

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M

FELIPPE STEFANOWSKI KERPEN

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O USO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO
GASOSO E O TIOSSULFATO DE SÓDIO NA CORROSÃO DO AÇO AISI 1070
EXPOSTO A MEIO SALINO**

PORTO ALEGRE

2019

FELIPPE STEFANOWSKI KERPEN

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O USO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO
GASOSO E O TIOSSULFATO DE SÓDIO NA CORROSÃO DO AÇO AISI 1070
EXPOSTO A MEIO SALINO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

PORTO ALEGRE
2019

Prof. Dr. Tiago Falcade

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador PPGE3M

Aprovado em 27/11/2019

BANCA EXAMINADORA

Dr. Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso – LAMEF/UFRGS
Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira - PPGE3M/UFRGS Profa.
Dra. Silvia Margonei Mesquita Tamborim – UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann
Vice-reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva filho
Vice-diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Dedico esta dissertação aos meus pais, Homero, Regina e Lígia (minha segunda mãe), pelo amor e dedicação que me permitiram transpor os desafios enfrentados até agora e os que virão, e à Flávia, pelo companheirismo incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Tiago Falcade, pelo suporte, pela imensa compreensão, motivação, incontáveis reuniões e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pela confiança e suporte tanto pessoal quanto profissionalmente durante toda a essa trajetória.

Ao Prof. Dr. Marcelo Favaro Borges pelo apoio e trocas de ideias em diversos momentos.

À UFRGS, ao PPGE3M e LAMEF pela invejável infraestrutura laboratorial, que possibilitou, com muita qualidade, o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do Grupo de Ensaio em Corrosão GECOR, pelo companheirismo e ajuda tanto pessoal quanto tecnicamente. E aos tantos amigos dos demais grupos de pesquisa do LAMEF que contribuíram de alguma maneira desde o momento em que passei a ser parte da equipe.

Ao Igor Diehl colega de trabalho no LAMEF, pelo auxílio na interpretação das análises de DRX.

Ao Laboratório de Metalurgia do IFMS Corumbá pelas análises de DRX e o Prof. Leonardo Simoni, disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e à Waleska Campos Guaglianoni, pela disponibilidade e auxílio nas análises de Espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e todo o apoio do Prof. Dr. João Marimoon pelas análises de Mössbauer, ao Técnico Paulo Emmanuel de Gryp da Cunha e Silva Júnior por possibilitar o contato e ajudar a resolver diversos problemas operacionais.

À Prof. Dra. Jane Zoppas pela discussão e inspiração em relação à metodologia.

À Prof. Dra. Silvia Tamborim pela grande ajuda nas análises de EIE e grande apoio motivacional.

RESUMO

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um composto frequentemente encontrado em campos de produção de petróleo, sendo a proporção deste no poço dependente de várias características, incluindo geológicas. Seu estudo torna-se importante em virtude da otimização de custos da indústria, pois se trata de um gás altamente corrosivo às camadas dos dutos da indústria petrolífera. Entretanto, pesquisas que envolvam o H_2S exigem estruturas laboratoriais onerosas/especializadas/altamente seguras/altamente controladas devido aos riscos que ele causa à saúde humana. O uso de tiosulfato em ensaios de corrosão para qualificação de materiais pode ser uma alternativa mais econômica e segura em pesquisas que envolvam o estudo do H_2S e sua interação com os aços de alta resistência e baixa liga utilizados na fabricação de dutos flexíveis. Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a formação de produtos de corrosão e o comportamento eletroquímico do aço AISI 1070 em um ensaio/meio controlado, composto por solução salina (3,5% de NaCl) e tiosulfato de sódio (0,01 Mol / L) como fonte geradora de H_2S , utilizando como meio controle uma solução, de mesma concentração salina, misturada ao gás sulfeto de hidrogênio 0,1 % com balanço em nitrogênio (N_2), com propriedades conhecidas. Ensaios com caráter exploratório foram realizados utilizando menores tempos de exposição, permitindo a avaliação da cinética de formação dos produtos de corrosão, crescimento de suas camadas, caracterização química e morfológica em ambas as condições (tanto de H_2S como de $S_2O_3^{2-}$). Também foram realizados de imersão com períodos de duração maiores, para verificação da perda de massa e taxa de corrosão para ambos os sistemas, bem como a caracterização dos produtos de corrosão formados, via difração de raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. Durante essa etapa, foi o acompanhamento eletroquímico nas duas condições foi feito buscando avaliar tanto a cinética do processo de formação dos filmes, como o comportamento do material para os longos períodos. Os resultados demonstraram que é possível obter H_2S a partir da reação com tiosulfato, no entanto, a cinética de formação dos produtos de corrosão é maior em comparação com aquela apresentada pelo H_2S gasoso, conclusão evidenciada nos testes exploratórios. Contudo para tempos de imersão mais longos, os espectros de impedância sugerem filmes com características superficiais similares. Uma ressalva, contudo, deve ser feita com respeito às polarizações ao final de 250 h de imersão, que mostraram um comportamento mais protetivo dos produtos formados pela imersão no Meio 1. Este resultado sugere que o fornecimento de H_2S na superfície do aço é mais efetivo quando originado da reação do tiosulfato do que quando ele está presente na concentração de 0,1% na mistura gasosa.

Palavras-chave: Tiosulfato de sódio; Sulfeto de hidrogênio; Corrosão; Óleo e Gás.

ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H_2S) is a compound often found in oil production fields, and the proportion of this in the well depends on several characteristics, including geological. Its study becomes important due to the optimization of costs of the industry, because it is a highly corrosive gas to the layers of the pipelines of the oil industry. However, research involving H_2S requires costly/specialized/highly safe/highly controlled laboratory structures due to the risks it causes to human health. The use of thiosulfate in corrosion tests for material qualification can be a more economical and safer alternative in research involving the study of H_2S and its interaction with high strength and low alloy steels used in the manufacture of flexible ducts. This work had as main objective to evaluate the formation of corrosion products and the electrochemical behavior of AISI 1070 steel in a controlled assay/medium, composed of saline solution (3.5% NaCl) and sodium thiosulfate (0.01 Mol / L) as a generating source of H_2S , using as control medium a solution of the same saline concentration, mixed with 0,1 % hydrogen sulfide gas with nitrogen balance (N_2), with known properties. Exploratory assays were performed using shorter exposure times, allowing the evaluation of the kinetics of corrosion product formation, growth of their layers, chemical and morphological characterization under both conditions (both H_2S and $S_2O_3^{2-}$). Immersion periods with longer duration periods were also performed to verify the mass loss and corrosion rate for both systems, as well as the characterization of the corrosion products formed, via X-ray diffraction, Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. During this stage, the electrochemical follow-up in both conditions was done seeking to evaluate both the kinetics of the film formation process and the behavior of the material for the long periods. The results showed that it is possible to obtain H_2S from the reaction with thiosulfate, however, the kinetics of formation of corrosion products is higher compared to that presented by gaseous H_2S , a conclusion evidenced in the exploratory tests. However, for longer immersion times, impedance spectra suggest films with similar surface characteristics. A caveat, however, should be made with respect to the polarizations at the end of 250 h of immersion, which showed a more protective behavior of the products formed by immersion in Environment 1. This result suggests that the supply of H_2S on the surface of the steel is more effective when originated from the thiosulfate reaction than when it is present at the concentration of 0.1% in the gas mixture.

Keywords: Sodium thiosulfate; Hydrogen sulfide; Corrosion; Oil and Gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução das reservas de petróleo provadas por localização (Terra e Mar), segundo unidades da federação-2008-2017. Fonte: Adaptado de (ANP, 2018)	18
Figura 2. Exemplo de Sistema de Produção no Mar. Fonte: TechnipFMC	19
Figura 3. Representação esquemática de um riser flexível. Fonte: O AUTOR (2019)	20
Figura 4. Representação do corte longitudinal, bem como a vista de topo e um corte A-A, destacando a região descrita como espaço anular em duto flexível. Fonte O AUTOR (2019)	22
Figura 5. Diagrama de Pourbaix do enxofre em solução aquosa (atividade do enxofre 0,01) a 25 °C [adaptado de (KELSALL; THOMPSON, 1993)]	31
Figura 6. Diagrama de Pourbaix do ferro em solução aquosa a 25 °C [adaptado de (POURBAIX, 1974)]	32
Figura 7. Representação gráfica das regiões transversal e longitudinal utilizadas para análise microestrutural. Fonte O AUTOR (2019)	35
Figura 8 Micrografias em MO no núcleo da amostra na seção longitudinal, com aumentos de (a) 200x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) borda da seção longitudinal com aumento de 500x. Ataque: Nital 2%. Fonte O AUTOR (2019).	36
Figura 9. Micrografia em MO no núcleo da amostra na seção transversal, com aumentos de (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x. Ataque: Nital 2%. Fonte O AUTOR (2019)	37
Figura 10. Fluxograma geral da metodologia adotada no trabalho. Fonte O AUTOR (2019)	39
Figura 11. Cuba de desaeração (esquerda) e célula de ensaio eletroquímico (direita) utilizados. Fonte O AUTOR (2019)	41
Figura 12. Corpos de prova submetidos aos ensaios de imersão de longa duração. Fonte O AUTOR (2019)	43
Figura 13. Disposição das amostras na cuba utilizada nos ensaios de imersão com longa duração. Fonte O AUTOR (2019)	44
Figura 14. Setup utilizado para ensaios de imersão de longa duração. Fonte O AUTOR (2019)	45
Figura 15 Setup utilizado para os ensaios eletroquímicos de longa duração. Fonte O AUTOR (2019)	46
Figura 16. Aspecto visual da formação de produto de corrosão em relação ao tempo de imersão em tiosulfato: (a) Antes da imersão; (b) Após 1 h de imersão; (c) Após 72 h de imersão. Fonte O AUTOR (2019)	47
Figura 17. Aspecto visual da formação de produto de corrosão em relação ao tempo de imersão igual à 48 h: (a) Para o Meio 1; (b) Para o Meio 2. Fonte O AUTOR (2019)	48
Figura 18. Análises das soluções após os diferentes tempos de imersão do aço em solução contendo tiosulfato: (a) ferro dissolvido; (b) pH. Fonte O AUTOR (2019)	49
Figura 19. Formação irregular de filme para tempos de imersão pequenos: (a) MEV com aumento de 100x de uma amostra com 1 h de imersão; (b) e (c) espectros de EDS dos pontos 1 e 2, respectivamente. Fonte O AUTOR (2019)	50
Figura 20. Recobrimento contínuo do substrato em amostras com tempo de imersão de 4 h. Em destaque a formação de glóbulos durante a formação: (a) MEV com aumento de 1000x – Imersão 4 h; (b) MEV com aumento de 5000x – Imersão 4 h. Fonte O AUTOR (2019)	51
Figura 21. Comportamento da rugosidade superficial das amostras submetidas aos diferentes tempos de imersão em soluções contendo o íon S ₂ O ₃ ²⁻ . Fonte O AUTOR (2019)	51

Figura 22. Formação de camada de produto de corrosão em uma amostra imersa por 6 h em solução contendo 10-2 mol/L de $S_2O_3^{2-}$: (a) imagem em MEV com aumento de 2500 X; (b) mapa de EDS do S; (c) mapa de EDS do Fe. Fonte O AUTOR (2019).....	52
Figura 23. Comportamento do crescimento de filmes com o tempo: (a) Espessura de filmes versus tempo de imersão; (b) linearização dos dados de espessura seguindo um modelo logaritmo de crescimento. Fonte O AUTOR (2019).....	53
Figura 24. Micrografias evidenciando a morfologias dos filmes formados na superfície do aço em: (a) 48 h de imersão com injeção de H_2S gasoso; (b) 48 h de imersão em solução contendo 10-2 mol/L de $S_2O_3^{2-}$; (c) 6 h de imersão em solução contendo 10-2 mol/L de $S_2O_3^{2-}$. Fonte O AUTOR (2019).....	54
Figura 25. Espectros Raman dos padrões de Hematite, Mackinawite e espectros dos filmes formados a partir das soluções contendo o íon tiosulfato e ácido sulfídrico em meios contendo cloretos. Fonte O AUTOR (2019)	55
Figura 26. Cronoamperometria medida em um eletrodo de platina com área de 0,0314 cm ² , aplicando o potencial de -645 mV, para os meios Branco e Meio 1. Fonte O AUTOR (2019).....	57
Figura 27. Monitoramento do OCP durante os ensaios exploratórios, complementares às EIE e Polarizações para os três meios estudados. Fonte O AUTOR (2019)	58
Figura 28. Envoltórias das polarizações catódicas nos Meios 1 e 2. Fonte O AUTOR (2019)	59
Figura 29. Envoltórias das polarizações anódicas nos Meios 1, 2 e curva de polarização anódica para o meio Branco. Fonte O AUTOR (2019)	60
Figura 30. Aspecto das soluções ao final do ensaio de imersão de 250 h para (a) Meio 1 e (b) Meio 2. Fonte O AUTOR (2019).....	61
Figura 31. Exemplo do aspecto visual das amostras antes (à esquerda) e após (à direita) dos ensaios de imersão no Meio 1. Fonte O AUTOR (2019)	61
Figura 32. Variação de rugosidade superficial em termos de R_a , pré ensaio e pós ensaio, das amostras submetidas ao ensaio de perda de massa. Fonte O AUTOR (2019)	62
Figura 33. Difração de raios-X realizada em amostras submetidas aos Meios 1 e 2. Fonte O AUTOR (2019)	63
Figura 34. Espectrometria Raman, realizada em amostras submetidas aos Meios 1 e 2. Fonte O AUTOR (2019).	64
Figura 35. Espectro Mössbauer representativo das amostras submetidas ao Meio 1, onde se encontram os dados experimentais (Exp), o ajuste da curva (Fit), o sítio 1 (S1) refere-se a uma contribuição paramagnética e o sítio 2 (S2) ao Fe metálico do substrato. Fonte O AUTOR (2019)	65
Figura 36. Espectro Mössbauer representativo das amostras submetidas ao Meio 2, onde se encontram os dados experimentais (Exp), o ajuste da curva (Fit), o sítio 1 (S1) refere-se a uma contribuição paramagnética e o sítio 2 (S2) ao Fe metálico do substrato. Fonte O AUTOR (2019)	65
Figura 37. Comportamento do OCP durante as 250 horas de ensaio para os Meios 1 e 2. Fonte O AUTOR (2019).....	66
Figura 38. Médias dos R_p obtidos por meio da técnica de RPL em relação às faixas de tempo em que foram realizadas ao longo das 250 h de ensaio. Fonte O AUTOR (2019)	67
Figura 39. Médias dos valores do módulo da impedância para a frequência igual a 0,1 Hz ao longo do tempo de ensaio. Fonte O AUTOR (2019).....	68

Figura 40. Média das frequências nos pontos de maior ângulo de fase ao longo das primeiras 22 horas de ensaio. Fonte O AUTOR (2019).....	69
Figura 41. Diagrama de Bode para os tempos de ensaio de 1 h, 4 h, 20 h e 250 h no Meio 1. Fonte O AUTOR (2019)	70
Figura 42. Diagrama de Bode para os tempos de ensaio de 1 h, 4 h, 20 h e 250 h no Meio 2. Fonte O AUTOR (2019)	71
Figura 43. Diagramas de Bode para os Meios 1 e 2 em (a) 1 h, (b) 4 h, (c) 20 h e (d) 250 h. Fonte O AUTOR (2019)	72
Figura 44. Curvas de polarização potenciodinâmica ao final das 250 horas de ensaio para os Meios 1 e 2. Fonte O AUTOR (2019).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição química da amostra de aço ao carbono obtida por espectrometria de emissão óptica (% em massa).	35
Tabela 2. Resultados dos ensaios de perda de massa para os Meios 1 e 2.	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
3	CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	AS PARTICULARIDADES DO PRÉ-SAL E OS DESAFIOS DA INDÚSTRIA DO ÓLEO E GÁS	17
3.2	PRESENÇA DE H ₂ S NO MEIO DE PRODUÇÃO	23
3.2.1	Físico-Química do sistema H ₂ S- H ₂ O.....	25
3.2.2	Físico-Química do sistema H ₂ S-H ₂ O-Fe ²⁺	26
3.3	PRESENÇA DE TIOSSULFATO NO MEIO	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1	MATERIAIS	35
4.2	MÉTODOS.....	38
4.2.1	Ensaio exploratório de imersão.....	39
4.2.2	Ensaio eletroquímico exploratório	40
4.2.3	Ensaio de imersão com longa duração	42
4.2.4	Ensaio eletroquímico de longa duração	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	ENSAIOS DE IMERSÃO EXPLORATÓRIOS	47
5.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EXPLORATÓRIOS	56
5.3	ENSAIOS DE IMERSÃO DE LONGA DURAÇÃO.....	60
5.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE LONGA DURAÇÃO	66
6	CONCLUSÕES	74
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados à corrosão de componentes metálicos são críticos em praticamente todos os setores de consumo, tornando os custos de manutenção excessivamente elevados. O uso de materiais mais nobres e aplicação de tratamentos de superfície têm regido os rumos da proteção contra a corrosão nas últimas décadas. No entanto, as recentes demandas de aplicações em ambientes mais severos exigem estudos cada vez mais aprofundados, com pesquisas focadas em avaliar o efeito sinérgico e os mecanismos associados aos mais diferentes processos eletroquímicos e mecânicos em ambientes extremamente agressivos (ou que possam tornar-se agressivos), com o intuito de prever a vida-útil (em serviço) de determinados componentes, além de possibilitar o conhecimento necessário em design de materiais nas suas diferentes aplicações. O estudo da corrosão de determinados sistemas se torna de suma importância, porém pode esbarrar em uma série de impedimentos, tanto econômicos quanto ambientais.

A indústria de óleo e gás faz parte de um dos setores industriais que mais sofre com problemas associados à corrosão, em especial na área de extração de petróleo *off-shore*, tendo em vista não somente o ambiente marinho, mas também a presença de gradientes de temperatura, pressão, concentração de oxigênio e cloretos pelo lado externo dos dutos, assim como a presença de gases ácidos como dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), presentes no fluido transportado internamente. Além disso, as condições de serviço são agravadas com altos esforços mecânicos induzidos pelas variações das marés e pelo próprio peso das estruturas acopladas aos dutos, impondo condições de carregamentos estáticos e dinâmicos.

Diferentes mecanismos de falha originados das possíveis combinações de situações adversas a que esses componentes são submetidos. Dois mecanismos de degradação amplamente investigados catastróficas originadas da corrosão sob tensão e/ou corrosão-fadiga.

Com isso, a indústria busca validar o uso de materiais menos nobres que maximizem a relação custo-benefício de produção. Toda a gama de validação destes materiais passa por uma série de testes eletroquímicos, de corrosão acelerada e, em especial, de corrosão associada a esforços mecânicos. A grande dificuldade de estudar, em escala laboratorial, processos da indústria de óleo e gás está na complexidade físico-química associada a processos em escala real e escala reduzida. A primeira condição que se observa, frequentemente, em processos de corrosão de dutos de extração de petróleo, é o eletrólito estar confinado. A relação volume de

eletrólito por área superficial de metal exposto é extremamente baixa, na ordem de 0,05 mL.cm⁻². Isto por si só já difere imensamente da condição de *bulk* de solução avaliada, normalmente, em laboratório. No entanto, é importante notar que gases ácidos como H₂S e CO₂ estão presentes nesse ambiente confinado, e, mesmo que a taxa de difusão dos mesmos através da carcaça interna do tubo seja bastante baixa, a condição de confinamento gera uma alta concentração em solução.

Contudo, testes de corrosão com H₂S gasoso exigem instalações especiais, com características de segurança muito particulares, pois se trata de um gás tóxico e inflamável. Este fato limita de forma significativa a execução de testes de corrosão que sejam mais representativos dos processos observados em escala real. A possibilidade de substituir H₂S por tiosulfato (S₂O₃²⁻), um ânion não tóxico, no estudo da corrosão (associada, ou não, a esforços mecânicos), de aços ao carbono e inoxidáveis, assim como em soluções de H₂S, foi proposto pela primeira vez por Tsujikawa et al. (1993b). Esses autores demonstraram que H₂S pode ser produzido por uma reação redox do S₂O₃²⁻, a qual necessita de elétrons transferidos da corrosão do ferro (no caso de componentes de aço), sendo esta reação espontânea no potencial de circuito aberto da grande maioria dos aços aplicáveis na indústria do petróleo. Como a reação ocorre de maneira muito localizada, a concentração máxima de H₂S formado ocorre na superfície do aço, justamente na região onde ele é consumido pela formação de sulfeto de ferro (FeS) e hidrogênio (H⁺), o que reduz drasticamente os riscos associados à utilização de misturas gasosas com alta concentração de H₂S.

Na literatura há vários estudos que utilizam o tiosulfato como fonte geradora de H₂S *in situ*. Em geral, encontram características tipicamente atribuídas à presença do H₂S em seus respectivos meios, tanto em aspectos morfológicos e mecânicos, quanto eletroquímicos (ABD ELHAMID et al., 2001; AYAGOU et al., 2019; BALLESTEROS; GOMES; BOTT, 2015; BOTT; BALLESTEROS; PONCIANO, 2010; EMORI et al., 2017; EZUBER; ALSHATER; ABULHASAN, 2017). No entanto, de forma geral, não existem evidências concretas para que se estabeleça uma correlação suficientemente acurada entre as duas condições supracitadas, para que se possa propor uma metodologia de estudo no qual tal substituição seja realizada de maneira direta e sistemática em diferentes condições.

Vários aspectos sobre o comportamento eletroquímico do aço em soluções de S₂O₃²⁻ precisam ser abordados a fim de alcançar uma compreensão adequada da corrosão em tais ambientes e o quanto ela se correlaciona com o observado na rotina de serviço, já que há um

contínuo avanço na qualificação de novos materiais, e, a eles, essas características também devem ser mapeadas.

A cinética de geração do H₂S precisa, ainda, ser avaliada, uma vez que a mesma irá determinar a capacidade de soluções de S₂O₃²⁻ simularem soluções de H₂S. Testes de corrosão associados a esforços mecânicos normalmente se estendem por vários dias: se a cinética for muito lenta, a simulação de ambientes de H₂S concentrado pode não ser possível; no entanto, se a cinética for demasiadamente rápida, o consumo de S₂O₃²⁻ deve ser compensado durante o ensaio.

A caracterização dos filmes de FeS, formados em soluções de S₂O₃²⁻, quando comparados com aqueles formados pela presença direta do H₂S, é extremamente rara na literatura. Tendo em vista que esses filmes podem afetar não apenas as taxas de permeação de hidrogênio (H⁺), mas também diminuir a taxa de crescimento de trincas, devido a efeitos de cegamento, a físico-química e a morfologia destes devem ser completamente compreendidas.

O cerne deste trabalho está, portanto, em tentar sanar essas lacunas do conhecimento e desenvolver uma técnica de comparação dos mecanismos de geração de H₂S a partir de S₂O₃²⁻, bem como caracterizar a cinética da reação através de ensaios eletroquímicos executados também em meios saturados previamente com o H₂S gasoso, frente a condição contendo uma concentração de S₂O₃²⁻ amplamente utilizada na literatura em diferentes tempos de reação. Finalmente caracterizar morfológica e estruturalmente os filmes formados nos sistemas estudados.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste estudo é comparar a cinética das reações de $S_2O_3^{2-}$ com a cinética de reação do H_2S gasoso na corrosão de um aço AISI 1070, visando avaliar o grau de similaridade entre estes meios. Para tal, uma série de objetivos específicos devem ser propostos:

- a. Avaliar a taxa de formação dos produtos de corrosão em cada meio, através de análise visual e eletroquímica;
- b. Comparar a morfologia e a estrutura dos filmes formados;
- c. Avaliar o comportamento frente à corrosão após longos tempos de imersão.

3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

3.1 AS PARTICULARIDADES DO PRÉ-SAL E OS DESAFIOS DA INDÚSTRIA DO ÓLEO E GÁS

A Indústria de Óleo e Gás vem tomando medidas cada vez mais arrojadas quando se trata da produção marítima de hidrocarbonetos, exercendo atividades exploratórias em diversos níveis de profundidade, desde o leito marinho até a distância da costa. Além disso, pode-se acrescentar que esse mercado apresenta forte tendência a investir cada vez mais na produção em níveis maiores de profundidade. Comportamento aparentemente contraintuitivo em um primeiro momento, considerando a complexidade técnica ser relativamente menor em águas rasas (diretamente atrelada a custos como os de exploração, perfuração e produção), porém facilmente justificado com base no panorama atual, economicamente instável, aliado ao esgotamento de alguns poços de até 125 m de profundidade (EIA; MANNING, 2016b).

Durante a década compreendida entre os anos 2005 e 2015, segundo publicação da EIA (*U.S. Energy Information Administration*), em estudo encomendado à *Rystad Energy* em outubro de 2016, a produção de óleo e gás em águas ditas profundas (maiores do que 125 metros em relação ao leito marinho) e ultra profundas (1500 metros de lâmina d'água ou mais), apresentou crescimento de 25% em relação ao marco na década anterior, passando de 7 à 9,3 milhões de barris de óleo equivalente por dia, o que representava cerca de 30% da produção global no período (EIA; MANNING, 2016b).

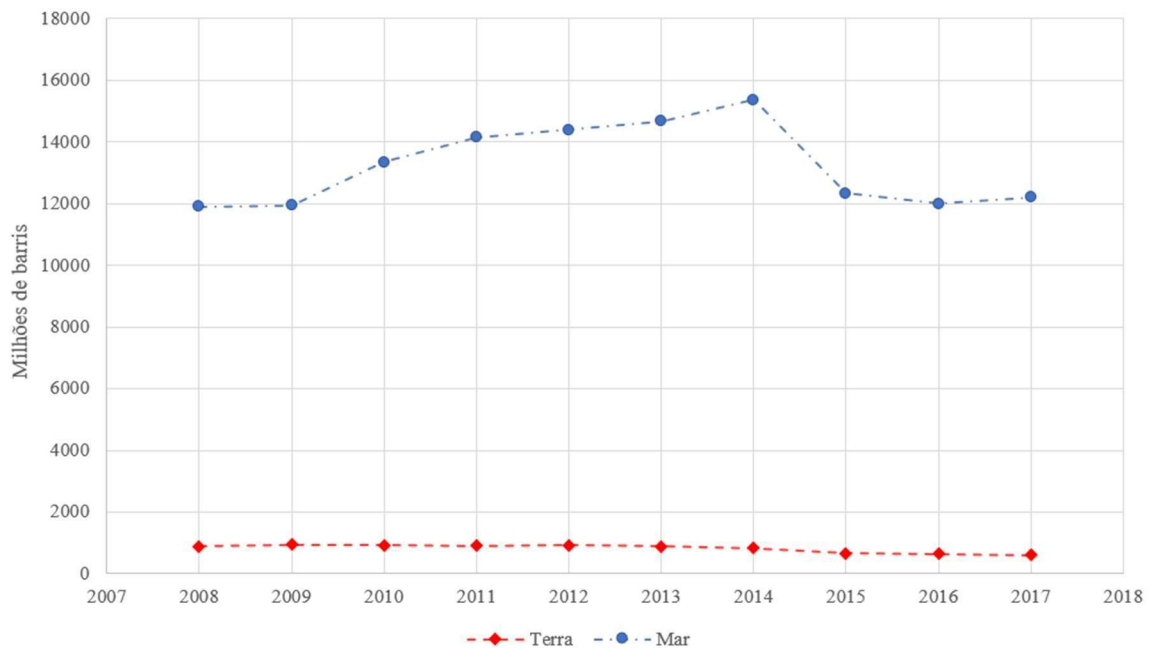
Dentro desse cenário, o Brasil juntamente com Arábia Saudita, México, Noruega e os Estados Unidos da América, é um dos principais *players*, que, segundo mesmo relatório, provém 43% da produção *offshore* mundial (EIA; MANNING, 2016a).

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis divulgado em outubro de 2016 (ANP, 2016), o Brasil encontrava-se na 15ª posição no ranking mundial de reservas provadas de petróleo. Em 2017, o Brasil passou à 10ª posição, após o acréscimo de 4,8% no volume de óleo produzido, sendo responsável por 3% do total mundial (ANP, 2018).

Outro fato de vital importância a ser mencionado é o aumento expressivo atual dessa produção nacional estar atrelado ao pré-sal, mostrando aumento da produção marítima de 26,1% entre os anos 2016 e 2017 (ANP, 2018). Ressaltando o que já havia sido mostrado por Negreiros (2016), em relação à participação brasileira da produção de petróleo no mar e em

terra, o anuário estatístico publicado pela Petrobrás em 2018 ainda mostra essa grande diferença, vide Figura 1, evidenciando a importância dessa área de produção e tecnologia que, apesar de ter sofrido uma leve queda nos últimos dois anos, já mostra tendências ascendentes novamente, além de contar com o volume expressivo de 95,2% da produção brasileira de petróleo no mar em 2017. (ANP, 2018).

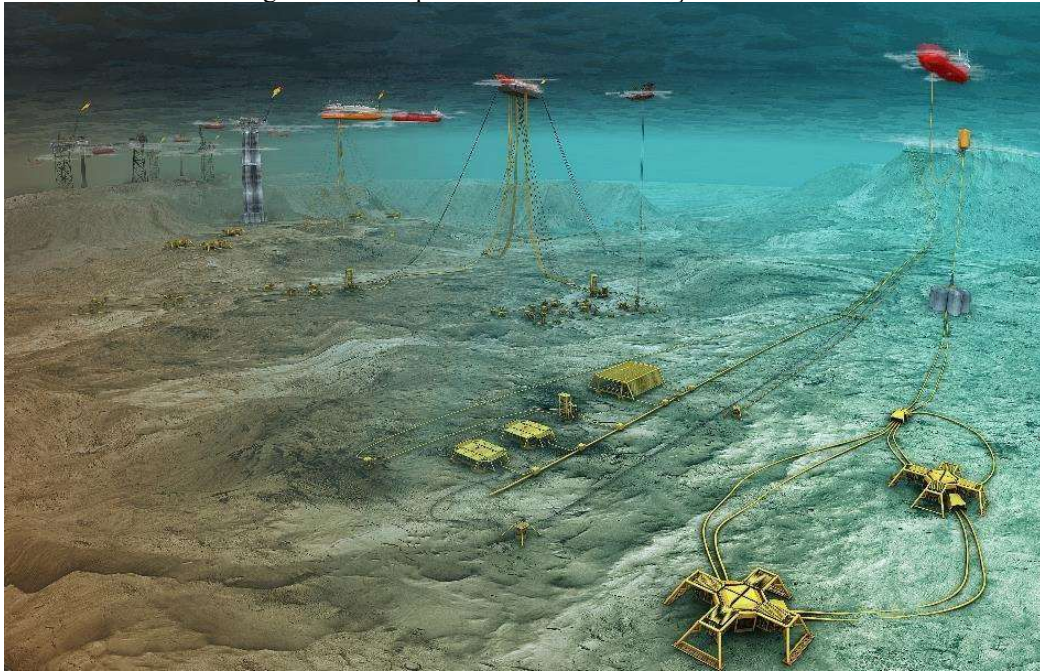
Figura 1 - Evolução das reservas de petróleo provadas por localização (Terra e Mar), segundo unidades da federação-2008-2017.



Fonte: Adaptado de ANP, (2018)

A produção de petróleo a partir do pré-sal só é possível por meio de sistemas de produção submarinos (Figura 2), que são projetados exclusivamente para cada situação, dependendo de questões econômicas e técnicas. Esses são compostos por diversos tipos de arranjos submarinos, envolvendo componentes como os dutos, equipamentos e cabos eletro-hidráulicos, poços e sistemas de controle, onde as condições de operação tornam-se extremamente complexas e, naturalmente, mais caras. É considerada ainda a combinação ideal de todos esses fatores com os diferentes tipos de plataformas

Figura 2 - Exemplo de Sistema de Produção no Mar.

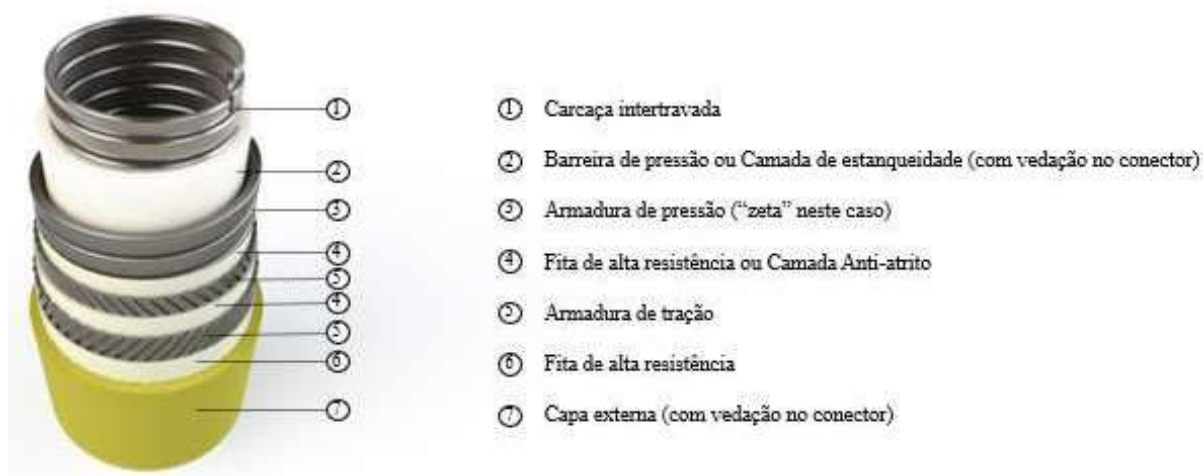


Fonte: TechnipFMC disponível em: <https://www.technipfmc.com/en/media/media-gallery>

Risers flexíveis são trechos de sistemas flexíveis normalmente utilizados para a extração e transporte do petróleo na região superior do arranjo, onde é feita a ligação entre os sistemas do leito submarino à unidade de produção. Esse tipo de estrutura possui uma construção estruturada em camadas concêntricas, em geral não aderentes entre si (em inglês, *unbonded*), o que fornece maior grau de liberdade em aplicações dinâmicas da tubulação (COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

Sua estrutura multicamada, conforme indicado na Figura 3, é constituído por diferentes classes de materiais metálicos e poliméricos, possuindo algumas variações de acordo com a aplicação específica e fabricante. De forma geral, mais internamente está a carcaça intertravada, onde o duto é exposto diretamente ao fluido produzido em sua forma mais bruta, e, portanto, deve ser resistente à corrosão e à erosão, além de garantir que não haja falha por colapso em consequência do manuseio ou, simplesmente, por variações de pressão muito abruptas e/ou extremas. Em função disso, normalmente é construído em aços inoxidáveis de diferentes graus, dependendo de sua aplicação (COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; LEMOS, 2005; NEGREIROS, 2016).

Figura 3 - Representação esquemática de um *riser* flexível.



Fonte: O AUTOR (2019)

A camada seguinte se trata de uma camada polimérica, geralmente fabricada em poliamida 11 (*nylon 11*), mas, também, podem ser utilizados polietileno de alta densidade (HDPE) ou polifluoreto de vinilideno (PVDF), dependendo, principalmente, da temperatura e do fluido carregado (LEMOS, 2005). Essa camada chama-se barreira de pressão ou camada de estanqueidade e é extrudada diretamente sobre a carcaça intertravada, até a vedação com os conectores de extremidades (NEGREIROS, 2016). Sua função é vedar e isolar esta porção mais interna de tubulação das camadas mais externas, garantindo, assim, sua estanqueidade (BAI; BAI, 2005; COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

Produzida em aço ao carbono de alta resistência e baixa liga, a armadura de pressão (Figura 3, item 3) tem como objetivo principal resistir à pressão interna, mas, também, atuar juntamente com a carcaça intertravada na resistência à pressão externa e, normalmente, é nomeada de acordo com o formato da seção transversal dos arames que a compõem (BAI; BAI, 2005; COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; LEMOS, 2005; NEGREIROS, 2016). No caso ilustrado na Figura 3, por exemplo, é chamada de zeta, ficando esse detalhe ainda mais evidente na Figura 4.

As armaduras de tração são os componentes responsáveis por suportar todo carregamento axial gerado pela tração, flexão, pressão interna e, eventualmente, torção dos esforços de tração, que podem ser advindos do seu próprio peso, da movimentação das marés e de fatores naturais que possam atuar sobre o sistema. A estrutura desta camada é produzida em aço ao carbono, que possui como características alta resistência e baixa ligação, as quais estão presentes aos pares e dispostas em formato contra-helicoidal, afim de evitar, de maneira

equilibrada, o movimento de torção, utilizando um ângulo de assentamento que pode variar de 20 à 55° em relação ao eixo longitudinal, de acordo com a pressão interna estimada (ângulos mais baixos são utilizados quando o duto possui a armadura de pressão, e, na sua ausência, normalmente são utilizados ângulos próximos à 55°) (4SUBSEA, 2013; BAI; BAI, 2005; COSER, 2016; LEMOS, 2005; NEGREIROS, 2016).

Os arames da armadura de tração têm secção transversal em formato aproximadamente retangular e, tal qual a armadura de pressão, o nível de resistência à tração está relacionado diretamente ao meio no qual o duto trabalhará, e isso, para o caso dos dutos com camadas não-aderentes, é definido pelas normas API RP 17B (2008) e API 17J (2014). De maneira geral, quando há presença de CO₂ e H₂S no fluido transportado pela tubulação, dois meios fundamentais são definidos, gerando tipos de corrosão específicos, cruciais para a tomada de decisão em projeto, que são:

- a. O meio *sour*, com presença de H₂S em maior quantidade (acima de 0,05 psia) e CO₂ (ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2, 2015; BAI, BAI, 2019);
- b. O meio *sweet*, contendo preponderantemente CO₂, onde há apenas traços de H₂S (abaixo de 0,05 psi) (API 17J, 2014; BAI, BAI, 2019).

Arames utilizados em meio *sour* normalmente têm resistência à tração abaixo de 900 MPa, enquanto os expostos aos meios *sweet* possuem entre 1200 MPa e 1500 MPa (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; SIMONSEN, 2014).

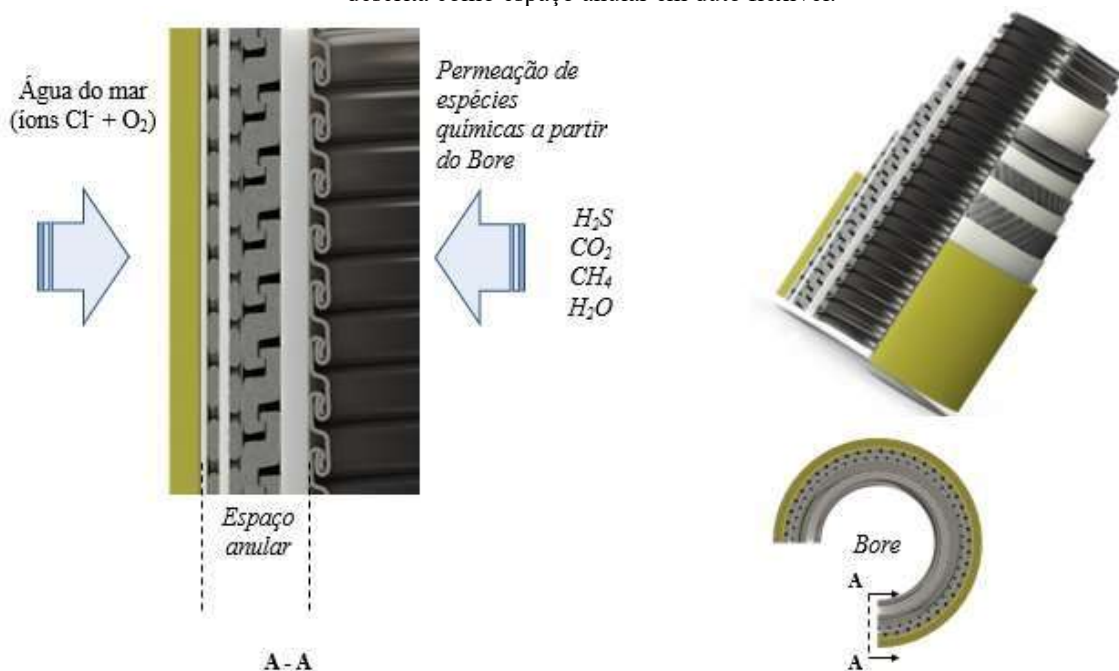
Externamente existe uma camada de proteção polimérica, que bloqueia o contato destes componentes metálicos com a água do mar e com o oxigênio dissolvido (oriundo desta camada), denominada de capa externa. Essa normalmente também é extrudada sobre os demais componentes já montados, e, comumente, o material utilizado é o polietileno de alta densidade. Ainda existem, também, outras camadas poliméricas (camadas extrudadas muito finas ou fitas de alta resistência), utilizadas basicamente como antiabrasivos, para impedir o contato direto entre as camadas metálicas das armaduras de tração, e, assim, ajudar a manter a posição dos arames até certo ponto, evitando alguma flambagem ou dano durante a instalação ou operação (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; SIMONSEN, 2014). Neste último caso, a disposição das fitas (enroladas de forma helicoidal sobre as armaduras metálicas), geralmente com largura entre 50 e 100 mm e um espaçamento entre hélices que gira em torno de 10 mm, promove uma

distribuição de espaço livre não-homogêneo, que se estende por todo o comprimento do tramo, ou seja, forma um “canal helicoidal” de um conector à outro (NEGREIROS, 2016).

Além disso, podemos definir algumas regiões específicas deste tipo de tubulação, como interior do duto (ou do inglês *bore*), por onde o fluido de produção é transportado diretamente, e como espaço anular (em inglês *annulus*), a região entre a camada de estanqueidade e a capa externa, ou seja, as duas camadas poliméricas (mais interna e externa, respectivamente) que, quando seladas nos conectores de terminação de cada tramo, proporcionam uma condição de confinamento das camadas intermediárias da estrutura global (API 17J, 2014).

A Figura 4 demonstra um corte longitudinal de um trecho de *riser*, destacando o espaço anular. Esta região é, particularmente, sujeita a um cenário de corrosão teoricamente controlado, já que o volume livre dessa região está entre 5 a 15 % (NEGREIROS, 2016), porém apresenta um potencial para tornar-se bastante intenso, uma vez que essa condição de confinamento do aço ao carbono deixe de existir, considerações que serão exploradas com maiores detalhe mais adiante.

Figura 4 - Representação do corte longitudinal, bem como a vista de topo e um corte A-A, destacando a região descrita como espaço anular em duto flexível.



Fonte: O AUTOR (2019)

Em função do seu baixo custo, disponibilidade e fácil produção, os aços são a classe de materiais tradicionalmente mais utilizadas na indústria de óleo e gás, compreendendo pelo menos 80% de todos os materiais envolvidos (HEIDERSBACH, 2011; PAPA VINASAM, 2014). Apesar de os fabricantes normalmente terem suas próprias ligas de aço ao carbono e/ou baixa liga patenteadas (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014), em sua grande maioria, é essa a classe de materiais metálicos destinada a fabricação dos componentes que constituem importantes estruturas da extração de petróleo *offshore*, como as armaduras de tração em *risers* flexíveis (AYAGOU *et al.*, 2019; HEIDERSBACH, 2011; LEMOS, 2005; PAPA VINASAM, 2014).

Essa é uma questão essencial, já que é, basicamente, a armadura de tração que sustenta sozinha um *riser*, e, dessa forma, determina o limite de tensão que o duto flexível irá suportar, quando fixado à unidade de produção (região de topo). Sendo as tubulações flexíveis elementos fundamentais na produção em águas profundas e ultra profundas, e, quanto mais profundos os poços passam a ser explorados, maiores as dificuldades a serem superadas, há um movimento intenso para qualificar arames de maior resistência mecânica e à corrosão, sobretudo para meios contendo H₂S, já que é uma limitação na execução de projetos de redução de tensão, gerada na região de topo (COSER, 2016; DÉSAMASIS *et al.*, 2007; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

Por estes motivos, a interação do aço carbono com os ambientes agressivos, provenientes da extração *offshore*, deve ser inteiramente compreendido.

3.2 PRESENÇA DE H₂S NO MEIO DE PRODUÇÃO

Os fenômenos de corrosão, causados pelos chamados meios *sour*, podem derivar de diversos mecanismos distintos que, por sua vez, trazem consigo características também variadas (KVAREKVÅL; MOLONEY, 2017). A literatura define alguns mecanismos de corrosão associados a essas condições:

- a. Corrosão generalizada/uniforme, onde há uma taxa de corrosão generalizada sobre a superfície metálica, que pode ser ou não, s uniforme. Uma evidência inicial disto, é a variação da rugosidade superficial e redução de espessura do componente, como consequência mais característica;
- b. Corrosão localizada, em que a corrosão ocorre em locais específicos da superfície metálica, podendo oferecer maior risco, sob o ponto de vista da sua

imprevisibilidade e velocidade de crescimento. Em consequência disto, alguns dos exemplos típicos de corrosão localizada são:

- Corrosão por pite: ocorre de maneira restrita a um ponto ou área demasiadamente pequena, avançando subsuperficialmente no substrato, onde toma forma de uma pequena cavidade esférica ou elíptica. Essa geometria gera um ambiente ocluso, favorecendo altas taxas de corrosão, pois ocorre hidrólise dos íons ferrosos e férricos no interior do pite, o que gera uma redução do pH, que, por sua vez, torna o processo auto-catalítico (GALVELE, 1979), no qual, dificilmente, inibidores de corrosão conseguirão desacelerar as reações anódicas de dissolução do metal (ASRAR *et al.*, 2016).
- Corrosão por fresta: ocorre quando uma superfície metálica está adjacente à outra (metálica ou não), originando uma fresta, no qual as condições de aeração são diferentes daquelas observadas no restante do eletrólito. Esta característica induz um comportamento anódico na região do interior da fresta em relação às regiões mais afastadas, que agem como o cátodo do sistema galvânico então formado (ROBERGE, 2000). Na região externa da fresta, a reação de redução do oxigênio é mais intensa, promovendo a dissolução, preferencialmente do ferro, no seu interior. Após esta etapa de nucleação da corrosão por frestas, o sistema se comporta de maneira muito similar àquela característica da corrosão por pites, com a redução do pH sendo o fator predominante para o avanço da corrosão. Eventualmente, produtos de corrosão podem obstruir a abertura da fresta, suspendendo o processo corrosivo (ANDERSON, 2005).

As altas pressões de operação, gradientes de temperatura entre o fluido de produção e a água do mar, além das elevadas quantidades de gases dissolvidos encontrados nos reservatórios de petróleo (incluindo metano (CH_4), CO_2 e H_2S , bem como ácidos orgânicos e inorgânicos), constituem ambientes extremamente agressivos às estruturas metálicas dos *risers* (MORAIS, 2013).

Normalmente, os componentes fabricados em aço carbono não estão diretamente expostos aos ambientes corrosivos (BAI; BAI, 2005). Seria razoável, portanto, acreditar em um primeiro momento, que a corrosão do aço ao carbono, nas condições normais de operação, fosse inexistente. Contudo, não somente existem os diversos riscos de operação proveniente do

ambiente externo, como, por exemplo, uma falha na capa externa, que possibilita o ingresso da água do mar, como também os riscos do ambiente interno, tal como a existência de hidrocarbonetos de baixa densidade dissolvidos no fluido de produção, que permeiam a camada de pressão (SIMONSEN, 2014).

Os autores Fergestad e Løtveit (2014), vão mais adiante, em relação ao cuidado que se deve ter no que diz respeito aos componentes dissolvidos, afirmando que existe um fluxo contínuo de difusão de gases do *bore* em direção ao espaço anular, região onde se encontram os componentes de aço carbono.

O H₂S, presente nos meios *sour*, pode ser gerado a partir da dissolução de depósitos minerais de rochas - um co-produto no processo de formação do petróleo - e/ou pela ação de bactérias, que ocorreu em algum momento dentro do reservatório. O H₂S gasoso, presente no fluido de produção, pode apresentar-se também na forma de íons bissulfito (HS⁻) dissolvidos em fase líquida - na verdade, o primeiro passo é a dissolução do H₂S em água, já que este é um fator também dependente da salinidade desta água - sendo assim, a concentração de íons cloreto possui relevância nas mudanças das constantes de solubilidade e dissociação (MILLERO, 1986). Além disso, são constituintes que podem promover corrosão generalizada, seguida de corrosão por pites (ROBERGE, 2000).

Segundo Lemos (2005), o gás sulfídrico é considerado corrosivo quando sua concentração na fração gasosa da mistura multifásica, em que se encontra o óleo, é maior que 20 ppm. O critério da pressão parcial adotado pelo mesmo autor, por sua vez, admite ser o H₂S corrosivo quando sua pressão parcial absoluta na fração gasosa é maior que 0,05 psi.

3.2.1 Físico-Química do sistema H₂S- H₂O

Em sistemas H₂S-H₂O, o sulfeto de hidrogênio se dissolve facilmente em água, seguido por sua dissociação parcial (NING *et al.*, 2015). Essencialmente, o primeiro aspecto remete apenas ao fato de o gás ter a capacidade de misturar-se com facilidade, buscando o equilíbrio entre as fases líquido e vapor, representado por sua constante de solubilidade, enquanto o segundo, trata da dissociação que ocorre a partir dos compostos iônicos dissolvidos, e, nesse caso, se dá em duas etapas. A constante de solubilidade é diretamente relacionada com a pressão parcial de H₂S (pH₂S), à maneira como é expresso nas Equações (1) e (2):



$$K_{H_2S} = \frac{[H_2S]}{P_{H_2S}} \quad \text{Equação 2}$$

A dissociação parcial, entretanto, ocorre em duas etapas. A primeira etapa de dissociação é representada pelas Equações (3) e (4), e, a segunda etapa da dissociação do H₂S em água, segue conforme expresso abaixo nas Equações (5) e (6).



$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{Equação 4}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad \text{Equação 6}$$

Os cálculos de química da água em sistemas H₂S-H₂O, utilizam as constantes de solubilidade (K_{H2S}) da primeira dissociação (K₁), e da segunda dissociação (K₂). Modelos de previsibilidade de parâmetros, como pH em relação à pressão parcial de H₂S, considerando diferentes temperaturas do sistema, são estudados desde o final da década de 80, sendo os modelos de Sulemenov (1994 e 1997), utilizados em trabalhos experimentais desenvolvidos por Ning et al. (2015), um dos que mais bem representavam estas relações de previsibilidade.

3.2.2 Físico-Química do sistema H₂S-H₂O-Fe²⁺

Já o sistema envolvendo H₂S-H₂O-Fe²⁺, considera também o constituinte majoritário do substrato (ferro), e é sabido que o polimorfismo da formação dos diversos FeS é característico nesses sistemas (NING *et al.*, 2015; PESSU *et al.*, 2019; ZHENG, 2015), mas os mecanismos envolvidos ainda são fonte de diversos estudos. Entretanto, considerando os diferentes limites de solubilidade (K) para os quais se dá a dissolução ou formação dos tipos de FeS, e, de que

forma ocorrem suas transformações, é possível ter um maior entendimento a respeito desse polimorfismo, metaestabilidade e quanto ao caráter protetivo dos mesmos (NING *et al.*, 2015).

O limite de solubilidade no equilíbrio da mackinawita, por exemplo, é dado na forma das Equações 7 e 8, conforme descrito abaixo:



$$k = \frac{[Fe^{2+}][HS^-]}{[H^+]} \quad \text{Equação 8}$$

Apesar disso, há propostas de relações do limite de solubilidade da mackinawita que não estejam, necessariamente, restritas aos 25 °C mas, também, para diferentes temperaturas, como a de Benning, Wilkin e Barnes, (2000), conforme visto na Equação 9.

$$K = 10^{\frac{2848,779}{T_k} - 6,347 + \log(K_H S)} \quad \text{Equação 9}$$

Ainda, considerando o limite de solubilidade da mackinawita e parâmetros como temperatura, pressão parcial de H₂S, concentração dos íons ferrosos e pH, muitos autores vêm tentando determinar valores de supersaturação da mackinawita ao longo do tempo, utilizando a Equação 10 (NING *et al.*, 2015).

$$SS = \frac{[Fe^{2+}][HS^-]}{K} \quad \text{Equação 10}$$

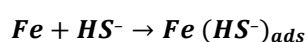
Porém, ainda há muitas divergências nos valores obtidos na determinação das constantes de solubilidade que são propagadas, levando a uma discrepância nesta determinação, e isso é válido tanto para a mackinawita, utilizada no exemplo, quanto para os demais sulfetos de ferro formados a partir dele (NING *et al.*, 2015).

A reação global de corrosão do ferro em meios contendo o H₂S pode ser escrita conforme a Equação 11.

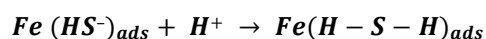


Equação 11

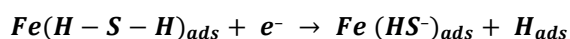
Segundo ROBERGE (2000), o mecanismo mais provável, no que diz respeito a aceleração do processo de corrosão em meio de H₂S, envolve a formação de uma superfície molecular que pode resultar no isolamento de átomos de hidrogênio adsorvidos, conforme as Equações 12 a 14. Alguns desses átomos de hidrogênio produzidos (Equação 14), podem se recombinar formando hidrogênio gasoso, enquanto uma parcela deles pode permear o substrato e difundir pela microestrutura do aço, o que pode ocasionar na fragilização do material.



Equação 12



Equação 13



Equação 14

Quando há H₂S suficiente a ponto de formar preferencialmente o sulfeto de ferro em relação ao carbonato de ferro sobre o aço, esse produto de corrosão, por ser eletronicamente condutor, permite que a redução catódica do H₂S, bem como H⁺ e H₂CO₃, possa continuar ocorrendo sobre a camada formada, fornecendo menor proteção (KVAREKVÁL; MOLONEY, 2017). Ao deixar de ser protetor, a corrosão localizada é, então, estimulada, culminando em maiores taxas de corrosão ao aço. Este fato pode causar fragilização da microestrutura, por difusão do hidrogênio dissociado na superfície do substrato, e, assim, difundir para o interior do aço, conforme discutido anteriormente.

Segundo Beltrão et al (2009), os gases encontrados no fluido de produção do pré-salagem de forma conjunta na geração de efeitos deletérios dos componentes utilizados na produção. Um exemplo disso, citado pelo mesmo autor, é a geração de ácido carbônico a partir da presença de CO₂ e água, que provoca a redução do pH no meio. Essa condição de pH mais baixo, por sua vez, torna mais agressiva a atuação do H₂S, quando presente, causando corrosão localizada e falhas por corrosão sob tensão assistidas por sulfetos (SSC do inglês *sulphide stress corrosion*). Na prática, as consequências são mais diversificadas do que isso, podendo gerar uma série de outras fontes de falhas.

Os exemplos supracitados são consequência de diversos fatores que atuam em sinergia, afetando não somente os mecanismos de corrosão, como também o tipo de produto de corrosão formado. Três deles podem ser enfatizados por sua grande relevância dentro dessa cadeia de eventos:

O pH do meio: A redução do pH é causada pela dissociação de gases ácidos, como o H_2S e o CO_2 , presentes no fluido de produção. Estes gases podem reagir com a superfície metálica, acarretando um processo corrosivo ativo que, por sua vez, origina produtos de corrosão, tais como o carbonato de ferro e o sulfeto de ferro. Estes filmes agem de forma a promover mecanismos de corrosão localizada, ou induzindo a permeação de hidrogênio na microestrutura do aço.

AA presença de oxigênio dissolvido: O oxigênio gasoso está presente em quantidades tão baixas quanto o volume livre gerado na fabricação do duto permita, isto é, advindo desde a extrusão e vedação das camadas poliméricas limítrofes do espaço anular até os espaços vazios, resultantes da aplicação das fitas de alta resistência. Entretanto, essa condição já é planejada, e, portanto, não tem maiores impactos na corrosão das estruturas metálicas (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; NEGREIROS, 2016).

Caso haja alguma falha nas camadas poliméricas externas, com ingresso de água do mar aerada, criando uma condição de alagamento do espaço anular, a corrosão do aço ao carbono passa a ocorrer. A redução do oxigênio com a formação de grupos hidroxila (OH^-), gerando outra gama de diferentes tipos de produtos de corrosão do tipo óxidos de ferro hidratados, tais como $\alpha-Fe_2O_3.H_2O$, $\gamma-Fe_2O_3.H_2O$ e a magnetita (Fe_3O_4), a partir dos sulfetos de ferro (majoritariamente a mackinavita), já que estes apresentam tendência a formar-se primeiro (MACDONALD; ROBERTS; HYNE, 1978)

Uma das consequências disto é evidenciada pelas taxas de corrosão do aço ao carbono, quando expostos a meios que contenham H_2S , além da contaminação por oxigênio ser muito mais elevada em relação a uma condição desaerada (AYAGOU *et al.*, 2019).

A concentração de ions ferrosos (Fe^{2+}) dissolvidos no eletrólito: A concentração de ions ferrosos (Fe^{2+}), dissolvidos no eletrólito, é o parâmetro que, dependendo dos dois primeiros fatores, acaba gerando uma mudança significativa na taxa de corrosão das armaduras de tração. Porém, comumente essa questão é abordada pela bibliografia especializada, em função do grau de confinamento do espaço anular, conforme mencionado anteriormente, em que é relacionada a razão de volume de eletrólito livre (V) e a área superficial de material exposto (A), que, em

um ambiente de operação, é tipicamente na ordem de 10^{-2} mL.cm⁻² (4SUBSEA, 2013; BAI; BAI, 2005, 2019; BELTRAO *et al.*, 2009; COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; KVAREKVÁL; MOLONEY, 2017; MORAIS, 2013; NEGREIROS, 2016; ROGOWSKA *et al.*, 2016, 2013). Como bem exemplifica Rogowska *et al.* (2013), não só há uma diminuição da taxa de corrosão conforme aumenta a concentração de ferro dissolvido no eletrólito, como também esse fator altera a densidade e a morfologia dos produtos de corrosão, formados em relação à disponibilidade deste no meio.

Pessu *et al.* (2019), mostraram que, para um aço ao carbono do tipo X65 (UNS K03014) exposto a meio *sour* contendo diferentes pré-saturações em ferro, além da redução da taxa de corrosão e da modificação dos tipos de filmes de FeS formados, houve um aumento significativo da severidade dos pites, com o aumento da concentração de ferro.

Diversos casos de falhas associadas à mecanismos de corrosão em tubulações flexíveis surgiram como surpresa para as empresas operadoras, e, boa parte delas, relatam a presença de H₂S no ambiente encontrado, apesar de todos os esforços de detalhamento e desenvolvimento para a qualificação dos materiais utilizados, na tentativa de prever a presença deste gás dissolvido no fluido transportado (4SUBSEA, 2013). Essa é uma das evidências que indica a existência de lacunas no conhecimento dos mecanismos deletérios que a presença dessa complexa espécie química pode promover.

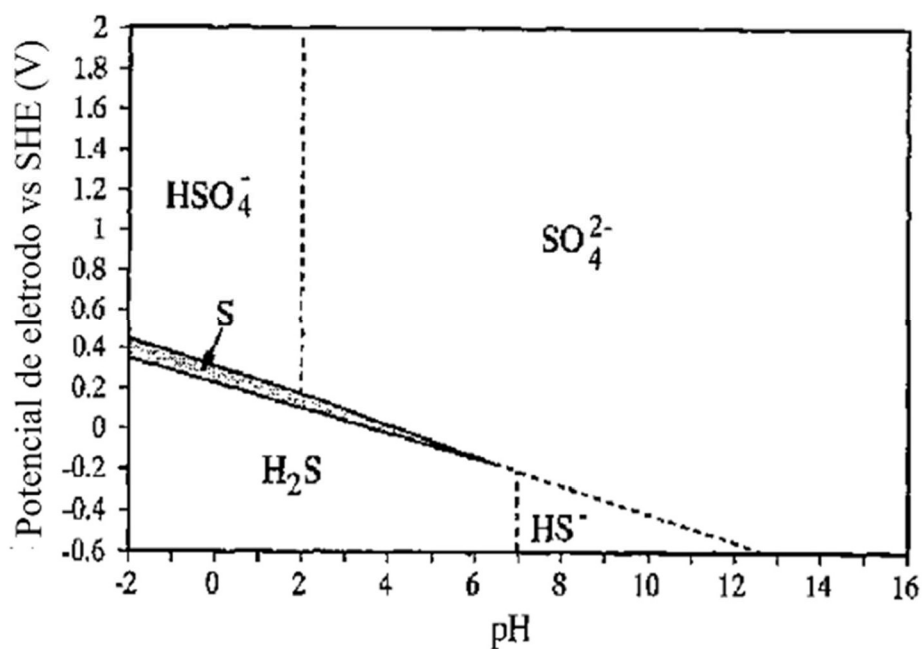
Porém, o H₂S é um gás de elevada toxicidade, sendo o manuseio do mesmo, ainda que em escala reduzida, altamente perigoso (GUIDOTTI, 1996). Este fato limita enormemente a execução e condução dos ensaios em laboratório, de modo que se busca sistemas que simulem o efeito do H₂S na corrosão do aço carbono, com uma redução do grau de periculosidade dos testes. Surge, então, uma alternativa baseada nos trabalhos de Tsujikawa (TSUJIKAWA *et al.*, 1988, 1993a), onde o autor mostrou a possibilidade de se obter H₂S *in situ*, a partir de reações do ânion tiosulfato.

Entretanto, se faz necessário compreender os mecanismos de corrosão associados ao H₂S gerado a partir do S₂O₃²⁻, e compará-los com aqueles observados pelo H₂S gasoso, de modo a validar uma metodologia experimental que possa ser utilizada em diferentes testes laboratoriais.

3.3 PRESENÇA DE TIOSSULFATO NO MEIO

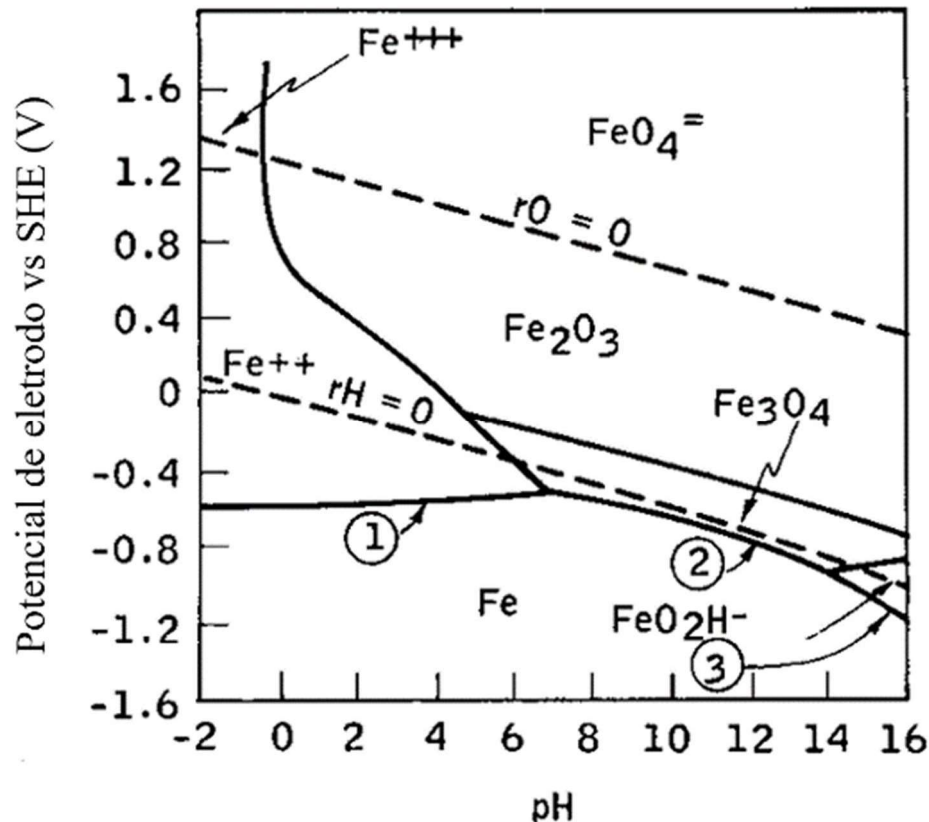
Para compreender como o $S_2O_3^{2-}$ age na geração *in situ* de H_2S , precisamos, inicialmente, compreender o caminho das reações que ocorrem. O enxofre tem uma química complexa, mas, em condições ideais de temperatura (25 °C), pressão ambiente e na presença de água, ele exibe apenas três estados de oxidação estáveis termodinamicamente: 0, 2- e 6+ (KELSALL; THOMPSON, 1993). As espécies estáveis correspondentes a estas valências são apresentadas no diagrama de Pourbaix, mostrado na Figura 5. O H_2S é um ácido fraco que domina na baixa região de potencial para uma ampla faixa de pH, desde em meios ácidos até próximo de um pH neutro. A energia de ativação para a oxidação do HS^- é extremamente grande, o que resulta na existência de produtos metaestáveis como sulfito (SO_3^{2-}) e tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), entre outros, em pH alcalino. Contudo, desde que em condições corretas de pH e energia de ativação, é possível obter H_2S de reação redox do $S_2O_3^{2-}$ (HEMMINGSEN, 1992).

Figura 5 - Diagrama de Pourbaix do enxofre em solução aquosa (atividade do enxofre 0,01) à 25 °C.



Fonte: Adaptado de Kelsall e Thompson, (1993)

Figura 6 - Diagrama de Pourbaix do ferro em solução aquosa a 25 °C.



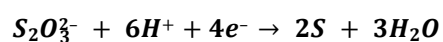
Fonte: Adaptado de Pourbaix, (1974)

Convenientemente, a energia de ativação necessária para a reação redox do $S_2O_3^{2-}$, pode ser alcançada pela oxidação do ferro (Equação 15). Uma análise preliminar do diagrama de Pourbaix (Figura 6), mostra que o potencial desenvolvido pela oxidação do ferro na faixa ácida coincide com a região de estabilidade do H_2S . Este comportamento não se altera quando o aço está exposto a uma solução aquosa de $S_2O_3^{2-}$, valores esses reportados para o potencial de corrosão do aço carbono em soluções de $S_2O_3^{2-}$ com pH próximo de 2,7, situam-se próximos de -400 mV SHE (DE MORAES; BASTIAN; PONCIANO, 2005; TSUJIKAWA *et al.*, 1993b).



Equação 15

Dentro das condições energéticas adequadas, o $S_2O_3^{2-}$ pode se reduzir para formar enxofre elementar, segundo Hemmingsen (1992) e Tsujikawa (1988) (HEMMINGSSEN, 1992; TSUJIKAWA, 1988).



$$\varepsilon^0 = 0,465 V_{SHE}$$

Equação 16

Por sua vez, o enxofre pode se reduzir para formar H₂S via reação de redução (Equação 17), ou reação de desproporcionamento (Equação 18) (HEMMINGSEN, 1992; ZUCCHI *et al.*, 2000).



Tsujikawa *et al.* (1993b) e Moraes (2005), identificaram a presença de H₂S em soluções de cloreto de sódio (NaCl) contendo S₂O₃²⁻ quando o aço carbono foi imerso na solução, e, assim, a presença de íons cloreto desloca o potencial do aço para valores ainda mais negativos, favorecendo a redução do S₂O₃²⁻. Para aços inoxidáveis a 80 °C, o gás H₂S foi detectado apenas após a superfície do aço ser riscada, o que gera uma quebra do filme passivo do aço, deslocando seu potencial para valores dentro do campo de estabilidade do H₂S (TSUJIKAWA *et al.*, 1993b). À semelhança do que ocorre com o aço carbono, a utilização de uma solução salina como eletrólito base pode eliminar a etapa de quebra mecânica do filme passivo, tendo em conta que o potencial do aço inoxidável em NaCl naturalmente cai para valores dentro da zona do H₂S.

Notoriamente, mesmo sem presença de elétrons provenientes da reação anódica do ferro, a reação de desproporcionamento do enxofre (Equação 18) pode ocorrer, no entanto, a cinética é muito lenta e, quando presentes, as reações de redução direta ocorrem preferencialmente, com intensidade muito superior (SCHMITT, 1991).

Tendo em vista toda a contextualização, que envolve áreas de conhecimento extremamente estratégicas, é cada vez mais importante e viável a concepção e construção de testes em escala real nos setores de qualificação de materiais, assim como de estruturas para a indústria do óleo e gás. Além disso, as inúmeras barreiras em que a utilização de um gás nocivo, como o H₂S, impõe dentro das questões, tanto de segurança como econômicas, onde há diversas potencialidades ainda não exploradas, em termos de execução destes testes.

Nesse contexto, o mapeamento do comportamento do uso de S₂O₃²⁻ como alternativa ao H₂S gasoso, poderia viabilizar uma gama de experimentos que, até então, estão em um momento onde são considerados inviáveis.

Parte daí a motivação para o trabalho, porém, inicialmente, é necessário analisar a cinética das reações de $S_2O_3^{2-}$, e comparar com o que é observado para H_2S gasoso, especificamente, em relação ao material de interesse.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O material utilizado neste trabalho foi um aço ao carbono do tipo AISI 1070, sendo sua composição determinada conforme Tabela 1, por meio de Espectrometria de Emissão Óptica, utilizando um espectrômetro da marca Spectro, modelo Spectrolab.

Tabela 1 - Composição química da amostra de aço ao carbono obtida por espectrometria de emissão óptica (% em massa).

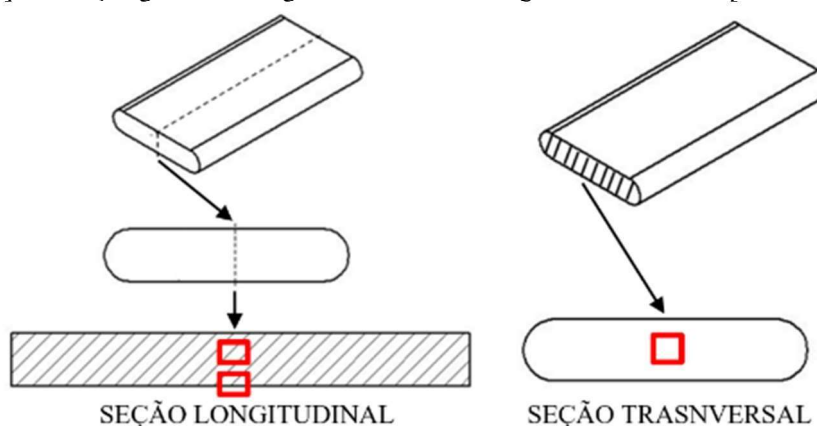
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W
0,658	0,201	0,73	0,022	0,001	0,044	0,019	0,003	0,003
Ti	Al	Cu	Pb	Nb	Co	V	B	Fe
0,0022	0,026	0,014	0,0003	0,002	0,006	0,001	0,0001	<98,0

Fonte: O AUTOR, (2019)

A análise microestrutural do componente foi realizada nas secções longitudinal e transversal, como demonstrado pela Figura 7.

A amostra foi preparada para observação mediante embutimento em resina termofixa, lixamento e polimento. Para revelar a microestrutura, foi realizado o ataque com a solução de Nital diluída à 2% em massa. A observação foi efetuada através de Microscopia Ótica (MO), utilizando-se um microscópio marca Olympus, modelo BX 51 M, com as micrografias obtidas através de câmera digital acoplada ao microscópio.

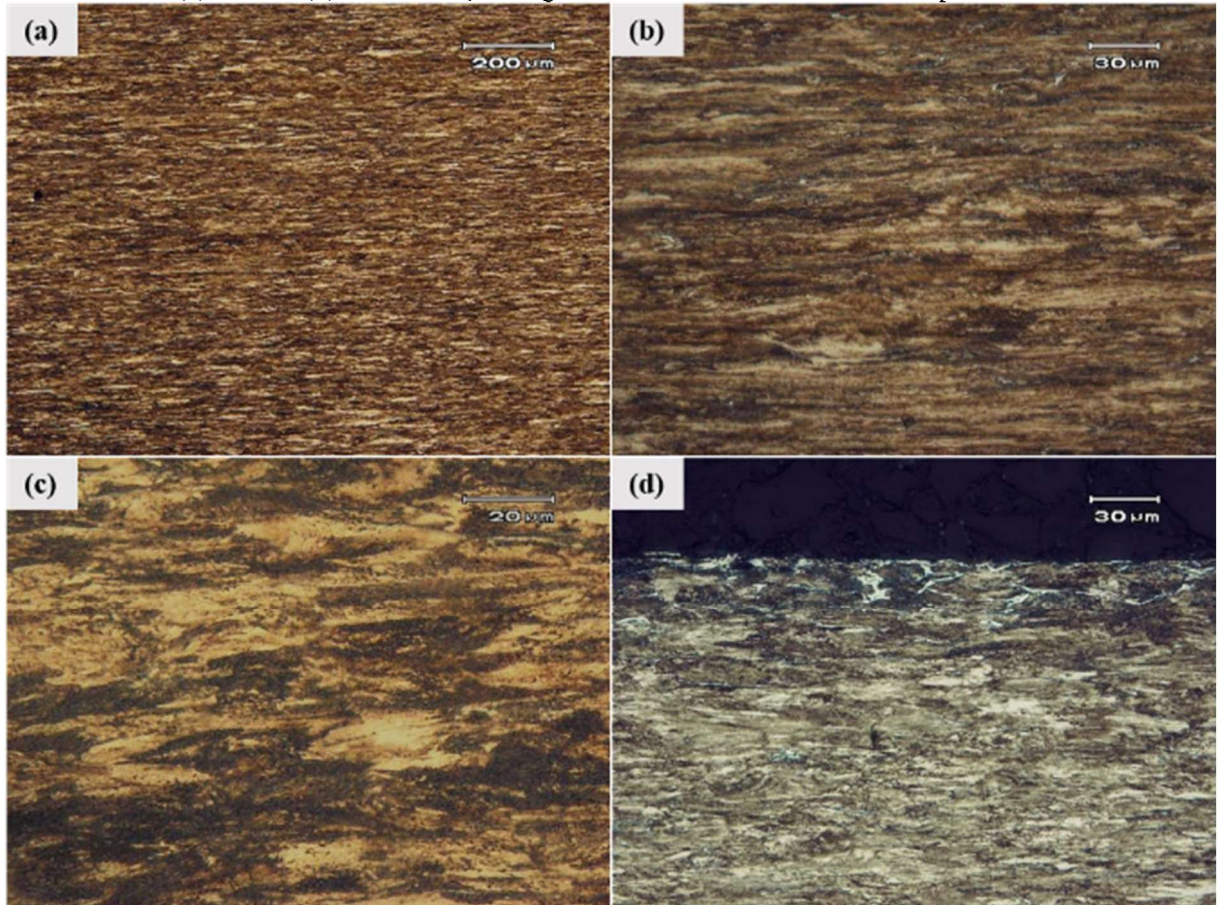
Figura 7 - Representação gráfica das regiões transversal e longitudinal utilizadas para análise microestrutural.



Fonte O AUTOR (2019).

A microestrutura observada no núcleo da seção longitudinal do arame foi de perlítica, deformada no sentido de laminação (Figura 8).

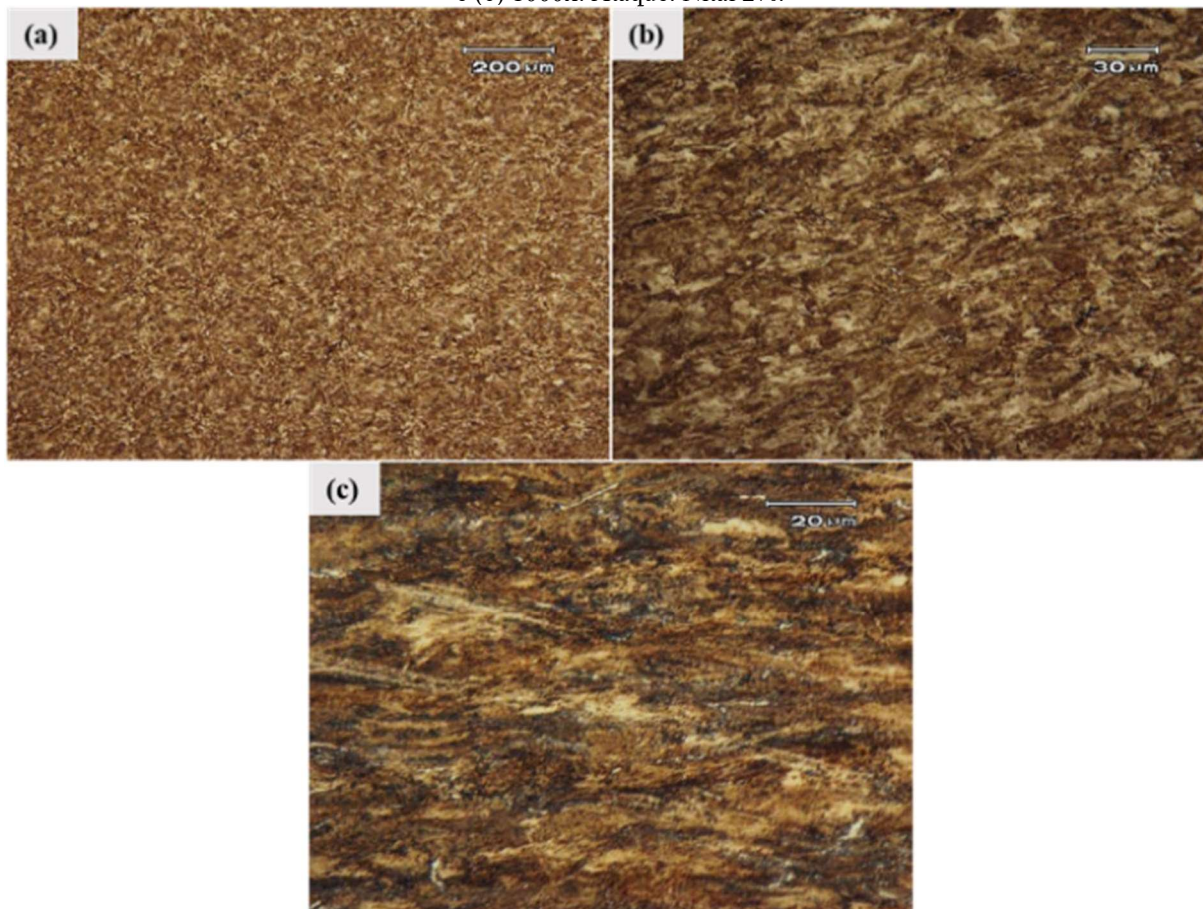
Figura 8 - Micrografias em MO no núcleo da amostra na seção longitudinal, com aumentos de (a) 200x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) borda da seção longitudinal com aumento de 500x. Ataque: Nital 2 %.



Fonte O AUTOR (2019)

Da mesma forma, a Figura 9, cuja análise é no núcleo da seção transversal, também apresenta microestruturaperlítica.

Figura 9 - Micrografia em MO no núcleo da amostra na seção transversal, com aumentos de (a) 200x, (b) 500x e (c) 1000x. Ataque: Nital 2%.



Fonte O AUTOR (2019)

Visando fazer uma comparação dos aspectos de comportamento de soluções salinas saturadas com H_2S por injeção de uma mistura gasosa (comumente utilizadas em ensaios de qualificação de materiais vinculados à indústria do óleo e gás), com a formação desse gás por meio de soluções contendo o tiosulfato de sódio, foram executados experimentos tanto de imersão, como também eletroquímicos em duas condições, onde já se têm algum registro na literatura, porém, com diferentes materiais avaliados (BALLESTEROS; GOMES; BOTT, 2015; BOTT; BALLESTEROS; PONCIANO, 2010; DE SOUZA, 2012; EZUBER, 2009; KAPPES, 2011; PESSU *et al.*, 2019; SUN; NESIC, 2007; TSUJIKAWA *et al.*, 1988, 1993a).

Os meios utilizados, portanto, foram dois:

- 1 Meio 1 ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:** soluções de cloreto de sódio 3,5 % em massa e tiosulfato de sódio na concentração de 0,01 mol/L em água destilada e deionizada, onde o pH foi ajustado para o valor de 2,9, utilizando ácido clorídrico 0,12 mol/L;
- 2 Meio 2 ou H_2S :** soluções de cloreto de sódio 3,5 % em massa, também em água destilada e deionizada, onde o pH foi ajustado para o valor de 2,9, utilizando ácido clorídrico 0,12 mol/L, porém, saturada com uma mistura gasosa contendo 0,1 % de H_2S , com balanço em nitrogênio (N_2) 5.0 emissão;

Entretanto, apenas para uma abordagem inicial e realização de uma cronoamperometria, foi utilizada também uma solução livre da influência dos dois principais componentes estudados:

- 3 NaCl 3,5 % ou Branco:** solução apenas de cloreto de sódio 3,5 % em massa, também em água destilada e deionizada, onde o pH foi ajustado para o valor de 2,9, utilizando ácido clorídrico 0,12 mol/L.

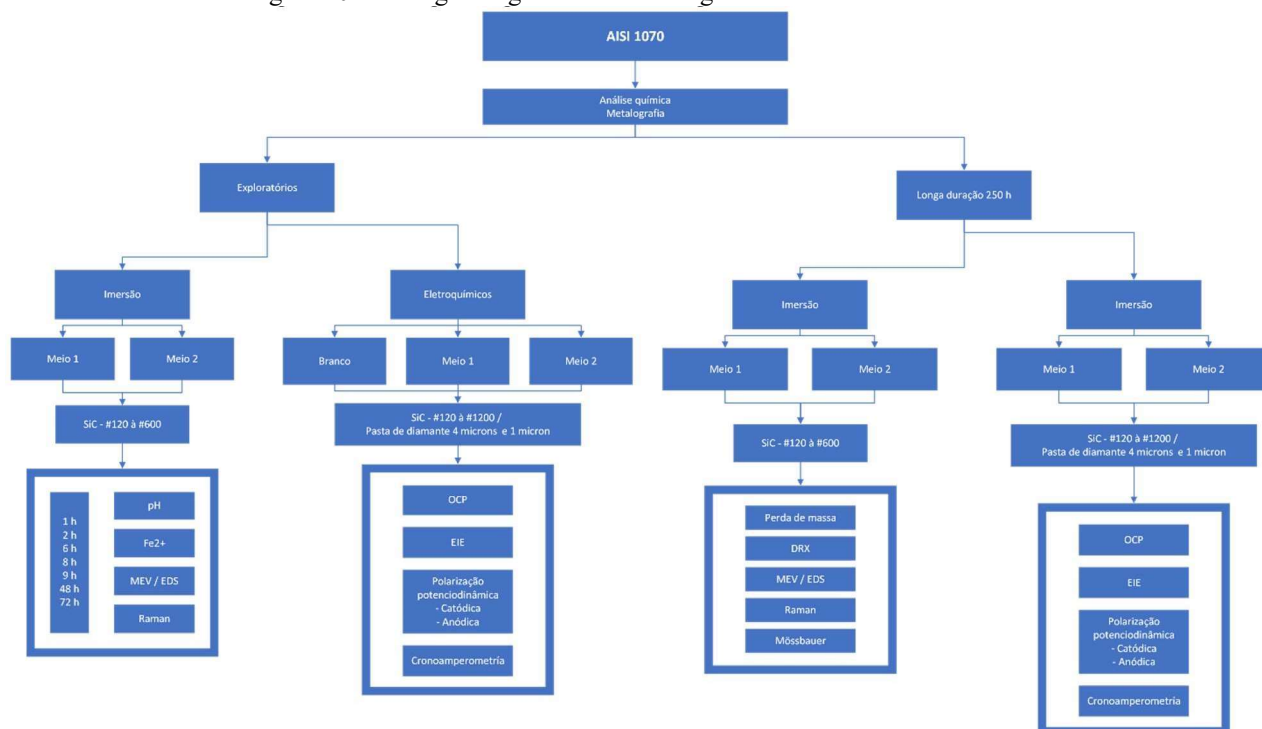
4.2 MÉTODOS

Os ensaios foram divididos em duas fases, conforme o esquema mostrado na Figura 10. A primeira, de caráter exploratório, seguida por uma sequência de análises de maior duração. Em ambas as abordagens, os corpos de prova foram submetidos a, basicamente, ensaios de imersão e eletroquímicos, variando os parâmetros observados em cada caso, respectivamente.

A fase exploratória foi idealizada com tempos de ensaios mais curtos, mantendo os corpos de prova expostos aos meios por até 72 horas em imersão, com mapeamento eletroquímico inicial dos meios. Foi monitorado o OCP por 1 hora, seguido de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e polarizações potenciodinâmicas.

Já os ensaios de longa duração visaram acompanhar o comportamento dos sistemas estudados por 250 horas (aproximadamente 15 dias).

Figura 10 - Fluxograma geral da metodologia adotada no trabalho.



Fonte O AUTOR (2019)

4.2.1 Ensaios exploratórios de imersão

Na abordagem de curtos períodos de tempo de imersão, as amostras, retiradas de um arame de armadura de tração, foram cortadas via eletroerosão, com dimensões de 10 mm x 10 mm x 6 mm, lixadas com lixas de SiC em todas as faces (# 320 - # 1200). Cada amostra teve uma de suas faces maiores cobertas por uma resina de poliuretano, com o intuito de facilitar a operacionalização das imersões, sem que houvesse alguma condição com eletrólito ocluso.

As amostras, em duplicata, foram submetidas a diferentes tempos de imersão (1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 9 h, 48 h e 72 h), utilizando, inicialmente, o Meio 1, sem o fluxo contínuo de N₂ gasoso, com o intuito de observar a cinética de formação dos filmes, fundamentalmente a partir do tiosulfato, e, como comparativo, duas amostras foram submetidas às condições do Meio 1, dessa vez com a injeção direta de N₂ e Meio 2. Já que a cinética de formação se mostrou nitidamente mais lenta, optou-se por seguir com o experimento apenas até a perceptível formação do filme escuro na superfície dos corpos de prova, resultando em um tempo de imersão de 48 h.

Foram realizadas mensurações da concentração de íons ferrosos dissolvidos por meio da química da o-fenantrolina, e de pH das soluções, utilizadas no início e fim das imersões.

Após retirados das soluções, os corpos de prova foram imediatamente secos com fluxo contínuo de N₂, e armazenados em dessecador para caracterização visual, morfológica e estrutural.

Técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – ZEISS EVO, 20 kV) e Interferometria (Interferômetro BRUKER Contour GT-K), foram utilizadas afim de caracterizar morfológicamente o produto de corrosão formado, verificando a homogeneidade dos filmes, defeitos ou porosidades, assim como para obter a rugosidade superficial.

A cinética de crescimento do filme de produto de corrosão foi avaliada, através de medidas de espessura de camada em corte transversal; para tal, as amostras foram embutidas com uma resina epóxi bicomponente, contendo partículas de Óxido de Zinco, passando por preparação metalográfica. Os cortes transversais foram analisados por MEV/EDS e Espectroscopia Raman (Renishaw in Via *Spectrometer*).

4.2.2 Ensaios eletroquímicos exploratórios

A caracterização eletroquímica foi conduzida em meio desaerado, e realizada utilizando um potenciostato Gamry – INTERFACE 1000E, em um arranjo de três eletrodos na célula eletroquímica, um contra eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de Ag/AgCl, como referência. A montagem do sistema de cuba auxiliar (para desaeração e saturação prévia da solução), e célula de ensaio é exemplificado na Figura 11.

Figura 11 - Cuba de desaeração (esquerda) e célula de ensaio eletroquímico (direita) utilizados.



Fonte O AUTOR (2019)

As análises foram feitas em triplicata, divididas em duas etapas. A primeira, com o intuito de verificar a formação do H_2S em uma solução contendo o $S_2O_3^{2-}$, na qual foram medidos os OCP para o aço, nos Meio 1 e Branco, e, a partir do potencial obtido na primeira condição, foi levantada a curva de cronoamperometria, utilizando eletrodo inerte de platina, com área exposta de $0,0314\text{ cm}^2$. Essa curva também foi levantada no meio em que continha o ânion tiosulfato. A segunda, visando avaliar o comportamento do meio e do material a partir do acompanhamento do OCP, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram realizadas, separadamente, a fim de verificar se existe alguma diferença no comportamento das curvas em relação à execução de uma polarização completa. Isso foi feito, fundamentalmente, para viabilizar o estudo feito com maiores tempos de duração, otimizando o tempo e quantidade de corpos de prova necessários.

Para dar seguimento, inicialmente, todas as amostras foram submetidas ao acompanhamento do potencial de circuito aberto, por um período de 1 hora, seguido de duas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. O OCP foi acompanhado por 5 minutos, entre as leituras de EIE, afim de verificar a estabilidade do potencial em que estavam sendo feitas as medidas.

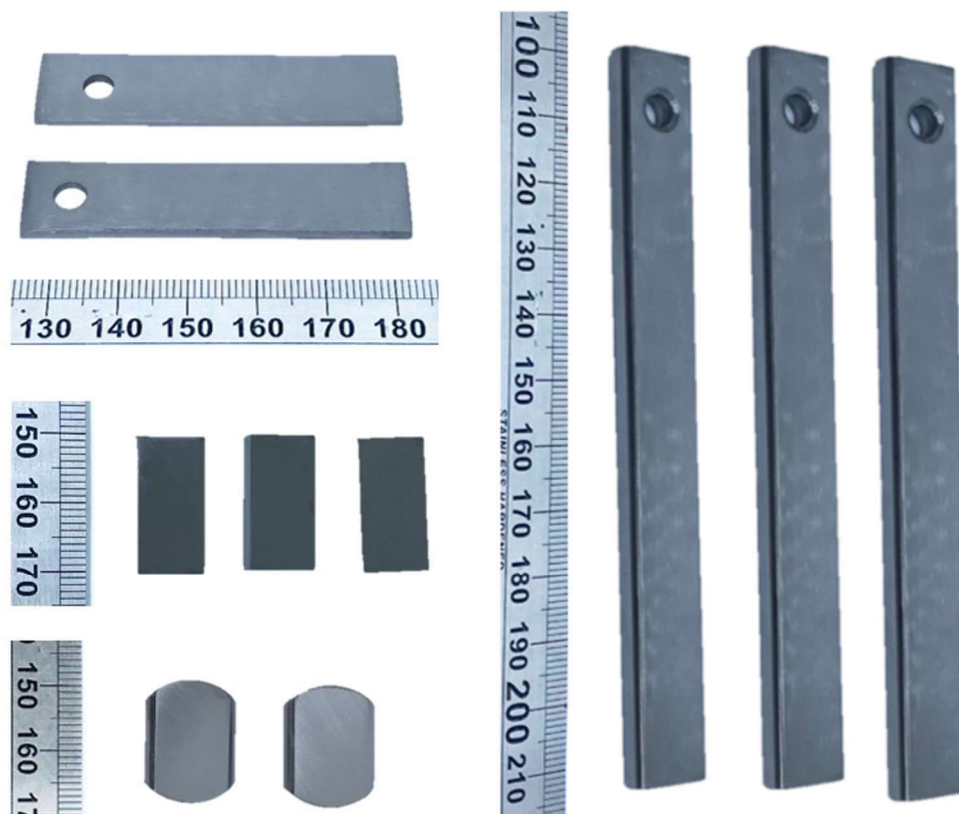
A EIE foi realizada varrendo a faixa de frequências, de 10^5 Hz à 10^{-1} Hz, em relação ao OCP, com amplitude de 10 mV, e, o levantamento das curvas de polarização parciais (realizadas com amostras individualmente, em cada ramo) foram realizadas com $E_{\text{inicial}} = +0,02$ V e $E_{\text{final}} = -0,4$ V para o lado catódico e, $E_{\text{inicial}} = -0,02$ V e $E_{\text{final}} = +0,4$ V para o lado anódico, todos com velocidade de varredura de 0,1 mV/s. A área geométrica do eletrodo de trabalho foi de 0,87 cm².

4.2.3 Ensaios de imersão com longa duração

Os testes de imersão executados em períodos de tempo mais longos foram projetados para que houvesse a oportunidade de avaliar não somente os aspectos morfológicos, homogeneidade dos filmes, e rugosidade superficial, utilizando as mesmas técnicas anteriormente citadas, mas, também, viabilizar uma caracterização mais completa e significativa desses filmes em termos de estrutura e composição, a partir das análises de Difração de Raios - X com varredura lenta (de 0,5 grau / min, e 2θ entre 10 e 80 graus), utilizando um difratômetro de Raios X Shimadzu modelo XRD-6100, Fonte de Co ($\lambda = 1,789$ Å), operando com 40 kV e 30 mA, geometria de Seemann Bohlin. Também foram utilizadas as técnicas de MEV/EDS, Espectroscopia Raman (*Renishaw in Via Spectrometer*) e Espectroscopia Mössbauer por emissão, utilizando um espectrômetro de aceleração constante convencional, com uma fonte de Co-Rh, já que o maior tempo de ensaio possibilita a formação de maiores quantidades das camadas de produtos de corrosão. Além da avaliação da taxa de corrosão do material através de ensaios de perda de massa, foram monitorados, durante todo o período em que durou o ensaio, o pH e oxigênio dissolvido (OD), com o auxílio de transmissores (modelo M400, tipo 3) e eletrodos de processo (*DO Sensor InPro6860i* e *pH Sensor InPro4800i*), da marca Mettler Toledo.

Dessa forma, foram realizadas duas bateladas de ensaios (uma para cada meio), cada uma contendo 10 amostras, cortadas em diferentes tamanhos e formas, conforme o respectivo propósito, e lixadas com lixas de SiC, em todas as faces (# 320 - # 600), conforme Figura 12.

Figura 12 - Corpos de prova submetidos aos ensaios de imersão de longa duração.



Fonte O AUTOR (2019)

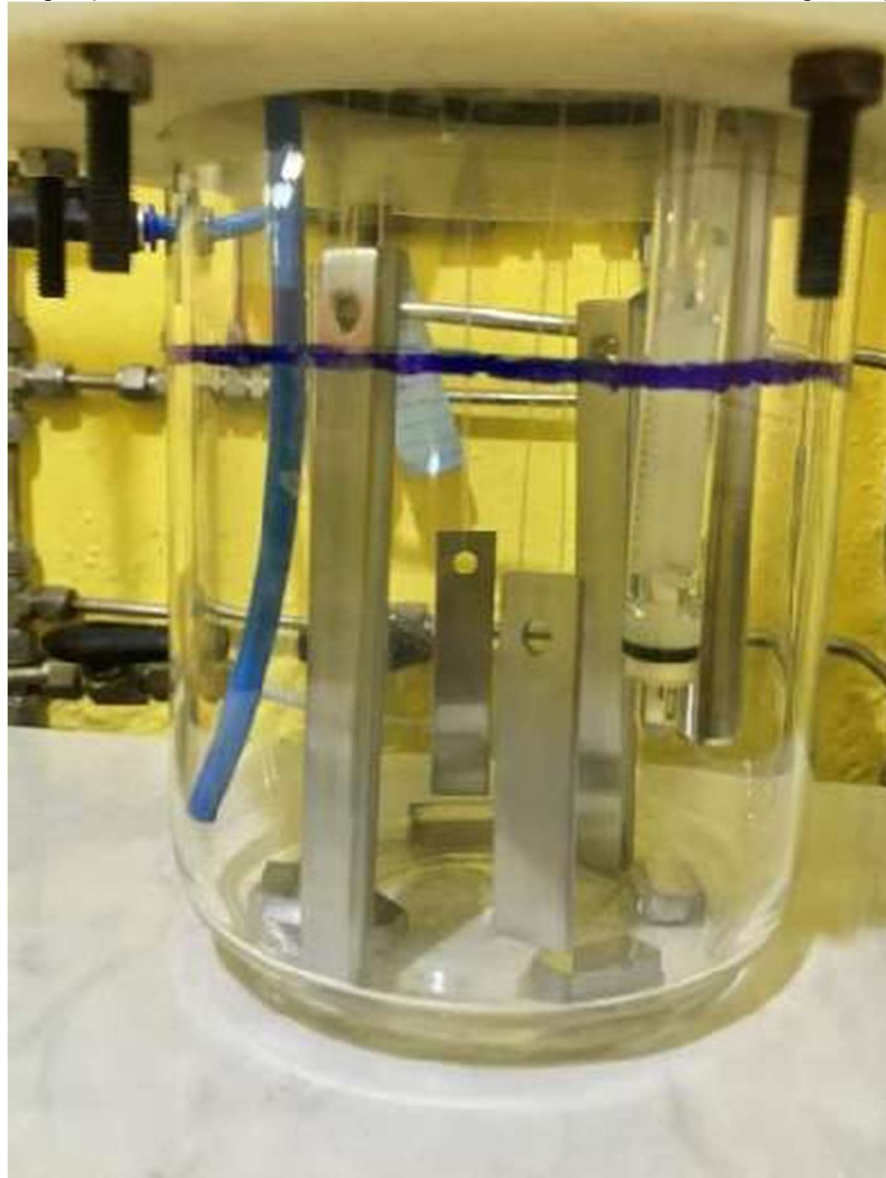
Para avaliação da perda de massa, três das amostras foram executadas nas dimensões originais da seção transversal do arame, e cortadas para que tivessem um comprimento 120 mm, em média. Nelas foram feitos furos de 6 mm em uma das extremidades, para que pudessem permanecer suspensas durante o período do ensaio, segundo recomendação da norma NACE TM177 (NACE G1 - 03, 2011). Para determinação da taxa de corrosão, a área dos corpos de prova foi calculada com o auxílio do software *SOLIDWORKS*[®] e, posteriormente, seguidas as recomendações de limpeza superficial e cálculos, de acordo com a norma NACE TM 177 (NACE G1 - 03, 2011, p. 31). As rugosidades iniciais e finais foram comparadas, utilizando a técnica de interferometria óptica para essas amostras.

Dois corpos de prova foram cortados com dimensões menores, porém, furados de igual maneira em uma das extremidades para que ficassem suspensos, com o intuito de realizar análises de caracterização do produto corrosão formado. Outros cinco corpos de prova foram expostos aos meios, entretanto, no fundo da cuba de ensaio, sendo dois deles usinados especificamente, para que coubessem no porta

amostras do espectrômetro Mössbauer, com suas extremidades arredondadas, e, por fim, três deles cortados nas dimensões 20 mm x 10 mm x 5 mm, também a serem destinados para análises de caracterização do produto corrosãoformado.

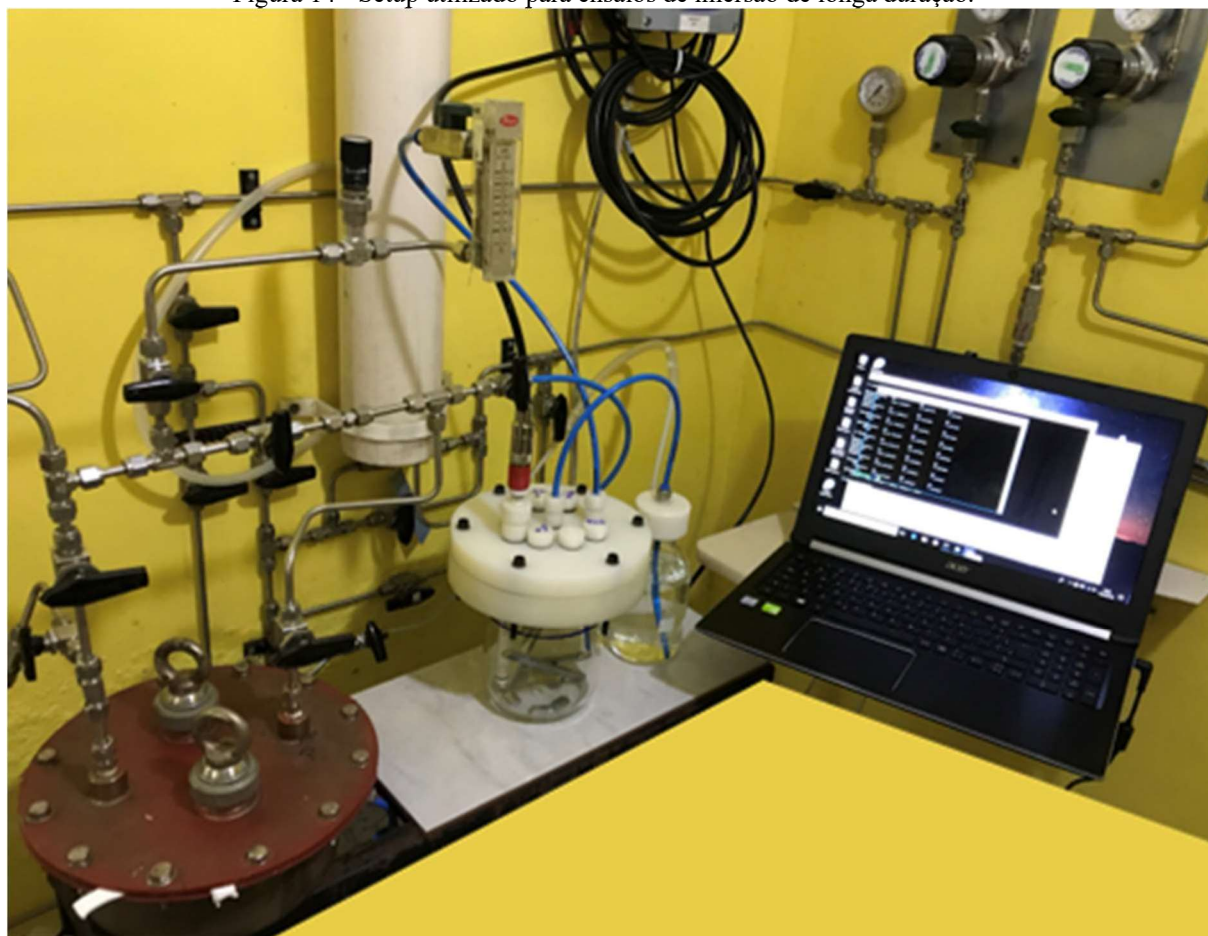
A disposição das amostras dentro da cuba utilizada nos ensaios de imersão com longos períodos de tempo podem ser vista na Figura 13, assim como o *setup* geral é mostrado na Figura 14.

Figura 13 - Disposição das amostras na cuba utilizada nos ensaios de imersão com longa duração.



Fonte O AUTOR (2019)

Figura 14 - Setup utilizado para ensaios de imersão de longa duração.



Fonte O AUTOR (2019)

4.2.4 Ensaios eletroquímicos de longa duração

Os ensaios eletroquímicos de longa duração foram realizados, também com o intuito de mapear e comparar a formação dos filmes utilizado o H_2S gasoso, e, através do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, provenientes do Meio 2 e Meio 1, respectivamente. O arranjo da célula, área do eletrodo de trabalho e parâmetros de EIE e polarização foram os mesmos, porém, agora, utilizando também a técnica de Resistência a Polarização Linear (RPL), fazendo uma varredura de um $E_{\text{inicial}} = -0,01 \text{ V}$ ao $E_{\text{final}} = 0,01 \text{ V}$ *versus* OCP, com velocidade de $0,125 \text{ mV/s}$.

Para as primeiras 12 horas, o monitoramento e repetição da sequência de ensaios foi programado para ser repetido a cada hora, e, a partir disso, os intervalos entre as repetições passaram a ser a cada 12 horas, até chegar na última repetição. Após a última repetição, as amostras foram polarizadas em direção ao ramo catódico, seguido do acompanhamento do OCP por mais 2 horas, e, só então, a polarização no ramo anódico, finalizando o ensaio.

Conforme pode ser verificado na Figura 15, o sistema montado para a realização dos ensaios eletroquímicos foi construído de modo a garantir as condições de segurança ao trabalhar com um gás de natureza tão nociva e, também, garantir que a solução de interesse estivesse previamente livre da presença de oxigênio dissolvido, já que a presença do mesmo alteraria drasticamente os fenômenos de corrosão envolvidos no meio, e, conseqüentemente, influenciaria na formação dos produtos formados na amostra, perdendo, assim, a similaridade do ambiente corrosivo a que as condições de produção proporcionam, além de garantir condições estabelecidas com base nas normas correspondentes aos meios para ensaios de qualificação (NACE INTERNATIONAL, 2004; NACE, 2005; NACE TM0169/G31 – 12A, 2012).

Figura 15 - Setup utilizado para os ensaios eletroquímicos de longa duração.



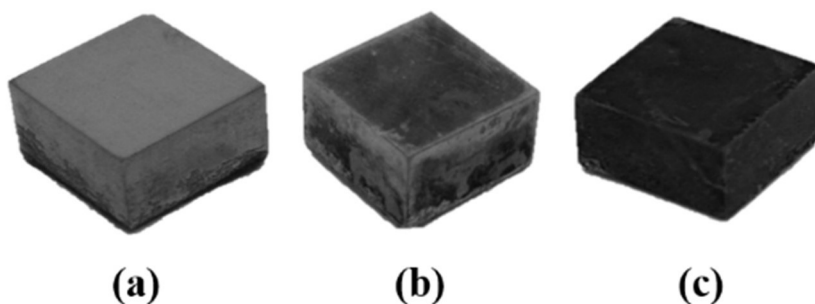
Fonte O AUTOR (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS DE IMERSÃO EXPLORATÓRIOS

A partir dos ensaios de imersão nas soluções contendo $S_2O_3^{2-}$, observa-se a formação de filmes escuros na superfície do aço, que se desprendiam mais facilmente do substrato em maiores tempos de imersão. Além disso, conforme aumenta o tempo de imersão, há também o aumento da área recoberta por produto de corrosão, como pode ser visto na Figura 16, que ilustra o aspecto visual de um corpo de prova antes do ensaio, com amostras retiradas após 1 h e 72 h de imersão, respectivamente.

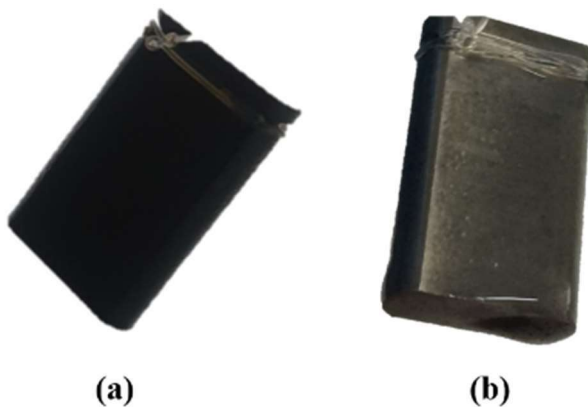
Figura 16 - Aspecto visual da formação de produto de corrosão em relação ao tempo de imersão em $S_2O_3^{2-}$: (a) Antes da imersão; (b) Após 1 h de imersão; (c) Após 72 h de imersão.



Fonte: O AUTOR (2019)

A comparação feita entre os Meios 1 e 2 (Figura 17), com uma imersão de 48 h para ambas, evidencia a formação do produto de corrosão em menor velocidade nessas condições, já que há, visualmente, uma camada menos escura na amostra exposta ao Meio 2.

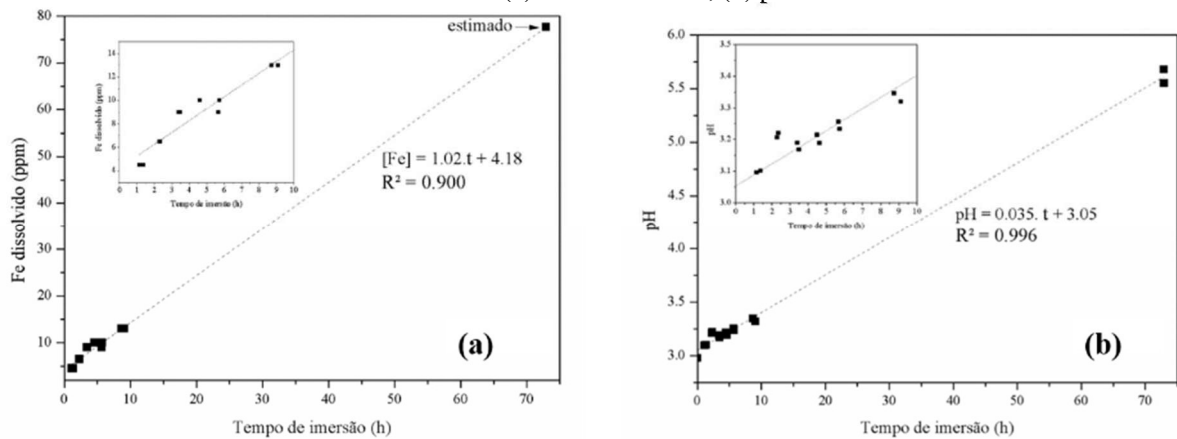
Figura 17 - Aspecto visual da formação de produto de corrosão em relação ao tempo de imersão igual à 48 h: (a) para o Meio 1; (b) para o Meio 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

O comportamento logarítmico de crescimento de filme, tanto do pH como da concentração Fe^{2+} dissolvido nas soluções, ao final dos diferentes tempos de imersão (apenas para o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), mostrou-se crescente e linear, com o aumento do tempo de ensaio (Figura 18). Essa tendência indica que houve corrosão contínua do ferro proveniente do substrato. O valor de íons ferro dissolvidos para 72h na Figura 18 (a) foi estimado por meio de regressão linear.

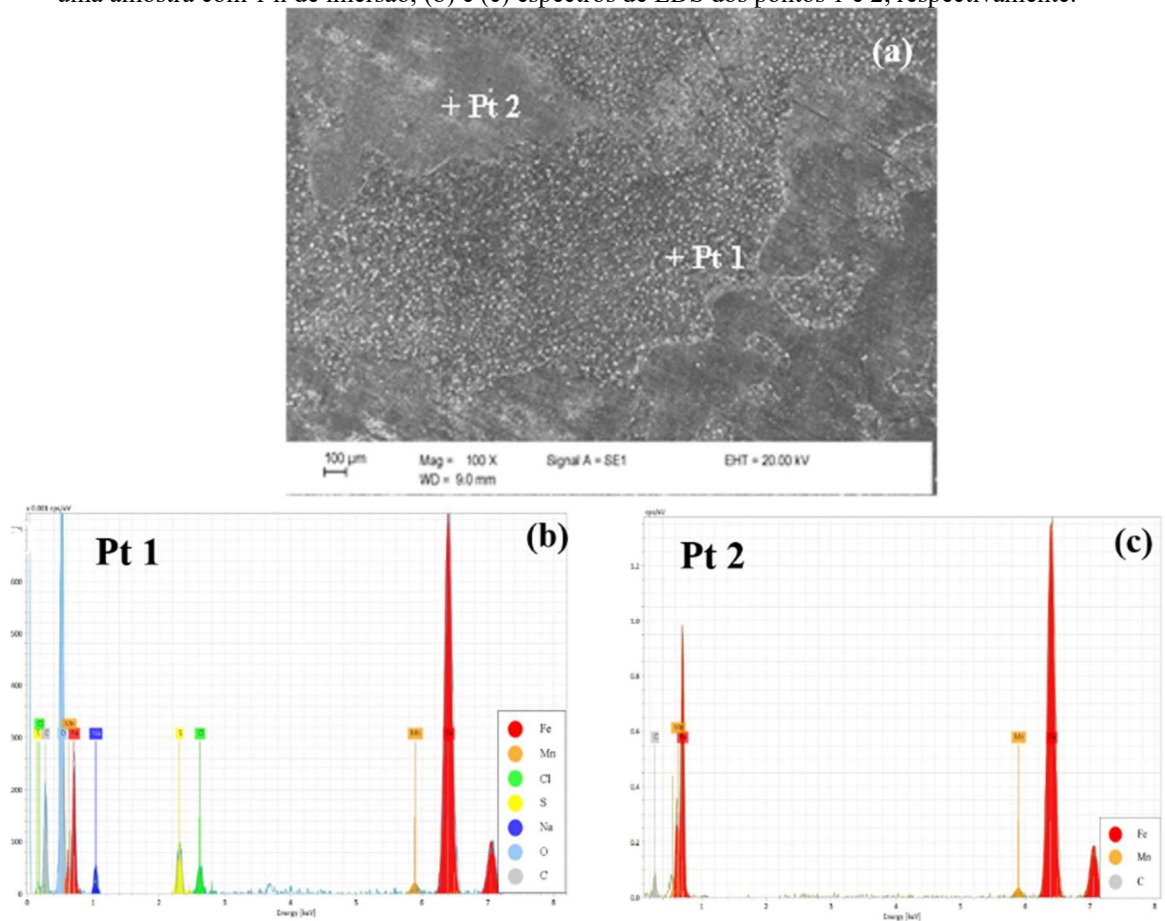
Figura 18 - Análises das soluções após os diferentes tempos de imersão do aço em solução contendo tiosulfato: (a) ferro dissolvido; (b) pH.



Fonte: O AUTOR (2019)

A formação da camada de filme sobre as amostras mostrou-se irregular em baixos tempos de imersão, com zonas em que é possível detectar o substrato da camada formada. Essa característica é mostrada na Figura 19 que, combinada aos espectros obtidos por EDS das regiões supracitadas de uma amostra imersa por 1 h, torna possível distinguir claramente essa formação descontínua.

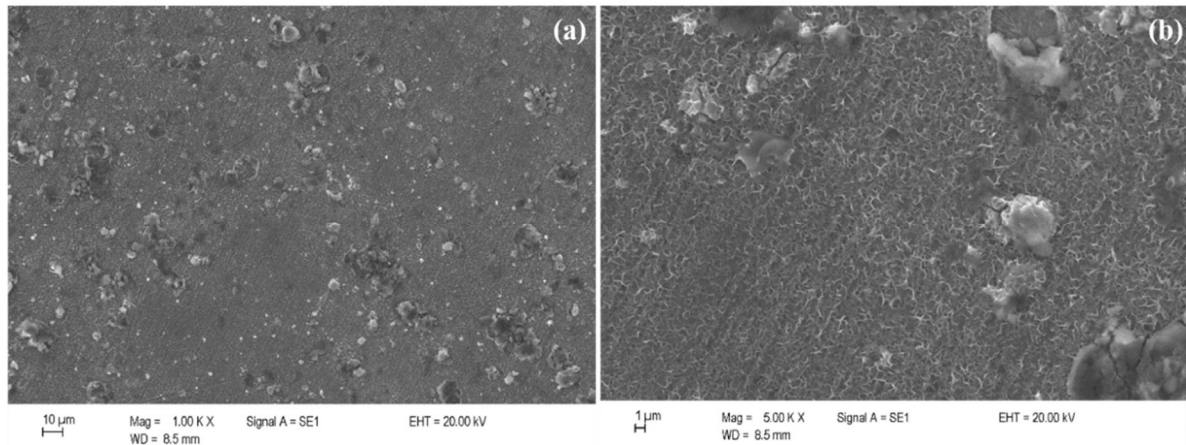
Figura 19 - Formação irregular de filme para tempos de imersão pequenos: (a) MEV com aumento de 100x de uma amostra com 1 h de imersão; (b) e (c) espectros de EDS dos pontos 1 e 2, respectivamente.



Fonte: O AUTOR (2019)

De maneira análoga, a obtenção das imagens provenientes de amostras com maiores tempos de imersão (acima de 4 h), permitem observar uma mudança nessa tendência, em que o recobrimento do substrato passa a ser contínuo, entretanto, é perceptível o surgimento de imperfeições de forma globular no crescimento dessa camada (Figura 20).

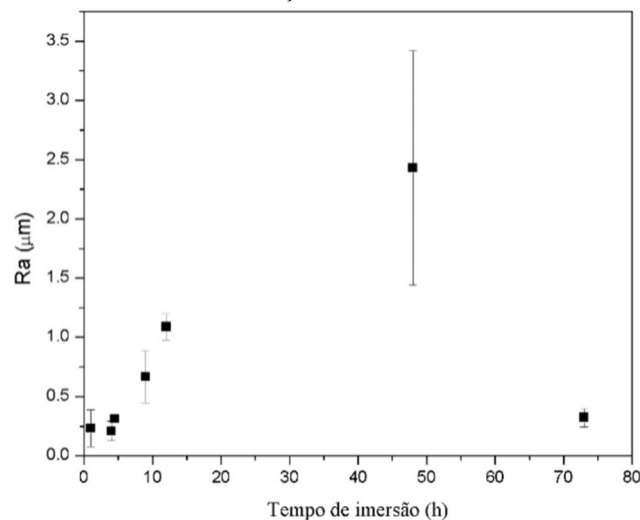
Figura 20 - Recobrimento contínuo do substrato em amostras com tempo de imersão de 4 h. Em destaque a formação de glóbulos durante a formação: (a) MEV com aumento de 1000x – Imersão 4 h; (b) MEV com aumento de 5000x – Imersão 4 h.



Fonte: O AUTOR (2019)

À medida que o tempo de imersão aumenta, é possível observar um aumento da rugosidade média (R_a) das amostras (Figura 21), indicando uma maior quantidade de particulados na superfície. Para longos tempos de imersão, parece ocorrer destacamento destes particulados, como observado por Genchev et al., (2015), levando a uma redução da rugosidade.

Figura 21 - Comportamento da rugosidade superficial das amostras submetidas aos diferentes tempos de imersão em soluções contendo o íon S2O3²⁻.

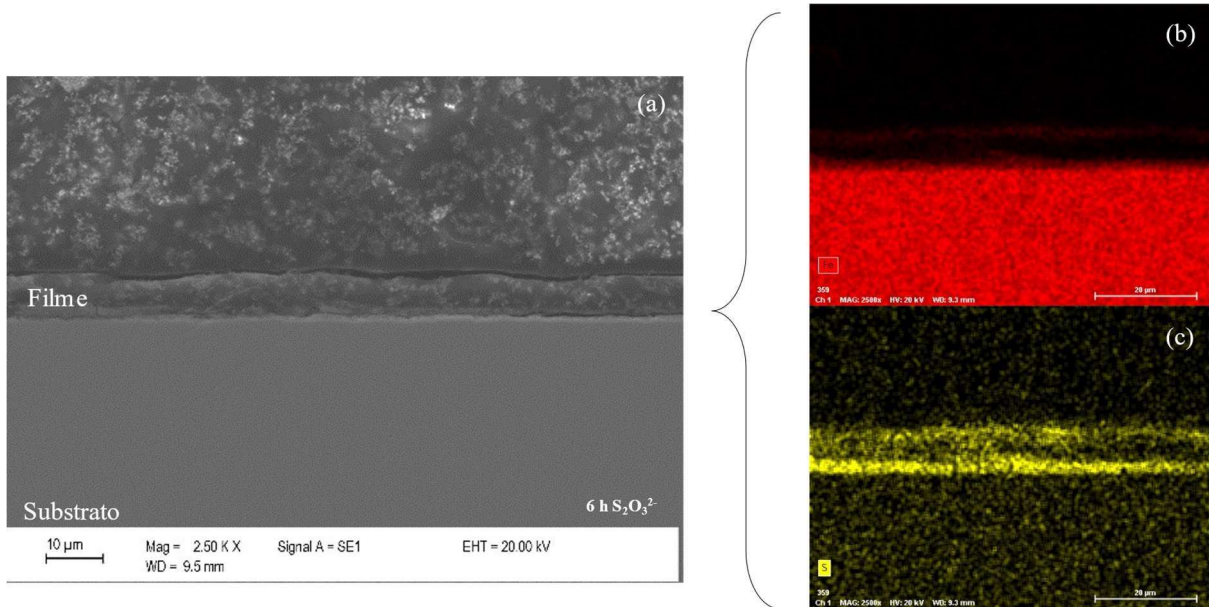


Fonte: O AUTOR (2019)

A Figura 22 mostra a micrografia em corte transversal da amostra após 6h de imersão. Em (a), é possível observar que se forma um filme contínuo. Através dos mapas de EDS mostrados nas Figura 21 (b) e (c), é possível observar que o filme forma uma camada densa rica em S próxima à superfície da amostra, que se torna menos compacta com o aumento da

espessura, existindo pouca difusão de Fe ao longo da espessura do filme, o que indica que o S, preferencialmente, atravessa o filme, para formar o FeS na interface com o substrato.

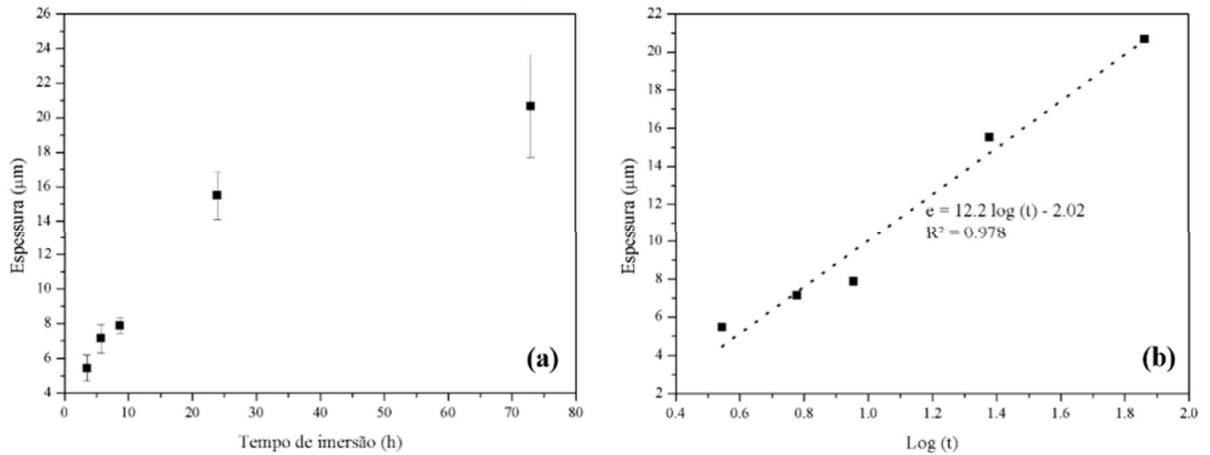
Figura 22 - Formação de camada de produto de corrosão em uma a mostra imersa por 6 h em solução contendo 10^{-2} mol/L de $S_2O_3^{2-}$: (a) imagem em MEV com aumento de 2500 X; (b) mapa de EDS do S; (c) mapa de EDS do Fe.



Fonte: O AUTOR (2019)

As medidas de espessura de camada, para os diferentes tempos de imersão, estão evidenciadas na Figura 23. Observa-se um aumento rápido da espessura de camada para os primeiros tempos de imersão, seguido de um aumento contínuo, mas com taxas cada vez menos acentuadas. Este tipo de crescimento se adequa bem a um modelo logaritmo de crescimento dos filmes, que, por sua vez, é característico de processos de crescimento por difusão de um dos elementos através do filme, como indicado pelos resultados de EDS. A partir dos resultados, é possível obter a taxa de crescimento dos filmes, que mostrou um valor de $12,2 \mu\text{m}/\text{década}$.

Figura 23 - Comportamento do crescimento de filmes com o tempo: (a) Espessura de filmes versus tempo de imersão; (b) linearização dos dados de espessura seguindo um modelo logaritmo de crescimento.

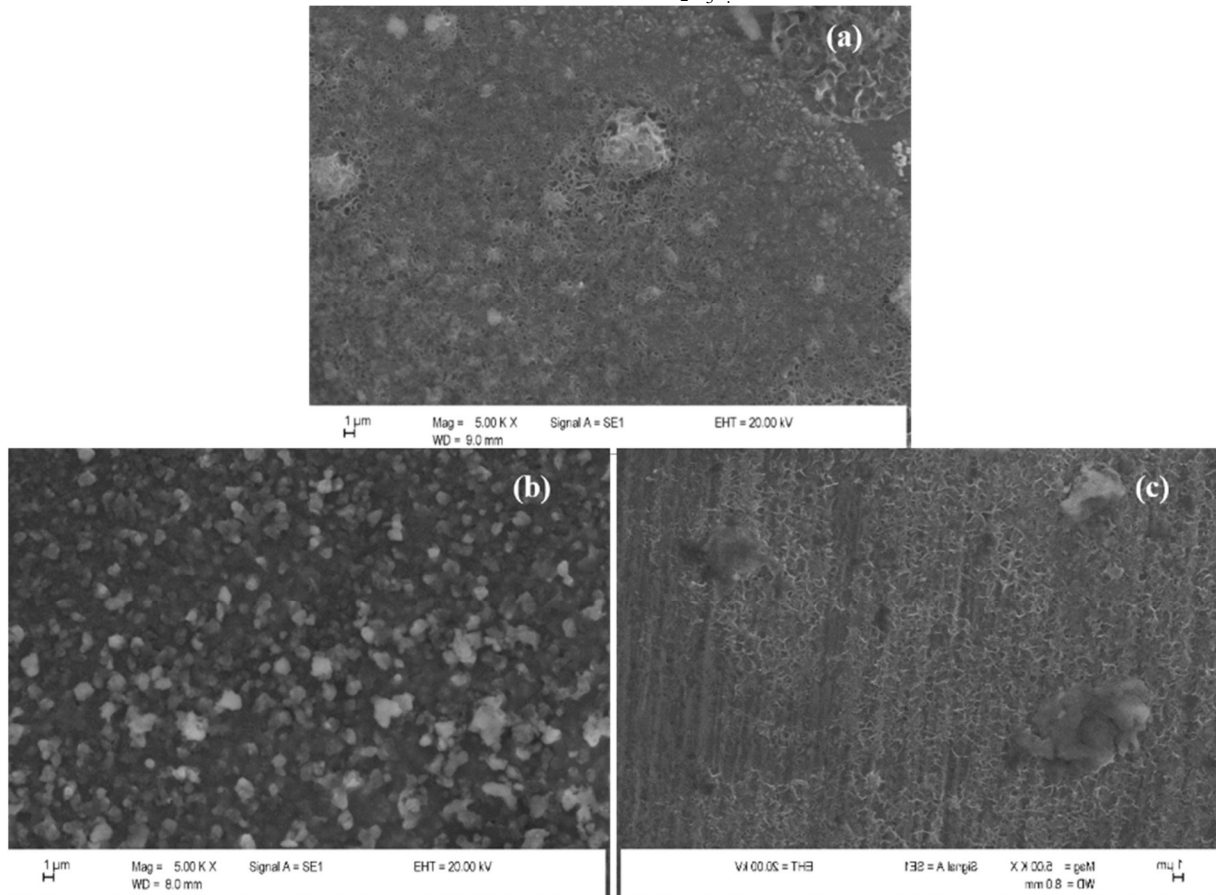


Fonte: O AUTOR (2019)

As amostras submetidas ao ensaio de imersão, sob injeção de H_2S gasoso na solução, mostraram uma cinética de formação mais lenta, quando comparada àquelas dos meios contendo 10^{-2} mol/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Dessa forma, o ensaio teve duração de 48 h, buscando obter uma formação significativa de produto de corrosão aderido ao substrato do aço, e, assim, uma comparação mais significativa.

A Figura 24 mostra que mesmo com 48 h de ensaio, a formação de filme no substrato ainda possui aspecto irregular, assemelhando-se aos padrões observados em corpos de prova expostos ao $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ por 6 h.

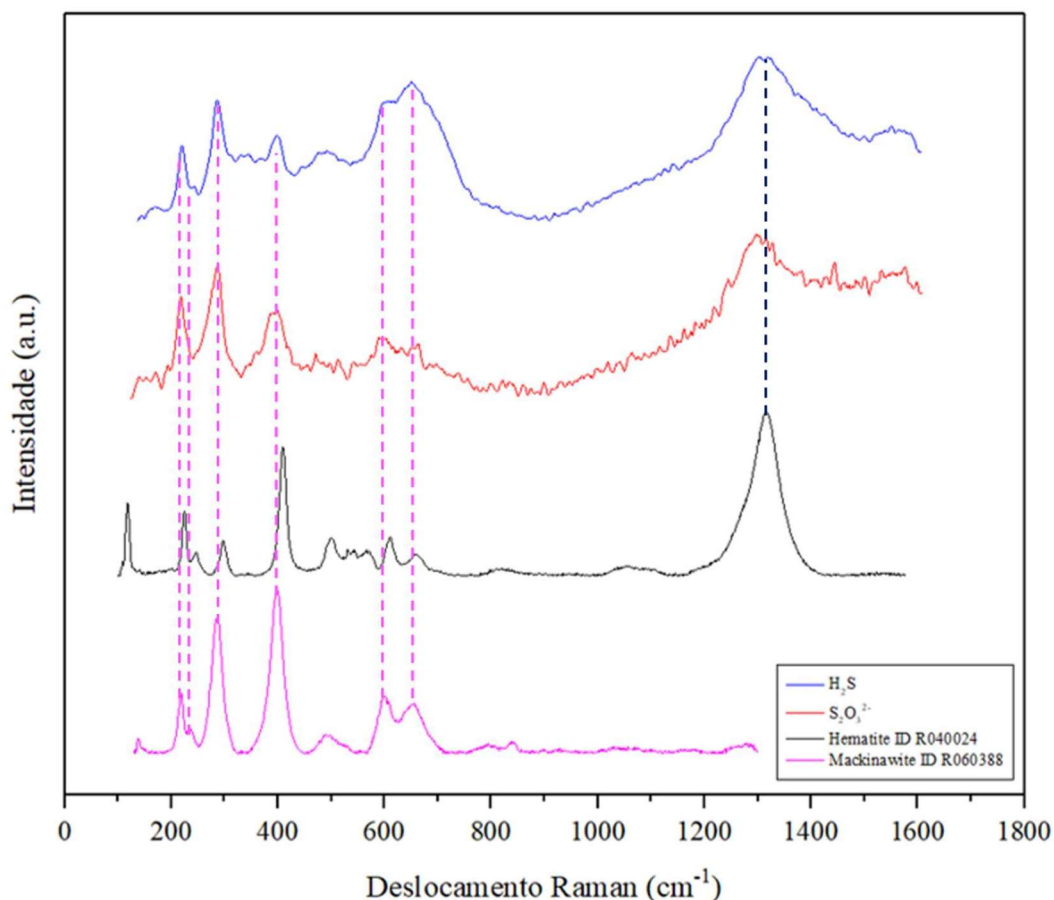
Figura 24 - Morfologia dos filmes formados na superfície do aço em: (a) 48 h de imersão com injeção de H_2S gasoso; (b) 48 h de imersão em solução contendo 10^{-2} mol/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; (c) 6 h de imersão em solução contendo 10^{-2} mol/L de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



Fonte: O AUTOR (2019)

Por fim, os filmes foram analisados por espectroscopia Raman, com o intuito de identificar o tipo de produto de corrosão formado. A Figura 25 apresenta o espectro Raman para os filmes obtidos a partir das imersões nos Meio 1 e 2, além dos espectros padrão obtidos no banco de dados *RRUFF™ Project* (RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND CHEMISTRY) para a *Mackinawite* (MACKINAWITE R060388 - RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND CHEMISTRY), e *Hematite* (HEMATITE R040024 - RRUFF DATABASE: RAMAN, X-RAY, INFRARED, AND CHEMISTRY).

Figura 25. Espectros Raman dos padrões de Hematite, Mackinawite e espectros dos filmes formados a partir das soluções contendo o íon tiosulfato e ácido sulfídrico em meios contendo cloretos.



Fonte: O AUTOR (2019)

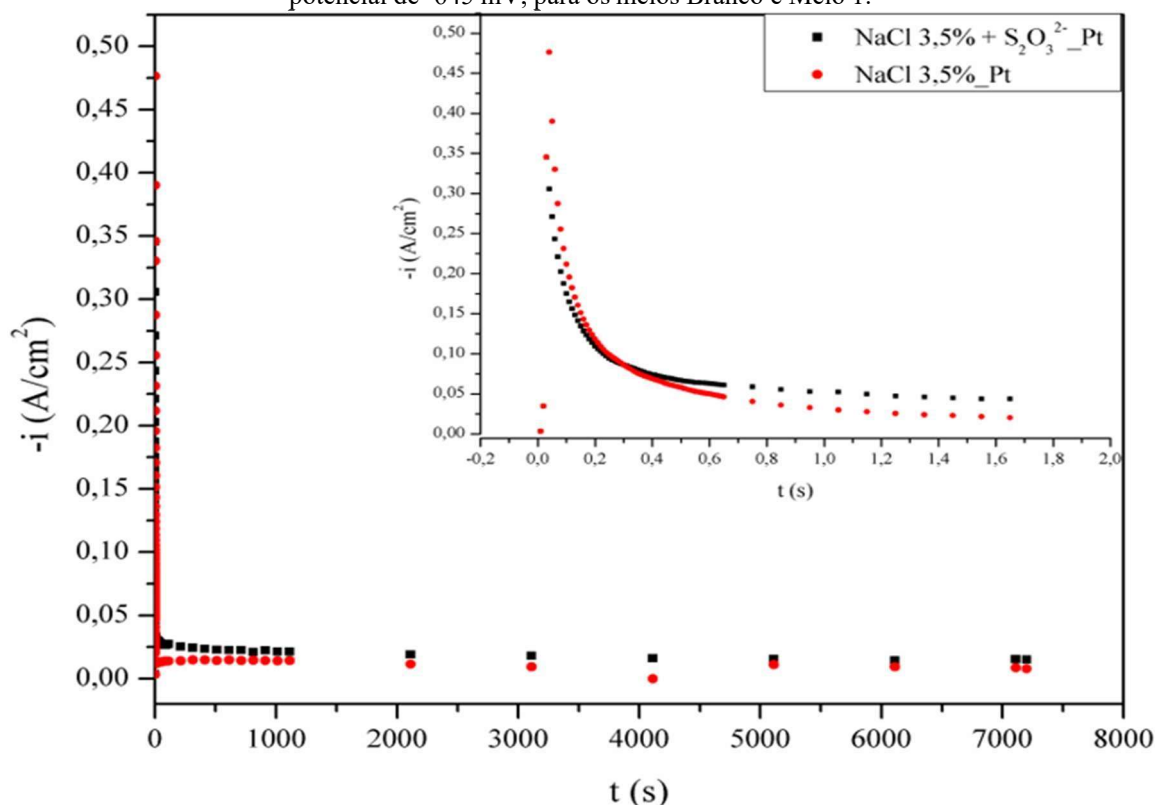
Observa-se os picos característicos da *Mackinawite* (AVRIL *et al.*, 2013; BILLON *et al.*, 2001; BOURDOISEAU *et al.*, 2008; SUN; NEŠIC; PAPA VINASAM, 2008), este produto é tipicamente originado da corrosão do ferro por H_2S , sendo um bom indicativo da similaridade entre os produtos formados pelos dois tipos de agentes agressivos. Muitas das amostras apresentaram início de formação de um produto de corrosão avermelhado, típico da corrosão do ferro em ambiente úmido aerado. Este produto pode aparecer misturado à *Mackinawite* (AVRIL *et al.*, 2013; BOURDOISEAU *et al.*, 2008; SUN; NEŠIC; PAPA VINASAM, 2008), e, assim, mascarar o resultado, mas, também, existem diversas outras formas estáveis do FeS com estruturas e estequiometrias que variam conforme as características específicas da formação (DURET-THUAL *et al.*, 1997; KUHN *et al.*, 2017; PICARD *et al.*, 2018, 2018; SUN; PAPA VINASAM; NESIC, 2006; WANG *et al.*, 2016a; WHITE *et al.*, 2015).

5.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS EXPLORATÓRIOS

O OCP encontrado no Meio 1, utilizando o aço como eletrodo de trabalho, foi de -645 mV, portanto, as curvas de cronoamperometria, foram executadas aplicando esse mesmo potencial. A Figura 26 mostra um rápido aumento da corrente catódica, seguida de uma redução até a estabilização após alguns segundos de polarização, indicando uma taxa de reação constante.

Isoladas da interação com a superfície do aço, as cargas obtidas foram 128,6 C/cm² para o Meio 1 e 69,3 C/cm² para o meio Branco, respectivamente. A diferença entre os valores obtidos (59,3 C/cm²) nos dá uma ideia aproximada de carga envolvida, desconsiderando a evolução de hidrogênio, devido ao potencial aplicado apenas no meio contendo cloretos dissolvidos. Considerando a formação do gás sulfídrico, através da reação estequiométrica de desproporcionamento do ânion tiosulfato (Equação 18), proposta por diversos autores (KAPPES, 2011; MARCUS; PROTOPOPOFF, 1997; TSUJIKAWA *et al.*, 1988, 1993a; WANG *et al.*, 2016b), o balanço de matéria formada, em mols de H₂S por área exposta do eletrodo de trabalho com essa carga, é de $1,54 \times 10^{-4}$ mol H₂S/cm².

Figura 26. Cronoamperometria medida em um eletrodo de platina com área de 0,0314 cm², aplicando o potencial de -645 mV, para os meios Branco e Meio 1.

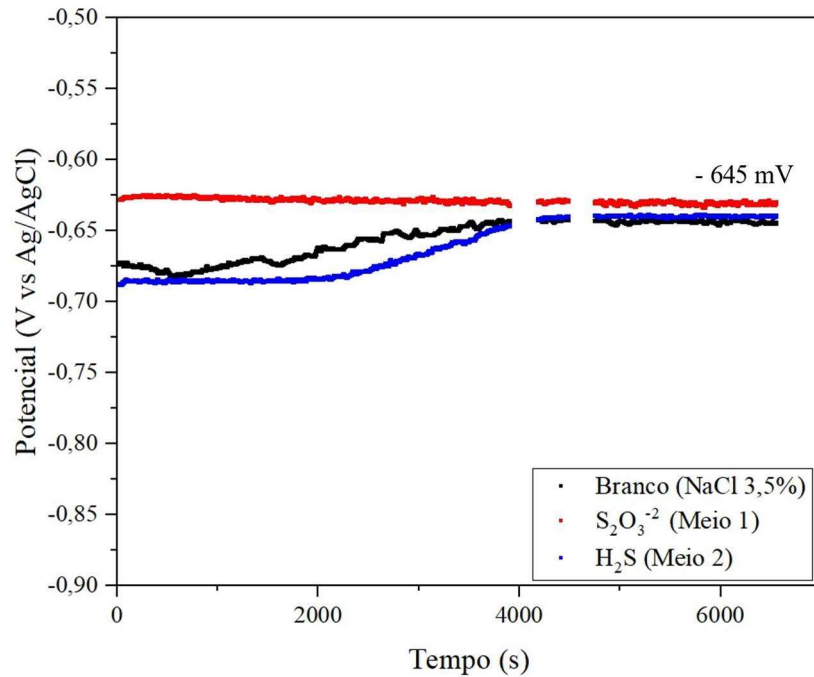


Fonte: O AUTOR (2019)

A medida de OCP para os ensaios exploratórios, executados nos três meios, mostraram que ocorre a estabilização do OCP, para cada uma das condições de meio, e, apesar de haver diferenças de comportamento entre elas logo no início da exposição, as condições de estabilidade se encontram em faixas próximas de potencial, logo após a primeira hora de monitoramento.

A Figura 27 mostra as três condições avaliadas por 2 horas, onde é perceptível um aumento similar do potencial entre o Meio 2 e Branco, de até 3.800 segundos de exposição, sendo este último levemente superior neste mesmo período, mas atingindo, depois disso, uma faixa de equilíbrio bastante próxima dos demais. Este comportamento provavelmente esteja associado a um fluxo diferencial de gás durante o borbulhamento de H₂S, bem como à formação de produtos de corrosão, enquanto que para o Meio 1, observa-se uma tendência de estabilidade desde o início da exposição. O potencial medido com a amostra submetida à injeção de gás sulfídrico na célula parte de uma região mais catódica, porém, se mantém intermediário entre os demais, de maneira análoga à condição de Branco. As lacunas de potencial ao longo do tempo, são devidas aos ensaios de EIE, que serão discutidos posteriormente.

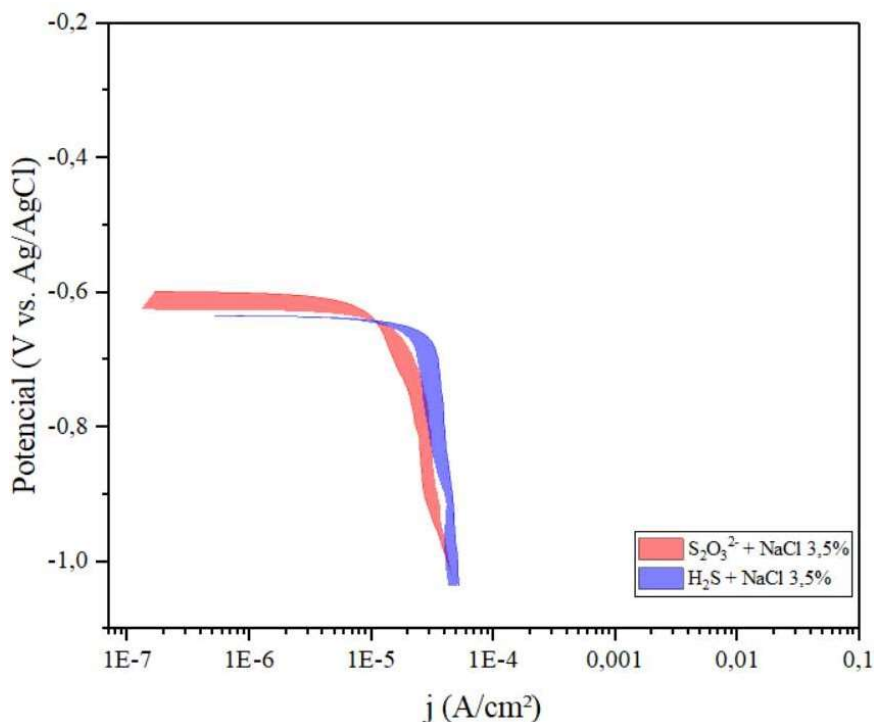
Figura 27. Monitoramento do OCP durante os ensaios exploratórios, complementares às EIE e Polarizações para os três meios estudados



Fonte: O AUTOR (2019)

Para as polarizações realizadas ao final de cada ensaio, catódicas e anódicas, executadas separadamente em triplicatas para cada caso, foram construídas envoltórias, a fim de representar as regiões de variação das curvas de polarização. A partir da representação das envoltórias para o ramo catódico, mostrado na Figura 28, percebe-se que há uma região de densidade de corrente limite na mesma ordem de grandeza, o que indica que o controle da região catódica da polarização é regido por transporte de massa, do H₂S no caso do meio 2 e do S₂O₃²⁻ no caso do meio 1. Observa-se que não há uma variação expressiva entre as densidades de correntes limite catódicas para estes dois sistemas, mostrando que a difusão das espécies eletroativas é similar.

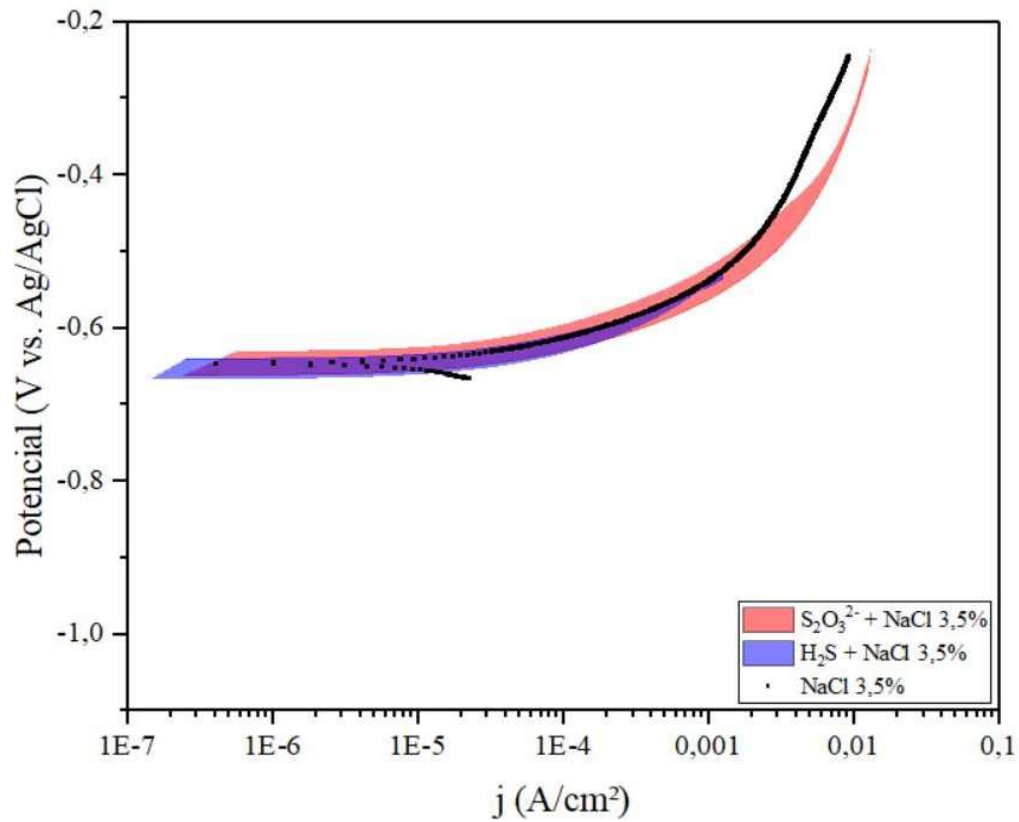
Figura 28. Envoltórias das polarizações catódicas nos Meios 1 e 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

Quando consideramos as regiões para o ramo anódico (Figura 29), nota-se a sobreposição das envoltórias dos Meios 1 e 2, mostrando que há pouca variabilidade entre as regiões nos potenciais e densidades de corrente anódicos, evidenciando um comportamento misto entre transferência de carga (apesar de não apresentar uma reta de Tafel bem definida) e processos difusivos, pelo menos para baixos intervalos de tempo. A sobreposição de uma curva de polarização anódica, levantada para o meio Branco, também se encontra dentro das regiões das envoltórias para os demais meios, sugerindo que a presença de seus constituintes não interfere no comportamento anódico do material testado, que é altamente dependente do teor de cloretos no meio.

Figura 29. Envoltórias das polarizações anódicas nos Meios 1, 2 e curva de polarização anódica para o meio Branco.

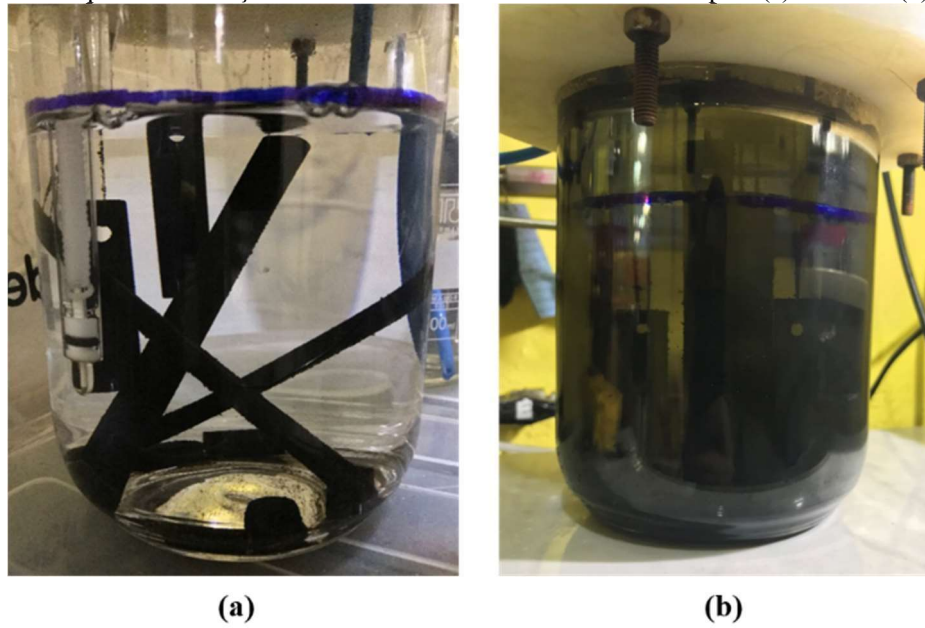


Fonte: O AUTOR (2019)

5.3 ENSAIOS DE IMERSÃO DE LONGA DURAÇÃO

Ao final dos ensaios de imersão para longos períodos de tempo, foi observado o aspecto visual das soluções, tal como mostra a Figura 30. Observou-se uma mudança bastante significativa na coloração da solução Meio 2, em função dos particulados de produtos de corrosão, que se desprenderam e permaneceram em suspensão.

Figura 30. Aspecto das soluções ao final do ensaio de imersão de 250 h para (a) Meio 1 e (b) Meio 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

Após a retirada das amostras da célula de ensaio, elas apresentavam um aspecto como o visto abaixo, na Figura 31. O aspecto final para os dois meios foi visualmente similar, não havendo muita diferença entre as tonalidades do produto de corrosão formado no substrato.

Figura 31. Exemplo do aspecto visual das amostras antes (à esquerda) e após (à direita) dos ensaios de imersão no Meio 1.



Fonte: O AUTOR (2019)

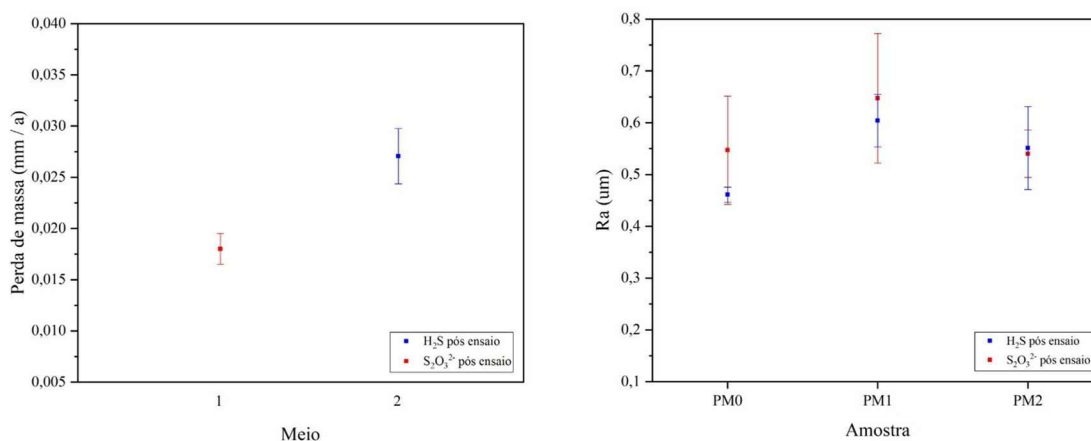
Os ensaios de perda de massa foram executados para os grupos de amostras nos Meios 1 e 2, sendo o Meio 2 a apresentar maiores perdas de massa, como pode ser observado na Tabela 2. Este resultado pode estar relacionado com a grande quantidade de particulados dos produtos de corrosão, desprendidos no Meio 2, fornecendo regiões menos protegidas, permitindo uma corrosão preferencial do substrato.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de perda de massa para os Meios 1 e 2.

Perda de massa para o Meio 1			
Amostra	PM0	PM1	PM2
Tx. De Corrosão [mm/a]	0,017	0,017	0,020
Média [mm/a]	0,018		
Desv. Pad.	0,002		
Perda de massa para o Meio 2			
Amostra	PM1	PM2	PM3
Tx. De Corrosão [mm/a]	0,030	0,029	0,024
Média [mm/a]	0,027		
Desv. Pad.	0,003		

A rugosidade superficial foi analisada nas amostras submetidas ao ensaio de perda de massa por uso da interferometria óptica, onde foram encontrados comportamentos que condizem com os resultados de taxa de corrosão, visto que, apesar de as médias dos valores de Ra serem ligeiramente superiores antes do ensaio, a maior variação entre as médias das medidas pré e pós ensaio, foi na exposta ao Meio 2 (Figura 32).

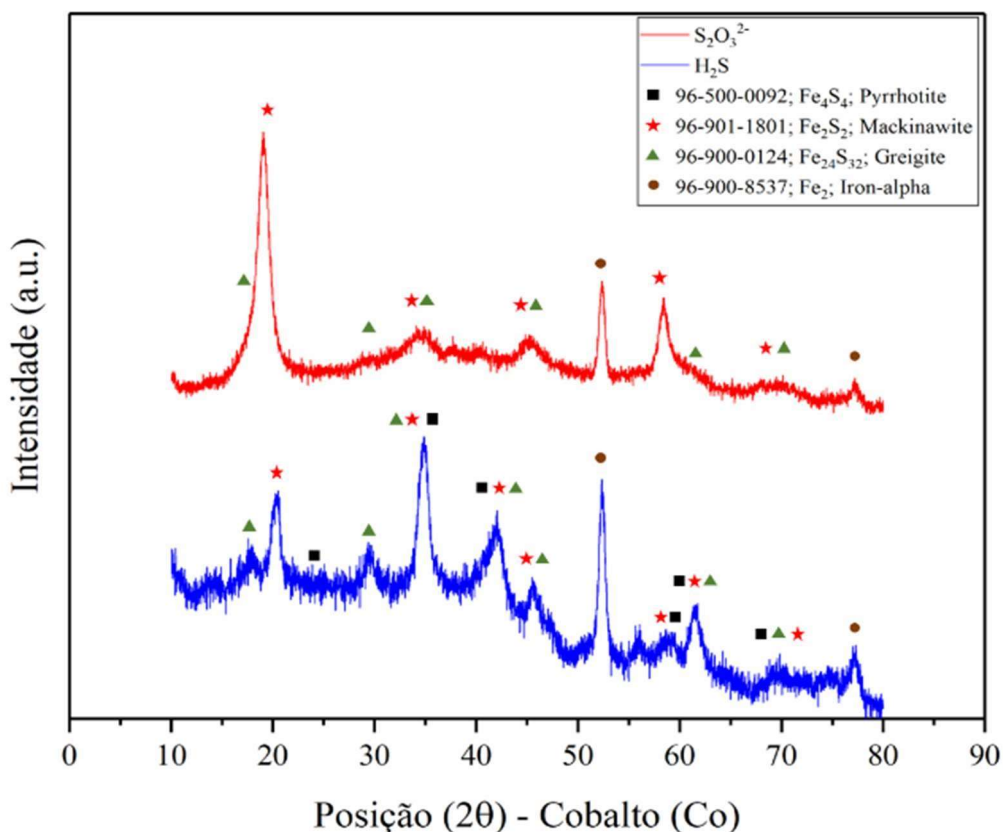
Figura 32. Variação de rugosidade superficial em termos de Ra, pré ensaio e pós ensaio, das amostras submetidas ao ensaio de perda de massa.



Fonte: O AUTOR (2019)

Na caracterização dos produtos de corrosão, após ensaio feito por DRX (Figura 33), é possível notar que nas duas condições estudadas, pelo menos duas das fases características encontradas em produtos de corrosão formados em meios contendo H_2S estão presentes, a Greigita e a Mackinawita. Foi possível também detectar a presença de ferro- α nas duas amostras, provenientes do substrato.

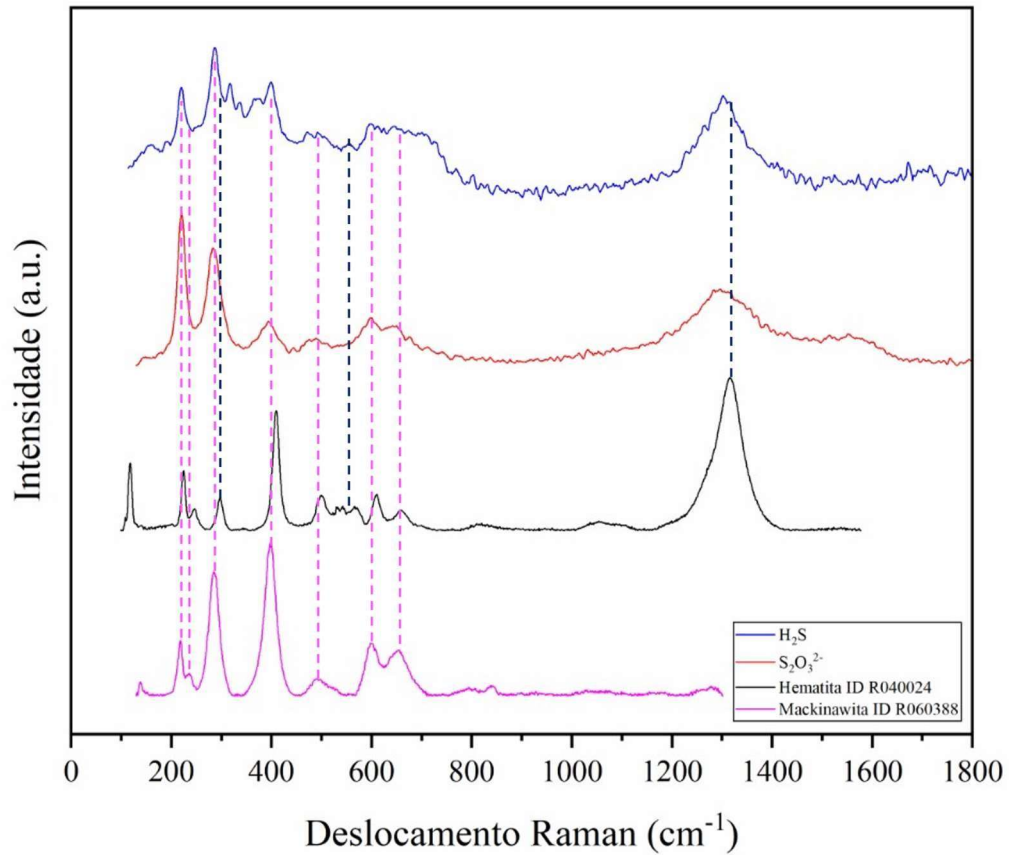
Figura 33. Difração de raios-X realizada em amostras submetidas aos Meios 1 e 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

As caracterizações feitas por meio de espectroscopia Raman podem ser vistas na Figura 34, e mostram comportamento bastante similar aos espectros obtidos para os primeiros ensaios de imersão, com duração de 48 h, com a presença de picos nos comprimentos de onda característicos, tanto da mackinawita como também da hematita, apesar de as intensidades mostrarem algumas diferenças. Isso leva, também, à questão de que, apesar das práticas adotadas para minimizar a exposição dos produtos de corrosão à atmosfera, ainda assim é possível identificar a presença de óxidos de ferro hidratados em sua composição, o que abre margem para uma melhoria na metodologia de manipulação das amostras até serem analisadas.

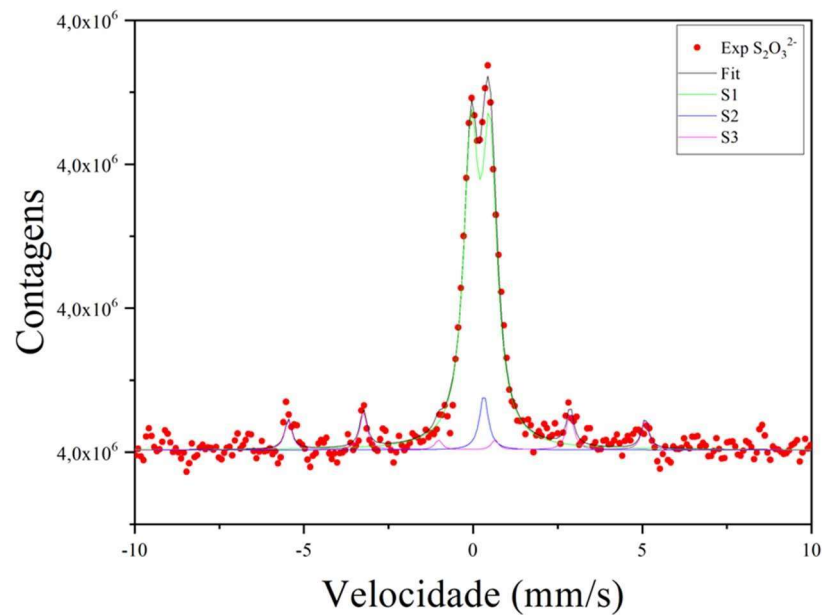
Figura 34. Espectrometria Raman, realizada em amostras submetidas aos Meios 1 e 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

A espectroscopia Mössbauer foi realizada em duas amostras provenientes de cada um dos meios estudados, sendo os espectros visualizados nas Figuras 35 e 36 para o Meio 1 e para o Meio 2, respectivamente. O melhor ajuste para o espectro obtido para o Meio 1 utilizou um sexteto no sítio 2 (S2), referente ao ferro do substrato, e uma contribuição paramagnética, que é bastante próxima aos espectro de Greigita e Mackinawita, principalmente (MORICE; REES; RICKARD, 1969).

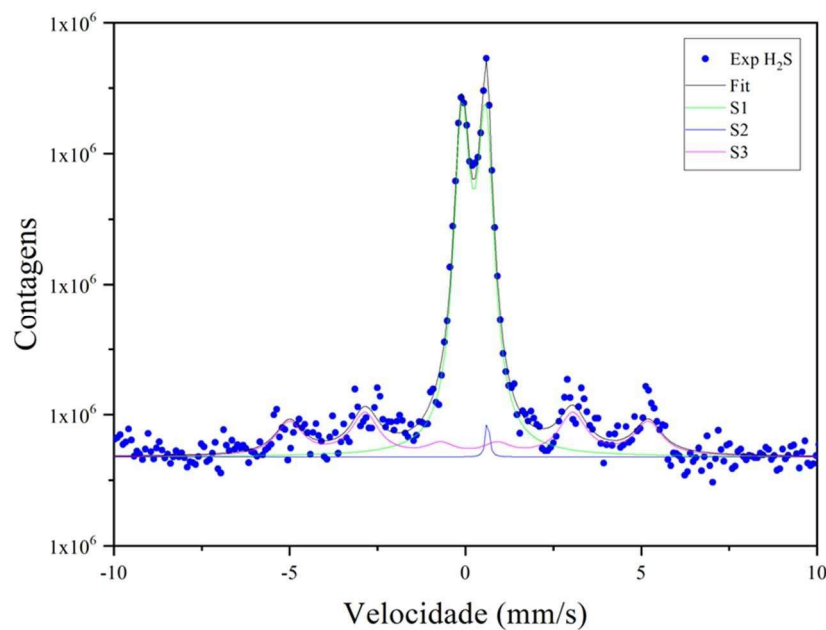
Figura 35. Espectro Mössbauer representativo das amostras submetidas ao Meio 1, onde se encontram os dados experimentais (Exp.), o ajuste da curva (Fit), o sítio 1 (S1) refere-se a uma contribuição paramagnética e o sítio 2 (S2) ao Fe metálico do substrato.



Fonte: O AUTOR (2019)

O segundo espectro teve um comportamento similar, porém, podendo ainda expandir a possibilidade para a Pirrotita (M.I. *et al.*, 1993; MORICE; REES; RICKARD, 1969).

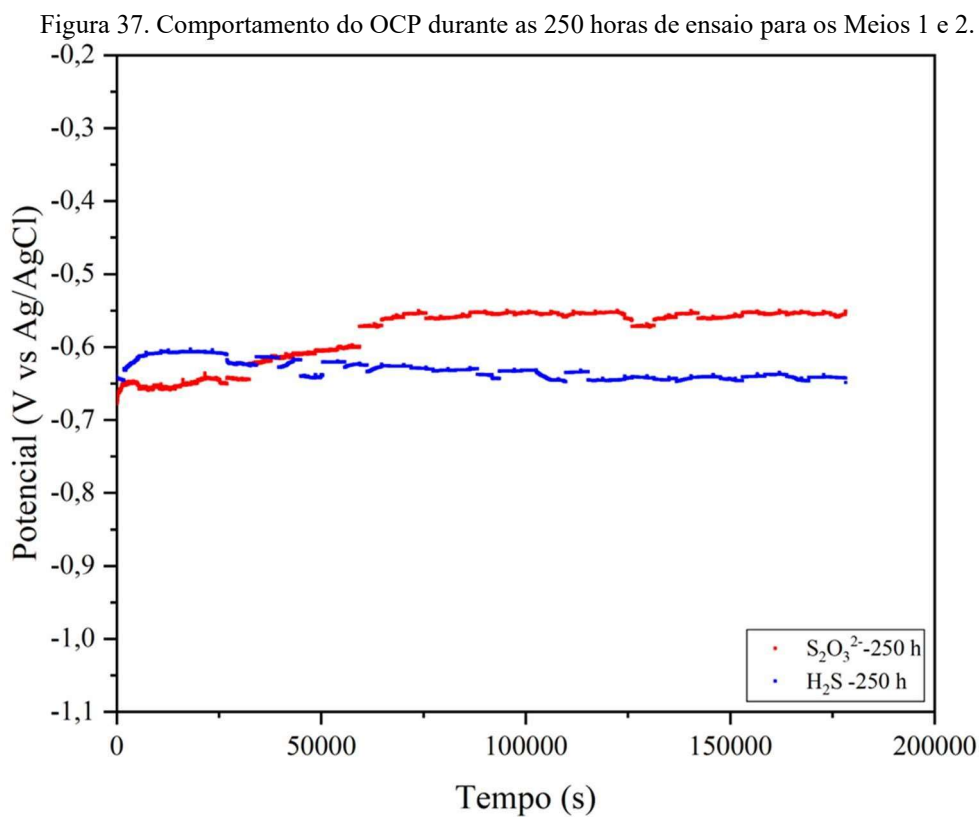
Figura 36. Espectro Mössbauer representativo das amostras submetidas ao Meio 2, onde se encontram os dados experimentais (Exp.), o ajuste da curva (Fit), o sítio 1 (S1) refere-se a uma contribuição paramagnética e o sítio 2 (S2) ao Fe metálico do substrato.



Fonte: O AUTOR (2019)

5.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE LONGA DURAÇÃO

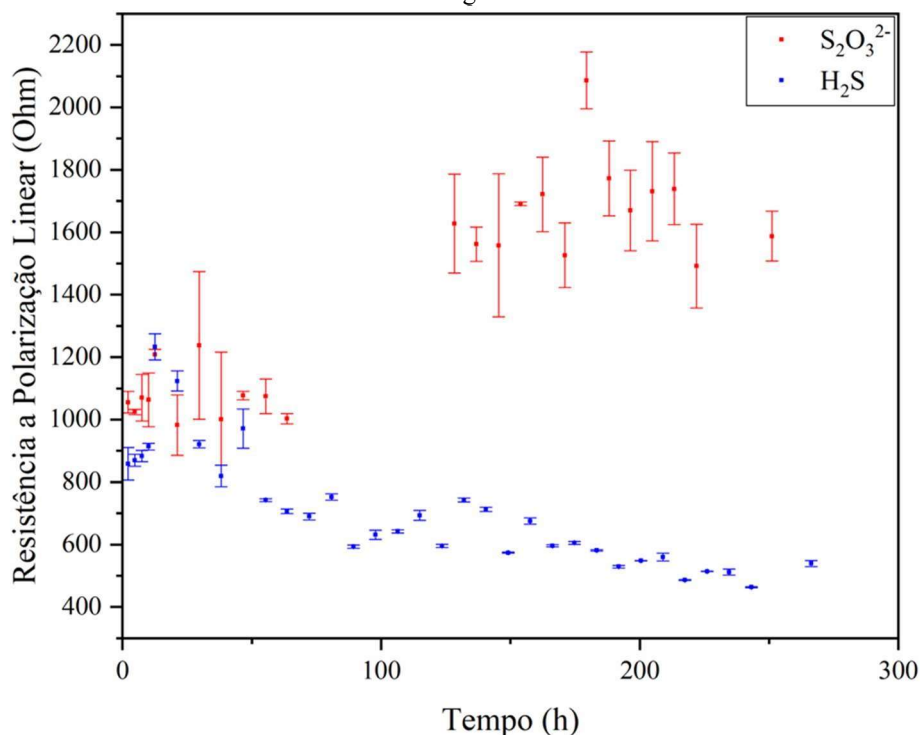
O monitoramento do OCP ao longo do ensaio de longa duração para os Meios 1 e 2, é representado na Figura 36, onde foram retiradas as lacunas da curva, que correspondiam aos momentos durante a execução dos ensaios de EIE e RPL, assim, a interpretação ficaria mais evidente. Nota-se que algumas modificações do comportamento do potencial ocorrem até por volta dos 60000 s de imersão (aproximadamente 17 horas), a partir deste tempo em diante, o comportamento passa a ser bastante estável, até o final dos experimentos, o que garante a condição de confiabilidade dos testes executados ao longo do tempo.



. Fonte: O AUTOR (2019)

A partir dos ensaios de RPL, foram obtidos os valores de R_p , ao longo das faixas de tempo de exposição ao meio (Figura 38). Nota-se que há um aumento de R_p ao longo do tempo para o Meio 1, corroborando a análise visual dos testes de imersão, que mostram a formação de um filme bastante contínuo, sem deslocamentos. Por outro lado, os valores de R_p para o Meio 2, diminuem até aproximadamente 200 h de teste, passando então a ficarem constantes, novamente corroborando com o aspecto visual dos testes de imersão que mostraram grande quantidade de particulados deslocados.

Figura 38. Médias dos Rp obtidos por meio da técnica de RPL em relação às faixas de tempo em que foram realizadas ao longo das 250 h de ensaio.

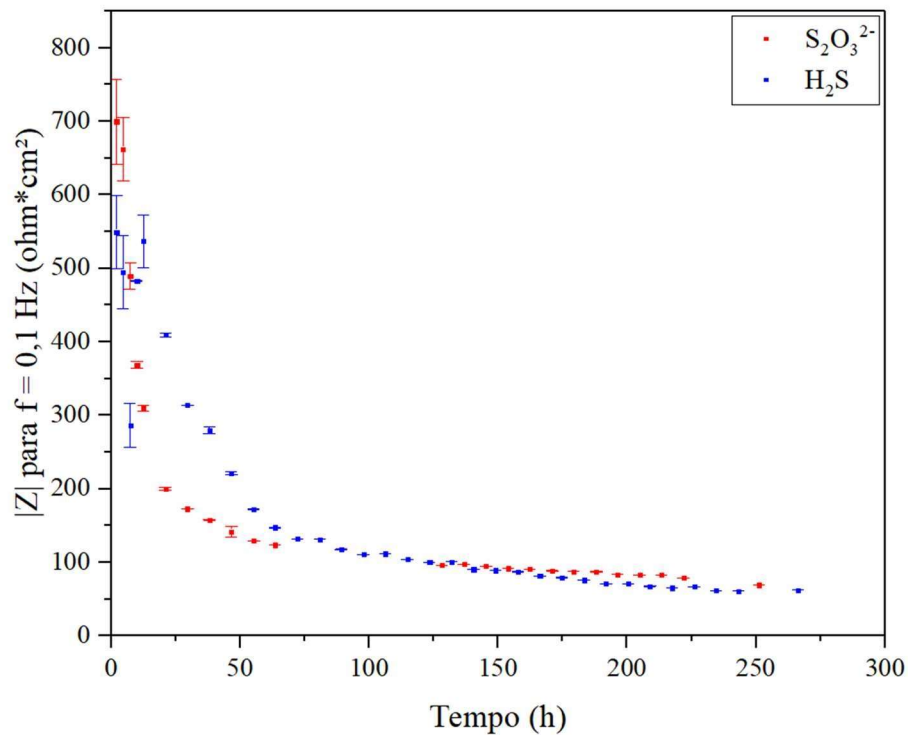


Fonte O AUTOR (2019).

Como a técnica de resistência à polarização linear fornece apenas uma estimativa dos valores de resistência dos filmes, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada, visando uma compreensão mais aprofundada dos fenômenos de superfície.

A Figura 39 mostra como o módulo de impedância, medido na frequência de 0,1 Hz, varia com o tempo de imersão. Observa-se que o módulo de impedância decresce mais rapidamente no Meio 1 em relação ao Meio 2. Parece haver uma nítida modificação na cinética de formação e estabilidade dos produtos formados, conforme o meio utilizado. Contudo, após aproximadamente 75h de imersão, a taxa de decaimento do módulo de impedância diminui drasticamente para ambos os sistemas, e os valores finais são coincidentes, indicando grande similaridade em termos eletroquímicos das camadas de produtos formadas

Figura 39. Médias dos valores do módulo da impedância para a frequência igual a 0,1 Hz ao longo do tempo de ensaio.

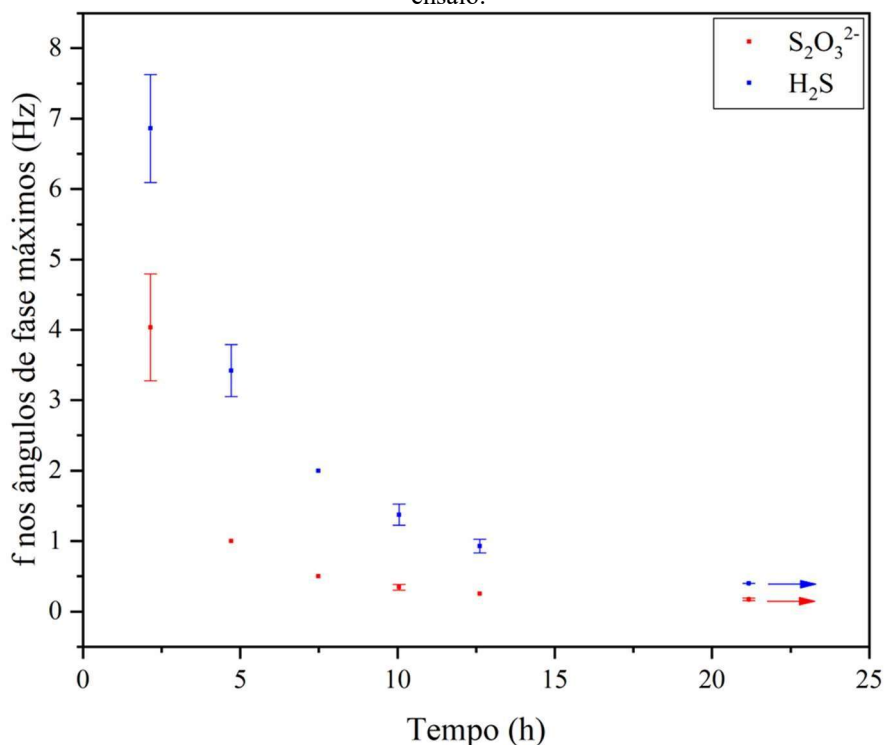


Fonte: O AUTOR (2019)

Os valores médios das frequências nos pontos onde foram encontrados os máximos ângulos de fase para cada sistema, estão representados na Figura 40, em função do tempo de duração do ensaio em que foi possível verificá-los. Isto porque a frequência mais baixa varrida foi de 100 mHz, o máximo do ângulo de fase se deslocou para frequências mais baixas após 22 horas de imersão, impossibilitando sua determinação. Para frequências mais baixas do que esta, a heterogeneidade do sistema apresentava dispersões muito grandes, a ponto de não ser possível obter resultados significativos.

Apesar disso, têm-se um comportamento evidente da queda nos valores de frequência para ambos os meios estudados, e, além disso, fica nítida uma queda mais significativa para o Meio 1 ao longo do período monitorado. Esse comportamento indica que a dupla camada está levando cada vez mais tempo para carregar, o que pode ser um reflexo ligado à topografia da superfície no eletrodo de trabalho, por exemplo, apresentando um aumento da irregularidade na superfície em função da formação de camadas de produto de corrosão. Os valores finais determinados, em todo caso, não diferem muito quando os dois meios são comparados.

Figura 40. Média das frequências nos pontos de maior ângulo de fase ao longo das primeiras 22 horas de ensaio.

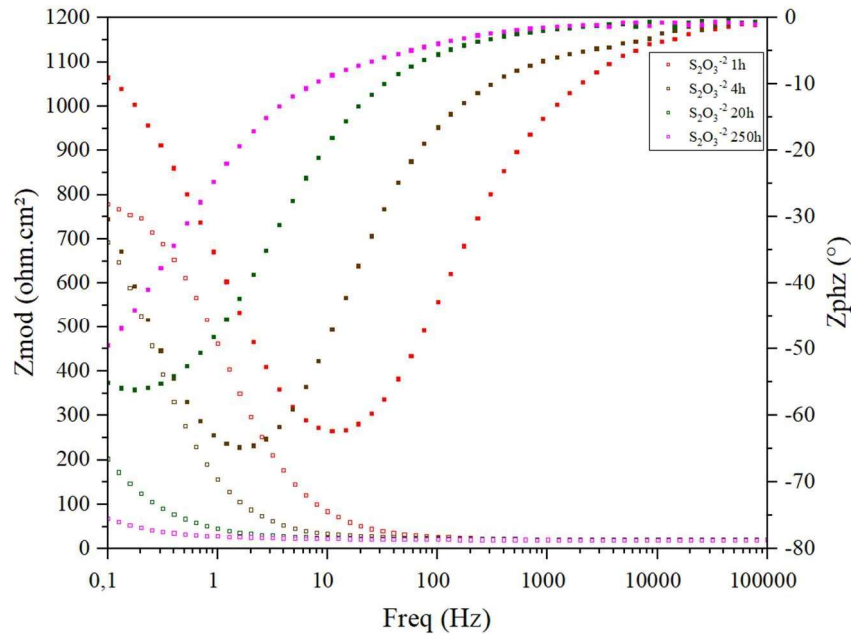


Fonte: O AUTOR (2019)

A Figura 41 mostra o diagrama de Bode, com as representações das curvas levantadas para os tempos de 1 h, 4 h, 20 h e 250 h de ensaio, realizadas no Meio 1. Nela, observa-se o comportamento de deslocamento dos ângulos de fase em direção às frequências mais baixas, indicando uma formação das camadas com caráter não preenchido ou nivelador, ou seja, que acompanham a morfologia do substrato no seu crescimento, aumentando assim a área superficial. Além disso, percebe-se, também, um alargamento dos espectros dos ângulos de fase, o que denota um espessamento, que ao longo do tempo, poderia ser atribuído à formação de camadas laminares sobre as anteriormente formadas. A partir dos diagramas, também é possível notar que não existe mais de uma constante de tempo.

Observa-se, ainda, no diagrama, que apenas o sistema com 1h de imersão mostrou a tendência de formação de patamar no módulo de impedância, enquanto, para tempos mais longos, o crescimento contínuo indica que o patamar pode estar sendo formado apenas em frequências mais baixas. Deste modo, o decaimento do módulo de impedância observado na Figura 39 não necessariamente representa filmes menos protetivos, mas, apenas, que o máximo do módulo está deslocado para frequências mais baixas.

Figura 41. Diagrama de Bode para os tempos de ensaio de 1 h, 4 h, 20 h e 250 h no Meio 1.

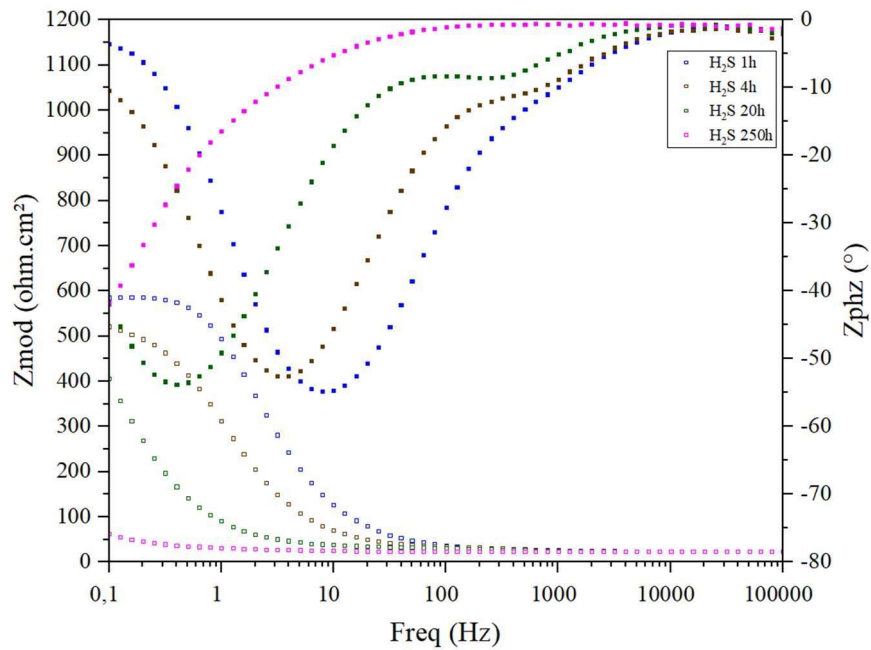


Fonte: O AUTOR (2019)

O diagrama de Bode, com as representações das curvas levantadas para os tempos de 1 h, 4 h, 20 h e 250 h de ensaio no Meio 2 (Figura 42), também apresenta um comportamento de deslocamento dos ângulos de fase em direção às mais baixas frequências, mas é menos expressivo o comportamento de alargamento deles ao longo dos tempos de imersão. Isso sugere que há formação de camadas também não niveladoras, porém, com menor crescimento dessa camada, no sentido de o espessamento do mesmo ser mais lento. Outro ponto importante a ser ressaltado é o fato de que, a partir de 4 h de ensaio, o diagrama passa a apresentar duas constantes de tempo. Isto poderia ser atribuído a um sistema onde há regiões preferenciais de recobrimento, e, eventualmente, isso ser consequência de uma heterogeneidade da própria microestrutura do substrato, se a cinética de nucleação e crescimento do filme for muito menor para o Meio 2 em relação ao Meio 1.

Isto seria uma hipótese válida, visto que depois de algumas horas decorridas, essa segunda constante de tempo deixa de existir, o que vai de encontro a todas as observações de amostras em imersão, onde esse comportamento era visualmente perceptível.

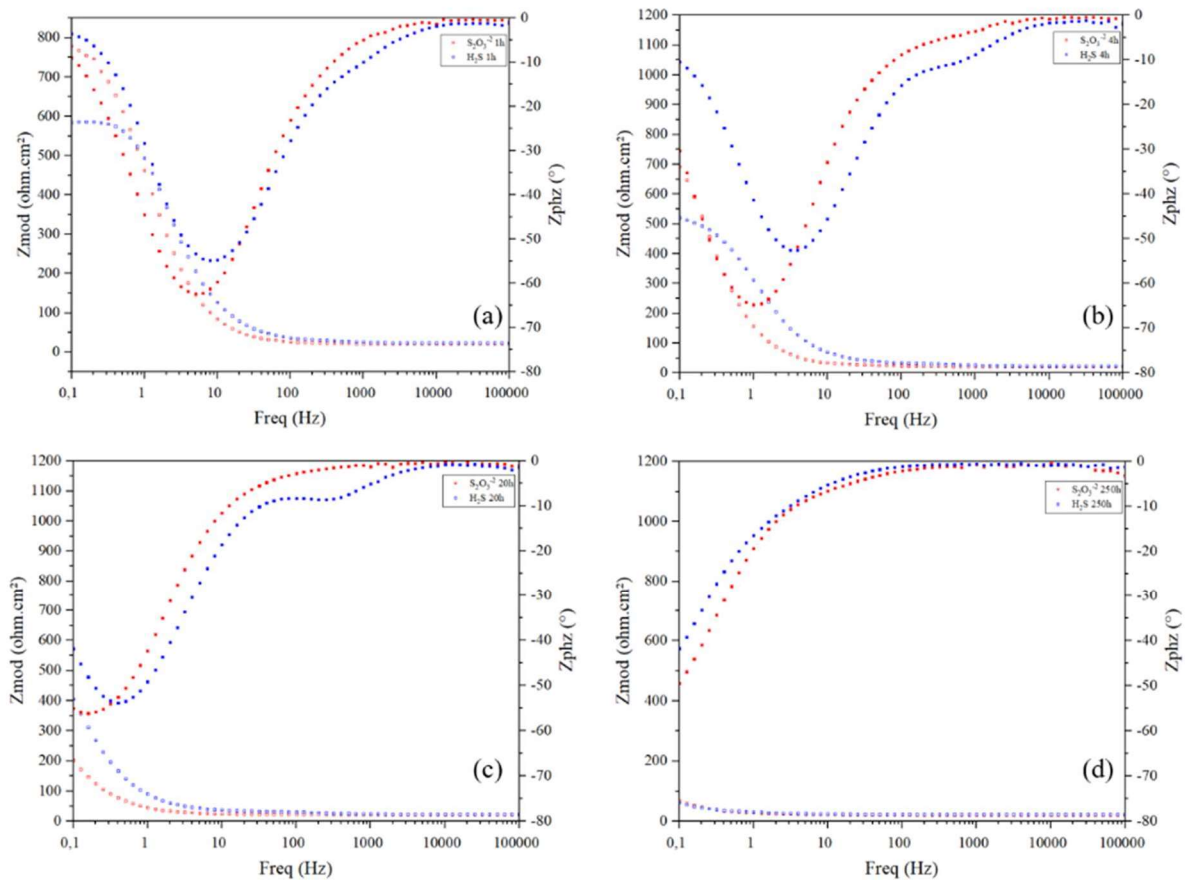
Figura 42. Diagrama de Bode para os tempos de ensaio de 1 h, 4 h, 20 h e 250 h no Meio 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

Comparando os dois meios para um mesmo tempo de imersão, com a utilização dos diagramas de Bode da Figura 43, é possível notar que os ângulos de fase para o Meio 1 estão sempre posicionados em frequências mais baixas do que para o Meio 2, independente do momento da varredura. Com base nisso, seria possível inferir que o crescimento da camada de barreira para o Meio 1 é mais heterogêneo ou descontínuo. Isto poderia ser consequência da cinética de crescimento mais elevada para esse sistema, frente ao Meio 2. Para o maior tempo, na Figura 43(d), as impedâncias parecem tender a ficarem bastante próximas, novamente mostrando bastante similaridade entre os produtos formados.

Figura 43. Diagramas de Bode para os Meios 1 e 2 em (a) 1 h, (b) 4 h, (c) 20 h e (d) 250 h.

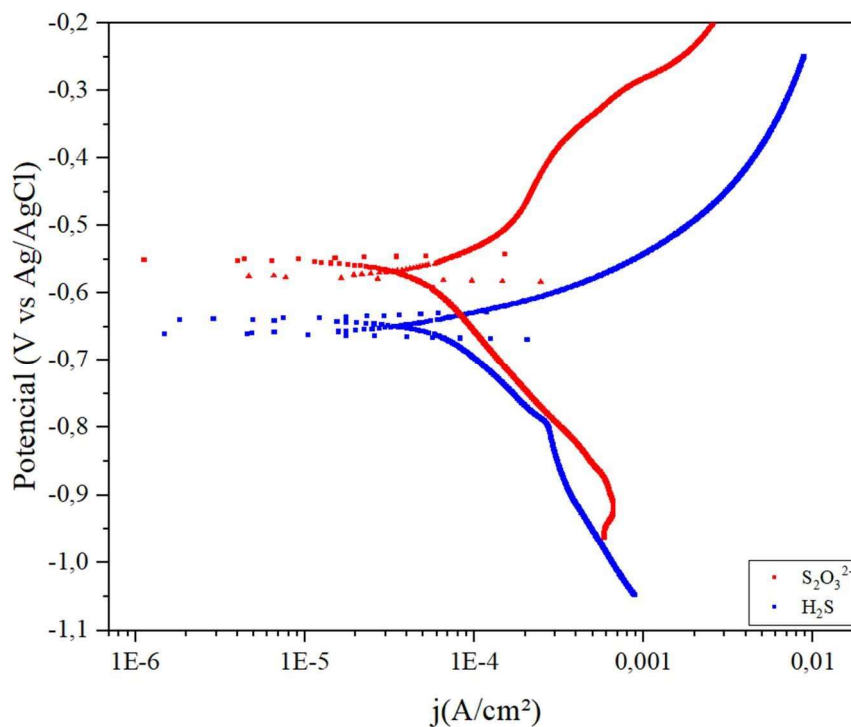


Fonte: O AUTOR (2019)

Por fim, foram conduzidas polarizações completas no final da imersão (Figura 44), bem como mostrado ao final do acompanhamento do OCP, o potencial de partida para a polarização no Meio 1 está deslocado para valores menos negativos, em comparação com o Meio 2.

Além disso, analisando o ramo catódico das curvas para o Meio 1, nota-se uma região bastante linear, por quase uma década de densidade de corrente, até atingir o que parece ser uma corrente limite catódica, maior do que para o Meio 2. Em relação ao comportamento do Meio 2, há também uma região linear, logo após o início da polarização, que denota um mecanismo de transferência de carga similar ao do Meio 1, já que as inclinações nessa região são bastante parecidas. Esse mecanismo, logo em seguida, parece ser sobreposto por um controle por transporte de massa, dado que atinge uma corrente limite em potenciais menos negativos do que no caso anterior, porém, para sobrepotenciais maiores, volta a ter o mesmo comportamento linear, muito provavelmente em função da reação de hidrogênio, o que parece ainda não ter iniciado no Meio 1.

Figura 44. Curvas de polarização potenciodinâmica ao final das 250 horas de ensaio para os Meios 1 e 2.



Fonte: O AUTOR (2019)

No ramo anódico, nota-se em ambas, um controle misto dos sistemas, apesar de o comportamento ser bastante distinto entre elas, chamando a atenção para o Meio 1, que apresenta uma tendência de formação de camada muito superior e mais aderente.

Isso iria de encontro, tanto com os valores de R_p mais resistivos, encontrados para o Meio 1 a partir das análises de RPL, quanto com condições de quantidade de particulado em suspensão ao final dos dois ensaios de imersão para longos períodos de tempo, que no caso do Meio 2.

O despreendimento de algum produto de corrosão poderia ter relação também com a reação de hidrogênio ter ocorrido somente em no ambiente saturado com H_2S gasoso e o reflexo no ramo anódico.

6 CONCLUSÕES

A cinética do tiosulfato é maior que a do sulfeto de hidrogênio, formando filmes mais homogêneos e aderentes, levando a uma maior agressividade apresentada pelo H₂S gasoso nas concentrações testadas.

- i. Taxa de formação do produto de corrosão no tiosulfato é maior, recobrando uma maior região em menos tempo;
- ii. Ambos os filmes são compostos por formas alotrópicas do FeS, porém os resultados não foram conclusivos em relação a afirmar qual deles ou se é uma mistura;
- iii. Para longos tempos de imersão o meio contendo H₂S gasoso foi mais agressivo, apresentando uma perda de massa em torno de 43 % maior, corroborado pela voltametria ao final das 250 h de imersão;
- iv. Os espectros de EIE mostraram filmes muito similares em 250 h apesar da cinética ser diferente.

A superfície é completamente revestida para tempos de imersão maiores que 1h em solução contendo o íon tiosulfato. O filme forma uma camada homogênea com deposição de partículas globulares superficiais.

A rugosidade média aumenta com o tempo de imersão até 48h, associado a uma maior quantidade de partículas globulares.

O filme obtido a partir de H₂S gasoso se mostrou heterogêneo, com cobertura incompleta da superfície. Outra evidência disso é sugerida pelo comportamento do perfil dos diagramas de Bode, obtidos a partir dos ensaios de EIE por longos períodos, por mostrar uma segunda constante de tempo surgindo no espectro a partir das 4 horas de exposição do eletrodo de trabalho ao Meio 2, e desaparecendo a partir de tempos maiores.

A espessura dos filmes obtidos a partir de tiosulfato aumentou, seguindo um comportamento linear com o logaritmo do tempo, cuja taxa de crescimento foi de 12,2 µm/década.

A variação do potencial de circuito aberto mostrou tendência de formação de um filme contínuo em soluções contendo tiosulfato, ao passo que, em soluções contendo H₂S gasoso,

houve oscilações, indicando a formação de filmes descontínuos nos ensaios exploratórios. Por outro lado, para os maiores tempos de imersão, o comportamento de ambos os sistemas é muito similar, apresentando potenciais de circuito aberto semelhantes.

A taxa de corrosão encontrada para o Meio 1 se mostrou menor do que a encontrada no Meio 2, para esses tempos de imersão.

Os espectros Raman dos produtos obtidos nos testes exploratórios mostraram formação de *Mackinawita*, com presença de Hematita, mesmos compostos encontrados para o caso das imersões em tempos mais longos.

Através das análises de espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X, foram encontraram evidências da formação de produtos de corrosão, similares entre as amostras.

Em relação a conclusão evidenciada nos testes exploratórios, os resultados demonstraram que é possível obter H₂S a partir da reação com tiosulfato, no entanto, a cinética de formação dos produtos de corrosão é maior em comparação àquela apresentada pelo H₂S gasoso. Contudo para tempos de imersão mais longos, os espectros de impedância sugerem filmes com características superficiais similares.

Uma ressalva, contudo, deve ser feita com respeito às polarizações ao final de 250 h de imersão, que mostraram um comportamento mais protetivo dos produtos formados pela imersão no Meio 1. Este resultado sugere que o fornecimento de H₂S na superfície do aço é mais efetivo quando originado da reação do tiosulfato, do que quando ele está presente na concentração de 0,1% na mistura gasosa.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, diversos aspectos podem ser abordados:

Realizar ensaios de imersão por tempos mais longos, como sugerido pela norma NACE TM0169/G31 – 12A, 2012, que recomenda pelo menos 500 horas para sistemas que apresentam taxa de corrosão na faixa das obtidas neste trabalho;

Melhoria da metodologia de conservação dos produtos de corrosão, visando uma análise estrutural mais detalhada;

Mapeamento mais refinado, em termos da estrutura dos compostos formados no substrato e meio salino específico a partir do H_2S , para que possa ser feito um estudo posterior da concentração ideal de $S_2O_3^{2-}$, a fim de poder utilizá-lo como substituto, de maneira efetiva, em ensaios de qualificação de materiais em diversas abordagens. Esse ponto inclui tentar retirar amostrar do produto de corrosão em pó, para diminuir os efeitos de orientação preferencial, e influência do substrato metálico nos difratogramas de raios-X. Essa medida também abriria margem para análises de espectroscopia Mössbauer por transmissão, e, talvez, um melhor resultado na espectroscopia Raman;

Realizar as simulações dos espectros de Nyquist obtidos a partir dos ensaios de EIE. Isso traria uma riqueza de informações acerca dos mecanismos envolvidos nos meios, fornecendo subterfúgios para a descrição dos mecanismos com uma maior profundidade;

Desenvolver uma metodologia de determinação do H_2S gerado em solução, que não envolva titulação com tiosulfato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry.** . [s. l.], [s. d.]. Disponível em: http://rruff.info/general=r060388/rruff_id/asc/display=default/. Acesso em: 14 mar. 2018.
- 4SUBSEA, AS. **Un-bonded Flexible Risers: Recent Field experience and Actions for Increased Robustness.** Nesbru: 4Subsea AS: PSA Norway, 2013. Disponível em: <http://www.ptil.no/getfile.php/PDF/Rapporter/4Subsea_%20PSA-Norway_Flexibles-rev5.pdf>. Acesso em: 1 set. 2017.
- ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics - Fundamentals and applications.** 3rd. ed. [S. l.]: Taylor & Francis Group, 2005.
- ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.** Rio de Janeiro: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf. Acesso em: 2 abr. 2017.
- ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.** Rio de Janeiro: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2018. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf. Acesso em: 15 abr. 2019.
- ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2. **Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 2: Cracking-resistant carbon and lowalloy steels, and the use of cast irons.** [S. l.: s. n.].
- API 17J. **API SPECIFICATION 17J: Specification for Unbonded Flexible Pipe.** 4rd ed. ed. Washington, D.C. [s. n.].
- API RP 17B. **API Recommended Practice 17B / ISO 13628-11.** Washington, D.C. [s. n.]. *E-book*.. Acesso em: 10 jan. 2017.
- ASRAR, Nausha *et al.* Corrosion—The Longest War. **Oilfield Review**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 16, 2016.
- AVRIL, Caroline *et al.* Raman spectroscopic properties and Raman identification of CaS-MgS-MnS-FeS-Cr₂FeS₄ sulfides in meteorites and reduced sulfur-rich systems. **Meteoritics & Planetary Science**, [S. l.], v. 48, n. 8, p. 1415–1426, 2013.
- AYAGOU, Martien Duvall Deffo *et al.* EIS STUDY OF IRON AND STEEL CORROSION IN AQUEOUS SOLUTIONS AT VARIOUS CONCENTRATIONS OF DISSOLVED H₂S: IMPACT OF OXYGEN CONTAMINATION. [S. l.], p. 12, 2019.

BAI, Yong; BAI, Qiang. **Subsea pipelines and risers**. 1st ed ed. Kidlington, Oxford: Elsevier, 2005. (Elsevier ocean engineering book series).v. v. 6

BAI, Yong; BAI, Qiang. Subsea Corrosion and Scale. *In: Subsea Engineering Handbook*. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 455–487. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128126226000178>. Acesso em: 8 jul. 2019.

BALLESTEROS, Adriana Forero; GOMES, José Antônio Ponciano; BOTT, I. S. Corrosion Evaluation of SAW Welded API 5L X-80 Joints in H₂S-Containing Solution. **Materials Research**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 417–426, 2015.

BELTRAO, Ricardo L. Carneiro *et al.* Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil. *In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE 2009*, Houston, Texas. **Offshore Technology Conference**. . *In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE*. Houston, Texas: Offshore Technology Conference, 2009. Disponível em: <http://www.onepetro.org/doi/10.4043/19880-MS>. Acesso em: 25 abr. 2019.

BENNING, Liane G.; WILKIN, Rick T.; BARNES, H. L. Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 167, n. 1–2, p. 25–51, 2000.

BILLON, G. *et al.* Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 3, n. 17, p. 3586–3592, 2001.

BOTT, Ivani de Souza; BALLESTEROS, Adriana Forero; PONCIANO, José Antônio Cunha. SUSCEPTIBILIDADE DE JUNTAS SOLDADAS CIRCUNFERENCIAIS DE AÇO API 5L X80 À CORROSÃO SOB TENSÃO E À FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 147–152, 2010.

BOURDOISEAU, J. A. *et al.* Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 50, n. 11, p. 3247–3255, 2008.

COSER, Tiago Brun. **Avaliação de revestimento protetor de alumínio aplicado a arames da armadura de tração de dutos flexíveis**. 2016. Mestrado em Engenharia - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/149824>. Acesso em: 9 jan. 2017.

DE MORAES, F. D.; BASTIAN, F. L.; PONCIANO, J. A. Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 47, n. 6, p. 1325–1335, 2005.

DE SOUZA, Vanessa Moura. **ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S PARA SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE ÓLEO E GÁS**. 2012. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2012. Disponível em: http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/VanessaMouraDeSouza.pdf. Acesso em: 19 jul. 2017.

DÉSAMAIS, N. *et al.* Use of High Strength Steel Wires for Flexible Pipe in Low Sour Service Conditions: Impact on Deep Water Applications. *In: INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE 2007*, Lisbon, Portugal. **Anais [...]**. . *In:*

INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE. Lisbon, Portugal: International Society of Offshore and Polar Engineers, 2007.

DURET-THUAL, C. *et al.* The role of thiosulfates in the pitting corrosion of Fe-17Cr alloys in neutral chloride solution: electrochemical and XPS study. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 39, n. 5, p. 913–933, 1997.

EIA, U. S. Energy Information Administration; MANNING, Matthew. **Offshore production nearly 30% of global crude oil output in 2015 - Today in Energy - U.S. Energy Information Administration (EIA)**. [S. l.], 2016a. Site governamental. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=28492>. Acesso em: 29 mar. 2017.

EIA, U. S. Energy Information Administration; MANNING, Matthew. **Offshore oil production in deepwater and ultra-deepwater is increasing**. [S. l.], 2016b. Site governamental. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=28552>. Acesso em: 28 mar. 2017.

EZUBER, Hosni M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials & Design**, [S. l.], v. 30, n. 9, p. 3420–3427, 2009.

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes**. 3rd ed ed. Trondheim: Marintek, NTNU, 4Subsea, 2014.

GALVELE, José R. **Corrosion**. VII ed. Washington, D.C.: Eva V. Chesneau, 1979.

GENCHEV, Georgi *et al.* Metallic, oxygen-containing reaction products after polarisation of iron in H₂S saturated saline solutions. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 98, p. 725–736, 2015.

GUIDOTTI, T. L. Hydrogen sulphide. **Occupational Medicine**, [S. l.], v. 46, n. 5, p. 367–371, 1996.

HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and corrosion control in oil and gas production**. Hoboken, N.J: Wiley, 2011. (Wiley series in corrosion).

Hematite R040024 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. . [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <http://rruff.info/hematite/source/asc/display=default/R040024>. Acesso em: 14 mar. 2018.

HEMMINGSSEN, Tor. The electrochemical reaction of sulphur—oxygen compounds—part I. A review of literature on the electrochemical properties of sulphur/sulphur—oxygen compounds. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 37, n. 15, p. 2775–2784, 1992.

KAPPES, Mariano Alberto. **Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies**. 2011. - The Ohio State University, [S. l.], 2011. Disponível em: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu1322090561. Acesso em: 9 jan. 2017.

KELSALL, G. H.; THOMPSON, I. Redox chemistry of H₂S oxidation in the British Gas Stretford Process Part I: Thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K. **Journal of Applied Electrochemistry**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 279–286, 1993.

KUHN, S. J. *et al.* Structure and property correlations in FeS. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, [S. l.], v. 534, p. 29–36, 2017.

KVAREKVÅL, Jon; MOLONEY, Jeremy. Sour corrosion. *In: Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 113–147. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081011058000061>. Acesso em: 10 jun. 2019.

LEMO, C. A. D. **Análise de fadiga em risers flexíveis**. 2005. Doutorado em Engenharia - Programa de engenharia naval e oceânica, Instituto de pósgraduação e pesquisa em engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MACDONALD, Digby D.; ROBERTS, Bruce; HYNE, James B. Corrosion of carbon steel during cyclical exposure to wet elemental sulphur and the atmosphere. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 18, n. 5, p. 499–501, 1978.

Mackinawite R060388 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. . [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <http://rruff.info/mackinawite/R060388>. Acesso em: 14 mar. 2018.

MARCUS, P.; PROTOPOPOFF, E. Thermodynamics of thiosulfate reduction on surfaces of iron, nickel and chromium in water at 25 and 300 C. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 39, n. 9, p. 1741–1752, 1997.

M.I., da Costa Jr. *et al.* Mössbauereffect study of corrosion products from a Brazilian oil refinery. [S. l.], p. 2, 1993.

MILLERO, Frank J. The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. **Marine Chemistry**, [S. l.], v. 18, n. 2–4, p. 121–147, 1986.

MORAIS, José Mauro de. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. Brasília: Ipea, 2013.

MORICE, J. A.; REES, L. V. C.; RICKARD, D. T. Mössbauer studies of iron sulphides. [S. l.], p. 6, 1969.

NACE G1 - 03. **Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test**. Houston, TX: NACE International, 2011.

NACE INTERNATIONAL. **Standard recommended practice: field corrosion evaluation using metallic test specimens**. Houston, TX: NACE International, 2004.

NACE, INTERNATIONAL INSTITUTE. **NACE TM177**. Standard test method: laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments ed. Houston, Tex.: Nace International, 2005.

NACE TM0169/G31 – 12A. **Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. Houston, TX: NACE International, 2012.

NEGREIROS, Luiz Antonio Sulino de. **Avaliação da resistência à fadiga e corrosão-fadiga da armadura de tração de um riser flexível retirado de operação**. 2016. Mestrado em Engenharia - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/150496>. Acesso em: 3 fev. 2017.

NING, Jing *et al.* A Thermodynamic Model for the Prediction of Mild Steel Corrosion Products in an Aqueous Hydrogen Sulfide Environment. **CORROSION**, [S. l.], v. 71, n. 8, p. 945–960, 2015.

PAPAVINASAM, Sankara. Materials. *In: Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*. [S. l.]: Elsevier, 2014. p. 133–177. *E-book*. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123970220000030>. Acesso em: 9 jan. 2017.

PESSU, Frederick *et al.* Localized and general corrosion characteristics of carbon steel in H₂S environments. *In: CORROSION CONFERENCE & EXPO 2019*, Nashville, Tennessee. **Anais [...]**. *In: CORROSION CONFERENCE & EXPO*. Nashville, Tennessee: NACE International, 2019.

PICARD, Aude *et al.* Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 220, p. 367–384, 2018.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. [S. l.]: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000. (McGraw-Hill handbooks).

ROGOWSKA, M. *et al.* Effect of Fe ion concentration on corrosion of carbon steel in CO₂ environment. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, [S. l.], v. 51, n. 1, p. 25–36, 2016.

ROGOWSKA, Magdalena *et al.* Impact of the Content of Fe Ions on the Corrosion Behavior of Steel Wires. *In: EUROCORR, EUROPEAN CORROSION CONGRESS 2013*, **Anais [...]**. *In: EUROCORR, EUROPEAN CORROSION CONGRESS*. [S. l.: s. n.] p. 343; 1–14.

SCHMITT, G. Effect of Elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas Systems. **Corrosion**, [S. l.], v. 47, n. 4, p. 285–308, 1991.

SIMONSEN, A. **Inspection and monitoring techniques for un-bonded flexible risers and pipelines**. 2014. Mestrado - University of Stavanger, [s. l.], 2014.

SUN, W.; NEŠIĆ, S.; PAPAVINASAM, S. Kinetics of corrosion layer formation. Part 2—Iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate layers in carbon dioxide/hydrogen sulfide corrosion. **Corrosion**, [S. l.], v. 64, n. 7, p. 586–599, 2008.

SUN, Wei; NESIC, Srdjan. A Mechanistic Model of H₂S Corrosion of Mild Steel. *In: CORROSION CONFERENCE & EXPO 2007, Athens, Ohio. Anais [...]. In: CORROSION CONFERENCE & EXPO. Athens, Ohio: NACE International, 2007. p. 26.*

SUN, Wei; PAPA VINASAM, Sankara; NESIC, Srdjan. Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion. **CORROSION 2006**, [S. l.], 2006. Disponível em: <http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/nestic/papers/fulltext/conference-84.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2017.

TSUJIKAWA, S. A new test method for predicting pitting corrosion resistance of CRA's in sour environments. *In: 1988, St. Louis, Missouri. Anais [...]. St. Louis, Missouri: NACE International, 1988.*

TSUJIKAWA, S. *et al.* A New Test Method for Predicting Pitting Corrosion Resistance of CRA's in Sour Environment. **Corrosion 88**, [S. l.], 1988.

TSUJIKAWA, S. *et al.* Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. **Corrosion**, [S. l.], v. 49, n. 5, p. 409–419, 1993 a.

TSUJIKAWA, S. *et al.* Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys. **Corrosion**, [S. l.], v. 49, n. 5, p. 409–419, 1993 b.

WANG, Qiwei *et al.* Iron Sulfide and Removal in Scale Formation Sour Gas Wells. *In: SPE INTERNATIONAL OILFIELD SCALE CONFERENCE AND EXHIBITION 2016a, Aberdeen, Scotland, UK. Society of Petroleum Engineers. In: SPE INTERNATIONAL OILFIELD SCALE CONFERENCE AND EXHIBITION. Aberdeen, Scotland, UK [s. n.] p. 11–12.*

WANG, Yushu *et al.* Effect of Thiosulfate on Metastable Pitting of 304L and S32101 in Chloride-and Thiosulfate-Containing Environment. **Corrosion**, [S. l.], v. 72, n. 5, p. 628–635, 2016 b.

WHITE, Lauren M. *et al.* Mackinawite and greigite in ancient alkaline hydrothermal chimneys: Identifying potential key catalysts for emergent life. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 430, p. 105–114, 2015.

ZHENG, Yougui. Mechanistic Study of the Effect of Iron Sulfide Layers on Hydrogen Sulfide Corrosion of Carbon Steel. [S. l.], p. 21, 2015.

ZUCCHI, F. *et al.* SCC inhibition of a C-steel in acidic 5% NaCl solutions in the presence of thiosulphate. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 505–515, 2000.