
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência da Concentração de Cloreto de Sódio na Formação dos Filmes de Sulfeto de Ferro e Carbonato de Ferro no Aço API X65 em meios contendo CO₂ e H₂S.
Gonçalves, M. C.^a, Santos, B. A. F.^b, Souza, R. C.^c, Júnior, E. M.^d, Simões, T. A.^e, Oliveira, J. R.^f, Vaz, G. L.^g, Caldeira, L.^h, Gomes, J. A. C. P.ⁱ, Bueno, A. H. S.^j

Abstract

The aim of this study was to evaluate the influence of sodium chloride on the formation of the corrosion products on API X65 carbon steel exposed to a medium with H₂S and CO₂. For the simulation of these environments, the thiosulfate ion was used to generate H₂S. The CO₂ gas performed the atmosphere at a pressure of 1 bar, at temperatures of 90 °C and 120 °C, with 0.1% NaCl and 3.5% NaCl. The evaluation was carried out through mass loss tests and the characterization of the films formed by means of Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction. The results showed that sodium chloride made it difficult to precipitate FeCO₃ films both in media with only CO₂ as in the media with thiosulphate-CO₂. In the environments with addition of thiosulfate in the medium, the higher concentration of sodium chloride, favored the formation of the more stable sulphide films revealing pyrite as the product. The higher temperature favored the formation of both FeCO₃ and FeS films, for all conditions tested. Sulphide films formed at 120°C were identified as pyrite and pyrrhotite, which are sulfide films with better protective characteristics. However, due to the imperfections and fragilities of these films, it was not possible to has significantly reduce of the corrosion process in the steel. Only the condition with higher sodium chloride concentration at 120 °C, corrosion rates were reduced due to higher precipitation of mackinawite films together with more stable phases such as pyrite.

Keywords: Iron Carbonate, Iron Sulphide, Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction.

Resumo

a Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

b Engenheiro Mecânico - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

c Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

d Mestre - Estudante - Universidade Federal de São João del Rei

e Ph.D - Professor - Universidade Federal de São João del Rei

f Mestre - Engenheiro de Equipamentos - PETROBRAS-CENPES

g Mestre - Químico Industrial - PETROBRAS-CENPES

h Dr.- Professor - Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais - Campus Juíz de Fora

i Ph.D - Professor - Universidade Federal do Rio de Janeiro

j Ph.D - Orientador - Universidade Federal de São João del Rei

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do cloreto de sódio em diferentes temperaturas na formação dos produtos de corrosão no aço carbono API X65 exposto à um meio com H₂S e CO₂. Para simulação destes ambientes, utilizou-se o tiosulfato de sódio para geração de H₂S e gás CO₂ na pressão de 1 bar, nas temperaturas de 90°C e 120°C, com 0,1% NaCl e 3,5% NaCl. A avaliação foi realizada através de ensaios de Perda de Massa e pela caracterização dos filmes formados, realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. Os resultados evidenciaram que o cloreto de sódio, dificultou a precipitação dos filmes de FeCO₃ tanto nos meios com apenas CO₂ quanto nos meios com tiosulfato-CO₂. Nos ambientes com adição de tiosulfato de sódio no meio, a maior concentração de cloreto de sódio, favoreceu a formação dos filmes de sulfeto mais estáveis revelando como produto a pirita. A maior temperatura favoreceu a formação tanto dos filmes de FeCO₃ quanto de FeS, para todas as condições ensaiadas. Os filmes de sulfeto formados a 120°C, foram identificados como a pirita e pirrotita, que são filmes de sulfeto com melhores características protetivas. Estes formaram-se mais densos em relação aos filmes de FeCO₃, entretanto devido as imperfeições e fragilidades desses filmes formados, não foi possível reduzir de forma significativa o processo de corrosão no aço. Apenas a condição com maior concentração de cloreto de sódio na temperatura de 120°C, as taxas de corrosão foram reduzidas, devido a maior precipitação dos filmes de mackinawita juntamente com fases mais estáveis como a pirita.

Palavras-chave: Carbonato de ferro, Sulfeto de ferro, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difractometria de Raios-X.

Introdução

Na extração de petróleo e do gás natural podem estar presentes diversos contaminantes que são de natureza corrosiva. Em oleodutos e gasodutos, as substâncias corrosivas mais comuns são o CO₂ (dióxido de carbono) e H₂S (sulfeto de hidrogênio). Desde as últimas décadas, ocorreram muitas falhas de dutos de exploração de petróleo e gás relatadas em todo o mundo [1]. Na indústria de petróleo e gás, acredita-se que o dióxido de carbono (CO₂) está presente em grande parte dos poços de exploração [1], [2]. Este se dissolve em água podendo ocasionar problemas de corrosão nos dutos de transporte de petróleo e gás, como nos aços carbono. Por outro lado, a técnica de recuperação de óleo com injeção de altos teores de CO₂ (EOR) tornou-se amplamente utilizada na moderna indústria do petróleo, especialmente para poços profundos e poços super profundos [2]. Portanto, o controle da corrosão do dióxido de carbono tornou-se de grande importância para pesquisas recentemente.

O CO₂ quando dissolvido em água é hidratado transforma-se em ácido carbônico (H₂CO₃) que é corrosivo ao aço. A sua agressividade depende do pH, quantidade de oxigênio, temperatura, pressão parcial de CO₂, da solução química e também da composição da liga [3]. O CO₂ forma um produto de corrosão que é o carbonato de ferro (FeCO₃). A formação deste filme se deve a reação entre os íons bicarbonatos HCO₃⁻ ou íons carbonato CO₃²⁻ com o produto de corrosão do metal base, o íon Fe²⁺ [4].

O gás sulfídrico também é altamente nocivo ao aço. Ele é solúvel em água onde forma um ácido fraco, porém de alto potencial corrosivo, sua diluição libera hidrogênio atômico que pode difundir-se pela parede metálica dos dutos e equipamentos envolvidos [5].

Os principais produtos de corrosão que se formam nos meios contendo H_2S são os filmes de pirita (FeS_2), trolita (FeS em estrutura hexagonal), mackinawita ($Fe_{1+x}S$) e pirrotita ($Fe_{1-x}S$). Esses diferentes produtos se comportam de forma distintas quanto à estabilidade, características protetoras e indução de novos processos corrosivos [6][7]. Smith e Miller [6] concluíram que os principais fatores que afetam o mecanismo de deposição destes filmes são a temperatura e a pressão parcial de H_2S .

Nos meios contendo misturas de cloretos, CO_2 e H_2S podem-se formar misturas de carbonato de ferro com de sulfeto de ferro dependendo da concentração dos dois tipos de gases. A variação da quantidade de cada um na superfície do material depende muito do tipo da liga e das condições do meio submetidas como temperatura, pressão e concentrações das espécies envolvidas [8].

O íon cloreto também está presente nos dutos de exploração pela injeção de água do mar no processo de exploração, em alguns casos, a concentração de cloreto encontrada nestes dutos é muito superior da água do mar.

Alguns estudos revelam que o aumento da concentração de íons cloretos, ou de outros sais, pode diminuir a solubilidade do CO_2 em solução, podendo ocasionar uma diminuição da taxa inicial de corrosão [9].

Apesar de se ter alguns trabalhos relacionados a variação do cloreto de sódio em ambientes contendo CO_2 e H_2S , os efeitos do $NaCl$ nestes meios são bem controversos, podendo variar muito das condições do meio, como concentrações dos gases dissolvidos, temperatura e pressão.

O objetivo do presente, foi avaliar a influência do cloreto de sódio na formação competitiva dos filmes carbonato de ferro ($FeCO_3$) e de sulfeto de ferro (FeS) no aço API X65 nos meios contendo CO_2 e H_2S em diferentes temperaturas, sendo o gás sulfídrico gerado indiretamente pelo tiosulfato de sódio.

A avaliação do aço API X65 foi realizada por perda de massa, e a caracterização dos filmes formados foi obtida por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) e Difração de Raio X (DRX).

Metodologia

Para o presente trabalho foi estudado o aço X65 tipo PSL2 de aplicação na indústria do petróleo e gás. Utilizou-se equipamento de espectroscopia de emissão ótica para análise da composição química dos materiais (*Belec Compact Port HLC*). A composição química encontrada do aço carbono API X65 utilizado é apresentada na Tabela 1 e comparada com os valores da norma API 5L.

Tabela 1: Composição química (%Wt.) do aço API X65.

Composição Química (%Wt.)	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
Testado	0,09	1,45	0,013	0,002	0,27	0,01	0,08	0,07
API 5L	0,18	1,70	0,025	0,015	0,45	≤0,50	≤0,50	≤0,50

Preparação das amostras

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, de imersão e perda de massa foram retiradas amostras de uma tubulação do aço API X65. Essas amostras foram usinadas em formato prismático.

Os corpos de prova prismáticos foram utilizados para os ensaios de perda de massa, e também para a caracterização dos filmes formados na superfície. Estes foram cortados com as dimensões: 70 mm de comprimento, 20 mm de largura e espessura de 2 mm, com uma área exposta de aproximadamente 30,97 cm².

Ensaio de perda de massa

Os corpos de prova para ensaios de perda de massa foram lixados com jogo de lixas de carbetto de silício com granulometria 220, 320, 400, 600. Com o objetivo de remover possíveis óxidos e impurezas e deixar as superfícies com rugosidade homogênea para as diferentes condições de teste.

Após o lixamento os corpos de prova, estes foram lavados com água destilada e desengordurados com acetona, depois armazenados em um dessecador a vácuo com sílica para evitar a formação de qualquer óxido nas superfícies.

Para realização destes ensaios utilizou-se uma autoclave foi utilizado uma autoclave de 2 litros feita em aço de liga de Hastelloy. Antes de iniciar cada ensaio, foi realizado a desaeração e saturação da solução, utilizando o gás CO₂ com pureza de 99,998%. O tempo de desaeração/saturação foi de 4 horas, com aproximadamente duas bolhas por segundo para todos os ensaios.

Foram utilizados 5 corpos de prova para os ensaios de perda de massa, estes foram pesados em balança analítica de 4 dígitos decimais (Marte AY220) e codificados, pendurados na haste da autoclave, uma vez posicionados os corpos de prova, a autoclave era fechada e o processo de desaeração/saturação do sistema era iniciado.

Após a realização dos ensaios, os corpos de prova foram lavados com água destilada e desengordurados com acetona, secos por ar quente e novamente colocados dentro do dessecador a vácuo.

Dos 5 corpos de prova pendurados na haste, só três foram usados para calcular a taxa de corrosão pela técnica de perda de massa. Os outros dois, foram utilizados para análise da morfologia, e composição das camadas de produtos de corrosão, realizadas por MEV e Raios X.

Avaliação dos produtos de corrosão

Após a realização dos ensaios, as amostras foram submetidas a caracterização final por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) e afim de revelar alguma modificação na superfície do material e revelar as características dos filmes formados durante os ensaios. Posteriormente, foi realizado testes de difração de raios X para identificação dos filmes formados na superfície do material.

Para análises de microscopia eletrônica de varredura, o equipamento utilizado foi um microscópio HITACHI modelo TM 3000, com uma tensão de 15KV com aumentos variando entre 100 e 4000x. Para a difração de raios X, o equipamento utilizado foi Difratômetro de Raios X BRUKER, modelo D8 Advance. Para identificação dos picos dos difratogramas, foi utilizado o programa de análise de difração raios X X'pert High Score Plus.

Condições dos ensaios

Para simulação do ambiente com CO₂ e H₂S, foi utilizado gás CO₂ com pureza de 99,999% à pressão ambiente e tiosulfato de sódio S₂O₃²⁻ do qual gera indiretamente o H₂S pela reação do meio ao entrar em contato com o metal [10].

A tabela 2 mostra a matriz dos ensaios estabelecida que apresenta separadamente cada condição estudada.

Tabela 2: Condições Ensaio

Condição	Solução Saturada - CO ₂	Temperatura (°C)
C1	0,1%NaCl	90
C2	0,1%NaCl	120
C3	0,1%NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	90
C4	0,1%NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	120
C5	3,5%NaCl	90
C6	3,5%NaCl	120
C7	3,5%NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	90
C8	3,5% NaCl; 10 ⁻³ M/l Na ₂ S ₂ O ₃	120

Resultados

Resultados perda de massa

Com os dados da variação de perda de massa, após a remoção dos produtos de corrosão, é possível calcular a taxa de corrosão para cada condição, conforme é representado na tabela 3 e figura 1.

Tabela 3: Resultados de perda de massa.

Condição	Taxa de corrosão média (mm/ano)	Desvio Padrão
C1	0,4239	0,0460
C2	0,7040	0,0122
C3	0,8479	0,0021
C4	0,9322	0,0753

C5	0,3939	0,0335
C6	0,5143	0,0194
C7	0,8104	0,0328
C8	0,3629	0,0609

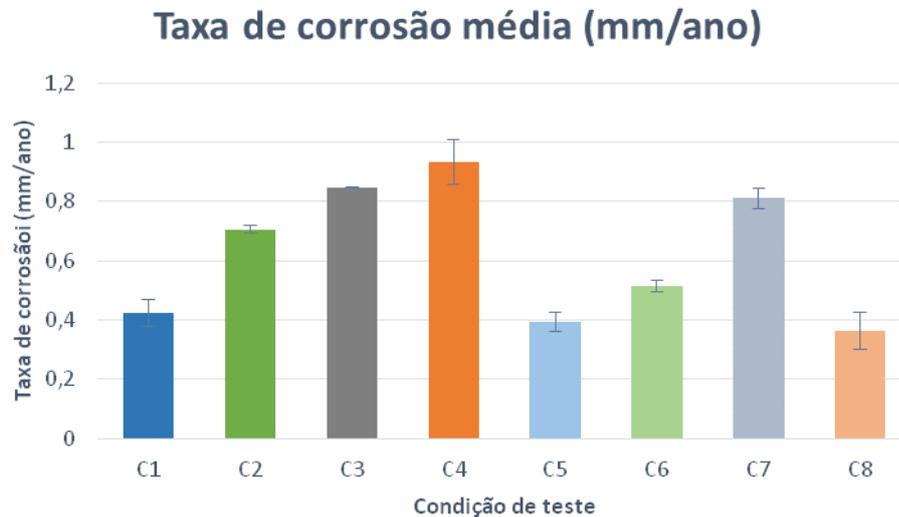


Figura 1: Taxa de corrosão média de todas as condições.

As taxas de corrosão nos meios contendo apenas CO_2 , foram maiores para temperatura de 120°C (C2), quando comparadas com a condição na temperatura de 90°C (C1). O mesmo fato é evidenciado para concentração maior de NaCl , na comparação entre a condição 6 a 120°C e condição 5 a 90°C . Indicando que o aumento da temperatura, fez com que as taxas de corrosão também fossem aumentadas.

As condições com maiores concentrações de NaCl tiveram menores taxas de corrosão quando comparadas com as condições com 0,1 % NaCl , conforme a figura 1 e tabela 3.

Han et al (2011) [9] relatam em seu trabalho que o cloreto diminui a solubilidade do CO_2 em solução, ocasionando assim, uma redução nas taxas de corrosão. Com menor quantidade de CO_2 dissolvido, menor será quantidade de ácido carbônico H_2CO_3 no meio, tendo assim, menor agressividade ao aço, reduzindo as taxas de corrosão.

Pode-se observar que as taxas de corrosão nos meios contendo CO_2 foram menores quando comparadas com os ambientes contendo tiosulfato- CO_2 , com exceção apenas da condição 8, evidenciado que a adição de tiosulfato de sódio tornou o meio mais agressivo na maioria das condições.

O aumento da temperatura nos ambientes com tiosulfato de sódio nas menores concentrações de NaCl (C3, C4) ocasionou maior taxa de corrosão, conforme a figura 1. Porém, nas condições com maior concentração de NaCl (3,5% NaCl), a temperatura de 120°C (C8) proporcionou menor taxa de corrosão, quando comparada com a condição com menor temperatura na mesma concentração de NaCl (C7). Este fato, pode ser explicado devido a maior formação de filmes mais protetivos na superfície do aço na condição 8.

Resultados MEV

Após a realização dos ensaios, as amostras foram levadas para caracterização dos filmes formados, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX).

Os resultados das imagens obtidas do MEV são apresentados nas figuras 2 e 3 para todas as condições dos ensaios.

Resultados MEV condições com 0,1% de NaCl

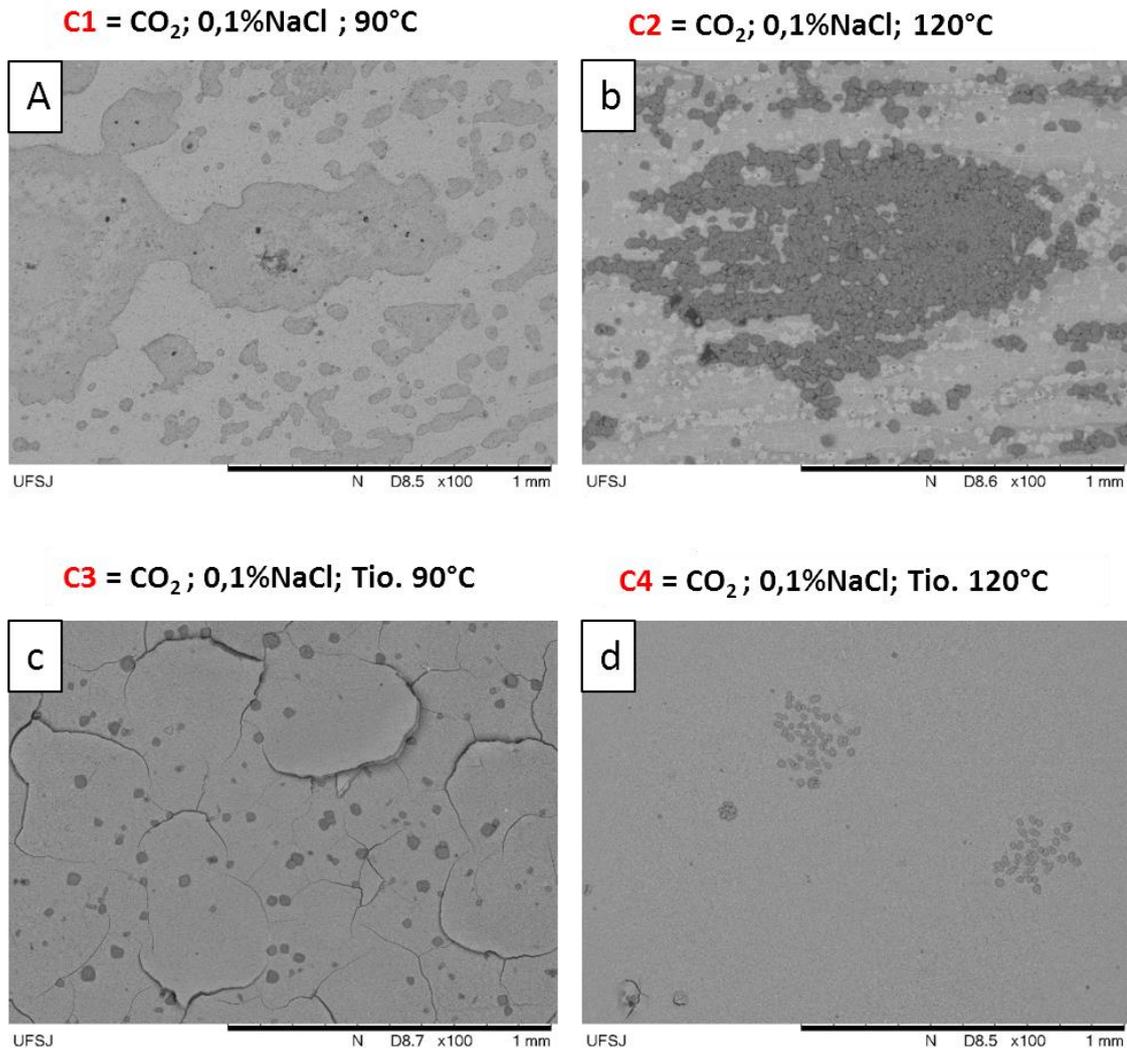


Figura 1: MEV das condições com 0,1 % NaCl. (a) CO₂ saturado a 90°C; (b) CO₂ saturado a 120°C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90°C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120°C

Na figura 2a da condição 1, pode-se observar pequenos cristais isolados na superfície (pequenos pontos mais escuros na figura 2a, em diferentes regiões, com o restante da superfície composta principalmente por óxidos que se formaram após a retirada dos corpos de prova da autoclave.

Para a condição com maior temperatura a 120 °C no ambiente com apenas CO₂ pode observar ocorreu maior formação dos filmes conforme a figura 2b, com alguns aglomerados de cristais, mesmo assim, o filme não é uniforme na superfície do aço, contendo algumas áreas com exposição do substrato. Estes cristais de FeCO₃ podem ser melhores observados pela figura 3a.

O resultado do EDS da figura 3b indica os elementos Fe, C, O, confirmando possível formação do FeCO₃. Os resultados indicam que na temperatura de 120°C a formação do filme de FeCO₃ foi mais densa, porém não foi o suficiente para reduzir as taxas de corrosão conforme a tabela 1.

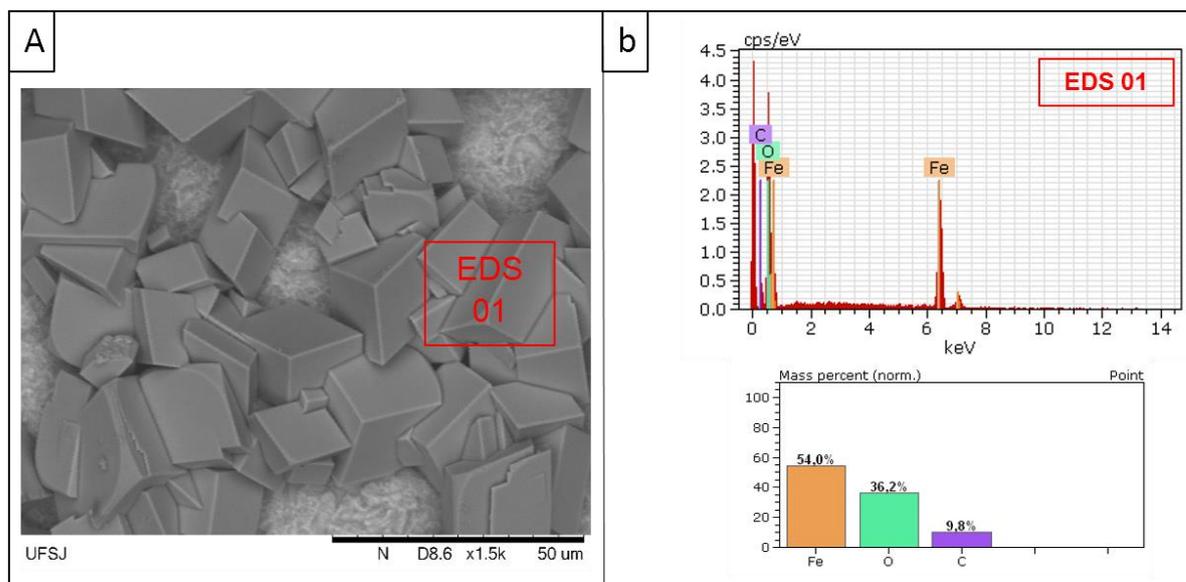


Figura 2: Resultado de MEV/EDS para condição com apenas CO₂ saturado a 120°C e 0,1% de NaCl (a) MEV 1500X; (b) EDS 01.

Para a condição com tiosulfato de sódio a 90°C (C3) ocorreu uma densa formação do filme de sulfeto na superfície do aço, com uma aparência quebradiça, e com depósitos isolados de cristais de carbonato sobre o filme de sulfeto (figura 2c). O EDS 03 (figura 4c) confirma Fe e S, indicando que realmente seja o filme de sulfeto, os cristais precipitados por cima do filme de sulfeto foram identificados no EDS 02 (figura 4b) contendo Fe, O, C, sugerindo assim, possível formação do FeCO₃.

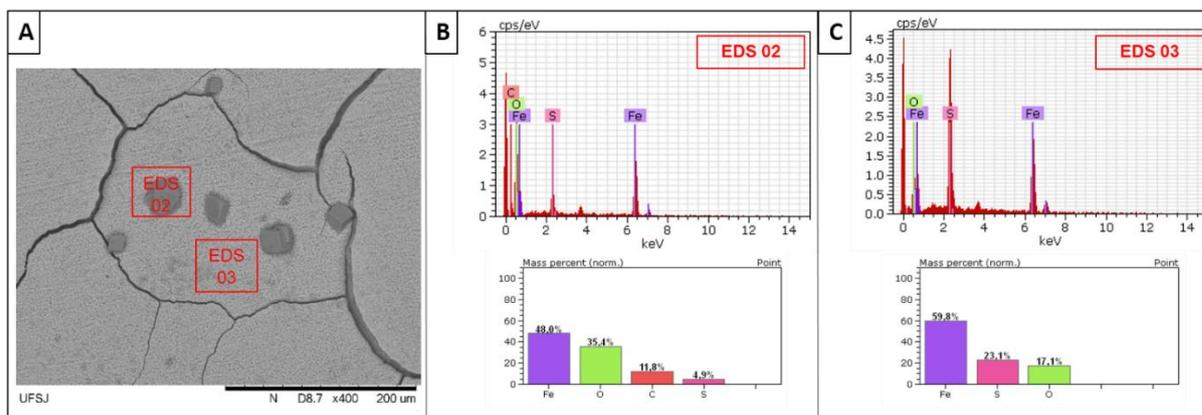


Figura 3: Resultado de MEV/EDS para condição com CO₂ saturado e tiosulfato de sódio 10⁻³ M a 90°C e 0,1% de NaCl (a) MEV 400X; (b) EDS 02 (c) EDS 03.

Com o aumento da temperatura para 120°C na condição com tiosulfato de sódio (C4), pode ser visto, conforme a figura 2d, que o filme formado foi menos poroso cobrindo toda a superfície do corpo de prova, e com depósitos de cristais que se precipitaram sobre a camada está camada mais densa. Os EDS's destas condições, confirmam filmes com enxofre, indicando a formação dos filmes de sulfeto de ferro. O EDS 04 (figura 5b), confirma que os cristais formados são mais ricos em enxofre, quando comparados do filme formado em toda a superfície EDS-05 (figura 5c).

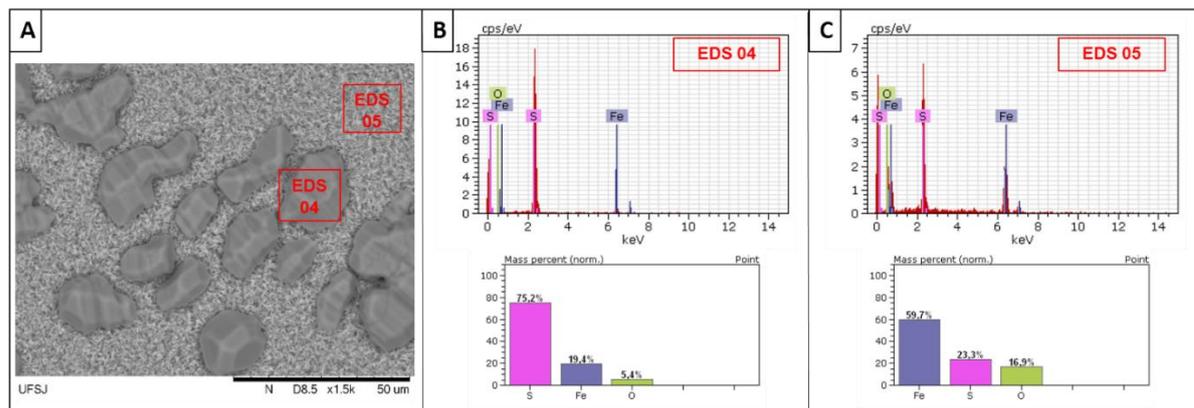


Figura 4: Resultado de MEV/EDS para condição com CO₂ saturado e tiosulfato de sódio 10⁻³ M a 120°C e 0,1% de NaCl (a) MEV 400X; (b) EDS 04 (c) EDS 05.

Resultados MEV condições com 0,1% de NaCl

Os resultados dos MEV com aumentos de 100X para as condições com 3,5% de NaCl são apresentados na figura 6.

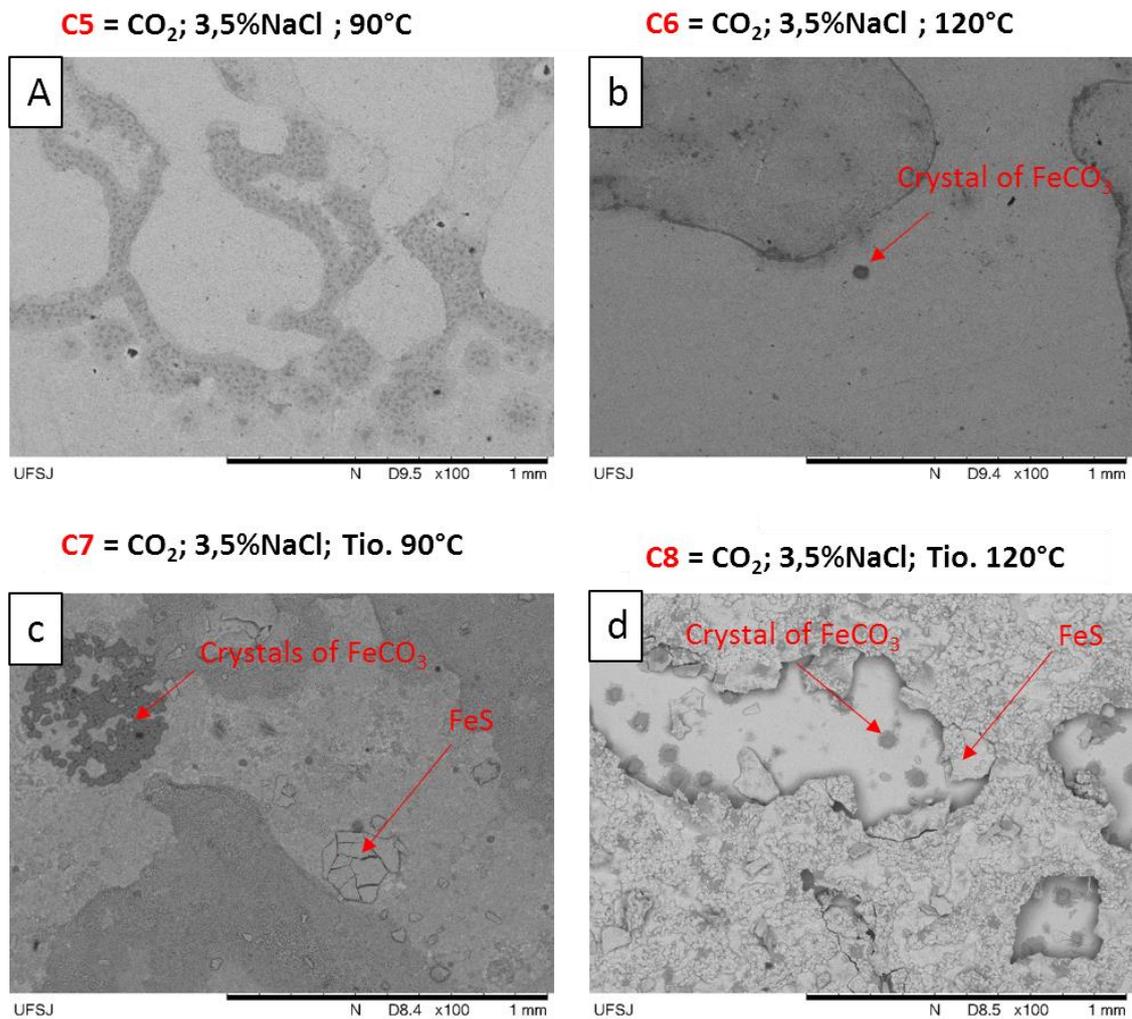


Figura 5: MEV das condições com 3,5 % NaCl. (a) CO₂ saturado a 90°C; (b) CO₂ saturado a 120°C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90°C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120°C.

Pode-se observar nos resultados do MEV da condição 5 (figura 6a) que não ocorreu a formação dos cristais de carbonato, indicando que o NaCl afetou a formação dos filmes de FeCO₃.

Na condição com maior temperatura (120°C) nos ambientes contendo CO₂ (C6), ocorreu a formação de alguns cristais de carbonato isolados na superfície do aço conforme indicado na (figura 6b), indicando que mesmo em maior temperatura o NaCl afetou a formação dos cristais de carbonato.

Conforme demonstrado no MEV da condição 7 (figura 6c), ocorreu a formação simultânea de dois tipos de filmes com características semelhantes ao de sulfeto (parte mais clara) e carbonato de ferro (parte mais escura). O EDS 06 (figura 7c) releva a presença de Fe, C, O, confirmando os filmes de carbonato. O EDS 07 (figura 7d) revela a presença em maior quantidade de Fe, S, O, indicando que provavelmente o filme formado seja sulfeto de ferro. O oxigênio apareceu devido a formação de óxidos durante o procedimento de retirada da autoclave. Os filmes de sulfeto formados, foram muito instáveis e não ocorreu a formação

completa na superfície do aço. O filme de carbonado, precipitou-se em alguns aglomerados isolados na superfície do aço.

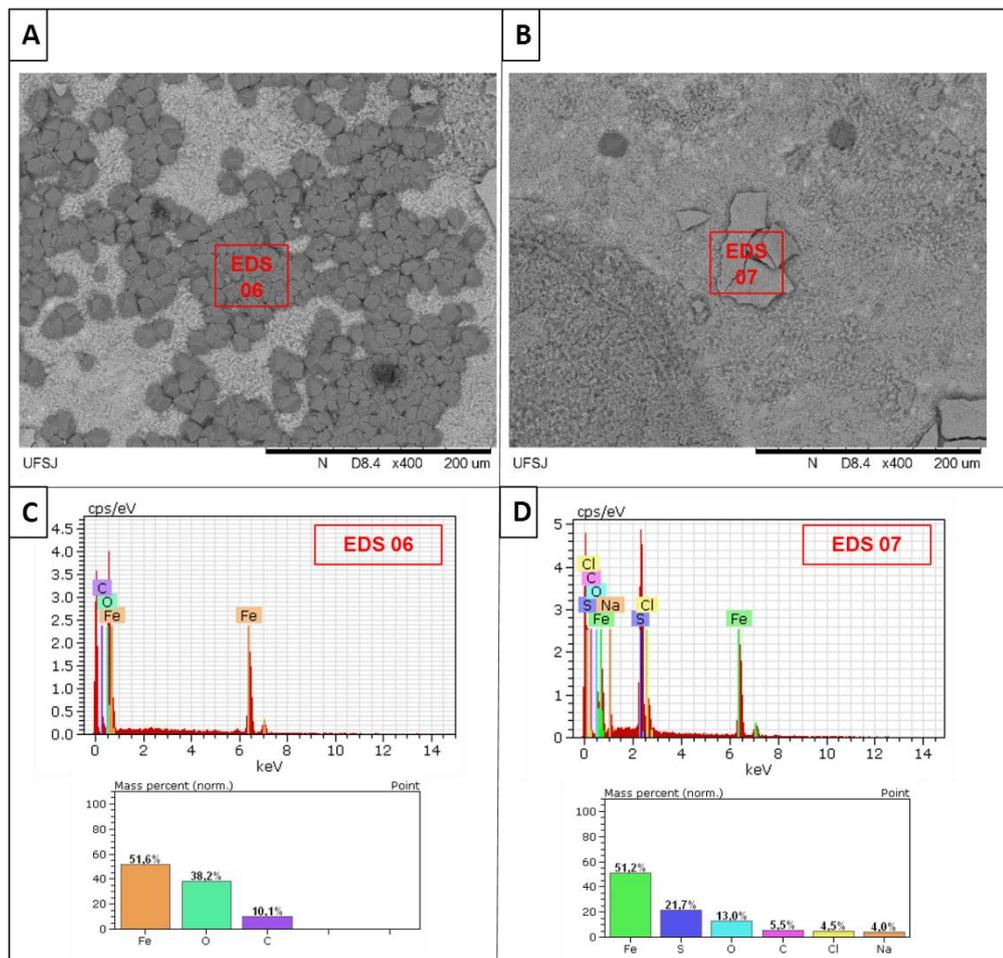


Figura 6: Resultado de MEV/EDS para condição 7 com CO₂ saturado e tiosulfato de sódio 10⁻³ M a 90°C e 3,5% de NaCl (a) MEV região 1 400X; (b) MEV região 2 400X (c) EDS 06 (d) EDS 07.

A condição com maior temperatura (120°C) no meio com tiosulfato de sódio (C8), demonstra um filme com aparência bem diferente que a condição com menor concentração de NaCl na mesma temperatura (C4).

Conforme o EDS 08 e 09 da condição 8 (figuras 8b, 8c), pode ser visto que ocorreu a presença de apenas Fe, S, Na, Cl confirmando a formação de filmes de sulfeto na superfície. Composto por um primeiro filme que cobriu a maior parte da região analisada, e outro em cristais depositados sobre este filme mais denso. Em algumas regiões pode ser visto alguns cristais isolados de FeCO₃ na superfície do aço, conforme indicado na figura 6a.

Pode ser visto na figura 6(d) da condição 8, que ocorreu o desprendimento do filme que está cobrindo maior parte da região analisada. Este desprendimento foi observado na etapa de remoção do corpo de prova da autoclave, onde algumas partes do filme foram removidas, comprovando a fragilidade do filme formado.

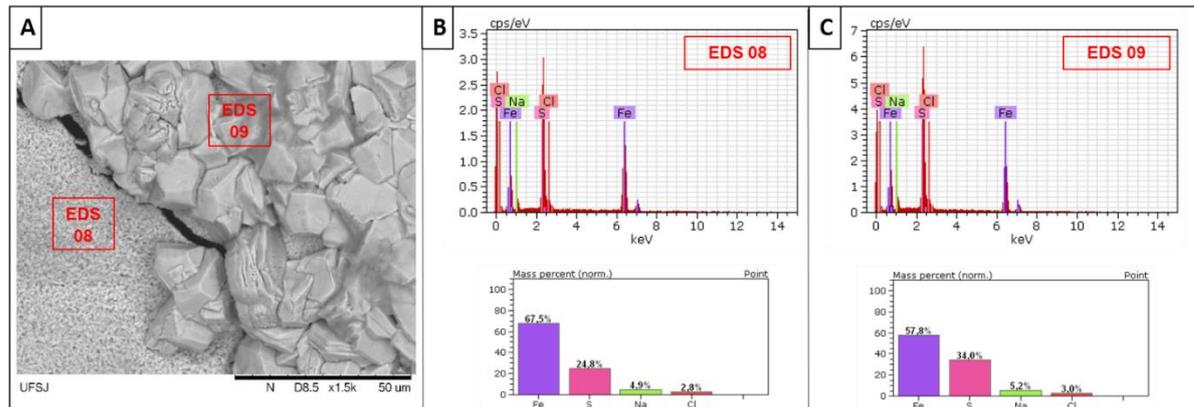


Figura 7: Resultado de MEV/EDS para condição com CO_2 saturado e tiosulfato de sódio 10^{-3} M a 120°C e 3,5% de NaCl (a) MEV1500X; (b) EDS 08 (c) EDS 09.

Mesmo com a formação de um filme mais denso e maior proteção devido as menores taxas de corrosão (tabela 3), este filme formou-se frágil, podendo ser removido facilmente da superfície, mostrando que, a maior concentração de NaCl afetou também a adesão dos filmes de sulfeto na superfície do aço para as duas condições com tiosulfato de sódio.

Resultados Raio X

Resultados Difração de Raios X condições com 0,1% de NaCl

A figura 9 mostra os resultados dos difratogramas dos corpos de prova de imersão para as condições com 0,1 % de NaCl (condições 1 até 4).

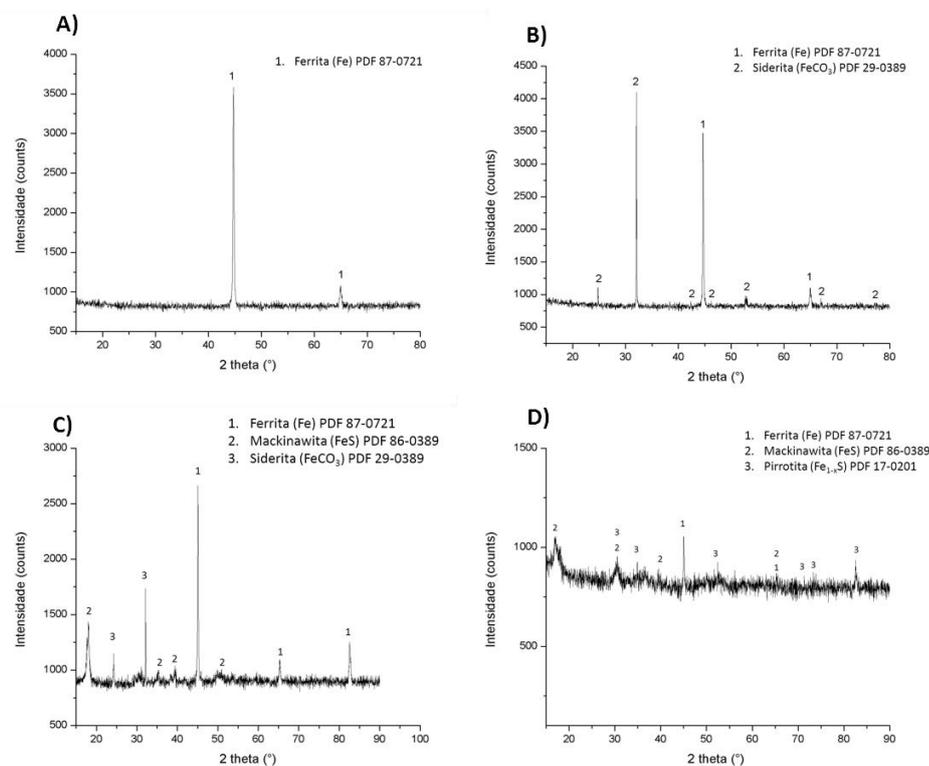


Figura 8: Resultados DRX das condições com 0,1 % NaCl. (a) CO₂ saturado a 90°C; (b) CO₂ saturado a 120°C (c) CO₂ saturado e 10⁻³M tiosulfato de sódio a 90°C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120°C.

O resultado da difração de raios X da condição com apenas com CO₂ e concentração de NaCl de 0,1% em peso a 90°C (C1) demonstram que não ocorreu a formação do filme de FeCO₃. Para este experimento, foram encontrados apenas os picos referentes a fase α -ferro da perlita. Fato confirmado pelo MEV (figura 2a), onde continha apenas alguns cristais de carbonato isolados na superfície. Devido à baixa quantidade desses cristais na superfície do aço, não foi possível a identificação durante a análise de raio X.

Com a aumento da temperatura para 120°C no ambiente com apenas CO₂ e menor concentração de NaCl (condição 2), pode ser observado, conforme a figura 9b, a presença dos picos de siderita (FeCO₃) identificados pela carta PDF (29-0389) referente ao FeCO₃, confirmando assim, o resultado do MEV (figura 2b), onde é observado maior formação dos cristais de carbonato de ferro FeCO₃.

A figura 9c mostra o resultado da difração de raios X para condição 3, que conforme o difratograma, foi identificado o filme de mackinawita, que é relatado como sendo o produto da corrosão inicial em meios contendo H₂S [7]. Confirmando também o resultado do MEV (figura 4), onde pode-se observar um filme cobrindo toda a superfície, que nas análises do EDS continha os elementos Fe e S. O filme de carbonato de ferro também é identificado pelas análises dos picos conforme a respectiva carta PDF, fato que também é visto no MEV desta condição, com alguns cristais de carbonato precipitados sobre a camada de sulfeto de ferro (figura 4a).

O difratograma da condição 4 (figura 9d) revela a formação de dois tipos de filmes de sulfeto de ferro a mackinawita e pirrotita. A primeira fase também pode ser vista no MEV (figura 5a), cobrindo toda a superfície, a segunda é vista por alguns cristais precipitados sobre a camada de mackinawita.

Resultados Difração de Raios X condições com 3,5% de NaCl

Os difratogramas dos corpos de prova de imersão para as condições com maior concentração de NaCl (condições 5 a 8) são demonstrados na figura 10.

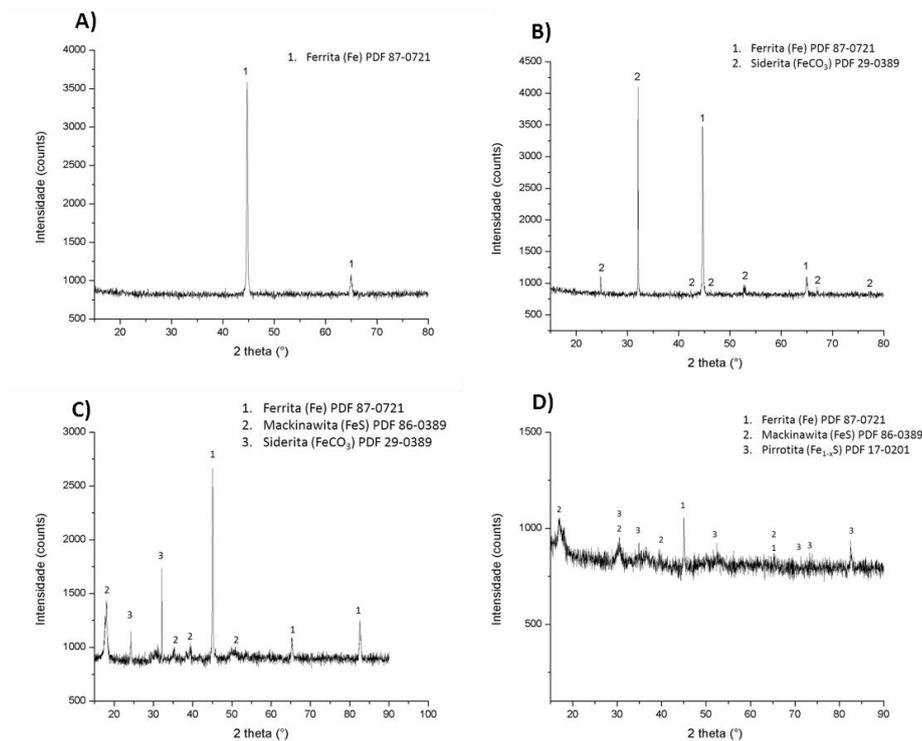


Figura 9: Resultados DRX das condições com 3,5 % NaCl. (a) CO₂ saturado a 90°C; (b) CO₂ saturado a 120°C (c) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 90°C; (d) CO₂ saturado e tiosulfato de sódio a 120°C.

Pode ser visto nos difratogramas da condição 5 (figura 10a) os picos apenas do ferro- α . Evidenciando que nesta condição não foi possível a identificação de nenhum tipo de carbonato de ferro ou óxido de ferro, com cristalinidade suficiente para ser detectado. Confirmando assim, os MEV'S desta condição (figura 6a), onde nesta condição não foi possível identificar nenhum carbonato na superfície. Para a condição a 120 °C (C6) foi possível a identificação do FeCO₃, mas conforme o MEV desta condição (figura 6b) ocorreu pouca precipitação destes cristais na superfície. Evidenciando que a maior concentração de NaCl dificultou a formação do filme de FeCO₃.

O resultado dos espectros de difração de raios X da condição 7 (figura 10c), evidenciam como produtos de corrosão principal o filme de mackinawita (FeS), com presença também sendo verificada pela análise quantitativa do EDS por identificar elementos os Fe e S (figura 7d). O filme de carbonato também foi identificado no Raio X, porém com menor intensidade nos picos, devido ao fato da pouca precipitação dos cristais na superfície.

No experimento realizado a 120°C na condição com tiosulfato de sódio (C8), revela a formação de três filmes diferentes na superfície (mackinawita, pirita, siderita), revelando também, o substrato do aço (ferro- α). Os três filmes podem serem vistos no MEV desta condição (figura 2d). O filme contido na área selecionada do EDS-08 (figura 8b), revela a análise quantitativa de um filme com Fe e S com menor proporção de enxofre, que o filme contido quantificado pelo EDS-9 (figura 8c).

Isso é explicado pela evolução dos produtos de corrosão em meios contendo H_2S , que ocorre de fases ricas em ferro, para ricas em enxofre na seguinte sequência: mackinawita \rightarrow sulfeto de ferro cúbico \rightarrow troilita \rightarrow pirrotita \rightarrow pirita [11]. Confirmando assim, o filme formado na condição a $120^\circ C$ com menor quantidade de enxofre, pode ser a mackinawita (FeS), e o filme com maior quantidade podendo ser a pirita (FeS_2), que são os dois tipos de filme identificados no raio X desta condição (figura 10d).

Discussões

Para melhor compreensão dos tipos de filmes formados em cada condição e suas variáveis (como temperatura, concentração de $NaCl$ e tiosulfato de sódio), é apresentado na figura 11 um resumo dos tipos de filmes formados para respectiva condição e o meio a qual foi submetido.

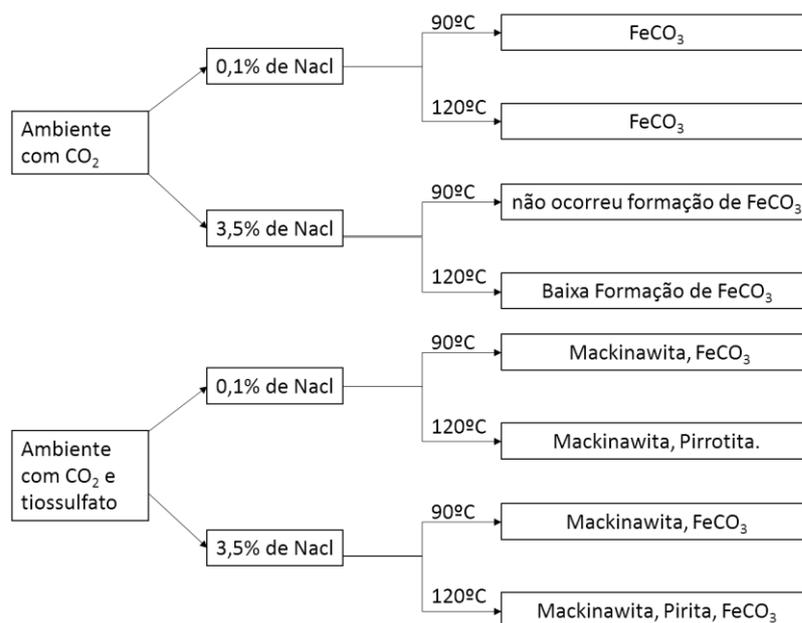


Figura 10: Resumo dos tipos de filmes formados

Com a finalidade de avaliar a influência de cada variável das condições ensaiadas, as discussões foram apresentadas em tópicos, como a seguir.

Influência da adição de tiosulfato de sódio

A adição do tiosulfato de sódio no meio contendo CO_2 proporcionou a formação de filmes característicos em meios contendo H_2S como os filmes de mackinawita, pirrotita e pirita, confirmando assim eficiência de simular ambientes com H_2S utilizando o tiosulfato de sódio.

Os resultados dos difratogramas das condições com tiosulfato de sódio estão de acordo com a literatura, onde é relatado que os produtos de corrosão consistiram principalmente por mackinawita e pirrotita, filmes que são característicos dos ambientes com o gás sulfídrico [8], [12].

Os meios contendo tiosulfato de sódio tiveram maiores taxas de corrosão quando comparados com os ambientes com apenas CO₂, exceto a condição 8, que dentre todas as condições, foi a que formou maior densidade dos filmes de sulfeto.

Na condição 8 formou-se a pirita conforme o resultado de difração de raios X (figura 10d). A formação deste filme pode explicar a menor taxa de corrosão evidenciada para esta condição, devido ao fato que a pirita é uma das fases mais termodinamicamente estável e protetora dos filmes de sulfeto [13]. A proteção ao material contra a corrosão é melhor na fase pirita do que na fase inicial mackinawita [13].

Ezuber [8] em seu trabalho com ambientes contendo CO₂-tiosulfato-NaCl, relata que o tiosulfato de sódio fez com que as taxas de corrosão aumentassem, quando comparados com ambientes com apenas CO₂. A agressividade do tiosulfato de sódio foi atribuída à sua capacidade de catalisar a dissolução anódica do aço através da formação de uma camada porosa na superfície do metal [8]. Essa camada porosa também foi encontrada neste trabalho, conforme os MEV's de todas as condições com tiosulfato de sódio (figura 2c, 2d, 6c, 6d).

Influência da temperatura nos Ambientes com CO₂ saturado

Nos ambientes contendo CO₂ e NaCl, as taxas de corrosão nas temperaturas de 90 °C foram menores que a temperatura de 120°C, nas duas concentrações de NaCl (0,1% e 3,5% em peso) conforme a tabela 3.

Na condição com menor concentração de NaCl e maior temperatura, o filme (FeCO₃) é formado conforme o MEV desta condição (figuras 2b), indicando que o ambiente era termodinamicamente favorável a formação dos filmes de carbonato. Entretanto, este filme não teve densidade o suficiente para reduzir de forma significativa o mecanismo corrosivo. Uma possível causa seria que o tempo de imersão não foi suficiente para que este filme se formasse em toda a superfície do corpo de prova.

A cinética de precipitação do filme FeCO₃ é afetada pelas concentrações de Fe²⁺ e dos íons carbonato CO₃²⁻, e a sua formação é extremamente dependente da temperatura, porém o seu crescimento é um processo lento [14].

Com isto, pode-se concluir que as temperaturas a temperatura de 120°C foi favorável para precipitação dos filmes de carbonato, no entanto precisaria de um tempo suficientemente maior, para formação das camadas de FeCO₃ mais densas na superfície do aço.

No trabalho realizado por Lin et al (2006) [15] em ambientes com altas pressões de CO₂ com temperaturas variando de 90° à 200°C, a formação dos cristais de carbonato foi maior na temperatura de 120°C dentre todas as condições de teste. O mesmo resultado é encontrado neste trabalho, evidenciando que a temperatura de 120°C é favorável para formação dos filmes de FeCO₃.

Os resultados dos MEV's confirmam a formação das películas de FeCO₃ com características semelhantes a encontradas por vários autores [14]–[16], no qual relatam que esta camada de corrosão, reduziu as taxas de corrosão pelo efeito de cobertura do substrato do aço. Os resultados deste trabalho, demonstram que essa redução da taxa de corrosão não foi evidenciada, devido a formação incompleta na superfície do material. Este fato pode estar

relacionado ao maior tempo de exposição e/ou a maior pressão parcial de CO₂ utilizada nestes trabalhos.

Uma maior pressão no meio acarreta em um aumento da velocidade de reação na redução do ácido carbônico (H₂CO₃⁻), proporcionando maior concentração dos íons CO₃²⁻, ocorrendo assim, maior precipitação dos filmes de FeCO₃.

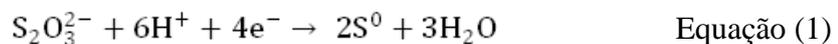
Influência da temperatura nos ambientes com CO₂ saturado e tiosulfato de sódio

Devido a geração indireta de H₂S no meio com tiosulfato de sódio, o comportamento do sistema em relação a temperatura foi bem diferente em relação ao ambiente com apenas CO₂.

O ambiente com CO₂ e tiosulfato de sódio a 120°C na menor concentração de NaCl (C4), resultou em uma maior taxa de corrosão quando comparado com a mesma solução a 90°C (C3). Porém na condição a 120°C (C4) ocorreu uma formação mais densa dos filmes de sulfeto.

A maior taxa de corrosão a 120°C (C4) pode ser relacionado a agressividade da solução nas primeiras horas de ensaio e proporcionou a formação dos filmes de sulfeto. Com a formação dos filmes de sulfeto acredita-se que a agressividade no substrato do aço é reduzida.

O H₂S pode ser gerado por diferentes formas, umas delas segundo Kappes (2012) [10], ocorre primeiramente pela redução do tiosulfato para produzir o enxofre elementar (S⁰). O enxofre elementar também é reduzido, e assim, é gerado o H₂S. Esta formação é estabelecida pela presença de H⁺ do sistema, conforme as seguintes equações 1 e 2:



Um aumento da temperatura em ambientes com CO₂ e tiosulfato, resulta em maior reação na redução do ácido carbônico (H₂CO₃⁻), proporcionando maior geração de H⁺ no sistema. Com isto, tem-se uma fonte adicional de H⁺, necessária para redução do íon de tiosulfato S₂O₃²⁻ (equação 1) [8]. Este fato pode explicar a maior precipitação dos filmes de sulfeto nas temperaturas de 120°C, ocasionada pela maior redução do íon de tiosulfato para gerar o H₂S.

O filme de sulfeto formado na condição a 90°C demonstrou uma aparência quebradiça. Esta aparência do filme de sulfeto também é relatada anteriormente em estudos de corrosão por H₂S [17][18][12]. A presença de rachaduras nos filmes de sulfeto, pode ter origem em tensões internas desenvolvidas durante o crescimento do filme [19]. Para a condição com maior temperatura a aparência quebradiça do filme é reduzida, com alguns pontos isolados na superfície conforme a figura 2d.

No trabalho realizado por Shi et al (2015) [5] em ambientes contendo CO₂ e H₂S nas temperaturas de 60 a 150°C, constatou-se que filme de mackinawita foi predominantemente formado em todas as condições, enquanto o filme de pirrotita formou-se apenas em temperaturas mais elevadas (superior a 90°C). O filme de piritita foi encontrado com longas exposições e maiores temperaturas.

O mesmo resultado é relatado neste trabalho, onde o filme predominantemente formado tanto a 90°C quanto a 120°C foi mackinawita nos meios contendo tiosulfato de sódio. O aumento da temperatura também favoreceu a formação de filmes de sulfeto mais estáveis na superfície do aço, como na condição 4, onde foi encontrada a presença de pirrotita conforme o raio X desta condição (figura 9d). Na condição 8 formou-se pirita, que no caso desta condição, este filme reduziu a taxa de corrosão (tabela 3) devido a cobertura do substrato do aço por um produto de corrosão mais protetor.

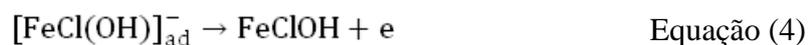
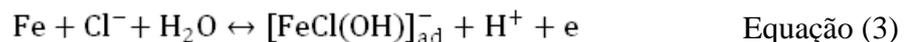
Efeito do cloreto de sódio nas soluções com apenas CO₂

A maior concentração de NaCl nos ambientes com CO₂, afetou a precipitação dos filmes de FeCO₃, conforme o resultado dos MEV's (figuras 6a, 6b), onde apenas a condição a 120°C (condição 6), é observado apenas alguns cristais de FeCO₃ isolados na superfície do aço. Indicando que a maior concentração de NaCl proporcionou menor precipitação dos filmes de carbonato.

Zhang et al (2016) [20] relatam que quando os íons de cloreto são adicionados na solução, podem penetrar na superfície do aço diminuindo a adesão dos produtos de corrosão. Estudos demonstram, que um aumento nos teores de Cl pode reduzir a solubilidade do CO₂ [21]. Esses dois aspectos contribuíram para menor formação dos filmes de carbonato de ferro nas condições com maiores concentrações de NaCl.

A maior concentração de cloreto de sódio também reduziu as taxas de corrosão, conforme os resultados da tabela 4, este fato pode ser atribuído a menor solubilidade do CO₂ nos meios com maiores concentrações de NaCl. Pode-se mencionar que nas menores concentrações de NaCl a corrosão é dominada pelo efeito do CO₂, já nas menores concentrações de NaCl a corrosão é dominada parcialmente pelo íon cloreto.

A ação do cloreto em maiores concentrações é dada pelas seguintes reações segundo Zhang et al (2016) [20]:



Efeito do cloreto de sódio nas soluções com tiosulfato de sódio

Nas soluções contendo tiosulfato de sódio com maior concentração de cloreto de sódio o resultado foi bem diferente do que nos meios contendo apenas CO₂. Na temperatura de 120°C ocorreu a formação de produtos mais estáveis, como a pirita, formada conforme o DRX desta condição (figura 10d).

Com este produto formado, as taxas de corrosão foram reduzidas, porém o NaCl também afetou adesão dos produtos de corrosão nestas condições, na etapa de remoção dos corpos de prova da autoclave, partes destes filmes foram removidos, como pode-se observar na figura do MEV para a condições 7 e 8 (figura 6c, 6d). Esse desprendimento do filme foi maior para a condição com menor temperatura (C7).

Pode-se inferir que os filmes formados nas maiores concentrações de NaCl foram densos, porém não muito aderentes na superfície. Como os corpos de provas estavam em condições estáticas na autoclave, os filmes formados atuavam como uma barreira física para as reações de corrosão, porém em condições dinâmicas estes filmes seriam facilmente removidos. A pouca adesão dos filmes pode ser explicada devido a adsorção competitiva entre os íons Cl^- (equações 3, 4, 5) e os íons HS^- obtidos a partir da redução do sulfeto de hidrogênio.

Conclusões

- As taxas de corrosão nos meios contendo apenas CO_2 foram reduzidas a medida que a concentração de cloreto de sódio foi aumentada. A concentração maior de NaCl afetou também a precipitação dos filmes de FeCO_3 nas duas temperaturas ensaiadas.
- A maior concentração de cloreto de sódio nos meios com tiosulfato de sódio e CO_2 na temperatura de 120°C favoreceu a formação de produtos mais estáveis, como a pirita. Entretanto afetou a estabilidade destes filmes, principalmente a 90°C .
- O aumento da temperatura nos ambientes contendo CO_2 -NaCl favoreceu a formação dos filmes de carbonato, porém o filme não teve densidade o suficiente para reduzir as taxas de corrosão, devido à falta de uniformidade de formação destes filmes na superfície do aço API X65.
- Nos ambientes com tiosulfato de sódio e CO_2 o aumento da temperatura favoreceu a formação de filmes mais protetivos de FeS como pirrotita e pirita.
- Os filmes de sulfeto de ferro formaram-se rapidamente na superfície do aço, com camadas mais densas. Entretanto devido as imperfeições e fragilidades desses filmes formados, não foi possível reduzir de forma significativa o processo de corrosão no aço. Apenas para condição com maior concentração de cloreto de sódio e 120°C as taxas de corrosão foram reduzidas, devido a formação de um filme mais protetivo (pirita).
- O uso do tiosulfato de sódio para simular ambientes com H_2S , se mostrou eficiente e possibilitou a formação de produtos de corrosão característicos de meios contendo gás sulfídrico (como mackinawita, pirrotita e pirita).

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos FAPEMIG, CAPES, CNPq e UFSJ pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências bibliográficas

- [1] R. Xie, Z. Gu, Y. Yao, H. Xu, K. Deng, and Y. Liu, "Electrochemical Study on Corrosion Behaviors of P110 Casing Steel in a Carbon Dioxide-Saturated Oilfield Formation Water," vol. 10, pp. 5756–5769, 2015.
- [2] J. Zhu, L. Xu, W. Chang, L. Hu, and M. Lu, "Microstructures and mechanical

- properties of welded joints of novel 3Cr pipeline steel using an inhouse and two commercial welding wires,” *J. Mater.*, vol. 53, pp. 405–411, 2014.
- [3] Z. Liu *et al.*, “Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂ environments,” *Electrochim. Acta*, vol. 232, pp. 528–541, 2017.
- [4] S. L. Bernasek, “Effect of H₂S on Fe corrosion in CO₂-saturated brine,” pp. 6167–6181, 2009.
- [5] F. Shi, L. Zhang, J. Yang, M. Lu, J. Ding, and H. Li, “Polymorphous FeS Corrosion Products of Pipeline Steel under Highly Sour Conditions,” *Elsevier Ltd*, 2015.
- [6] J. S. Smith and J. D. A. Miller, “Nature of Sulphides and their Corrosive Effect on Ferrous Metals: A Review,” *Br. Corros. J.*, vol. 10, no. 3, pp. 136–143, 1975.
- [7] J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, and S. Nešić, “A Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel,” *Nace Corros.*, no. 2462, p. No. 2462, 2013.
- [8] H. M. Ezuber, “Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂,” *Mater. Des.*, vol. 30, no. 9, pp. 3420–3427, 2009.
- [9] J. Han, J. W. Carey, and J. Zhang, “Effect of sodium chloride on corrosion of mild steel in CO₂-saturated brines,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 41, no. 6, pp. 741–749, 2011.
- [10] M. Kappes, G. S. Frankel, N. Sridhar, and R. M. Carranza, “Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel in Acidified Brines,” vol. 159, no. 4, 2012.
- [11] A. G. Wikjord, T. E. Rummery, F. E. Doern, and D. G. Owen, “Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 20, no. 5, pp. 651–671, 1980.
- [12] S. Tsujikawa *et al.*, “Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels,” vol. 49, no. 5, pp. 3–4, 1993.
- [13] C. R. F. Azevedo, “Failure analysis of a crude oil pipeline,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 14, no. 6 SPEC. ISS., pp. 978–994, 2007.
- [14] M. B. Kermani and A. Morshed, “Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production — A Compendium,” vol. 59, no. 8, pp. 659–683, 2003.

-
- [15] G. Lin, M. Zheng, Z. Bai, and X. Zhao, "Effect of Temperature and Pressure on the Morphology of Carbon Dioxide Corrosion Scales," vol. 62, no. 6, pp. 501–507, 2006.
- [16] T. Tanupabrungrun, "Thermodynamics and Kinetics of CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures," no. May, 2013.
- [17] M. A. Kappes, "Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies," *Diss. - Ohio State Univ.*, p. 253, 2011.
- [18] K. Barton, T. Misawa, E. Bera, and K. Bohnenkamp, "Electrochemical behavior and corrosion of iron in aqueous sulfidic solution:::)," vol. 470, pp. 463–470, 1980.
- [19] E. B. Hansson, M. S. Odziemkowski, and R. W. Gillham, "Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron , spectroelectrochemical studies," vol. 48, pp. 3767–3783, 2006.
- [20] N. Zhang *et al.*, "Effect of Cl-accumulation on corrosion behavior of steels in H₂S/CO₂methyldiethanolamine (MDEA) gas sweetening aqueous solution," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 30, pp. 444–454, 2016.
- [21] Q. Y. Liu, L. J. Mao, and S. W. Zhou, "Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments," *Corros. Sci.*, vol. 84, pp. 165–171, 2014.