

Uma investigação dos filmes formados pela corrosão sulfídrica do aço carbono.*

Alexandre Pereira de Lima¹
Rodrigo MonzonFigueredo²
Jonas Fernando Macedo³
Heloisa Andréa Acciarí⁴
Eduardo Norberto Codaro⁵

Resumo

A corrosão do aço carbono em ambientes *sour* geralmente se manifesta pela formação de uma carepa sobre as paredes internas das tubulações e é composta inicialmente por monossulfetos de ferro, mackinawita e pirrotita. Na presença de oxigênio a composição química dessa carepa muda e óxidos, oxi-hidróxidos de ferro e polissulfetos de ferro também podem ser encontrados nos produtos de corrosão. Concentrações baixas de oxigênio favorecem a formação de polissulfetos, enquanto que, elevadas favorecem os óxidos. Uma vez que a composição e as características físico-químicas dessa carepa determinam a evolução do processo corrosivo, no presente trabalho pretende-se interpretar as condições de formação e precipitação dos monossulfetos em função do pH e da pressão parcial do sulfeto de hidrogênio. Para este propósito foi realizada uma revisão e discussão detalhada da literatura.

Palavras-chave: Filmes de sulfetos; Corrosão sulfídrica; Aços carbono; Sulfeto de hidrogênio.

AN INVESTIGATION OF FILMS FORMED BY SOUR CORROSION OF CARBON STEELS.

Abstract

Corrosion of carbon steel in sour environments is usually manifested by the formation of a scale on the inner walls of the pipelines. This is initially composed of iron monosulfides, mackinawite and pyrrhotite. In the presence of oxygen, the chemical composition of this scale changes, and oxides, oxyhydroxides and iron polysulfides can also be found in corrosion products. Low concentrations of oxygen favor the formation of polysulfides, while high concentrations favor the oxides. As the composition and physical-chemical characteristics of this scale determine the evolution of the corrosive process, in the present work we intend to interpret the formation and precipitation conditions of the monosulfides as a function of pH and partial pressure of hydrogen sulfide. For this purpose, a detailed review and discussion of the literature was performed.

Keywords: Sulfide films; Sour corrosion; Carbon steels, Hydrogen sulfide.

¹ Engenheiro Mecânico / Mestrando na área de Engenharia Mecânica, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brazil.

² Estudante de Engenharia Mecânica, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brazil.

³ Engenheiro Mecânico / Mestrando na área de Engenharia Mecânica, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brazil.

⁴ Doutora em Química, Professora Assistente, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brazil.

⁵ Doutor em Química, Professor Adjunto, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP, Guaratinguetá, SP, Brazil.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o mundo assistiu o contínuo crescimento da demanda de petróleo e gás natural. Apesar de todos os esforços para a diversificação da matriz energética mundial, as projeções atuais ainda indicam um incremento na demanda desses fluídos nas próximas décadas. Esta demanda aliada ao desejo de muitas nações em obter autonomia estratégica em relação às suas matrizes energéticas levou ao aumento das operações de prospecção e exploração de jazidas cada vez mais complexas. Estas jazidas apresentam maiores dificuldades geológicas e geográficas, bem como petróleos “mais azedos”. [1] Durante a recuperação primária, o fluido que sai espontaneamente dos poços de uma jazida passa por um processo no qual o óleo cru, o gás natural e a água de formação são separados. Após o processamento primário, o óleo estabilizado é bombeado para os terminais portuários e daí para as refinarias chegando a estas com uma pressão de vapor menor que 0,7 atm á temperatura ambiente. O sulfeto de hidrogênio que está naturalmente presente no óleo, junto com a água emulsionada e o vapor de água, torna-se um ambiente ácido propício para a corrosão, conhecido como *sour*. [2-4] Nesse ambiente, as tubulações para transferência e os tanques para armazenamento, comumente fabricados em aços carbono, podem sofrer corrosão localizada ou mesmo generalizada, dependendo do aço, do óleo e das condições operacionais como pressão, temperatura e dinâmica do escoamento. [5,6] Entre os tipos de corrosão localizada destaca-se a denominada fragilização pelo hidrogênio como a forma mais preocupante de corrosão. Neste processo parte do hidrogênio que é reduzido durante a reação de corrosão penetra no aço e se acumula em descontinuidades e defeitos, os quais após certa pressurização levam à formação de trincas e, finalmente à fratura frágil, uma vez que esses materiais estão sempre submetidos a solicitações externas. A corrosão generalizada manifesta-se pela formação de uma carepa de mono e polissulfetos de ferro nas paredes internas de dutos e válvulas ocasionando obstrução de fluxo e problemas nos sistemas de bombeamento. [6] Embora as consequências da corrosão sejam conhecidas, as causas e os mecanismos pelos quais cada fenômeno acontece ainda não estão bem elucidados. Três fatores contribuem para esta situação: a composição química do petróleo e da água de formação que variam de jazida para jazida, a interdependência de muitos parâmetros que influenciam a corrosão e a dificuldade de reproduzir num laboratório as condições internas dos oleodutos.

Muitos profissionais ligados a companhias de petróleo dedicaram-se ao estudo dos processos corrosivos dos aços carbono em presença de sulfetos e nesta missão a análise dos produtos de corrosão em dutos foi determinante no estudo retrospectivo do mecanismo da corrosão. A experiência em campo aliada à pesquisa científica permitiu discernir de certo modo quais daqueles produtos eram formados como consequência da corrosão e quais da contaminação do petróleo durante a produção. Comumente, uma tubulação apresenta uma camada mais ou menos contínua de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro (hematita Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 , lepidocrocita γ - $FeOOH$, goetita α - $FeOOH$) formada espontaneamente ao ar, [7] a qual não é removida antes do lançamento. Durante a passagem do óleo, o sulfeto de hidrogênio pode reagir com estes compostos, formar monossulfetos e separar enxofre elementar ou formar polissulfetos. Diferentes sulfetos de ferro foram identificados nos produtos de corrosão dentro dos oleodutos. [8-10] Os monossulfetos mais citados são a mackinawita tetragonal (FeS) e a pirrotita hexagonal ($Fe_{1-x}S$ com $x = 0$ a 0,17), ambos os dois relativamente estáveis em meios ácidos isentos de oxigênio.

Os polissulfetos mais comuns são a greigita (Fe_3S_4) e a pirita (FeS_2), principalmente este último.[11] Estes também podem surgir como consequência da oxidação parcial dos íons sulfetos dos monossulfetos pelo oxigênio, provavelmente pela entrada de ar durante a perfuração do poço e a recuperação secundária ou terciária do petróleo. Pesquisas empregando diferentes técnicas em meios menos complexos também tiveram uma contribuição significativa. Água do mar artificial e outras soluções salinas desaeradas, saturadas com sulfeto de hidrogênio foram os meios corrosivos mais utilizados, provavelmente porque esses meios fazem referência à água de formação emulsificada no petróleo.[12,13] No entanto, os resultados obtidos em tempos relativamente curtos de exposição à temperatura ambiente, conduzem a um ou dois tipos de sulfetos de ferro, a mackinawita (forma cristalina cineticamente favorecida) e a pirrotita (forma cristalina termodinamicamente favorecida). Neste contexto, no presente trabalho pretende-se interpretar as condições de formação e precipitação dessas espécies e suas consequências na corrosão dos aços carbono em função do pH e da pressão parcial do sulfeto de hidrogênio.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Sulfeto de hidrogênio em solução aquosa

O H_2S é um gás relativamente solúvel em água à temperatura ambiente, a sua solubilidade é proporcional à sua pressão parcial e, as soluções diluídas, cumprem a Lei de Henry cuja constante a $25\text{ }^\circ\text{C}$ é $0,1013\text{ mol L}^{-1}\text{ atm}^{-1}$. [14] Uma vez dissolvido dissocia-se, comportando-se como um ácido fraco (equações 1 a 3) e, em consequência, para uma determinada pressão parcial (pH_2S), a concentração real de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ é menor que concentração analítica, resultando em alguns casos mais apropriado estabelecer uma condição de equilíbrio a partir da pressão parcial.



Existe na literatura uma grande quantidade de valores para as constantes de dissociação deste ácido, em particular, para a segunda dissociação, a qual envolve a participação de concentrações de espécies iônicas muito baixas.[15] Neste estudo foram adotados valores intermediários de $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-14}$ para o cálculo das concentrações no equilíbrio. Considerando os valores pequenos dessas constantes e a grande diferença entre elas, o pH de uma solução aquosa está determinado pela primeira dissociação. Como a concentração analítica depende diretamente de pH_2S , é possível obter a relação que associa o pH com pH_2S (equação 4).

$$\text{pH} = 4,0 - 0,5 \log \text{pH}_2\text{S} \quad (4)$$

Apesar das limitações da Lei de Henry, a Figura 1 permite expor duas características das soluções aquosas deste gás: i) em pressões ordinárias as soluções saturadas são levemente ácidas, ii) para mudar o pH em uma unidade é necessário alterar a pressão em duas ordens de magnitude. Nesta Figura destaca-se uma região tracejada que encerra diferentes condições de pH e pH_2S que não são consideradas *sour*. A indústria de petróleo e gás natural, por meio das instituições de normalização, estabeleceu um valor empírico de $0,003\text{ atm}$ para a pressão parcial

de H_2S , abaixo do qual a acidez da fase aquosa presente no fluido não deve comprometer a vida útil dos dutos e tanques, desde que estes sejam fabricados de aços apropriados com os de baixo carbono e baixa liga.[16]

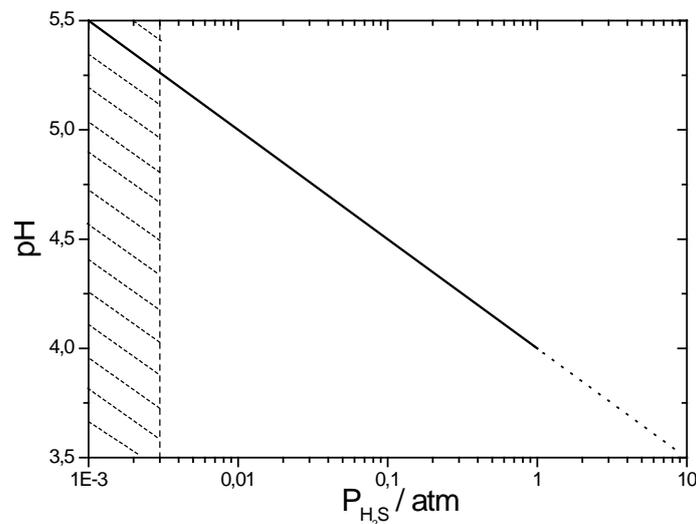


Figura 1. Variação do pH da solução com a pressão parcial de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a 25 °C.

Quando o pH da solução é modificado à pressão parcial e temperatura constante, o equilíbrio é perturbado e uma nova relação de concentrações é estabelecida. Essa relação com o pH pode ser calculada a partir da equação de Henderson-Hasselbalch[17] utilizando a expressão de K_{a1} para valores de pH menores que 7,0 e a expressão da constante de hidrólise do ânion sulfeto ($K_h = 1,0$) para valores de pH maiores ou iguais a 7,0. Na representação gráfica da equação de Henderson-Hasselbalch (Figura 2) pode-se observar a distribuição de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, $\text{HS}^-_{(aq)}$ e $\text{S}^{2-}_{(aq)}$, em função do pH, para uma concentração total de espécies contendo enxofre de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ determinada pela $p\text{H}_2\text{S} = 1,0 \text{ atm}$ a 25 °C.

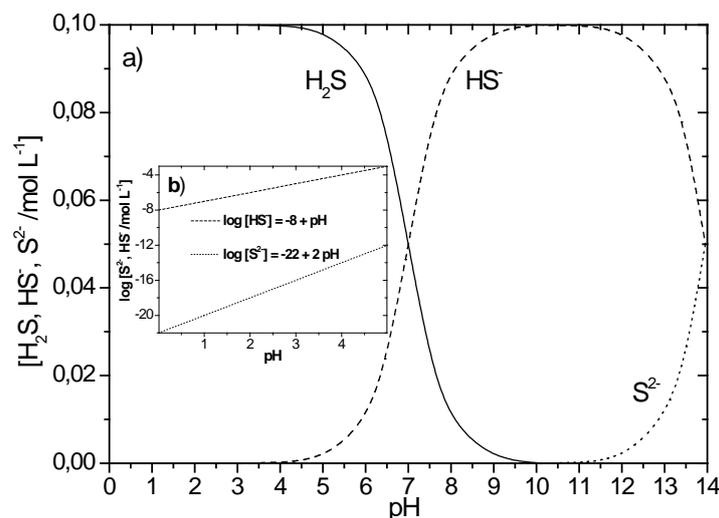


Figura 2. (a) Distribuição de espécies em solução aquosa de $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ e (b) variação da concentração dos íons $\text{HS}^-_{(aq)}$ e $\text{S}^{2-}_{(aq)}$ em meio ácido.

A Figura 2a indica que para valores de pH menores que 4,0 o $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ está presente praticamente na forma molecular, mas mesmo nesta faixa existem pequenas concentrações de $\text{HS}^-_{(aq)}$ e $\text{S}^{2-}_{(aq)}$, prontas para reagir. Essas concentrações podem

ser estimadas das expressões de K_{a1} e de $K_{a1}K_{a2}$ (dissociação total), respectivamente, supondo $[H_2S_{(aq)}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 2b mostra em detalhe a variação da concentração dos íons $HS^-_{(aq)}$ e $S^{2-}_{(aq)}$ em meio ácido. Observa-se que em soluções fortemente ácidas, somente os sulfetos de metais de transição mais insolúveis podem precipitar.[17]

No diagrama de Pourbaix da Figura 3 são indicadas as espécies contendo enxofre, termodinamicamente estáveis, como uma função do potencial de eletrodo e do pH do meio.[18] As linhas verticais a $\text{pH} = 7,0$ e $14,0$ representam as mesmas relações de concentração das espécies moleculares e iônicas no equilíbrio mostradas na Figura 2a. Duas linhas tracejadas foram adicionadas ao diagrama para indicar a região de estabilidade da água. As espécies que se situam dentro da região entre essas linhas não reagem com H_2O e as que se situam fora podem reagir. Portanto, verifica-se que: i) $HSO_4^-_{(aq)}$ e $SO_4^{2-}_{(aq)}$ são estáveis em soluções aquosas em toda a faixa de pH, ii) $H_2S_{(aq)}$, $HS^-_{(aq)}$ e $S^{2-}_{(aq)}$ são estáveis em toda a faixa de pH na ausência de oxigênio, iii) $S_{(s)}$ é estável em soluções aquosas ácidas ou neutras, iv) a oxidação do $H_2S_{(aq)}$ a $S_{(s)}$ só pode acontecer em meio ácido na presença de oxigênio e, como este último é muito menos solúvel que o sulfeto de hidrogênio,[14] torna-se o reagente limitante. Embora a formação de $S_{(s)}$ seja possível, nesse meio frequentemente se apresenta como enxofre coloidal.[11] Ao diminuir a pressão parcial do $H_2S_{(g)}$ a região de estabilidade do enxofre diminui e a oxidação direta do $H_2S_{(aq)}$ a $SO_4^{2-}_{(aq)}$ é cada vez mais fácil. Esta não é a única consequência, as reações que precisam da presença de enxofre para acontecer, como a formação de polissulfetos (S_n^{2-} com $n = 2$ a 6) são desfavorecidas.

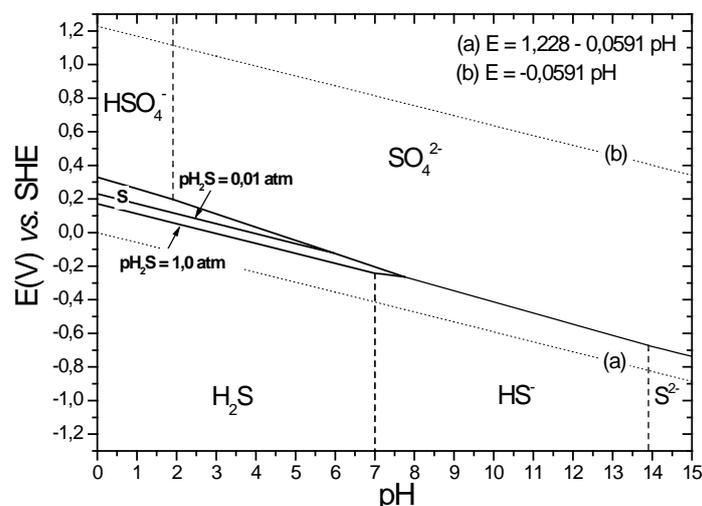


Figura 3. Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema S-H₂O a 25 °C, mostrando o efeito da p_{H_2S} na formação do enxofre.

2.2 Ferro em solução aquosa

A Figura 4 ilustra os diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe-H₂O a 25 °C, os quais mostram entre linhas as regiões de estabilidade das espécies envolvidas.[19] Estes foram construídos a partir de reações químicas e eletroquímicas possíveis associadas com o ferro em condições úmidas ou aquosas, excluindo aquelas que geram produtos com insuficiente informação como os oxianions. Foi utilizada para os cálculos uma concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ 100 vezes maior que de $Fe^{3+}_{(aq)}$ por ser o primeiro o produto inicial da corrosão em meio ácido. A concentração de $Fe^{3+}_{(aq)}$ foi fixada em $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, um valor frequentemente encontrado nos ácidos minerais. As duas linhas tracejadas sobre o diagrama

encerram a região de estabilidade da água e uma reação de corrosão pode acontecer conforme o potencial de redução $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ é posicionado abaixo de uma dessas linhas.

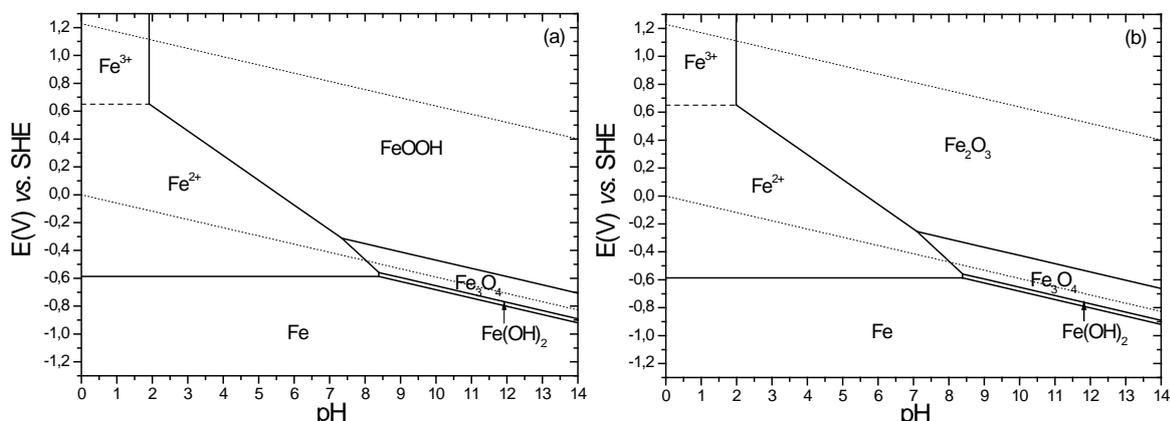


Figura 4. Diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe-H₂O a 25 °C com o domínio de passividade formado por (a) Fe(OH)_{2(s)}, Fe₃O_{4(s)} e FeOOH_(s), (b) Fe(OH)_{2(s)}, Fe₃O_{4(s)} e Fe₂O_{3(s)}.

Como observado, o ferro pode ser oxidado em toda a faixa de pH, mas o produto da oxidação dependerá do oxidante. Na ausência de oxigênio, a reação catódica em meio ácido pode ser representada pela equação 9 e em meio neutro ou básico pela equação 10. Para $\text{pH} < 8,4$, o produto da reação anódica será $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (simplificação de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) e, para $8,4 \leq \text{pH} \leq 14$, serão Fe(OH)_{2(s)} e Fe₃O_{4(s)}, nessa ordem. No entanto, é importante mencionar que o Fe(OH)_{2(s)} não é necessariamente um precursor do Fe₃O_{4(s)}, este último também pode ser formado a menores pH.



Quando o oxigênio está presente, o meio ácido (equação 11) e o meio neutro ou básico (equação 12) tornam-se mais oxidantes e as espécies que contêm Fe(II) podem ser oxidadas a $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (simplificação de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), FeOOH_(s) (Figura 4a) ou Fe₂O_{3(s)} (Figura 4b) dependendo do pH.



Três domínios podem ser diferenciados no diagrama: o de corrosão (constituída pelos cátions do ferro), de imunidade (constituída pelo ferro puro) e de passividade (constituída por um filme considerado, em princípio, protetor do ferro). Essas regiões representam as condições teóricas onde pode, não pode e não acontece corrosão, respectivamente. Por comparação das Figuras 3 e 4 deduz-se que não deve existir uma região de estabilidade para o Fe₂S₃ e que o H₂S_(aq) pode ser oxidado por espécies de Fe(III), uma vez que o domínio do H₂S_(aq) não se superpõe aos domínios do $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ e do FeOOH_(s) (Figura 4a) ou Fe₂O_{3(s)} (Figura 4b).

Na prática, uma fonte de contaminação de oxigênio provém da manipulação dos fluidos utilizados na recuperação secundária e terciária do petróleo. Quando utilizada água de produção, a concentração de oxigênio dissolvido depende da salinidade e quando essa concentração é baixa, os produtos de corrosão frequentemente

encontrados nas tubulações são goetita (α -FeOOH) e lepidocrocita (γ -FeOOH), caso contrário, hematita (α -Fe₂O₃) é o produto predominante.[9] Além disso, a presença do oxigênio também diminui a evolução de hidrogênio, torna o meio mais oxidante podendo aumentar as taxas de corrosão em até duas ordens de grandeza.[12]

2.3 Ferro em ácido sulfídrico

Quando a solução de sulfeto de hidrogênio entra em contato com o ferro, uma reação de corrosão acontece e uma consequência pode ser a precipitação de sulfetos. Como a concentração das espécies iônicas deste meio está diretamente ligada ao pH, a precipitação ou não de sulfetos como produto de corrosão de um aço também dependerá do pH. Existem na literatura diferentes expressões que determinam o equilíbrio de solubilidade e diversas constantes para esses equilíbrios.[15,20-22] Neste estudo, as dependências da solubilidade com o pH foram deduzidas a partir das expressões dos produtos de solubilidade do Fe(OH)₂ e dos FeS (mackinawita e pirrotita) nos respectivos meios, equações 13, 14 e 15.

$$k_{ps1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6,3 \times 10^{-16} \quad (13)$$

$$k_{ps2a} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]\text{pH}_2\text{S}}{[\text{H}^+]^2} = 1,6 \times 10^4 \quad (14)$$

$$k_{ps2b} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]\text{pH}_2\text{S}}{[\text{H}^+]^2} = 7,1 \times 10^3 \quad (15)$$

A influência do pH nas solubilidades do Fe(OH)₂ em H₂O e dos FeS a diferentes pH₂S a 25 °C é descrita pelas equações 16, 17 e 18, respectivamente e, representada na Figura 5. Esta figura revela que a concentração de Fe²⁺_(aq) no equilíbrio com o FeS_(s) ou com o Fe(OH)_{2(s)} diminui quando o pH do meio aumenta. Como cada reta divide o gráfico em duas regiões: a de dissolução à esquerda e, a de precipitação à direita, também fica evidente que com o aumento da pH₂S, concentrações cada vez menores de Fe²⁺_(aq) são suficientes para precipitar FeS.

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = 12,8 - 2\text{pH} \quad (16)$$

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = 4,19 - \log \text{pH}_2\text{S} - 2\text{pH} \quad (17)$$

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = 3,85 - \log \text{pH}_2\text{S} - 2\text{pH} \quad (18)$$

A precipitação de FeS inicia-se somente quando a concentração de Fe²⁺_(aq) e o pH encontram a reta e, quando isto ocorre, o produto da concentração de Fe²⁺_(aq) pela concentração de S²⁻_(aq) ultrapassa o valor do K_{ps2a} ou K_{ps2b}. Resulta evidente que a precipitação do Fe(OH)₂ no mesmo meio não acontece, uma vez que as concentrações de OH⁻_(aq) e S²⁻_(aq) guardam uma relação definida (Figura 2b) de modo que o produto iônico [Fe²⁺][OH⁻]² é sempre menor que [Fe²⁺][S²⁻].

A mackinawita foi relativamente mais estudada que as pirrotitas (Fe_{1-x}S com x = 0 a 0,17), enquanto a primeira é formada em uma ampla faixa de pH, pressão e temperatura, as últimas apesar de serem menos solúveis precisam de uma combinação de fatores para sua precipitação. Em meio ácido desaerado, as pirrotitas são preferencialmente formadas a maiores pH₂S e/ou temperaturas que a mackinawita.[8,21] As condições de nucleação e crescimento dessas fases são diferentes, quando favorecem a formação de uma determinada fase, todas as outras

mais solúveis, ou não se formam, ou param de crescer, caso alguma delas já tenha sido formada. Isso ocorre frequentemente quando a concentração iônica em equilíbrio com uma fase é muito menor que a necessária para precipitar outra. Por exemplo, durante a corrosão de aço, a mackinawita (forma cineticamente favorecida) para de crescer uma vez que as condições locais ($[Fe^{2+}_{(aq)}]$, $[H_2S_{(aq)}]$, $[HS^-_{(aq)}]$, $[S^{2-}_{(aq)}]$ e pH) favorecem a formação de pirrotita.[5,8]

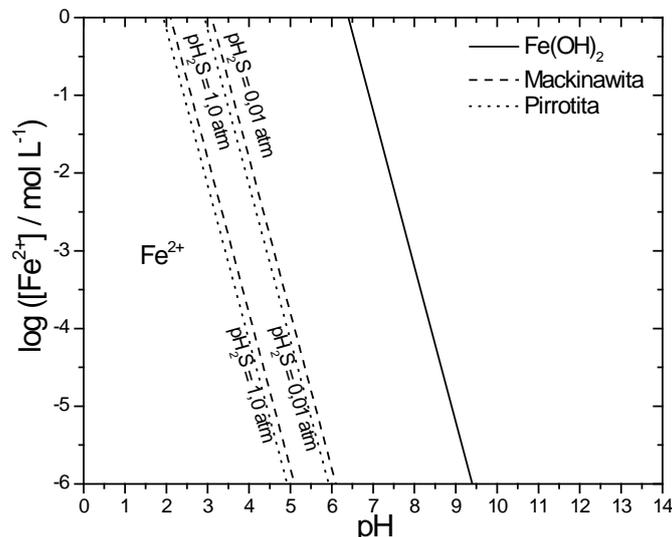


Figura 5. Influência do pH e nas solubilidades do FeS (mackinawita e pirrotita) e do $Fe(OH)_2$ a 25 °C.

A Figura 6 mostra os diagramas de Pourbaix do ferro na presença de $H_2S_{(aq)}$. Para construção desses diagramas foram utilizadas as equações 17 e 18 para representar os equilíbrios químicos e as equações de Nernst 19 a 24, considerando $\Delta G_f^0(FeS_{mackinawita}) = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_f^0(FeS_{pirrotita}) = -102 \text{ kJ mol}^{-1}$ para os cálculos dos potenciais-padrão de redução.[19]

$$E(FeS_{mackinawita}/Fe) = -0,345 - 0,0296 \log p_{H_2S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (19)$$

$$E(FeOOH/FeS_{mackinawita}) = 0,505 + 0,0591 \log p_{H_2S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (20)$$

$$E(Fe_2O_3/FeS_{mackinawita}) = 0,520 + 0,0591 \log p_{H_2S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (21)$$

$$E(FeS_{pirrotita}/Fe) = -0,355 - 0,0296 \log p_{H_2S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (22)$$

$$E(FeOOH/FeS_{pirrotita}) = 0,526 + 0,0591 \log p_{H_2S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (23)$$

$$E(Fe_2O_3/FeS_{pirrotita}) = 0,540 + 0,0591 \log p_{H_2S} - 0,0591 \text{ pH} \quad (24)$$

Nessa figura observa-se que os domínios de passivação são maiores e os de corrosão menores se comparados com aqueles da Figura 4. Diagramas de Pourbaix similares foram calculados por outros autores[24] os quais também demonstraram que o aumento da p_{H_2S} favorece a formação dos monossulfetos de ferro, em particular, das pirrotitas. Uma análise mais detalhada dos diagramas da Figura 6a,b revela que para $p_{H_2S} = 1,0 \text{ atm}$, por exemplo, a $\text{pH} < 4,1$ as condições não são favoráveis para a formação de um filme de mackinawita e, como o potencial de redução $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$ é menor que o potencial de redução $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$, a reação de corrosão da equação 25 torna-se a mais provável na ausência de oxigênio. A $\text{pH} \leq 4,1$, a mackinawita pode precipitar (equação 26) e formar um filme com certas características protetoras.

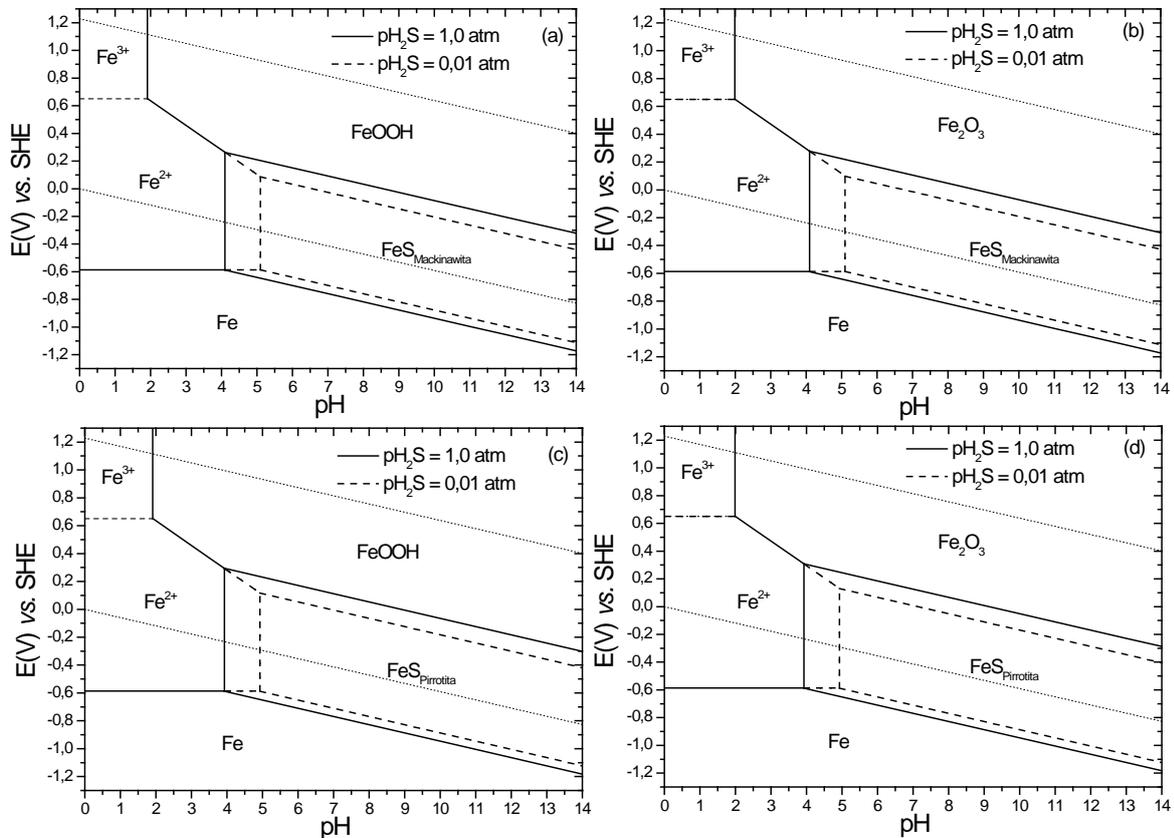
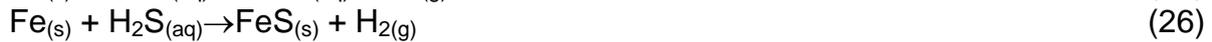


Figura 6. Diagramas de Pourbaix simplificados para o sistema Fe-H₂O-H₂S a 25 °C mostrando o efeito da p_{H₂S} na formação da mackinawita (a,b) e da pirrotita (c,d).

Quando ocorre a precipitação de uma pirrotita preferencialmente à mackinawita observa-se um aumento do domínio de passivação e a diminuição do domínio de corrosão (Figura 6c,d) como uma consequência da diminuição da área ativa do metal devido à presença de um filme mais protetor. As pesquisas indicam que a precipitação de sulfetos pode iniciar a pH tão baixos como 2,7 e os filmes formados até $\text{pH} \leq 4$ são descontínuos ou porosos, os formados em $\text{pH} \geq 6$ são compactos e, entre esses valores de pH possuem características intermediárias.[23-25]

2.4 Corrosão do aço carbono

Quando o aço carbono é exposto ao ambiente *sour*, uma camada de mackinawita fina e aderente ($\ll 1,0 \mu\text{m}$) é formada rapidamente através de um mecanismo de estado sólido a partir de espécies de enxofre adsorvidas ($\text{HS}^-_{(ad)}$ e $\text{S}^{2-}_{(ad)}$) na interface metal/eletrólito. Esta ideia está fundamentada em certa similaridade entre as células unitárias da mackinawita tetragonal e da cúbica centrada no corpo da estrutura ferrítica do aço.[25,26] Devido à elevada condutividade elétrica deste sulfeto,[25,27] $\text{H}^+_{(ad)}$ ou $\text{H}_{(ad)}$ adsorvidos podem ser reduzidos em qualquer parte da superfície, causando a oxidação do ferro, a formação de sulfeto e, por conseguinte, o crescimento do filme. O crescimento relativamente rápido somado à razão elevada entre o volume do sulfeto formado e o volume do ferro foi oxidado ($\sim 2,6$) pode gerar tensões internas não compensadas que conduzem ao trincamento do filme e à criação de novas vias de acesso do eletrólito para superfície do aço com

consequente aumento da velocidade de dissolução.[28,29] Com a formação de poros e trincas, as condições locais do meio também mudam, podendo favorecer a nucleação de uma nova fase sobre a mackinawita. Como não existe evidência experimental da transformação de fases entre a mackinawita e as pirrotitas, estas últimas podem ser preferencialmente formadas quando as condições do meio propiciarem a sua nucleação e crescimento, o qual ocorre em tempos maiores de exposição. Isso levou a pensar que o processo de corrosão podia ser limitado pela difusão de espécies iônicas através do filme e, mediante um mecanismo de dissolução-precipitação a superfície seria coberta com sulfetos mais estáveis que confeririam maior proteção.[11,24-26] Recentes pesquisas revelam que para maiores pH_2S a relação pirrotitas/mackinawita no filme é maior e acentua-se a maiores tempos de exposição, tornando o filme mais compacto.[8,30] Esse comportamento pode ser explicado mediante a Figura 5, em que a concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ necessária para precipitar essas fases diminui com o aumento de pH_2S . Como a concentração de $Fe^{2+}_{(aq)}$ em equilíbrio com a mackinawita é maior e suficiente para precipitar as pirrotitas, estas continuarão se formando até que o crescimento do filme dificulte a difusão das espécies iônicas que participam desse processo. Neste contexto, a Figura 7 tenta ilustrar a interface metal/filme/eletrólito e algumas das possíveis etapas envolvidas no mecanismo de corrosão: i) dissociação de $H_2S_{(aq)}$, ii) difusão e redução de $H^+_{(ad)}$ na superfície do aço ou do filme, iii) difusão de $H_{(ad)}$ no aço ou combinação desses para formar $H_{2(g)}$, iv) oxidação do ferro e difusão dos cátions $Fe^{2+}_{(aq)}$ através do filme, (v) difusão de $H_2S_{(aq)}$ ou $HS^-_{(aq)}$ ou ainda $S^{2-}_{(aq)}$ no filme, vi) precipitação de, ou mackinawita, ou pirrotita, sobre o filme.

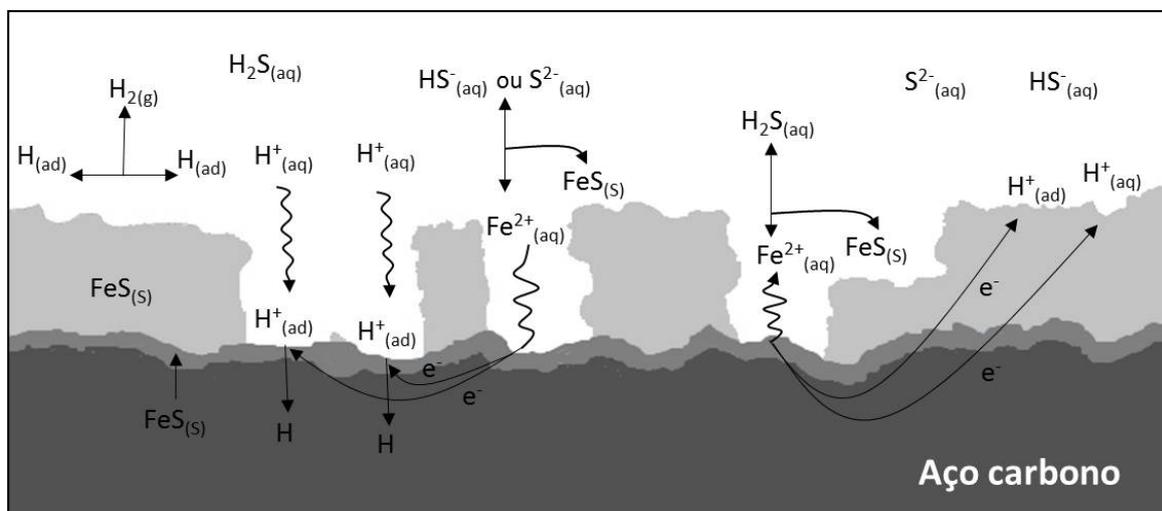


Figura 7. Representação esquemática dos possíveis caminhos da reação de corrosão de um aço carbono num ambiente sour.

3 CONCLUSÃO

Durante a corrosão do aço carbono pelo ácido sulfídrico é formado um filme de mackinawita, mais estável que $Fe(OH)_2(s)$ e $Fe_3O_4(s)$ formados em meio aquoso desaerado. O filme parece estar formado por duas camadas, uma interna fina e compacta e outra externa porosa. As características protetoras do filme melhoram com a posterior formação das pirrotitas, a quais são favorecidas a maiores pH_2S . Neste sentido, mais estudos devem ser realizados para saber que combinação de fatores induzem a nucleação e o crescimento das pirrotitas.

Apesar das limitações dos diagramas potencial-pH, a abordagem termodinâmica deste estudo dá suporte a um mecanismo de dissolução-precipitação para o crescimento de filmes de monossulfetos. Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro(III), enxofre elementar, polissulfetos e sulfatos não podem estar entre os produtos de corrosão porque estes surgem como consequência da presença de oxigênio no meio. O grau de contaminação com oxigênio determinará as proporções relativas desses compostos, assim, concentrações baixas favorecerão a formação de polissulfetos, enquanto que, concentrações elevadas favorecerão a formação de óxidos.

Agradecimento

À FAPESP (processo 2017/11361-5) pelos recursos financeiros.

REFERÊNCIAS

- 1 IEA - International Energy Agency; Resources to Reserves 2013 - Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future, OECD/IEA, Paris, 2013.
- 2 TISSOT, B.P., WELTE, D.H., Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed., Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- 3 STUMPF, A., TOLVAJ, K., JUHÁSZ, M., “Detailed analysis of sulfides in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography-atomic emission detection using group-selective chemical treatment”, Journal of Chromatography A, v. 819, n. 1-2, pp. 67-74, 1998.
- 4 GREEN, T. K., WHITLEY, P., WU, K.; LLOYD, W. G., GAN, L. Z., “Structural characterization of sulfur compounds in petroleum by S-methylation and carbon-13 NMR spectroscopy”, Energy & Fuels, v. 8, pp. 244-248, 1994.
- 5 LIU, M., WANG, J., KE, W., HAN, E.H., “Corrosion behavior of X52 anti-H₂S pipeline steel exposed to high H₂S concentration solutions at 90 oC”, J. Mater. Sci. Technol., v. 30, n. 5, pp. 504-510, 2014.
- 6 MAHMOUD, M. A., KAMAL, M. S., GERI, B. S. B., HUSSEIN, I. A., FAHD, K., “Removal of pyrite and different types of iron sulfide scales in oil and gas wells without H₂S generation”, Paper IPTC-18279-MS of International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 2015.
- 7 SILVA, M. V. F., PEREIRA, M. C., CODARO, E. N., ACCIARI, H. A., “Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química”, Quim. Nova, v. 38, n. 2, pp. 293-296, 2015.
- 8 SMITH, S. N., BROWN, B., SUN, W., “Corrosion at higher H₂S concentrations and moderate temperatures”, Paper 11081 of NACE International, Houston, Texas, 2011.
- 9 CRAIG, B., “Corrosion product analysis – A road map to corrosion in oil and gas production”, Materials Performance 2002, August, 2.
- 10 SMITH, S.N., “Corrosion product analysis in oil and gas pipelines”, Materials Performance, v. 44, pp. 2-4, August 2003.
- 11 MORSE, J. W., MILLERO, F. J., CORNWELL, J. C., RICKARD, D., “The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters”, Earth-Science Reviews, v. 24, pp. 1-42, 1987.
- 12 NACE International; Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steel for Resistance to hydrogen-Induced Crack. ANSI/NACE TM0284, Houston, 2016.

- 13 NACE International; Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments. ANSI/NACE TM0177, Houston, 2016.
- 14 SANDER, R., "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent", Atmos. Chem. Phys., v. 15, pp. 4399-4981, 2015.
- 15 SUN, W., Nesic, S., Young, D., Woollam, R. C., "Equilibrium expressions related to the solubility of the sour corrosion product mackinawite", Ind. Eng. Res., v. 47, pp. 1738-1742, 2008.
- 16 NACE International; Petroleum and natural gas industries – materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production – Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons. ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2, Houston, 2009.
- 17 SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, J., CROUCH, S. R., Fundamentos de Química Analítica. 9 ed., Cengage Learning: São Paulo, 2014.
- 18 POURBAIX, M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2nd ed., NACE: Houston, 1974.
- 19 CHIVOT, J., Thermodynamique des produits de corrosion. ANDRA – Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs: Châtenay-Malabry, 2004.
- 20 MYERS, R. J., "The new low value for the second dissociation constant for H₂S", Journal of Chemical Education, v. 63, pp. 687-690, 1986.
- 21 RICKARD, D., LUTHER, G., "Chemistry of iron sulfides", Chem. Rev., v. 107, 514-562, 2007.
- 22 DAVISON, W., "The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature", Aquatic Sciences, v. 53/4, pp. 309-329, 1991.
- 23 NING, J., ZHENG, Y., YOUNG, D., BROWN, B., NESIC, S., Corrosion, 2015, 945–960.
- 24 SHOESMITH, D. W., TAYLOR, P., BAILEY, M. G., OWEN, D. G., "The formation of ferrous mono-sulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 oC", J. Electrochem., pp. 1007–1015, 1980.
- 25 SMITH, S. N., "Current understanding of corrosion mechanisms due to H₂S in oil and gas production environments", Paper 5485 of NACE International, Dallas, Texas, USA, 2015.
- 26 WIKJORD, A. G., RUMMERY, T. E., DOERN, F. E., OWEN, D. G., "Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions", Corrosion Science v. 20, pp. 651-671, 1980.
- 27 PEARCE, C., PATRICK, R. A. D., VAUGHAN, D. J., "Electrical and magnetic properties of sulfides", Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 61, n. 1, pp. 127-180, 2006.
- 28 SUN, W., NESIC, S., "A mechanistic model of H₂S corrosion of mild steel", Paper 07655 of NACE International, Houston, Texas, 2007.
- 29 NING, J., ZHENG, Y., BROWN, B., YOUNG, D., NESIC, S., "The role of iron sulfide polymorphism in localized H₂S corrosion of mild steel", Paper 7502 of NACE International, Houston, Texas, 2016.
- 30 ZHANG, L., LI, H., SHI, F., YANG, J., HU, L., LU, M., "Environmental boundary and formation mechanism of different types of H₂S corrosion products on pipeline steel", International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, v. 24, n. 4, pp. 401-409, 2017.