulfeto, de acordo com os diagramas E x pH gerados considerando a presença da prata e mostrados na Tabela 4.12:

Potencial (mV)	sistema 1+2+3	S1	Pt1	Pt2	Ag/N1	Ag/N2
-100	Ag ₂ S / S ₅ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PtS ₂	Pt	-	-
0	Ag ₂ S	SO ₄ ²⁻	Pt	Pt	-	-

Tabela 4.12 Extraída da Tabela 4.1

Por não haver Ag no sistema em questão, a similaridade nos valores de potencial entre os domínios já citados seria, também, um indicativo da presença do polissulfeto na solução. Assim, o eletrodo de Pt poderia, em princípio, ser utilizado para a detecção do polissulfeto em faixa de potencial próxima àquela verificada para os eletrodos de prata.

Também não se verifica aqui uma relação clara entre as intensidades dos picos de corrente das curvas com o tempo e os processos não são reversíveis. O potencial a circuito aberto da platina ficou entre 100 e 200 mV acima do potencial da prata.

Após os ensaios de polarização cíclica, realizados em meio contendo sulfeto, os eletrodos de prata apresentaram-se recobertos de espessa camada, possivelmente, de sulfeto de prata, independentemente do tempo de imersão anterior ao ensaio. Pode-se visualizar isto na Figura 4.17:

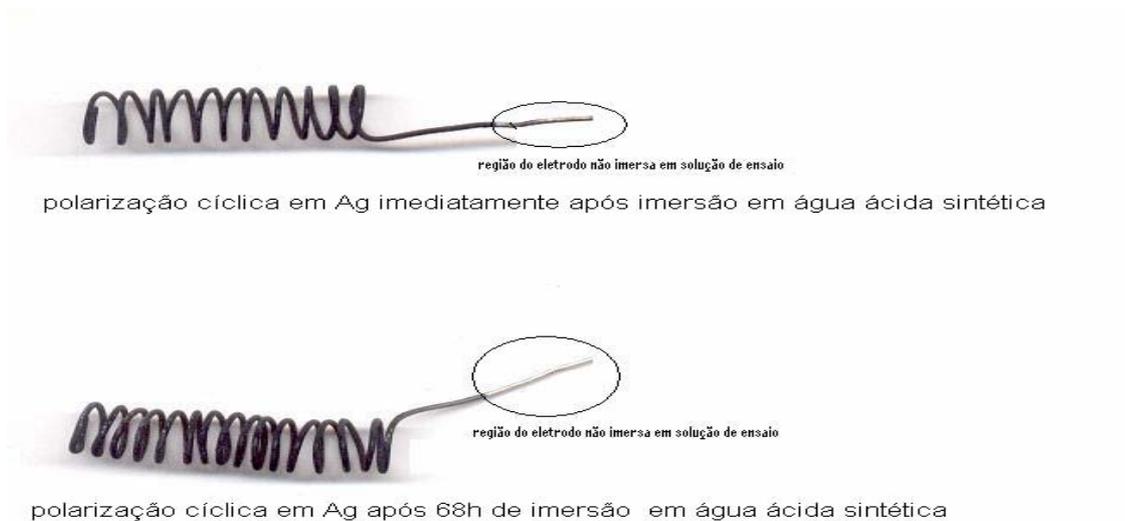


Figura 4.17 Eletrodos de Ag após polarização cíclica em água ácida sintética

Por outro lado, os eletrodos de platina não demonstraram diferença superficial aparente (Figura 4.18):



Figura 4.18 Eletrodo de Pt após polarização cíclica em água ácida sintética

Titulações potenciométricas, segundo descrito na Norma Petrobras N-2458 [2], também foram realizadas para a eletrolise na célula cilíndrica, e estão aqui apresentadas na Figura 4.19:

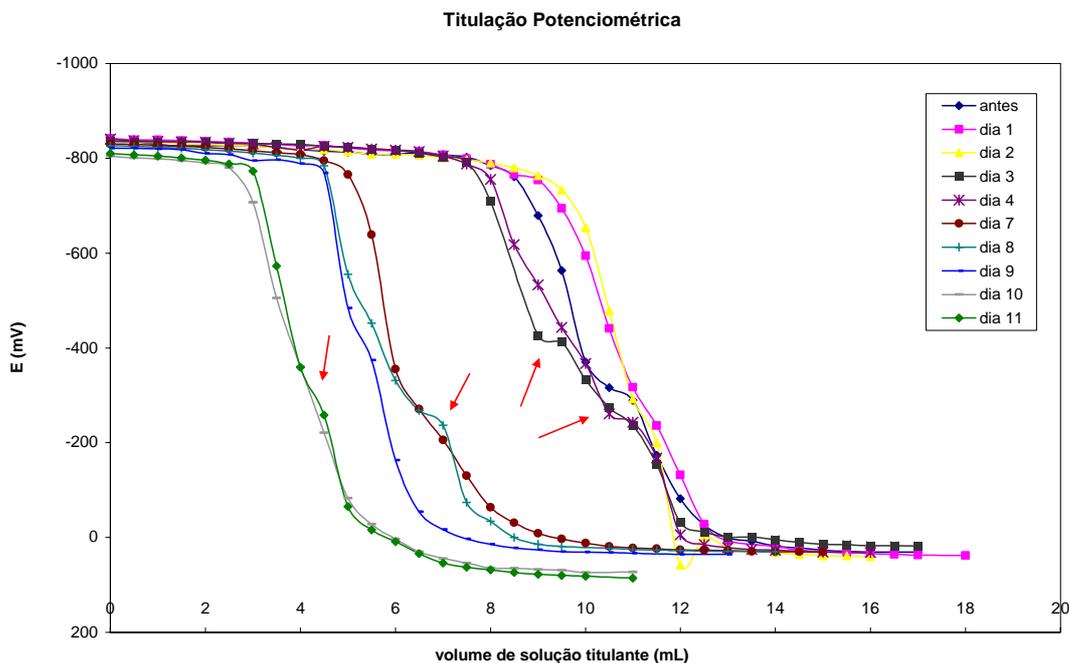


Figura 4.19 Curvas de titulação potenciométrica (titulante = AgNO_3 0,1N)

A legenda refere-se ao tempo de eletrólise da água ácida sintética. Comparando as curvas obtidas com as descritas na norma Petrobras [2], considerando que não há presença de enxofre mercaptídico (pois trata-se de água ácida experimental), observa-se certa semelhança entre estas e a curva “D”, da Figura 2.5.1, sugerindo que há polissulfeto no meio em questão. O ponto de inflexão das curvas na região de -200 mV, de acordo com a tabela de equilíbrio (tabela 4.1), encontra-se no domínio do polissulfeto. Também há inflexões no domínio do sulfeto de prata (curva relativa ao dia 3 = -400 mV).

É perceptível a diminuição do volume de titulante usado para as titulações com o passar do tempo. Partindo dessas curvas e da equação proposta na norma para o cálculo da concentração de H_2S em solução, verificou-se uma diminuição desta concentração com o tempo de eletrólise. Isto era aguardado, uma vez que é função do processo fornecer energia para a transformação do H_2S em H_2 e produtos como o polissulfeto.

A curva de titulação obtida antes da eletrólise permitiu o seguinte cálculo:

V (volume da amostra) = 10 mL

V₁ (volume do titulante) = 9,5 mL

N (normalidade do AgNO₃) = 0,1

$$\text{H}_2\text{S, mg/L de S} = \frac{V_1 \times N \times 16000}{V} = \frac{9,5 \times 0,1 \times 16000}{10} = 1520 \text{ mg/L}$$

No 11º dia de eletrólise, o valor calculado foi:

V (volume da amostra) = 10 mL

V₁ (volume do titulante) = 3,5 mL

N (normalidade do AgNO₃) = 0,1

$$\text{H}_2\text{S, mg/L de S} = \frac{V_1 \times N \times 16000}{V} = \frac{3,5 \times 0,1 \times 16000}{10} = 560 \text{ mg/L}$$

Calculando a concentração de H₂S em mg/L para cada dia de eletrólise, obtivemos a Figura 4.20:

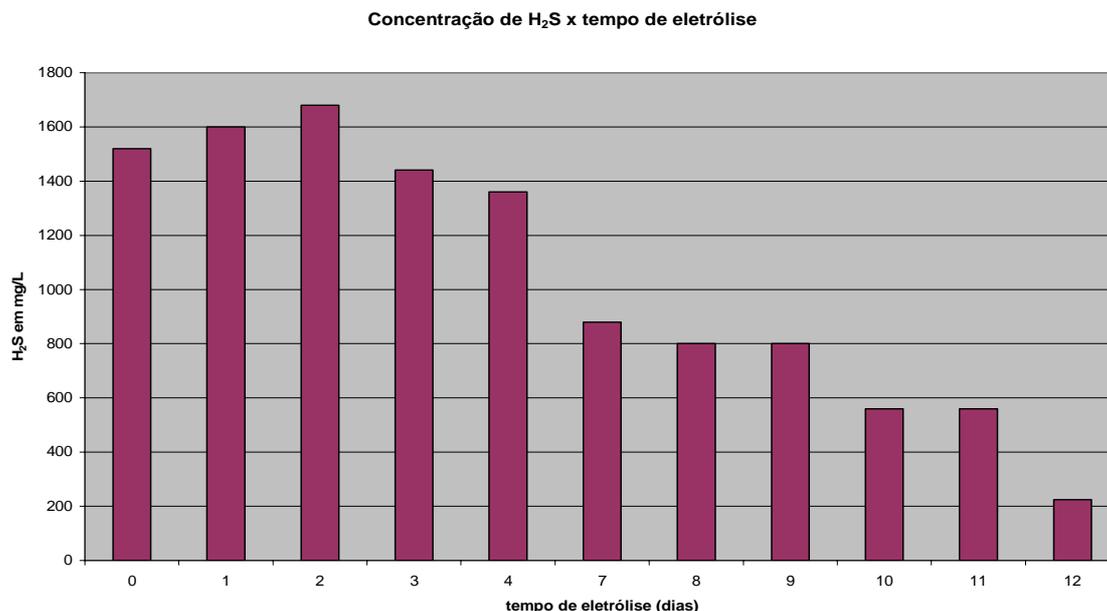


Figura 4.20 Variação da concentração de H₂S com o tempo de eletrólise

Percebe-se, portanto, o claro consumo de H₂S através da eletrólise, indicado pela diminuição da concentração com o tempo.

Os experimentos realizados apresentaram boa reprodutibilidade. Em relação ao potencial de eletrodo da prata, ficou evidente a sensibilidade do material em relação ao sulfeto, uma vez que este potencial é expressivamente mais baixo em soluções contendo o íon, como já havia sido demonstrado por Aguiar [3].

Para uma detecção simples e direta de enxofre, o potencial de eletrodo da prata se torna suficiente. Para a detecção e posterior quantificação de compostos mais específicos, ele precisará estar aliado a técnicas como aquelas já discutidas aqui. No caso particular do polissulfeto, a detecção por medida direta apenas do potencial de eletrodo não é possível, pois o seu domínio de estabilidade ocorre em valores um pouco mais altos do que o potencial de corrosão da prata em soluções contendo sulfeto e também depende das condições do meio.

Porém, a polarização cíclica realizada em eletrodos de prata se mostrou uma técnica capaz de indicar também a presença de espécies intermediárias como o polissulfeto, tornando-se uma opção relativamente simples, com o uso de um material igualmente simples, de fácil manuseio e potencialmente viável em termos econômicos.

5. CONCLUSÃO

A partir deste trabalho, foi possível concluir:

- Confirmou-se a possibilidade de utilização de eletrodos de prata para se identificar a presença do H_2S em água acida sintética a partir de simples medida de potencial de eletrodo. O desempenho do eletrodo de prata nos experimentos realizados mais uma vez confirma a sensibilidade e seletividade deste material frente ao sulfeto e outros compostos de enxofre presentes em solução.

- A polarização cíclica apresentou-se como uma técnica eficaz no sentido da detecção de compostos intermediários de enxofre, com especial atenção ao polissulfeto. As curvas geradas apontaram a possível presença de polissulfeto, apresentando picos de corrente com potenciais no domínio de estabilidade termodinâmica desse composto.

- A técnica de polarização cíclica pode ser complementada pela análise de curvas de polarização convencional, que podem trazer informações interessantes em relação a outros compostos de enxofre como o sulfato, uma vez que ficou indicado, na curva de polarização anódica, a ocorrência de pontos de inflexão com potenciais correspondentes aos domínios de estabilidade dessa espécie.

- As curvas de polarizações catódicas por sua vez, demonstraram, de forma incipiente, sensibilidade à presença de compostos intermediários de enxofre no domínio de estabilidade de polissulfetos, sendo as indicações tornadas mais evidentes a partir dos resultados obtidos pelas polarizações cíclicas.

- Constatou-se uma equivalência de desempenho entre os eletrodos de Ag e de Ag/Ag₂S, o que leva a sugerir a utilização do primeiro por apresentar praticamente a mesma performance porém com mais fácil manuseio e preparação.

- A detecção de polissulfetos a partir da polarização cíclica, usando eletrodos de prata e na água ácida, também indica a eficiência da eletrólise desse meio, tornando possível a obtenção deste inibidor de corrosão a partir de rejeitos da própria unidade industrial.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados aqui apresentados são preliminares, indicando que a evolução da técnica poderá, posteriormente, permitir não só a detecção como a quantificação destes compostos intermediários de enxofre – polissulfetos - otimizando o procedimento de obtenção do mesmo e seu uso como inibidor de corrosão.

Fica como sugestão para trabalhos futuros:

- a) O aprimoramento da técnica de polarização cíclica deve ser buscado para uma quantificação do polissulfetos;
- b) Outros materiais, como o ouro e mercúrio, podem ser testados, aplicando-se diferentes técnicas de polarização;
- c) Uma vez resolvida a questão de detecção do polissulfeto, realizar estudos sobre a estabilidade e tempo de residência do polissulfeto em água acida.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] JAMBO, H.C.M., *Processo Eletroquímico para Conversão de Compostos de Enxofre em Águas Residuais de Refinaria*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- [2] ANÔNIMO (2003), *N-2458:Água – Determinação de Sulfeto e Mercaptans por Potenciometria*, Norma Petrobras.
- [3] de AGUIAR, L.E.V., *Estudos Eletroquímicos para Desenvolvimento de um Método de Identificação e Semi-Quantificação de Bactérias Redutoras de Sulfato em Processos de Biorrosão, com Base na Detecção de Sulfetos*, Tese de Mestrado, Instituto Oswaldo Cruz–Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, RJ, 1991.
- [4] ANÔNIMO (2003), *N-1802: Água – Determinação de Sulfeto*, Norma Petrobras.
- [5] GENTIL, V., *Corrosão*, 4ed., Rio de Janeiro, LTC Editora, 2003.
- [6] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.
- [7] LICHT, S., HODES G., MANASSEN, J., *Numerical Analysis of Aqueous Polysulfide Solutions and its Applications to Cadmium Chalcogenide/Polysulfide photoelectrochemical solar cells*, *Inorg.Chem.* 1986, 25, 2486-2489. Referência nº97 em [1]
- [8] BERNER, R.A., *Electrode Studies of Hydrogen Sulfide in Marine Sediments*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, nº 27, 1963, pp.563-575

- [9] ROZAN, T.F., THEBERGE, S.M., LUTHER, G., *Quantifying Elemental Sulfur (S^0), Bisulfide (HS^-) and Polysulfides (S_x^{2-}) using a Voltammetric Method*, *Analytica Chimica Acta*, n° 415, 2000, pp.175-184
- [10] KARIUKI, S., MORRA, M.J., UMIKER, K.J., CHENG, F., *Determination of Total Ionic Polysulfides by Differential Pulse Polarography*, *Analytica Chimica Acta*, n° 442, 2001, pp.277-285
- [11] CATALDI, T.R.I., NARDIELLO, D., *A Pulsed Potential Waveform Displaying Enhanced Detection Capabilities towards Sulfur-containing Compounds at a Gold Working Electrode*, *Journal of Chromatography A*, n° 1066, 2005, pp.133-142
- [12] GIURIATI, C., CAVALLI, S., GORNI, A., BADOCCO, D., PASTORE, P., *Ion Chromatographic Determination of Sulfide and Cyanide in Real Matrices using Pulsed Amperometric Detection on a Silver Electrode*, *Journal of Chromatography A*, n° 1023, 2004, pp.105-112
- [13] CHENG, J., JANDIK, P., AVDALOVIC, N., *Pulsed Amperometric Detection of Sulfide, Cyanide, Iodide, Thiosulfate, Bromide and Thiocyanate with Microfabricated Disposable Silver Working Electrodes in Ion Chromatography*, *Analytica Chimica Acta*, n° 536, 2005, pp.267-274
- [14] MÜLLER, B., STIERLI, R., *In situ Determination of Sulfide Profiles in Sediment Porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S Electrode*, *Analytica Chimica Acta*, n° 401, 1999, pp.257-264
- [15] MISKOLCZI, N., BARTHA, L., ANTAL, F., DUDAS, Cs., *Determination of Sulphur in Liquids Obtained by Thermal Cracking of Waste Polymers and Commercial Fuels with Different Analytical Methods*, *Talanta*, n° 66, 2005, pp.1264-1271

- [16] POURNAGHI-AZAR, M.H., HYDARPOUR, M., DASTANGO, H., *Voltammetric and Amperometric Determination of Sulfite using an Aluminum Electrode Modified by Nickel Pentacyanonitrosylferrate Film Application to the Analysis of some Real Samples*, *Analytica Chimica Acta*, n° 497, 2003, pp.133–141
- [17] AGÜI, L., MANSO, J., YÁÑEZ-SEDEÑO, P., PINGARRÓN, J.M., *Colloidal-gold Cysteamine-modified Carbon Paste Electrodes as Suitable Electrode Materials for the Electrochemical Determination of Sulphur-containing Compounds Application to the Determination of Methionine*, *Talanta*, n° 64, 2004, pp.1041–1047
- [18] RAVI SHANKARAN, D., UEHERA, N., KATO, T., *Determination of Sulfur Dioxide Based on a Silver Dispersed Functional Self-assembled Electrochemical Sensor*, *Sensors and Actuators B*, n° 87, 2002, pp.442–447
- [19] ALEIXO, L.M., *Voltametria: Conceitos e Técnicas*, ChemKeys, São Paulo
- [20] CANTANE, D.A., FROLLINI, E., *Tipos de Voltametria*, Universidade de São Paulo, São Carlos, agosto/ 2004
- [21] MIURA, Y., MATSUSHITA, Y., HADDAD, P.R., *Stabilization of Sulfide and Sulfite and Ion-pair Chromatography of Mixtures of Sulfide, Sulfite, Sulfate and Thiosulfate*, *Journal of Chromatography A*, n° 1085, 2005, pp.47-53
- [22] ÖZCAN, M., DEHRI, I., *Eletrochemical and Quantum Chemical Studies of some Sulfur-containing Organic Compounds as Inhibitors for the Acid Corrosion of Mild Steel*, *Progress in Organic Coatings*, n° 51, 2004, pp.181-187
- [23] BOWLES, K.C., ERNSTE, M.J., KRAMER, J.R., *Trace Sulfide Determination in Oxidic Freshwaters*, *Analytica Chimica Acta*, n° 477, 2003, pp.113-124

[24] POURBAIX, M., *Lições de Corrosão Eletroquímica*, 3ed., CEBELCOR, Bruxelas, 1987.

[25] TYMECKI, L., ZWIERKOWSKA, E., GLAB, S., KONCKI, R., *Strip Thick-film Silver Ion-selective Electrodes*, Sensors and Actuators B, nº 96, 2003, pp.482–488

[26] ASTM D1141-52 (1965), Standard Specifications for Substitute Ocean Water, ASTM Designation D1141-52. Referência nº2 em [3]