UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PROGRAMA DE PÒS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Luana Barki

Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: **Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.**

Co-orientação: **Denise Souza de Freitas, Ph. D. – LACOR/INT**

Rio de janeiro,

2011

Barki, Luana

Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural/ Luana Barki. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

XII, 71 p.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientador: Simone Louise Delarue Cezar Brasil

1. Enxofre. 2. Gás Natural. 3. Corrosão. . 4. Escola de Química – Teses. I. Brasil, Simone Louise Delarue Cezar. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO ENXOFRE ELEMENTAR EM LINHAS DE PRODUÇÃO E TRANSPORTE DE GÁS NATURAL

Luana Barki

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____

Álvaro Augusto Oliveira Magalhães, D. Sc.

_____

José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

_____

Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Orientado por:

_____

Simone Louise D. Cezar Brasil, D. Sc. – EQ/UFRJ

Co-orientado por:

_____

Denise Souza de Freitas, Ph. D. – LACOR/INT

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2011

Aos meus avós Renée e Constantin
(“in memorian”) e a minha mãe Rosa.

“Se penso que posso, ou se penso que não posso,
estou sempre certo.”

Henry Ford

Agradecimentos

A Deus.

Aos meus pais pelo amor incondicional e incentivo em todos os momentos.

À minha orientadora e co-orientadora por toda motivação e confiança essenciais para a finalização deste trabalho.

À professora e amiga Eliôni Nicolaiewsky pelas dicas e apoio.

Aos amigos do INT em especial a Dani e Lisi pelo estímulo e força.

À minha prima e amiga Simone Muniz por toda ajuda e carinho.

Ao Marcelo Lemos da Transpetro, à Marisa Barros e Henrique Rangel da EPE pela colaboração.

À Petrobras pela cooperação e oportunidade de realização deste trabalho.

À FINEP pelo investimento neste projeto.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Barki, Luana. Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural. Orientadores: Simone Louise Delarue Cezar Brasil e Denise Souza de Freitas. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A indústria do gás natural tem apresentado um grande crescimento nos últimos anos e as novas descobertas de reservatórios têm feito essa indústria desempenhar um papel importante na matriz energética nacional. Com o aumento da demanda por energia, as empresas transportadoras de gás natural têm operado perto da capacidade máxima. Portanto, problemas que antes não afetavam a produção começaram a prejudicar toda a cadeia produtiva. A formação de enxofre elementar em gasodutos é muito pequena, mas quando operam com vazões elevadas podem gerar grandes problemas, tais como entupimento de instrumentos de medição de vazão, válvulas ou filtros, além de severo processo corrosivo quando em presença de água. A formação do pó amarelo, como é conhecido o enxofre elementar, pode acontecer quando há uma queda de pressão e de temperatura no escoamento do gás natural. Muitas vezes o pó amarelo encontra-se misturado ao pó preto, um produto de corrosão dos gasodutos, composto principalmente por óxido de ferro. Tendo em vista que os processos corrosivos oriundos do enxofre podem causar falhas nas linhas de produção e transporte de gás natural, grandes investimentos têm sido feitos na tentativa de elucidar o problema. O presente trabalho teve como objetivo investigar a corrosividade do enxofre elementar em linhas de gás simulando condições de transporte e de produção. Para simulação de linhas de transporte contaminadas com pó preto, ensaios em laboratório foram realizados utilizando-se enxofre com e sem a presença de óxido de ferro em atmosfera úmida e seca, na presença de CO_2. A fim de se avaliar a corrosividade do enxofre em linhas de produção foram realizados ensaios em autoclave com enxofre em solução salina na presença de CO_2. No escopo deste trabalho foram determinadas as taxas de corrosão através de ensaios de perda de massa, a morfologia da corrosão através de microscopia óptica digital e foram realizados ensaios eletroquímicos para verificar o comportamento do aço carbono nas condições de trabalho.

Palavras-chaves: gás natural, enxofre elementar, corrosão, gasoduto

Abstract

BARKI, Luana. *Evaluation of Elemental Sulphur Corrosivity in Natural Gas Transportation and Production Pipelines*. Advisors: Simone Louise Delarue Cezar Brasil and Denise Souza de Freitas. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011. MSc Dissertation (Graduate Program on Technology of Chemical and Biochemical Processes).

Natural gas industry has grown greatly in the last few years and the new reservoirs have made oil and gas industry play a unique role in our country´s energy sources. With an increasing energy demand, the transportation companies are working at their maximum capacity. Therefore, problems which had never affected production started to jeopardize the role process. The formation of elemental sulphur, in the pipeline that transport gas to the large urban cities, is a minor effect, however, when operating at high flowrates, it has caused greater problems such as clogging of flowmeter devices, valves or filters, besides a severe corrosion process when water is present. The formation of yellow powder, as elemental sulphur is known, occurs in places where there is lower pressure and temperature, Several times the yellow powder is found in a mixture with black powder, formed mainly by ferrous oxide. Considering that sulphur corrosion process may cause failures in natural gas transportation and pipeline production, large investiments have been made in an effort to elucidate that problem. The present work aimed to investigate the corrosivity of elemental sulphur in gas pipeline simulating the conditions of transportation and production. In order to simulate the transportation pipelines, laboratory assays utilizing sulphur, either in the presence of ferrous oxide, or not, in wet or in a dry environment, in the presence of CO_2. In order to evaluate sulphur corrosivity in production pipelines, assays were performed in autoclave using sulphur in a salty solution, in the presence of CO_2. As far as this work is concerned, the corrosion rate were determined by weight loss assays; corrosion morphology by digital optical microscopy and electrochemical assays were performed to evaluate carbon steel behaviour in work conditions.

Keywords: natural gas, elemental sulphur, corrosion, gas pipeline

Lista de Figuras

Figura 1- "Enxofre elementar" depositado em um regulador de pressão 10

Figura 2- Diagrama PT de uma substância pura..... 10

Figura 3 – Curvas de solubilidade do enxofre elementar, em função da temperatura e pressão..... 12

Figura 4 – Enxofre sólido..... 15

Figura 5 – Imagens do pó preto recolhido de gasodutos da empresa Saudi Aramco. ... 18

Figura 6 - Desenho esquemático das principais formas de corrosão..... 23

Figura 7 - Mecanismo de corrosão do aço-carbono em meio contendo enxofre..... 26

Figura 8 - Estabilidade do H2S em função do pH 27

Figura 9 - Domínios de estabilidade dos polissulfetos e outros compostos de enxofre em função da temperatura e pH 30

Figura 10 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H_2O, a 25ºC e 1 atm 31

Figura 11 – Potencial-pH do sistema S/H_2O em diferentes temperaturas..... 32

Figura 12 – Imagens do caso 1 da tubulação com ocorrência de pite 33

Figura 13 –Imagens do caso 2 com ocorrência de pite..... 34

Figura 14 –Imagens do caso 3 com ocorrência de pite..... 34

Figura 15 – Microscópio de foco infinito Alicona®..... 37

Figura 16- Aspecto geral das curvas de polarização..... 38

Figura 17 - Enxofre elementar sólido, 99,0% de pureza 40

Figura 18 - Montagem dos ensaios na autoclave..... 41

Figura 19 – Corpo-de-prova usado nos ensaios de imersão..... 42

Figura 20 - Curva de declínio da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo 43

Figura 21 – Ensaios de perda de massa..... 44

Figura 22 – Corpo-de-prova usado nos ensaios com enxofre fundido..... 46

Figura 23 – Superfície do corpo-de-prova (a) antes do aumento da rugosidade (b) após o aumento da rugosidade 47

Figura 24- Sistema de preparo de corpos-de-provas 47

Figura 25- Enxofre em pó à temperatura ambiente 48

Figura 26- Deposição do enxofre 48

Figura 27- Corpo-de-prova pronto para ser utilizado no ensaio 48

Figura 28 - Gráfico dos ensaios em autoclave com atmosfera de CO_2 51

Figura 29 - Gráfico da Taxa de Corrosão nos ensaios com 20 ppm de Enxofre 52

Figura 30 – Corpos de prova após ensaio de imersão 53

Figura 31- Imagens no microscópio digital com aumento de 200X 55

Figura 32 – Imagens macroscópicas dos ensaios em atmosfera seca após ensaio 56

Figura 33 – Imagens microscópicas após ensaio com 100X de aumento 57

Figura 34 – Imagens macroscópicas dos ensaios em atmosfera úmida com borbulhamento de CO_2 58

Figura 35 – Imagens macroscópicas dos ensaios em atmosfera úmida com borbulhamento de N_2 58

Figura 36 – Imagens microscópicas após ensaio com 100X de aumento 59

Figura 37 – Profundidade do Pite do ensaio em atmosfera úmida (50X) 60

Figura 38 – Curvas de Polarização dos ensaios com presença de CO_2 62

Figura 39 – Curvas de Polarização dos ensaios com presença de Enxofre 63

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química típica do gás natural. 8

Tabela 2 - Propriedades e formas do enxofre 14

Tabela 3 – Ocorrências do Enxofre 15

Tabela 4 - Reações químicas de formação do enxofre elementar 24

Tabela 5 - Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme 37

Tabela 6 - Parâmetros dos ensaios eletroquímicos.....39

Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios de Taxas de Corrosão por Perda de Massa 42

Tabela 8 - Parâmetros dos ensaios com enxofre fundido 46

Tabela 9 – Taxas de Corrosão dos ensaios de perda de massa.....50

Tabela 10 – Concentração de enxofre dissolvido após ensaio na autoclave 54

Tabela 11 – Cálculo da Profundidade do Pite 61

SUMÁRIO

1 Introdução 1
2 Revisão Bibliográfica 4
2.1 Gás Natural 4
2.1.1 Enxofre Elementar no Gás Natural 9
2.1.2 Mecanismo de Formação do Enxofre Elementar 10
2.1.3 Solubilidade do Enxofre Elementar 12
2.2 Enxofre 13
2.2.1 Características 13
2.2.2 Ocorrências 15
2.3 Pó Preto 17
2.4 Corrosão 20
2.4.1 Morfologias de Corrosão 21
2.4.2 Corrosão dos Metais em Meios contendo Enxofre Elementar 24
2.4.3 Diagrama de Pourbaix 30
2.5 Casos práticos - Possíveis falhas ocasionadas pelo enxofre 33
3 Materiais e Métodos 35
3.1 Testes usados na avaliação 35
Taxa de Corrosão por Perda de Massa 35
Ensaios Eletroquímicos – Curvas de Polarização 38
3.2 Ensaios de Perda de Massa 40
3.3 Ensaios com Enxofre Fundido 45
4 Resultados e Discussões 50
5 Conclusões 64
6 Sugestão para trabalhos futuros 66
7 Bibliografia 67

Capítulo 1

Introdução

O avanço tecnológico ocorrido no último século veio acompanhado de uma maior utilização de peças e estruturas metálicas em todos os setores de nossa sociedade. Este fato torna o estudo da corrosão, particularmente no que diz respeito ao seu controle, fundamental para preservar a vida útil dessas peças e estruturas, além de minimizar gastos oriundos dos processos corrosivos.

A maioria das estruturas metálicas é construída em aço-carbono, um material relativamente barato, encontrado comercialmente em uma diversidade de formas e com uma ampla gama de propriedades como, por exemplo, alta resistência a impactos, ductibilidade e facilidade de soldagem. Porém, o aço-carbono apresenta, em geral, baixa resistência à corrosão sendo comumente associado a sistemas de proteção como forma de controle à corrosão.

Segundo Gentil (2011), o processo corrosivo é o principal responsável por uma série de problemas, como explosões de caldeiras, rompimentos de adutoras de água ou derramamentos de petróleo, devido a furos em tanques e oleodutos. Nas instalações de refino de petróleo e petroquímicas, cerca de 50% das falhas de materiais são creditadas à corrosão.

Dentre as indústrias que estão sujeitas a processos corrosivos com altos custos envolvidos destaca-se a indústria de petróleo e gás. Em uma época em que as atenções estão cada vez mais voltadas para o meio ambiente, o gás natural se apresenta como uma excelente alternativa energética, sendo um combustível versátil, econômico e limpo. O baixo custo, limpeza, abundância, entre outras propriedades, coloca o gás natural como um dos energéticos mais adequados para o atual modelo de produção mundial (Vaz, 2008). Além disso vale ressaltar que novas descobertas de campos de gás têm proporcionado à indústria do gás natural índices significativos de crescimento. Nos últimos dez anos as reservas provadas de gás natural dobraram chegando ao valor de 423.012 milhões de m^3 em 2010, segundo boletim de acompanhamento da indústria de gás natural do Ministério de Minas de Energia.

O gás natural está presente em todos os segmentos que demandam energia, nas mais diversas formas de aplicações, podendo ser utilizado na substituição de combustíveis mais nobres para fornecimento de calor, na geração e co-geração de energia e como matéria-prima nas indústrias siderúrgicas, química, petroquímica e de fertilizantes.

O transporte é de grande importância para a cadeia do gás natural e é considerado como o “coração da rede”, uma vez que a produção ocorre distante dos centros consumidores. Dentre os meios de transporte do gás natural os gasodutos apresentam-se como a melhor forma de transportá-lo das zonas produtoras até as distribuidoras (*city gates*). A malha de gasodutos do Brasil encontra-se em expansão e segundo dados do Ministério de Minas e Energia existem 9391,2 km de gasodutos instalados no Brasil.

Dentre os diversos problemas que podem ocorrer na cadeia de produção e transporte de gás natural, pode-se citar a corrosão causada pela presença de água e de contaminantes do gás tais como gás sulfídrico, dióxido de carbono, oxigênio e enxofre elementar.

Nos gasodutos de transporte a formação do enxofre elementar (conhecido na indústria do petróleo como pó amarelo) ocorre principalmente no piloto da válvula redutora de pressão quando ocorre o efeito Joule Thompson. Isto tem exigido atenção especial das empresas transportadoras que estudam uma maneira de compreender seus mecanismos de formação de modo a evitá-lo. Esse não é um problema exclusivo do transporte, já que na produção também é observada a presença de enxofre elementar na planta de processamento do gás. Neste sentido, investimentos estão sendo feitos e novas pesquisas estão surgindo para melhor compreender a ocorrência e obter soluções operacionais.

Com o aumento do consumo do gás natural, as empresas transportadoras estão operando os dutos perto de sua capacidade máxima e a formação do enxofre elementar, que antes não afetava a produção e transporte, se tornou um grande problema. A deposição do enxofre elementar pode gerar entupimento de válvulas e na presença de água pode gerar uma corrosão severa nas instalações de aço-carbono gerando um alto custo de manutenção e paradas de produção. Na presença de umidade há formação de pó preto, resíduo formado por diversos produtos de corrosão, tais como óxidos, sulfetos e carbonatos de ferro, que podem

ser misturados ao enxofre elementar provocando um efeito catalisador.

Dentro deste contexto justifica-se a realização de ensaios laboratoriais de modo a contribuir para a avaliação do grau de corrosividade do condensado aquoso em presença de enxofre elementar.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a corrosividade do enxofre elementar em linhas de gás simulando condições de transporte e de produção do gás natural.

Neste trabalho, o capítulo 2 apresenta, na primeira parte, uma revisão bibliográfica a respeito do gás natural – sua natureza, cadeia produtiva, composição e problemas operacionais. Na segunda parte da revisão discutiram-se mecanismos de formação, solubilidade e características do enxofre e pó preto. Nesta parte da revisão é apresentada, ainda, uma descrição sucinta sobre corrosão causada pelo enxofre elementar.

No capítulo 3, sobre materiais e métodos, são descritos os ensaios de imersão para avaliação das taxas de corrosão, avaliação da morfologia da corrosão e os ensaios eletroquímicos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões, no capítulo 5 as conclusões do presente trabalho e no capítulo 6 as sugestões para novas pesquisas.

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

2.1 *Gás Natural*

O gás natural é um combustível fóssil, encontrado em rochas porosas no subsolo e é uma mistura de hidrocarbonetos e outros compostos químicos. O gás natural pode ser encontrado em duas situações diversas: gás associado ou não-associado à produção de petróleo. A forma associada é aquela em que o gás está dissolvido no líquido (petróleo) e a forma não associada reflete a situação em que o gás se encontra em depósito subterrâneo onde não há coexistência com o petróleo.

Segundo a Lei nº 9478, de 06/08/1997, o gás natural é todo hidrocarboneto que permanece em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros.

Sabe-se hoje que as reservas de gás natural são bem maiores do que se tinha conhecimento há poucos anos atrás e são inúmeras as vantagens econômicas do uso do gás natural. Segundo o boletim de acompanhamento da indústria do gás natural (2011), a produção nacional ficou em 59,2 milhões de m^3/dia em 2008 chegando ao valor de 62,8 milhões de m^3/dia em 2010. Vale ressaltar a crescente importância do gás natural na matriz energética mundial que passou de 16% a 20,9% em 2007, segundo dados do Balanço Energético Nacional (2010).

Devido à sua pureza, produz uma queima limpa e uniforme, sem a presença de fuligem e de outras substâncias que possam prejudicar o meio ambiente. Nos grandes centros, diminui consideravelmente a emissão de compostos de enxofre e particulados, sem gerar cinzas ou detritos poluentes oriundos da utilização de outros combustíveis, seja no uso industrial ou no automotivo. Segundo o boletim de acompanhamento da indústria do gás natural, o consumo de gás natural em 2011 é na maior parte consumido pelo setor industrial (67%), seguido da geração de energia elétrica (15%) e do setor automotivo (9%).

Segundo Vaz (2008), a cadeia produtiva do gás natural é um conjunto de atividades separado nas seguintes fases distintas:

- Fase de exploração – é a etapa inicial do processo que leva à descoberta de reservatórios onde pesquisas sísmicas e interpretação de resultados com conceitos de geologia e geofísica são essenciais.

- Fase de perfuração – é a etapa para confirmação da existência de hidrocarbonetos. Consiste na perfuração de poços exploradores e havendo viabilidade econômica, mais poços são perfurados para delimitar o reservatório e permitir a extração e escoamento dos produtos.

- Fase de desenvolvimento e produção – depois de confirmada a existência de acumulação de hidrocarbonetos, inicia-se a fase de desenvolvimento e produção do campo produtor. Nas áreas de produção, o gás é consumido internamente para geração de eletricidade e vapor, sendo parte da produção utilizada como gás de elevação (*gás lift*) para reduzir a densidade do petróleo e parte é reinjetada para aumentar a recuperação do reservatório. O restante do gás é exportado para centros de tratamento ou pode ser queimado em tochas, se não houver infra-estrutura adequada para o seu escoamento.

- Fase do condicionamento – é a fase que garante a adequação do gás natural à especificação requerida para o consumo do gás no próprio campo produtor ou para a transferência aos centros processadores que são chamados de unidades de processamento de gás natural (UPGNs).

- Fase do processamento – é a etapa dentro das UPGNs que garante a especificação técnica adequada para comercialização do gás ao consumidor final. Nas UPGNs, o gás é separado da fase líquida,

desidratado, resfriado e fracionado e gera produtos especificados para atender às diversas aplicações requeridas pelo mercado, permitindo um maior valor agregado aos produtos gerados. Nessa fase, as seguintes correntes podem ser produzidas: metano e etano que formam o gás especificado para venda, corrente líquida do etano utilizada na petroquímica, propano e butano que formam o gás liquefeito de petróleo e um produto na faixa da gasolina chamado de $C5^{+}$.

- Fase do transporte – é a etapa onde o gás sai das UPGNs e é transportado até os pontos de entrega para a efetiva transferência às companhias distribuidoras estaduais ou diretamente a um grande consumidor. A forma mais utilizada para o transporte do gás natural é por meio de gasodutos de alta pressão com escoamento realizado na fase gasosa e com a utilização de estações de compressão. Em casos específicos o gás natural pode ser transportado em cilindros de alta pressão. Esse sistema é chamado de gás natural comprimido e é utilizado em transporte de pequenos volumes em curtas distâncias. Para movimentação de grandes volumes em percursos de longa distância existe a possibilidade de transporte marítimo de gás natural na fase liquida chamado de gás natural liquefeito. Neste tipo de transporte, o gás natural pode ser facilmente transportado por navios, barcaças ou caminhões criogênicos, à temperatura de -160ºC.

- Fase do armazenamento – é uma etapa pouco utilizada no Brasil onde ocorre o armazenamento de gás natural em poços secos de petróleo, minas subterrâneas abandonadas ou cavernas de rochas salinas (rochas impermeáveis) visando garantir o suprimento do mercado consumidor. Esta etapa é importante em países com grande variação de consumo sazonal.

- Fase de distribuição – é a etapa final da cadeia produtiva do gás natural que consiste na entrega do gás ao consumidor final para uso residencial, comercial, industrial, automotivo ou de produção de

energia elétrica (usinas termelétricas). A distribuição do gás é realizada por meio de malhas de gasodutos de baixa pressão e de responsabilidade das companhias distribuidoras estaduais. Nessa etapa, o gás deve atender às especificações vigentes reguladas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis (ANP) e deve conter também uma substância odorizante para garantir a segurança dos usuários em caso de vazamentos.

A composição do gás natural é basicamente de hidrocarbonetos mais leves da série das parafinas (hidrocarbonetos saturados) cuja fórmula geral é C_nH_{2n+2}. Dentre os compostos presentes na sua composição, os que se apresentam em maior proporção são: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Em termos quantitativos, cerca de 90% do seu volume é composto por uma mistura de metano e etano.

Os gases ácidos (CO_2 e H_2S) presentes em vários campos de produção, quando em teores elevados, comprometem tanto a integridade física dos equipamentos quanto a qualidade do gás, podendo inviabilizar a sua transferência e utilização. Quando estes gases estão em presença de água dão origem a uma solução ácida que provoca a corrosão dos dutos de aço-carbono. A presença de água também pode comprometer a produção e o escoamento de óleo e gás natural, por meio do tamponamento de tubulações pela formação de hidratos (Vaz, 2008).

Os hidratos são similares ao gelo com composição mal definida entre moléculas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, gases inertes, gases ácidos e água e apresentam estrutura básica em forma de tetradecaedro, dodecaedro ou hexadecaedro. Hidrocarbonetos de maior peso molecular, devido ao tamanho de suas cadeias, dificultam a formação da estrutura cristalina, e sendo assim, gases de alto peso molecular têm menor tendência a formar hidratos. Vale ressaltar que gases com elevados teores de H_2S e CO_2 apresentam maior tendência a formação dos hidratos.

A formação dos hidratos é resultante de um processo de congelamento devido à diminuição da temperatura e aumento da pressão e os pontos de acúmulo de água como curvas de tubulações, conexões e válvulas são locais prováveis de ocorrência.

O modo mais seguro para evitar a formação de hidratos é transportar gás seco, mas isso nem sempre ocorre. Diversos produtos podem ser adicionados para abaixar a temperatura de congelamento e, por razões práticas, um álcool ou glicol é injetado como inibidor para evitar a parada geral do sistema e o risco operacional dos gasodutos.

A composição química típica de gás natural encontrada no Brasil encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química típica do gás natural.

Composição (%vol)	Ceará/Rio Grande do Norte	Sergipe/ Alagoas	Bahia	Espírito Santo	Rio de Janeiro	São Paulo	Amazonas
Metano	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
Etano	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
Propano	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
Butano	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
Pentano	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C6+	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
Nitrogênio	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO_2	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H_2S (mg/m^3)	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	---

Fonte: Vaz, 2008

A composição química confere ao gás natural características técnicas bastante interessantes, tendo um amplo espectro de aplicações. Tem sido utilizado principalmente como combustível industrial, comercial, domiciliar e residencial, e na recuperação secundária de petróleo. Também é utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (uréia, amônia e seus derivados) e para redução do minério de ferro na indústria siderúrgica (Nunez, 2008). Além disso, o gás natural é eficiente em termos ambientais e a queima mais limpa reduz a emissão de poluentes atmosféricos, fazendo deste uma boa alternativa para a redução de impactos ambientais. Tais fatores fazem com que o gás natural ocupe fatias cada vez mais expressivas na matriz energética do Brasil e de diversos países no mundo.

O grande problema na utilização de gás está normalmente relacionado com impurezas tais como, o gás sulfídrico (H_2S), o gás carbônico (CO_2), mercaptans (RSH), o vapor de água, sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS_2), que podem aparecer no sistema (Mokhatab, 2006). Esses compostos precisam ser removidos parcial ou totalmente do sistema. Existem também processos adversos

que podem facilitar a formação de novas impurezas, como o enxofre elementar, que pode ser formado por processos físico-químicos ou devido a reações químicas, provocando uma série de problemas na produção, no processamento e nos sistemas de distribuição.

2.1.1 Enxofre Elementar no Gás Natural

Existem dois problemas decorrentes da presença de enxofre elementar em gasodutos. O primeiro seria no gás úmido onde a presença do condensado aquoso pode levar a uma corrosão severa no duto. A segunda forma seria no gás seco onde o gás já passou pela unidade de processamento, encontrando-se praticamente sem água. No gás seco o problema reportado é entupimento de válvulas, entretanto dificilmente a tubulação encontra-se totalmente isenta de condensado aquoso e pode ou não estar associado a problemas de corrosão. As duas formas são bastante prejudiciais para a indústria petróleo e gás e tem gerado altos investimentos na manutenção e limpeza dos dutos. Entretanto, para o estudo da corrosão somente o duto com presença de condensado aquoso é interessante.

No gás úmido o precipitado de enxofre elementar foi detectado devido o aumento das taxas de corrosão nas instalações de produção. Vale ressaltar que não existe um fator único que explique esta ocorrência do enxofre elementar, vários fatores são possíveis: a composição do gás e suas reações químicas, fatores físico-químicos catalisadas pelos gradientes de temperatura e de pressão no processamento do gás.

Em 2005, Pack listou os lugares mais comuns onde o precipitado de enxofre elementar é formado e um exemplo da sua deposição em um regulador de pressão é mostrado na Figura 1. Este precipitado é mais comumente encontrado em equipamentos onde existe uma redução significativa de pressão e, conseqüentemente, de temperatura.

Figura 1- “Enxofre elementar” depositado em um regulador de pressão. *Fonte: Pack, 2005*

2.1.2 Mecanismo de Formação do Enxofre Elementar

A formação do enxofre elementar nos sistemas de produção já é conhecida há muito tempo. Entretanto, nos sistemas de transporte e de distribuição, vem sendo estudada apenas recentemente.

Os principais mecanismos de formação encontrados na teoria são as reações químicas e a de-sublimação que é a passagem direta do estado gasoso para o sólido. A reação entre H_2S presente no gás e o O_2 não se justifica se não houver contaminação por O_2 nos dutos.

A Figura 2 mostra o desenho esquemático que representa o diagrama de equilíbrio de uma substância pura que indica o número de fases presentes em equilíbrio onde CS é a curva de sublimação. Ao reduzir a pressão e temperatura o enxofre passa da forma gasosa para a sólida gerando o enxofre elementar.

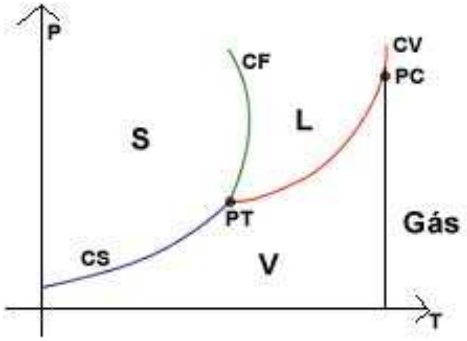


Figura 2- Diagrama PT de uma substância pura

Segundo Pack (2005), a de-sublimação parece ser o mecanismo mais provável para explicar a formação do enxofre elementar em dutos de transporte. Normalmente sua formação está associada a uma grande redução de pressão e, conseqüente ao resfriamento do fluxo de gás natural, fazendo com que o enxofre-vapor se torne supersaturado e precipite.

Existem também outras hipóteses para a ocorrência do enxofre elementar nos dutos que é a degradação de polissulfetos e a formação de condensado em alguns pontos. Esse condensado aquoso extrai o enxofre presente no gás, em seguida ocorre a revaporização do condensado deixando o enxofre elementar na forma sólida.

O mecanismo proposto por Hyne e Muller (1969) para a formação de enxofre elementar é:

$$H_2S_{(g)} + S_{x(v)} \Leftrightarrow H_2S_{x+1}{}^{-1} \quad \textbf{Equação 1}$$

$$\Downarrow$$

$$S_{8\ (l)\ ou\ (s)} + H_2$$

A presença de enxofre elementar em sistemas contendo H_2S pode também ser associada à oxidação do H_2S pelo oxigênio (equação 2) ou à reação com hidróxidos como, por exemplo, o hidróxido de ferro (equação 3):

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S \quad \textbf{Equação 2}$$

$$3H_2S + 2FeO(OH) \rightarrow 2FeS + S + 4\ H_2O \quad \textbf{Equação 3}$$

Segundo Boivin (2011), no gás úmido a entrada de oxigênio no sistema é inesperada e pode ocorrer em determinadas circunstâncias tais como unidade de recuperação de vapor, compressor ou através da injeção de metanol para prevenir a formação de hidratos. O metanol, muito usado no exterior em gasodutos de exportação, é conhecido por ter uma alta solubilidade com relação ao oxigênio e tem sido a fonte de muitos problemas de corrosão.

No gás seco a entrada de oxigênio em dutos pode ser resultado da operação de passagem de *pigs* de limpeza ou inspeção ou, ainda por injeção de produtos químicos, como inibidores de corrosão. Traços de oxigênio no sistema contendo H_2S são suficientes para oxidá-lo e resultar em enxofre elementar.

2.1.3 Solubilidade do Enxofre Elementar

O enxofre elementar é muito solúvel em CS_2 e pouco solúvel em solventes orgânicos. A solubilidade do enxofre gasoso aumenta com a pressão e temperatura.

No que tange à solubilidade, S_α é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em álcool, tolueno, benzeno, éter e amônia liquida e solúvel em bissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono. O S_β é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em éter e álcool e solúvel em bissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e benzeno.

Segundo Sun (2003), a solubilidade do enxofre elementar no gás natural aumenta com a presença do H_2S. Muitos autores mostraram o efeito da temperatura e da pressão na solubilidade do enxofre elementar, desde o poço de produção até os sistemas de transporte do gás natural. A queda de pressão e taxas de resfriamento acelerado contribuem para a baixa solubilidade do enxofre elementar no gás natural. Alguns autores relataram que a solubilidade do enxofre elementar aumenta quanto maior a concentração de H_2S. Além disso, é muito dependente da temperatura e da pressão. Nos poços de produção, a solubilidade diminui do fundo do poço para a superfície, provocada pela queda de pressão e temperatura quando o gás flui para a superfície. Assim, parte do enxofre elementar dissolvido no gás se precipita.

Segundo Cezac (2007), nos sistemas de transporte de gás natural as curvas de solubilidade do enxofre elementar a baixos níveis de H_2S, pressões entre 0 e 80 bar e temperatura entre 260 e 310ºC encontram-se na Figura 3. Nestas condições de operação a solubilidade do enxofre é muito baixa, menor que 0,005 mg/Nm^3.

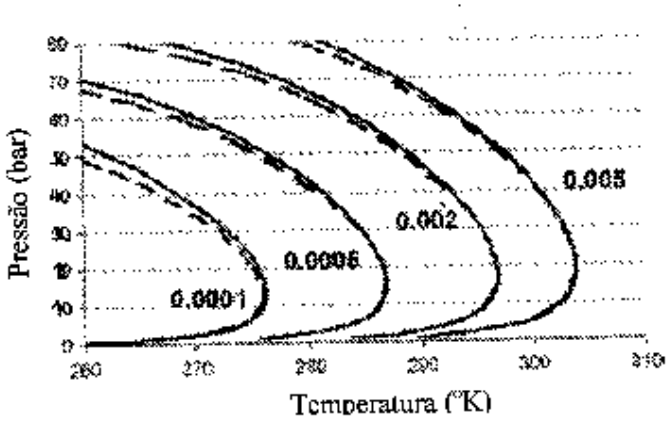


Figura 3 – Curvas de solubilidade do enxofre elementar, em função da temperatura e pressão

2.2 *Enxofre*

2.2.1 Características

O enxofre tem a letra S como símbolo químico (de *sulphur*), valências 2, 4 e 6, número atômico 16 e peso atômico igual a 32,064 g. Estima-se que o enxofre seja o nono elemento mais abundante da Terra. Constitui cerca de 0,03% da crosta terrestre. Pode ser encontrado mais comumente como sulfetos, sulfatos e mesmo como enxofre elementar (Albuquerque, 2008).

O enxofre elementar é um sólido amarelo pálido, inodoro, sem sabor, insolúvel em água, quebradiço e mau condutor de eletricidade. Existe em diferentes formas, sendo a ortorrômbica e a monocíclica as duas formas cristalinas mais importantes. A forma ortorrômbica S_{α}, estável à temperatura ambiente, inclui o enxofre comum e as "flores" de enxofre (uma forma finamente dividida obtida por sublimação e resfriamento). A forma monocíclica ou prismática (S_{β}) é obtida quando o enxofre líquido é esfriado lentamente, formando cristais longos e finos como agulhas. É estável entre 96ºC e 119ºC. No entanto, à temperatura ambiente, a forma monocíclica transforma-se lentamente na ortorrômbica.

Todas as formas de enxofre (alfa, beta e gama) têm fórmula S_8, o que significa dizer que o peso molecular de quaisquer das formas alotrópicas desse elemento químico equivale a oito vezes o número atômico. As investigações por Raios-X sugerem que o enxofre, sob forma cristalina, é composto por anéis de oito átomos, sendo cada anel entrelaçado a outros anéis, dando um padrão normal do enxofre observado através de Raios-X.

Tabela 2, a seguir, mostra mais algumas propriedades do enxofre, sob as formas alfa, beta e gama.

Tabela 2 - Propriedades e formas do enxofre

Propriedade/Forma	Alfa	Beta	Gama
Cor	amarela	amarela pálida	amarela pálida
Cristalização	ortorrômbica	monocíclica	amorfa
Densidade Relativa (20ºC)	2,07	1,96	1,92
Ponto de Ebulição (ºC)	112,8	118,75 - 119,3	120
Ponto de Fusão (ºC)	444,6	444,6	444,6

Fonte: Albuquerque, 2008

O enxofre, segundo elemento do Grupo VI, conhecido como grupo 16 de acordo com a nova nomenclatura da IUPAC, da Tabela Periódica, é não metálico. Depois do carbono e do hidrogênio, o enxofre é o terceiro constituinte atômico mais abundante nos óleos crus.

Como agente oxidante, o enxofre é capaz de se combinar com outros elementos para formar sulfetos, utilizando o número de valência -2. O enxofre também pode ser oxidado, apresentando valência +4 e +6 e produzir compostos como dióxido de enxofre (SO_2) e trióxido de enxofre (SO_3), o qual reage com a água produzindo ácidos.

O enxofre é um elemento fascinante pelas diferentes estruturas moleculares que pode formar; podendo reagir com substâncias orgânicas e inorgânicas. As variedades alotrópicas do enxofre surgem pelas diferentes formas de ligação entre os átomos e também pela arrumação das moléculas poliatômicas de enxofre. Há relatos de cerca de 30 alótropos, porém muitos parecem ser misturas. Oito parecem ser realmente as formas distintas, das quais cinco contêm anéis de enxofre e três outras possuem cadeias abertas.

O enxofre é um sólido amarelo à temperatura ambiente (Figura 4), mas pode ficar mais claro a temperaturas mais baixas. Várias formas cristalinas e amorfas têm sido reportadas. Muitas destas são metaestáveis, voltando para a forma estável em curtos períodos de tempo.

Figura 4 – Enxofre sólido. *Fonte: http://www.rc.unesp.br/*

2.2.2 Ocorrências

O enxofre livre na natureza ocorre principalmente em depósitos vulcânicos ou sedimentares. Encontra-se também em carvões, petróleos e gás natural, sob a forma de compostos orgânicos. Entre os principais minérios contendo enxofre podem ser citados os sulfetos: pirita (FeS_2 - dissulfeto de ferro), galena (PbS - sulfeto de chumbo), cinábrio (HgS -sulfeto de mercúrio) e esfalerita (ZnS - sulfeto de zinco); e os sulfatos: gipsita ($CaSO_4$ - sulfato de cálcio) e barita ($BaSO_4$ - sulfato de bário). Na Tabela 3 apresentam-se as três principais substâncias minerais. Atualmente no Brasil uma parte do enxofre é obtida a partir da sua recuperação, através do processo Claus, de correntes de processo.

Tabela 3 – Ocorrências do Enxofre

Tipo	Formação	Fórmula Química	% de Enxofre
Enxofre Nativo	Precipitação em áreas vulcânicas, em domos salinos; em sequencias evaporíticas	S^o	100% S
Sulfetos	Formado sob condições anaeróbicas	S^{2-}	Pirrotita (FeS): 38,5% S Pirita (FeS2): 53% S
Sulfatos	Formado sob condições aeróbicas	SO_4^{2-}	Gipsita: 18,6% S Anidrita: 23,5% S

Fonte: DNPM, 2009

Segundo Szklo (2005) o enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo, ocorrendo na forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas

policíclicas com nitrogênio e oxigênio, acido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro) .

No gás natural o enxofre é um elemento indesejável presente na forma de gás sulfídrico, sulfeto de carbonila, dissulfeto de carbono e mercaptans. O H_2S quando na presença de água forma uma solução ácida corrosiva e os outros compostos após a queima geram SO_2 que provocam poluição ambiental (Vaz, 2008).

2.3 *Pó Preto*

O pó preto é uma terminologia usada para descrever um material cinzento gerado pela corrosão da parede interna da tubulação, sendo um fenômeno descrito por operadores de gasodutos. A presença de água, O_2, CO_2 e compostos de enxofre são os principais responsáveis pela corrosão dos gasodutos. Nas condições normais, de operação o produto de corrosão permanece aderido à parede da tubulação, mas quando ocorre o escoamento em regime turbulento ou a despressurização dos dutos, por problemas operacionais, essa camada é descolada e arrastada pelo fluxo de gás até tornar-se pó e atingir os pontos de entrega, causando sérios transtornos operacionais.

Apesar de ser um problema comum na indústria do gás o pó preto não é bem definido em termos de propriedades físicas e químicas, e sua formação, os métodos de prevenção ou administração dos impactos dos resíduos ainda não estão bem elucidados.

Na literatura especializada, o pó preto é uma mistura de sulfeto de ferro, óxido de ferro e carbonato de ferro misturado mecânica e/ou quimicamente com diversos contaminantes tais como sais, areia, enxofre elementar, hidrocarbonetos líquidos e detritos metálicos.

Existe uma grande controvérsia na literatura especializada quanto à composição química do pó preto. No que os autores parecem concordar é que a sua composição depende do gás transportado na tubulação. Alguns autores consideram que o pó preto é composto predominantemente de sulfeto de ferro. Outros, ao contrário, acreditam que o pó preto não apresenta esse composto, e sim óxidos e hidróxidos de ferro. Há ainda uma terceira linha de pesquisadores que acreditam em uma combinação de sulfeto de ferro, óxidos de ferro e carbonatos de ferro.

Segundo Yamada (2011), análises de fluorescência de raios-X mostraram que o elemento presente em maior quantidade no pó preto foi o ferro, sendo também detectados sílica, alumínio, cálcio e enxofre. Análises de difração de raios-X mostraram também os produtos de corrosão tais como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), siderita ($FeCO_3$) e goetita (α-FeO(OH)), sendo também detectados traços de sulfeto de ferro.

Utilizando também a técnica de difração de raios-X, Sherik (2008) detectou enxofre elementar variando de 3 a 14% em peso em todas as amostras de pó preto nos gasodutos da Saudi Aramco, localizado na Arábia Saudita. Alguns ensaios em laboratório mostraram que a ausência de bactérias redutoras de sulfato no meio leva a uma ausência de FeS no pó preto, mas esse fato não foi comprovado devido à escassez de pesquisas detalhadas.

Ainda de acordo com esse autor, o pó preto pode ser encontrado sob diversas formas, como é mostrado na Figura 5, e pode estar úmido (lama cinzenta) ou seco (na forma de pó). Quando encontrado na forma seca pode prejudicar a operação de gasodutos ou causar problemas como a interrupção do fornecimento de gás.

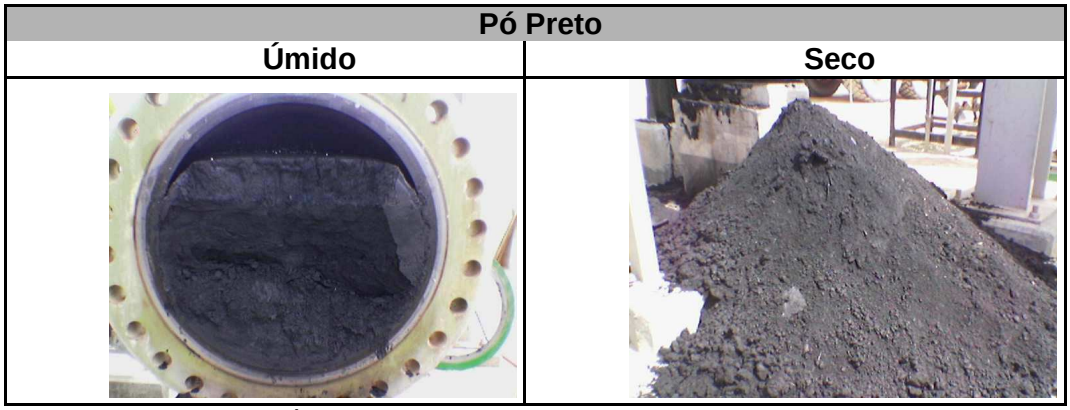


Figura 5 – Imagens do pó preto recolhido de gasodutos da empresa Saudi Aramco.
Fonte: Sherik, 2008

Ainda de acordo com Sherik (2008), sob condições normais, a corrosão dos gasodutos é mínima, entretanto é impossível eliminar completamente a água da tubulação. Água, mesmo em quantidades na ordem de ppm, pode resultar em um severo processo de corrosão na presença de espécies como oxigênio, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono, O oxigênio ao entrar na linha pode gerar corrosão severa mesmo em pequenas quantidades e em grandes quantidades pode gerar a combustão. O sulfeto de hidrogênio pode ser originado dos reservatórios de petróleo e gás ou pode ser produzido pelas bactérias redutoras de sulfato. Vale ressaltar que o condensado aquoso é essencial para garantir a sobrevivência da bactéria e a sua multiplicação.

Existem diversos métodos para prevenir e remover o pó preto, porém não existe uma única solução para o seu controle. A melhor maneira de controlar a formação do pó preto consiste na combinação de vários métodos selecionados e estudados especificamente para cada caso.

Segundo Sherik (2008), esses métodos podem ser divididos em duas categorias: (a) métodos de remoção e (b) métodos de prevenção.

(a) Métodos de remoção

- Limpeza mecânica com passagem de pigs;
- Limpeza química com uso de gel e surfactantes;
- Separadores (só apresentam eficiência com partículas grandes);
- Filtros e ciclones que trabalham em dois estágios – o ciclone retira as partículas maiores e os filtros retém as partículas menores.

(b) Métodos de prevenção – baseados na prevenção da corrosão interna da tubulação

- Controle da mistura, usado para eliminar os condensados aquosos
- Revestimentos internos, que na maioria das vezes são de natureza orgânica

2.4 *Corrosão*

A corrosão consiste na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (Gentil, 2011).

A corrosão pode ocasionar grandes prejuízos além de causar sérios problemas ambientais para a indústria de óleo e gás e tem como um dos seus maiores desafios o de controlar a corrosão, em materiais utilizados em suas instalações, o que acarreta elevado custo na manutenção face aos danos provenientes de diferentes tipos de corrosão (Rossi, 2007).

Os prejuízos causados pela corrosão atingem custos extremamente altos, traduzidos em perdas econômicas diretas (substituição de peças e equipamentos, gastos com manutenção da proteção, energia e mão-de-obra) e indiretas (lucros cessantes por paralisações acidentais, superdimensionamento de projetos, perdas de eficiência e de produto), resultando em considerável desperdício de investimento; sem falar em acidentes e perdas de vidas humanas, provocadas por contaminações, poluição e, principalmente, falta de segurança da estrutura e dos equipamentos (Gentil, 2011).

No estudo encomendado pelo Congresso Americano, intitulado “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States of America”, elaborado em parceria pela CC Technologies Laboratories Inc., FHWA e NACE, estimou-se que o custo total (direto e indireto) da corrosão nos Estados Unidos é de US$ 276 bilhões anuais, correspondente a 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) daquele país e os custos associados aos diferentes meios de combate à corrosão são de US$ 121 bilhões, por ano. Com base nesse estudo e considerando o PIB brasileiro da ordem de US$ 500 bilhões, estima-se que o custo total anual da corrosão no Brasil seja de, aproximadamente, US$ 16 bilhões e os custos diretos das técnicas de prevenção e controle correspondam a US$ 6,9 bilhões, por ano

(Koch et al., 2002). Adotando-se as práticas já conhecidas, adequadas ao controle e combate à corrosão, seriam economizados de 25 a 30% desse custo total. O que, no caso do Brasil, representa uma economia de US$ 5 bilhões anuais, ou seja, 1% do seu PIB (Lima, 2007).

Certamente esses valores são somente uma aproximação, já que os custos estão diretamente relacionados ao índice de desenvolvimento e industrialização de um país. De fato, quanto mais industrializado um país, mais elevado é seu custo com a corrosão, ou seja, esse processo avança paralelamente ao desenvolvimento tecnológico. Conscientes disso, as grandes indústrias vêm investindo em pesquisas de prevenção e combate à corrosão, no sentido de repensar projetos e processos, em busca de soluções, ao mesmo tempo mais eficazes e menos onerosas (Gentil, 2011).

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais metálicos, como os aços ou ligas de cobre, por exemplo, ou não-metálicos, como plásticos, cerâmicos ou concretos. O presente trabalho abordará apenas a corrosão em materiais metálicos.

Os processos reacionais que geram a corrosão são geralmente espontâneos e transformam constantemente as características físicas e químicas de materiais, interferindo consequentemente em sua estrutura, durabilidade e desempenho (Rossi, 2007).

2.4.1 Morfologias de Corrosão

A caracterização dos diferentes modos de ataque sobre o material auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. A Figura 6 apresenta as principais formas de corrosão, cujas características são descritas a seguir (Gentil, 2011):

- *uniforme*: comum em metais que não formam películas protetoras. Esta forma de corrosão se processa em toda a extensão da superfície atacada, com perda uniforme de espessura e ocorre, em geral, devido à formação de micro-pilhas de ação local;

- *por placas*: ocorre em metais que formam película inicialmente protetora, mas que, ao se tornar espessa, fratura, formando placas que se desprendem progressivamente, expondo novas regiões da estrutura a outros ataques;

- *alveolar*: freqüente em metais formadores de películas semi-protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito. O desgaste se dá sob forma localizada, com o aspecto de alvéolos (fundo arredondado e profundidade menor que o diâmetro);

- *puntiforme ou por pite*: ocorre quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é freqüente em metais formadores de películas protetoras e em geral passivadas, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa.

- *intergranular ou intercristalina*: ocorre quando existe um caminho preferencial para a corrosão, na região dos contornos de grão. O exame metalográfico, em geral, não é capaz de detectar a susceptibilidade à corrosão intergranular, sendo necessária a realização de testes específicos para essa finalidade;

- *transgranular ou transcristalina*: o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do material, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos.

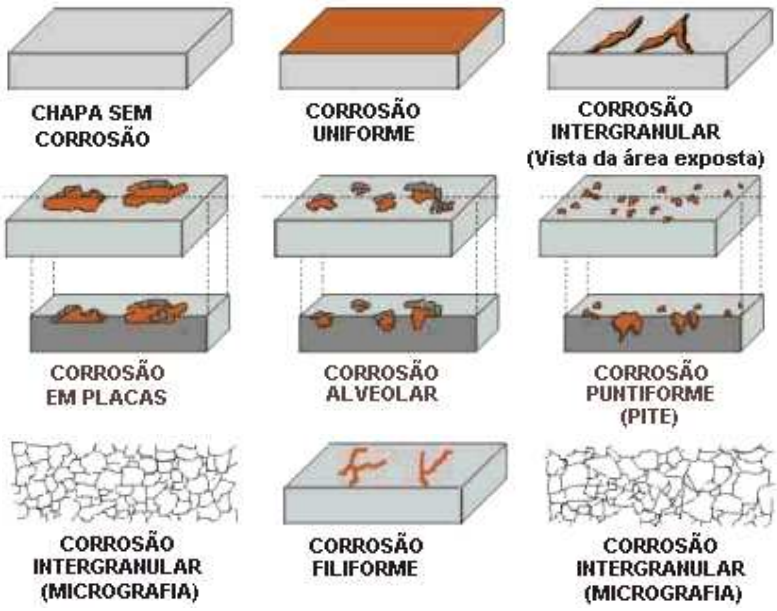


Figura 6 - Desenho esquemático das principais morfologias de corrosão. *Fonte: Gentil, 2011*

De acordo com o meio corrosivo e com material utilizado, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos (Gentil, 2011):

1. Eletroquímico, por exemplo corrosão em soluções aquosas, corrosão atmosférica, corrosão pelo solo ou por sais fundidos
2. Químico, por exemplo: corrosão em altas temperaturas, por gases ou vapores e em ausência de umidade, corrosão em solventes orgânicos isentos de água ou, ainda, corrosão de materiais não-metálicos.

Estudos que avaliam a ocorrência de processos corrosivos apresentam importância significativa, tendo-se como objetivo principal estabelecer e caracterizar os diversos meios agressivos responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas causadas em superfície de materiais de elevada importância industrial.

2.4.2 Corrosão dos Metais em Meios contendo Enxofre Elementar

A corrosão causada pelo enxofre elementar ocorre na interface do enxofre-metal e muitos mecanismos de corrosão foram propostos nos sistemas de gás natural contendo enxofre. Segundo Fang (2011), a reação eletroquímica é o mecanismo predominante da corrosão pelo enxofre elementar. Quando há presença de água em contato direto com o aço e o enxofre resulta em um catastrófico processo de corrosão.

Segundo Schmitt (1991), a reação mais aceitável encontra-se na equação 4.

$$(x-1)Fe + S_{y-1}.S^{2-} + 2H^{+} \rightarrow (x-1)FeS + H_2S + S_{y-x} \qquad \textbf{Equação 4}$$

Clark (2005) propõe uma lista de reações químicas que favorecem, de forma direta ou indireta, a formação do enxofre elementar a partir do sulfeto de hidrogênio e que são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Reações químicas de formação do enxofre elementar

	Reação	**Energia Livre (KJ/mol a 298°K)**
(1)	$CO_2 + H_2S \Leftrightarrow CO + H_2O + \mathbf{S}$	62,0
(2)	$2H_2S + SO_2 \Leftrightarrow 3\mathbf{S} + 2H_2O$	-89,83
(3)	$2H_2S + O_2 \Leftrightarrow 2\mathbf{S} + 2H_2O$	-390,02
(4)	$CO_2 + H_2S \Leftrightarrow 2\mathbf{S} + 2H_2O + C$	4,34
(5)	$SO_4 + 3H_2S \Leftrightarrow 4\mathbf{S} + 2H_2O + 2OH$	73,59
(6)	$H_2S \Leftrightarrow 2\mathbf{S} + H_2$	33,56
(7)	$Fe_2O_{3(s)} + 3H_2S_{(g)} \Leftrightarrow 2FeS_{(g)} + 3H_2O_{(g)} + \mathbf{S}_{(s)}$	-43,64
(8)	$Fe_2O_{4(s)} + 4H_2S_{(g)} \Leftrightarrow 2FeS_{(g)} + 4H_2O_{(g)} + 2\mathbf{S}_{(s)}$	-65,84

Boden e Maldonado-Zagal (1982) relataram que o pH da água destilada reduz para 1,8 quando o enxofre elementar é introduzido. A geração de H_2S e H_2SO_4 poderia explicar o baixo pH e a formação de FeS devido ao contato direto entre o

enxofre e o aço, provocando altas taxas de corrosão. Experimentos mostraram que a hidrólise do enxofre só acontece em presença de água e temperatura acima de 80ºC havendo formação de ácido sulfúrico, com consequente redução do pH.

Guedes (2003) acredita que o mecanismo de corrosão pode ser explicado pelas seguintes etapas:

(1) Desproporcionação do enxofre na água

$$4S + 4H_2O \leftrightarrow 3H_2S + H_2SO_4$$ **Equação 5**

(2) Formação do filme de sulfeto de ferro no aço

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$$ **Equação 6**

$$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$$ **Equação 7**

(3) Redução de enxofre catalisado por sulfeto

$$[FeS_{x+1}]_{ads} + H_2O + 2e^- \rightarrow [FeS_x]_{ads} + HS^- + OH^-$$ **Equação 8**

$$[FeS_x]_{ads} + S \rightarrow [FeS_{x+1}]_{ads}$$ **Equação 9**

$$[FeS_{x+1}]_{ads} + 2e^- \rightarrow [FeS_x]_{ads} + S^{2-}$$ **Equação 10**

(4) Dissolução anódica do metal

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$ **Equação 11**

$$Fe + H_2O \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+ + 2e$$ **Equação 12**

(5) Formação química do sulfeto de ferro

$$Fe^{2+} + HS^- + OH^- \rightarrow FeS + H_2O$$ **Equação 13**

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$$ **Equação 14**

$$Fe(OH)^+ + H^+ + HS^- + OH^- \rightarrow FeS + 2H_2O$$ **Equação 15**

$$Fe(OH)^+ + H^+ + S^{2-} \rightarrow FeS + H_2O$$ **Equação 16**

Segundo Nunez (2008), o sulfeto de ferro, depositado sobre a superfície do metal, pode atuar como uma barreira protetora para o metal, impedindo a reação eletroquímica. Entretanto, pode ser desfavorável quando apresentar falhas (trincas ou porosidade). Já que o filme, que é altamente condutor, resulta em um canal para a reação entre o metal e o enxofre elementar (Figura 7).

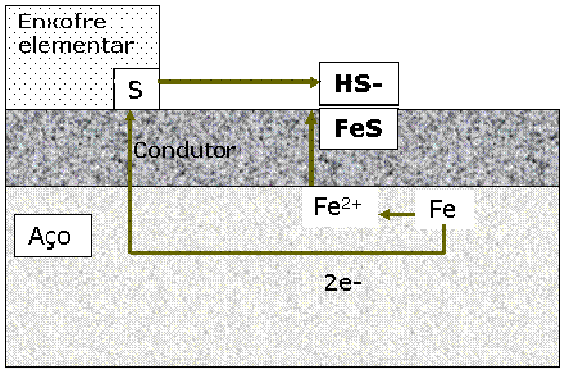


Figura 7 - Mecanismo de corrosão do aço-carbono em meio contendo enxofre (Nunez, 2008)

Segundo Boivin (2011), a exposição do metal ao enxofre elementar úmido resulta em corrosão ativa que resulta na formação do filme de sulfeto de ferro que leva um determinado tempo para acontecer. O autor constatou que o enxofre é agressivo mesmo em água destilada. Entretanto na presença de cloretos as taxas de corrosão são ainda maiores.

A corrosão eletroquímica causada por oxigênio, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono têm mecanismos conhecidos. Vale ressaltar que a solubilidade do sulfeto de hidrogênio em água é muito alta, quando comparada à solubilidade do CO_2 e do O_2. Pode-se observar, na Figura 8, a dependência da forma estável do H_2S com o pH, o que determina as reações de oxidação e redução. Para valores de pH abaixo de 5 a espécie química predominante será o H_2S e em meios com valores de pH entre 5 e 9 o H_2S e o HS^- coexistem (Guedes, 2003).

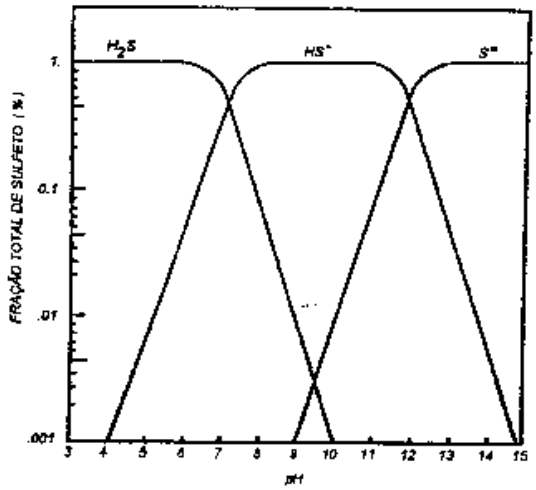


Figura 8 - Estabilidade do H2S em função do pH. *Fonte: Iyer 1990*

No gás úmido, Susilo (2011) estudou o comportamento dos gases CO_2, H_2S e O_2 que dissolvem na água e reagem com as paredes dos gasodutos formando carbonato de ferro, sulfetos de ferro e óxidos de ferro. Os estudos mostraram que a taxa de reação é fortemente influenciada pela composição e difusividade dos gases, solubilidade e pela cinética das reações. Inicialmente os gases se dissolvem na água e só depois a corrosão dos dutos se inicia. Observou-se que, quanto maior a concentração do gás, maior será a dissolução e, consequentemente, maior será a taxa da reação.

Dependendo da relação de CO_2/H_2S e do tempo de exposição, ocorre a formação de sulfeto de ferro e carbonato de ferro. Inicialmente, a formação do carbonato é predominante e com o decorrer do tempo, a formação do sulfeto de ferro torna-se dominante. Quando há presença de oxigênio, o sulfeto de ferro é oxidado a enxofre elementar e o mecanismo de reação torna-se complexo (Susilo, 2011).

Quando há presença de CO_2, inicialmente ocorre a dissolução do gás no condensado aquoso formando o ácido carbônico e em seguida, este ácido reage diretamente com o metal segundo as equações 17 e 18.

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$$ **Equação 17**

$$H_2CO_3 + 2Fe \rightarrow Fe_2CO_3 + H_2$$ **Equação 18**

Na corrosão apenas pelo H_2S, o sulfeto de hidrogênio reage diretamente com o metal segundo as equações 19 e 20.

$$H_2O + H_2S \rightarrow H_3O^+ + HS^-$$ **Equação 19**

$$2HS^- + 2Fe \rightarrow 2FeS + H_2$$ **Equação 20**

De acordo com Guedes (2003), a corrosão do ferro em meio contendo H_2S leva à formação de filmes de pirita (FeS_2), trolita (FeS em estrutura hexagonal), mackinawita ($Fe_{1+x}S$) e pirrotita($Fe_{1-x}S$). O tipo de sulfeto irá depender da concentração de H_2S em solução, do pH do meio, da temperatura e da pressão.

O sulfeto de hidrogênio também pode ser produzido pelas bactérias redutoras de sulfato pela seguinte reação:

$$2H^+ + SO_4^{-2} + CH_4 \rightarrow H_2S + CO_2 + 2H_2O$$ **Equação 21**

Os óxidos de ferro são geralmente formados pela reação de oxidação das superfícies internas dos dutos, causada pela entrada indesejada de oxigênio, como demonstrado na equação 22:

$$2Fe + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow 2\alpha, \beta, \gamma\text{-}FeO(OH)$$ **Equação 22**

Se a quantidade de oxigênio dissolvido na água for pequena, há formação de magnetita (Fe_3O_4) que é formado rapidamente devido à instabilidade do γ-FeO(OH), exemplificado na seguinte equação:

$$8\gamma\text{-}FeO(OH) + Fe \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O$$ **Equação 23**

Se a quantidade de oxigênio dissolvido na água estiver próxima à saturação há formação do Fe_2O_3.

Segundo Boivin (2011), reações com oxigênio apresentam alta constante de equilíbrio $\log_{10}K_o = 68{,}41$ e a energia livre de Gibbs (-387,98 kJ/mol) implica em uma reação favorável. Entretanto a cinética de reação varia consideravelmente com as condições do sistema. O oxigênio pode entrar pelos compressores, unidades de recuperação de vapor ou pelo uso do metanol injetado para prevenir hidratos. A

solubilidade do oxigênio em metanol é mais alta do que na água e é suficiente para reagir com H_2S e depositar enxofre elementar.

Segundo Susilo (2011), a provável origem do enxofre elementar é a oxidação do H_2S e do FeS na tubulação que pode ser explicitado através das equações:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S \quad \textbf{Equação 24}$$

$$3FeS + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3S \quad \textbf{Equação 25}$$

O sulfeto de ferro forma uma camada protetora na superfície do material. Sob escoamento turbulento, espera-se uma maior taxa de reação devido à maior dissolução dos gases na água com conseqüente aumento da taxa de reação (Susilo, 2011).

A química do enxofre é muito complexa devido às múltiplas valências do átomo. Em solução, sob a forma de H_2S, pode estar presente na forma de sulfeto dependendo do pH da solução. Também pode estar presente como polissulfetos em diversas formas (Boivin, 2011).

Os íons polissulfetos são estáveis em condições alcalinas e, na presença de água, pode ocorrer precipitação de enxofre elementar tornando a solução mais ácida.

$$H_2S + S_8 \leftrightarrow H_2S_9^- + H^+ \leftrightarrow H_2S + S_8 \quad \textbf{Equação 26}$$

Segundo Boivin (2011), a reação é autocatalisada pelos polissulfetos e no início a reação é lenta até haver uma concentração suficiente dos íons necessários para que a reação ocorra.

Embora termodinamicamente instáveis, os campos de estabilidade dos polissulfetos, e outros compostos podem ser verificados, através dos diagramas temperatura x pH, como o da Figura 9. Verifica-se que os polissulfetos apresentam um campo extenso no diagrama, não existindo, contudo, em pH elevado (Cândido, 2006).

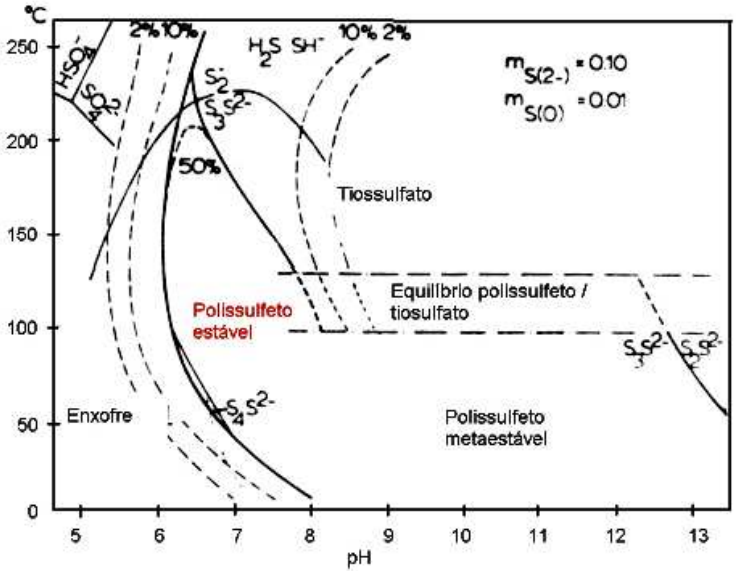


Figura 9 - Domínios de estabilidade dos polissulfetos e outros compostos de enxofre em função da temperatura e pH. *Fonte: Cândido, 2006*

2.4.3 Diagrama de Pourbaix

Pourbaix desenvolveu um método gráfico que relaciona potencial e pH e que possibilita prever as condições sob as quais pode ocorrer corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação. As representações gráficas das possíveis reações, a 25ºC e sob pressão de 1 atm entre os metais e a água, para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo, são conhecidas como diagramas de Pourbaix. Nestes diagramas encontram-se curvas que representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito liquido (Gentil, 2011).

Embora não forneça as taxas de corrosão do metal e não seja aplicável a ligas, o diagrama de Pourbaix é uma ferramenta muito importante para prever possíveis estratégias de proteção contra a corrosão, estabelecendo condições termodinâmicas que garantam a imunidade do metal (Lima, 2007).

O diagrama potencial versus pH, mostrado na Figura 10 define as regiões onde o ferro está dissolvido, principalmente, sob a forma de íons Fe^{2+}, Fe^{3+} e $HFeO_2^-$ e aquelas onde o metal está estável, sob a forma de uma fase sólida, tal como o metal puro ou um de seus óxidos.

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (linha *1*)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ou $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (linha *2*)

Abaixo da linha *2*, a água tende a se decompor por redução a H_2. Acima da linha *1*, a água tende a se decompor por oxidação a O_2. A região compreendida entre as linhas 1 e 2 é o domínio de estabilidade termodinâmica da água.

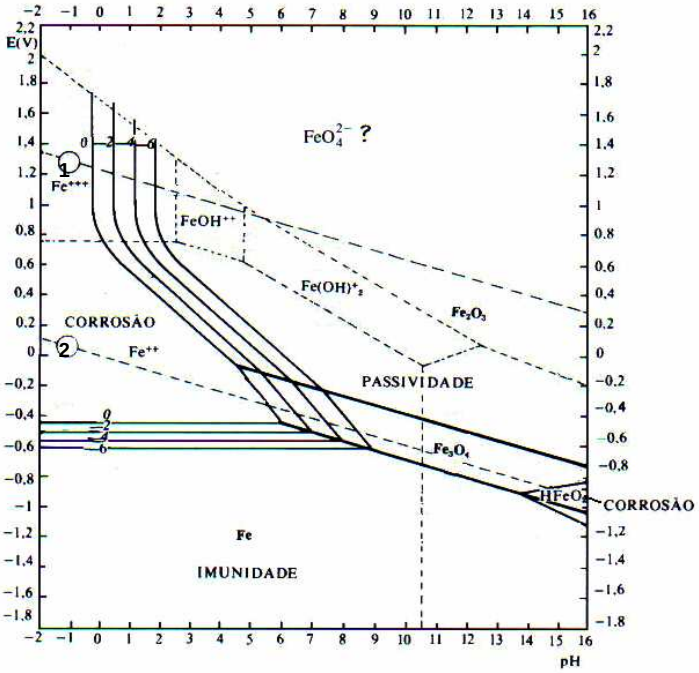


Figura 10 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H_2O, a 25ºC e 1 atm. *Fonte: Gentil, 2011*

Schmitt (1991) mostrou o diagrama potencial-pH do sistema S/H_2O em várias temperaturas como pode ser observado na Figura 11. Nesta Figura verifica-se que dependendo do pH e do potencial o H_2S se dissocia, formando HS^-, HSO_4^-, SO_4^{2-} e S_2^-.

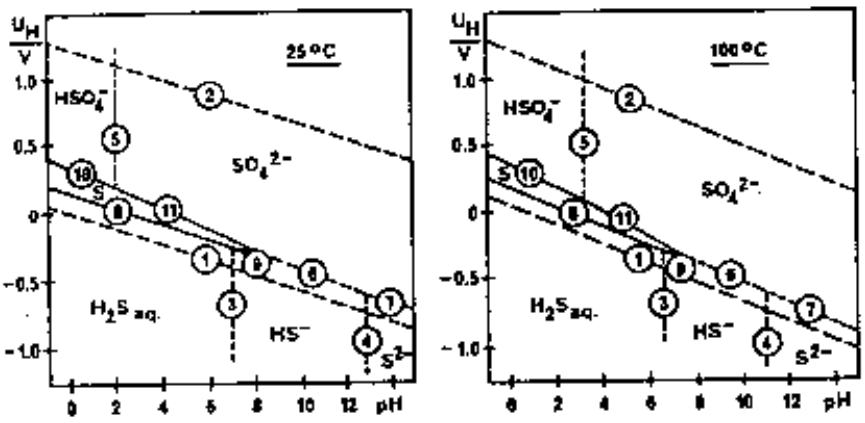


Figura 11 – Potencial-pH do sistema S/H_2O em diferentes temperaturas. *Fonte: Schmitt, 1991*

2.5 *Casos práticos - Possíveis falhas ocasionadas pelo enxofre*

Caso 1: Baixa concentração de H_2S em uma unidade de recuperação de vapor

Quando o gás úmido quente entra em contato com o gás ácido e frio, ocorre a condensação da água. Como o regime é laminar, a água permanece na geratriz inferior da tubulação e o oxigênio e o H_2S reagem formando enxofre, sendo a possível causa da falha. Na terceira equação da Tabela 4 pode ser observada a equação de formação do enxofre elementar e na Figura 12 observa-se a parte da tubulação onde ocorreu corrosão localizada.

Antes da decapagem	**Após a decapagem**

Figura 12 – Imagens do caso 1 da tubulação com ocorrência de pite. *Fonte: Boivin, 2011*

Caso 2: Baixa concentração de H_2S com utilização de metanol

O gás úmido pode provocar a condensação da água na tubulação e a presença de H_2S e oxigênio vindo do metanol pode provocar a deposição do enxofre elementar e a corrosão dos dutos. Nesse caso, haveria presença de cloreto no meio e a corrosão foi severa conforme pode ser verificado na Figura 13.

Antes da decapagem	Após a decapagem

Figura 13 –Imagens do caso 2 com ocorrência de pite *Fonte: Boivin, 2011*

Caso 3: Alta concentração de H_2S com utilização de metanol

Neste caso, a corrosão ocorreu na região inferior do duto, havendo formação de pites. Acredita-se que a corrosão tenha sido causada pelo ataque do enxofre e o uso do metanol. O pite apresentou forma arredondada o que indica o ataque de CO_2 como pode ser observado na Figura 14.

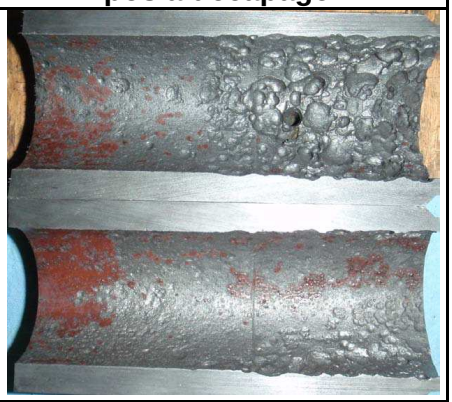
Antes da decapagem	Após a decapagem
	

Figura 14 –Imagens do caso 3 com ocorrência de pite *Fonte: Boivin, 2011*

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos

O objetivo deste estudo é avaliar o efeito do enxofre na corrosão do aço-carbono. A fim de viabilizar o estudo, optou-se por uma metodologia experimental que pudesse avaliar parâmetros considerados importantes, tais como: taxa de corrosão, morfologia da corrosão e cinética das reações.

Para simulação de linhas de transporte contendo pó preto, utilizou-se enxofre com e sem a presença de óxido de ferro em atmosfera úmida e seca, na presença de CO_2. A fim de se avaliar a corrosividade do enxofre em linhas de produção foram realizados ensaios em autoclave com enxofre em solução salina na presença de CO_2. No escopo deste trabalho foram determinadas as taxas de corrosão através de ensaios de perda de massa, a morfologia da corrosão através de microscopia óptica digital e foram realizados ensaios eletroquímicos para verificar o comportamento do aço carbono nas condições de trabalho e dos agentes oxidantes, como o enxofre elementar e o gás carbônico.

3.1 *Testes usados na avaliação*

Taxa de Corrosão por Perda de Massa

É o método de avaliação da corrosão mais confiável e extensivamente utilizado. Consiste em avaliar a velocidade de corrosão de um metal através de medidas de massa do corpo-de-prova antes e depois do ensaio. Essa técnica é muito usada para avaliação do corpo-de-prova em um determinado período de tempo. Nesse tipo de ensaio são utilizados pequenos corpos-de-prova de vários formatos e dimensões, desde que tenham geometria simples e sejam mensuráveis

em balança de precisão. Entretanto existem algumas limitações quanto a esse método:

a) os corpos-de-prova não devem ser utilizados na avaliação de mudanças bruscas de processos corrosivos, pois o tempo de exposição é um fator determinante do ensaio;

b) corrosão localizada não deve ser avaliada por esse método, pois o valor da taxa de corrosão é muito baixa e não representa o risco dessa forma de corrosão;

c) as taxas de corrosão calculadas, a partir de cupons de corrosão, não podem ser associadas diretamente ao sistema como um todo e sim às regiões cujas características são similares às do teste;

A perda de massa é uma medida da diferença entre a massa original do cupom de corrosão e sua massa após a exposição à corrosão. A taxa de corrosão uniforme (*TC*), usualmente expressa em $mm.ano^{-1}$, pode ser calculada a partir dos dados de perda de massa através da relação (NACE RP 0775, 2005):

$$TC = 3{,}65\ 10^{5}\ \frac{\Delta M}{A.\ t\ .\rho} \qquad \textbf{Equação 27}$$

Onde:

ΔM – diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo [g];

A - área exposta do cupom de corrosão [mm^2];

t - tempo de exposição [dias];

ρ - massa específica do material do cupom de corrosão [$g.cm^{-3}$].

Ainda de acordo com a norma NACE RP 0775 (2005), a corrosão uniforme pode ser classificada em função da taxa de corrosão conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme

Classificação	Taxa de corrosão ($mm.ano^{-1}$)
baixa	< 0,025
moderada	0,025 – 0,12
severa	0,13 – 0,25
muito severa	> 0,25

Fonte: NACE RP 0775, 2005

A verificação da extensão do processo corrosivo nem sempre pode ser determinado somente pela perda de massa. Quando se trata de corrosão localizada, a perda de massa é muito pequena, o que levaria a crer num processo brando, mas os danos podem ser gravíssimos, levando a ataques localizados, que na presença de altas pressões e velocidades podem levar a ruptura do metal. Por isso é de extrema importância a análise do número de pites, seu diâmetro e profundidade (Gentil, 2011).

No presente trabalho, utilizou-se a microscopia óptica digital para estudar a morfologia e a estrutura das camadas formadas na superfície de aço-carbono AISI 1020 e assim avaliar a corrosão localizada. O microscópio digital de foco infinito Alicona®, utilizado nas análises é mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Microscópio de foco infinito Alicona®

Ensaios Eletroquímicos – Curvas de Polarização

Denomina-se polarização a variação do potencial de um eletrodo, a partir do potencial de corrosão, causada pela passagem de uma corrente elétrica. As curvas de polarização mostram a relação entre o potencial eletroquímico e a corrente obtida, anódica ou catódica. Em função da variação do potencial no sentido anódico ou catódico, tem-se o que se conhece como polarização anódica ou polarização catódica.

A polarização pode ser convencionalmente dividida em dois diferentes tipos: polarização por ativação e polarização por concentração. A polarização por ativação é um processo controlado pela reação eletroquímica na interface metal-eletrólito (Trethewey, 1995). À medida que a polarização avança, as duas curvas (catódica e anódica) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel, mostradas na Figura 16.

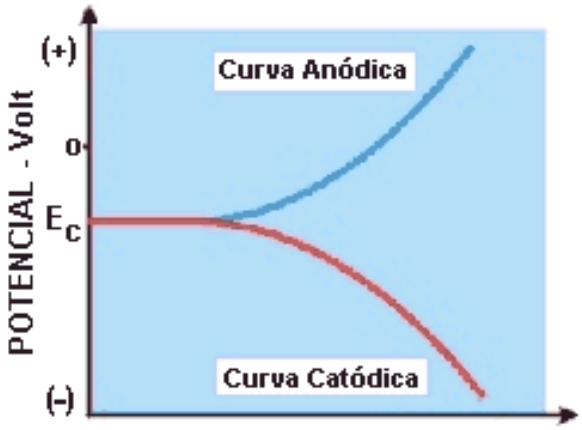


Figura 16- Aspecto geral das curvas de polarização.

A polarização por concentração se refere a uma variação de potencial devido à reação eletroquímica controlada pela difusão no interior da solução. Este processo é causado pela queda de concentração do reagente na superfície do eletrodo e é preciso que ocorra o fluxo de corrente. Tudo que chega na superfície do metal reage atingindo a corrente limite (Fontana, 1987).

Os ensaios eletroquímicos costumam ter boa correlação com o processo corrosivo uma vez que eles sinalizam os fenômenos de superfície.

A determinação experimental das curvas de polarização foi feita a partir do potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAST302N. Utilizando o método p*otenciodinâmico*, varia-se o potencial do metal, no sentido anódico ou catódico, em relação ao eletrodo de referência.

As curvas de polarização anódica e catódica foram feitas sem enxofre e em duas concentrações diferentes de enxofre (20 e 100 ppm) em meio contendo 1000 ppm de NaCl, em atmosfera inerte com N_2 e em presença de CO_2. Todos os parâmetros utilizados nos ensaios eletroquímicos encontram-se descriminados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos ensaios eletroquímicos

Parâmetros dos Ensaios Eletroquímicos	
Tipo de material	Aço-carbono AISI 1020
Agitação	300 rpm
Temperatura	40^{o}C
Condições do ensaio	1 atm N_2 1 atm CO_2
Concentração de Enxofre	0,20 e 100 ppm
Concentração NaCl	1000 ppm
Volume da solução	500 ml
Tempo de Desoxigenação	1 hora

As curvas de polarização foram obtidas em célula convencional com três eletrodos, dos quais o contra-eletrodo de platina; o eletrodo de trabalho foi o aço-carbono AISI 1020 embutido em resina, com 1 cm^2 de área exposta ao meio corrosivo e o eletrodo de referência usado foi o de calomelano saturado.

Antes de cada ensaio eletroquímico, o eletrodo foi polido com lixa 100 e 220 mesh. As curvas de polarização catódicas foram feitas até -1000 mV do potencial de corrosão. As curvas de polarização anódicas foram feitas até +400 mV do potencial de corrosão. Ambas com velocidade de varredura igual a 0,02 mV $s^{-1.}$ Houve borbulhamento de gás (CO_2 ou N_2) permanente durante todo o ensaio eletroquímico. A velocidade de rotação utilizada foi de 300 rpm através de agitação magnética para evitar a aglutinação do enxofre suspenso na solução e a temperatura do ensaio foi de 40ºC.

3.2 *Ensaios de Perda de Massa*

A montagem inicial para os ensaios de determinação de taxas de corrosão por imersão foi realizada usando uma célula de vidro com a mesma altura da autoclave. A finalidade desse teste foi definir a posição e a altura dos 3 cps, a quantidade de solução e a agitação necessária para manter o enxofre em suspensão. Na Figura 17 é mostrado o pó de enxofre utilizado nos ensaios.

Na Figura 18 pode-se observar o enxofre sólido na base da célula e os 3 cps pendurados em uma altura suficiente para serem totalmente imersos na solução.

Figura 17 - Enxofre elementar sólido, 99,0% de pureza

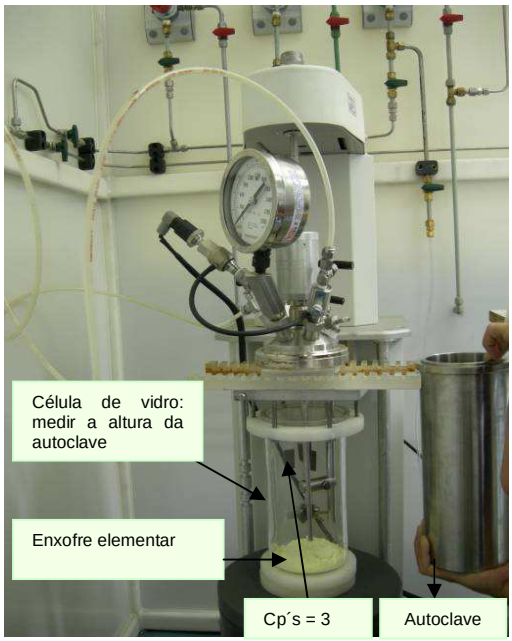


Figura 18 - Montagem dos ensaios na autoclave

Os ensaios de taxas de corrosão foram realizados segundo a Norma ASTM G31. O material utilizado foi o aço-carbono AISI 1020 e a temperatura de ensaio foi de 40ºC, com finalidade de simular a temperatura média da maioria dos gasodutos nacionais. O volume de solução de 1,5 litros foi determinado pela relação da área do corpo-de-prova pelo volume de solução de 50 ml/cm^2. Utilizou-se a rotação de 300 rpm através de agitação mecânica para evitar a aglutinação do enxofre suspenso na solução.

Na Tabela 7 mostram-se os parâmetros utilizados nos ensaios.

A partir de informações obtidas em campo, antes da estação de tratamento do gás, são encontradas concentrações na ordem de 20 ppm de H_2S e de 1000 ppm de NaCl. Desta forma, neste trabalho foram utilizadas a mesma concentração de NaCl e 20 ppm de enxofre elementar considerando a relação estequiométrica de 1:1 entre H_2S, conforme equação 3 da tabela 4 que foi escolhida por apresentar o menor ΔG. Para efeito comparativo, os ensaios foram feitos na ausência de enxofre e como contaminante utilizou-se CO_2. Sendo assim, avaliou-se os efeitos das pressões de 1 e 2 atm de CO_2 e em meio inerte com N_2 com pressões de 1 e 2 atm.

Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios de Taxas de Corrosão por Perda de Massa

Parâmetros dos Ensaios de Perda de Massa	
Tipo de material	Aço-carbono AISI 1020
Número de corpos-de-prova	3
Tempo de ensaio	1, 3 e 7 dias
Agitação	300 rpm
Temperatura	40^{o}C
Condições do ensaio	1 atm e 2 atm N_2 1 atm e 2 atm CO_2
Concentração NaCl	1000 ppm
Volume da solução	1,5 litros
Tempo de Desoxigenação	4 horas
Quantidade de enxofre	20 ppm

Foram utilizados corpos-de-prova retangulares, medindo 1,5 cm de largura e 3 cm de comprimento e com área aproximada de 11,8 cm^2 como é mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Corpo-de-prova usado nos ensaios de imersão

Os corpos-de-prova (cps) de aço-carbono AISI 1020 tiveram suas superfícies tratadas através de abrasão com lixa de carbeto de silício de granulometria 100 e 220 mesh.

Os cps foram desengordurados com tricloroetileno em banho de ultra-som por 15 minutos e acondicionados em dessecador por 45 minutos para a pesagem em balança analítica calibrada com 0,01mg de precisão. A superfície dos metais foi

avaliada em microscópio ótico (50x de aumento) para verificar a presença, prévia ao ensaio, de corrosão localizada. Em caso positivo, os cps sofreram nova abrasão até a remoção completa da corrosão encontrada.

As dimensões dos corpos-de-prova foram obtidas, com paquímetro calibrado, para a determinação da área superfícial de contato. Após a pesagem e a medição, os corpos-de-prova foram imersos em acetona por 15 minutos e, assim, garantiu-se a total limpeza dos materiais.

Os corpos de prova foram fixados em um suporte plástico e inseridos dentro da autoclave. O enxofre em pó foi colocado no fundo da autoclave e a solução de NaCl 0,1% (1000 ppm) foi desaerada com nitrogênio em uma célula de vidro.

Ligou-se o aquecimento e a agitação para garantir a homogeneidade da solução.

O tempo de desaeração da solução foi determinado através de medidas da concentração de oxigênio (em mg/L) em função do tempo, utilizando o medidor WTW Multi 350i, até a completa remoção de oxigênio. O gráfico da Figura 20 indica que após 4 horas a quantidade de oxigênio residual na solução foi de 0,06mg/L.

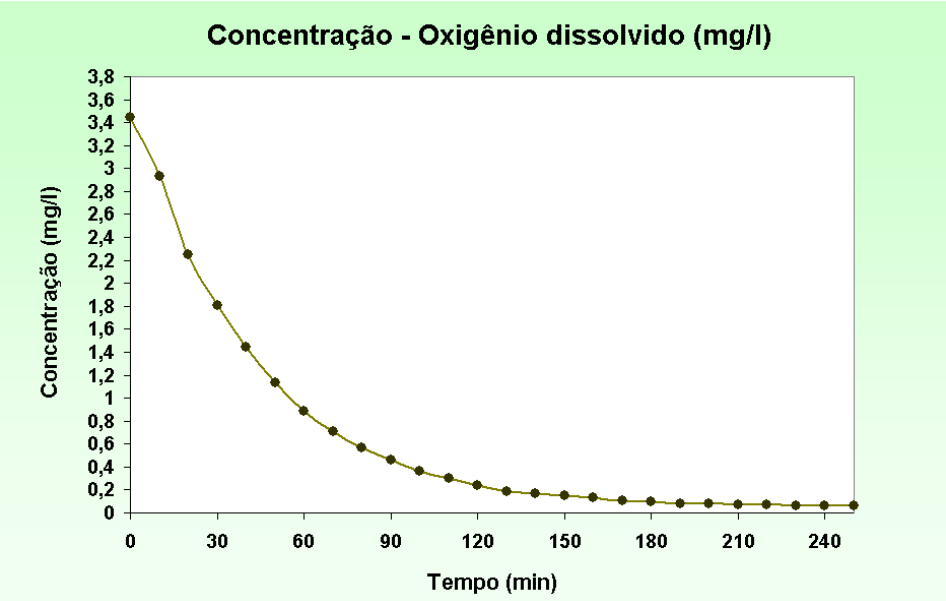


Figura 20 - Curva de declínio da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo

Após 4 horas de desoxigenação, a solução foi transferida para autoclave. A Figura 21 mostra o aparato experimental para a realização dos ensaios de taxas de corrosão por imersão.

Figura 21 – Ensaios de perda de massa

Completado o tempo de ensaio, os corpos-de-prova foram retirados da autoclave e, para decapagem química utilizou-se solução de *Clarck,* preparada a partir de 1 litro de ácido clorídrico, 50 g de cloreto de estanho ($SnCl_2$) e 20 g de trióxido de antimônio (Sb_2O_3), como sugerido pela Norma ASTM G1. Nos ensaios com formação de um filme muito aderente antes da decapagem química foi feita uma decapagem mecânica. Após essa limpeza, os cps foram pesados para o cálculo da taxa de corrosão e, em seguida, foram analisados em microscópio óptico digital.

Logo após a retirada da solução da autoclave, mediu-se o pH da solução com o medidor de íons da Metrohm.

Com o espectrofotômetro modelo B572A da Micronal, foi medida a concentração de sulfato e de sulfeto da solução de NaCl utilizando kits Chemetrics, para avaliarmos a quantidade de enxofre total dissolvido.

Sabe-se que o enxofre é insolúvel em água à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Entretanto, com o aumento da temperatura e pressão ocorre uma mudança da curva de solubilidade e parte do enxofre é dissolvida.

3.3 *Ensaios com Enxofre Fundido*

Para simulação de linhas de transporte de gás natural, ensaios com enxofre fundido foram desenvolvidos para garantir o contato entre o enxofre e a superfície metálica, podendo-se assim avaliar a corrosividade do enxofre e a morfologia do ataque. Testes com presença de óxido de ferro misturado ao enxofre foram feitos para simular o pó preto.

Para avaliação do efeito de contato em aço-carbono AISI 1020, trabalhou-se com corpos-de-prova com enxofre ou mistura enxofre/óxido fundido, expostos durante 7 dias em 4 diferentes atmosferas: seca com CO_2, seca e inerte com N_2, úmida com CO_2 e úmida inerte com N_2. O material estudado e a temperatura de trabalho, 40ºC, foram os mesmos dos ensaios de perda de massa. A temperatura foi medida com um termopar e a agitação do meio de 300 rpm foi feita através de agitador magnético para evitar a aglutinação do enxofre suspenso na solução. Os parâmetros dos ensaios podem ser visualizados na Tabela 8. O objetivo da utilização de CO_2 é a simulação do contaminante do gás e utilizou-se o gás nitrogênio como meio inerte. A atmosfera úmida escolhida foi a mesma utilizada nos ensaios de perda de massa de modo a simular o condensado aquoso dos gasodutos. Nesses ensaios os corpos-de-prova ficaram suspensos em suporte plástico e em contato com o vapor de NaCl.

Escolheu-se trabalhar com enxofre puro e duas misturas de óxido de ferro (hematita (Fe_2O_3)), e enxofre para verificar a sua influência na corrosão do aço quando este está em contato direto com a superfície do metal. As misturas escolhidas foram 4% e 14% de óxido visto que a temperatura de fusão do óxido é 1500ºC e não há a fusão deste no metal. Trabalhou-se com percentuais pequenos de óxido, pois assim este foi encapsulado pelo enxofre e foi possível fundir a mistura na superfície do cp na mesma temperatura de fusão do enxofre puro.

Tabela 8 - Parâmetros dos ensaios com enxofre fundido

Parâmetros dos ensaios com Enxofre Fundido	
Tipo de material	Aço-carbono AISI 1020
Número de corpos-de-prova	3
Substância aderida	Enxofre Puro 96% de S e 4% de óxido 86% de S e 4% de óxido
Tempo de ensaio	7 dias
Agitação	300 rpm
Temperatura	40^{o}C
Condições do ensaio	1 e 2 atm N_2 seca 1 atm N_2 úmida 1 e 2 atm CO_2 seca 1 atm CO_2 úmida
Concentração NaCl	1000 ppm
Volume da solução	500 ml
Tempo de Desoxigenação	1,5 horas

Para estes ensaios utilizou-se cps circulares como observado na Figura 22 para facilitar a manipulação dentro da célula de vidro.

Figura 22 – Corpo-de-prova usado nos ensaios com enxofre fundido

Os corpos-de-prova foram preparados segundo a mesma metodologia adotada para o ensaio de perda de massa.

Aumentou-se a rugosidade do metal base utilizando uma lixa grossa (100 mesh) de modo a garantir que o enxofre ficasse aderido na superficie do corpo-de-prova. A Figura 23 mostra a superficie do cp antes e após o aumento de rugosidade.

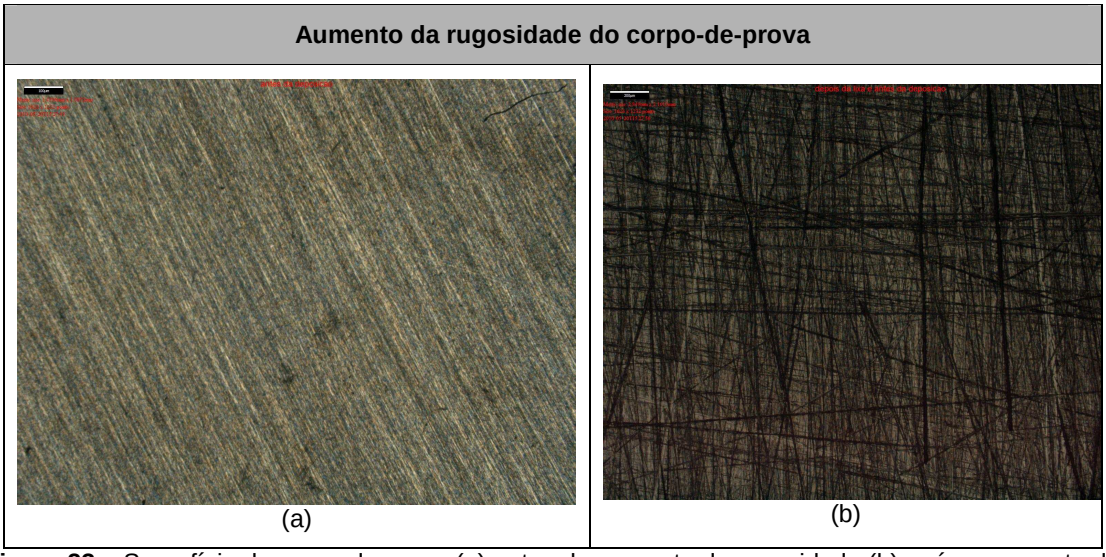


Figura 23 – Superfície do corpo-de-prova (a) antes do aumento da rugosidade (b) após o aumento da rugosidade

Para fundir o enxofre, este foi colocado, em pó, em cima do corpo-de-prova e levado ao aquecimento em banho de areia. Um termopar foi colocado para monitorar a temperatura da areia e do corpo-de-prova. O enxofre elementar foi fundido sobre os corpos-de-prova quando estes atingem uma temperatura ligeiramente superior do que a temperatura de fusão do enxofre. Nas Figuras 24 a 26 é mostrado o procedimento de deposição do enxofre no cp.

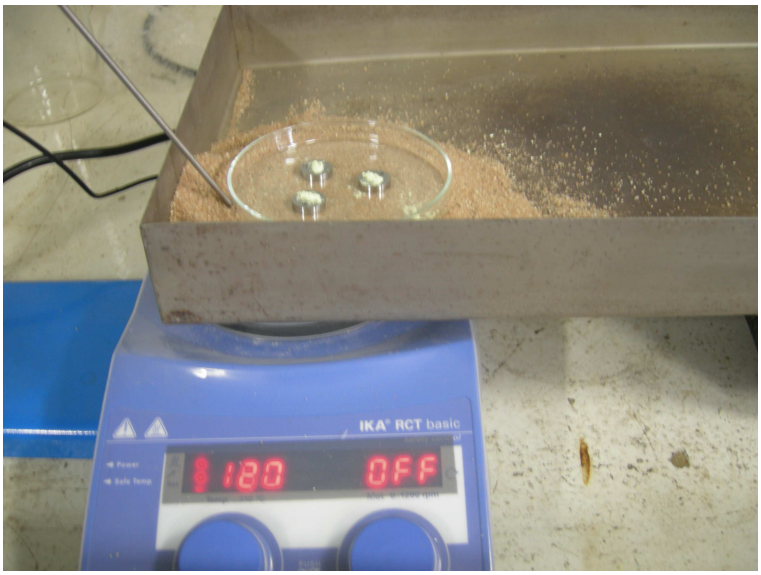


Figura 24- Sistema de preparo de corpos-de-provas

Figura 25- Enxofre em pó à temperatura ambiente

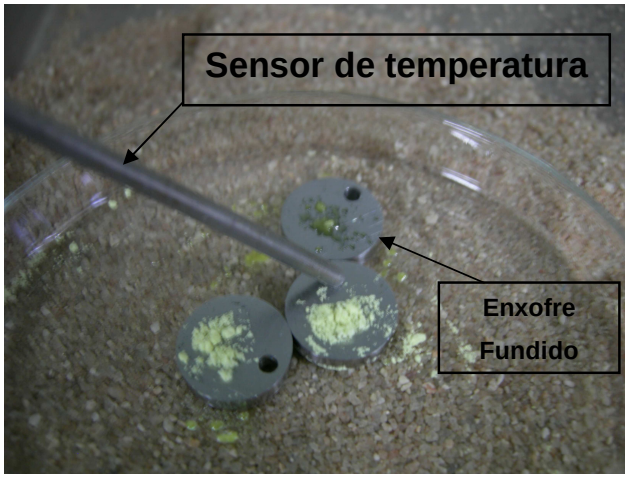


Figura 26- Deposição do enxofre

Figura 27- Corpo-de-prova pronto para ser utilizado no ensaio

O processo de deposição da mistura enxofre/óxido de ferro é similar ao processo de deposição do enxofre puro. Inicialmente prepara-se a mistura em um bécher e, com ajuda de uma espátula, essa mistura é colocada em cima do corpo-de-prova. A seguir, o cp com a mistura é colocado no banho de areia até atingir a temperatura de fusão. Após retirar o corpo-de-prova do banho de areia, espera-se o resfriamento por aproximadamente 30 minutos e verifica-se a adesão da mistura ao metal base. Se estiver com boa aderência, faz-se o mapeamento da superfície no microscópio digital e o cp encontra-se pronto para ser utilizado no ensaio. Caso a mistura não fique aderida, aumenta-se a rugosidade do metal base com a utilização de uma lixa grossa (100 mesh) e repete-se o procedimento de deposição da mistura.

Completado o tempo de ensaio de sete dias os corpos-de-prova foram retirados da célula de vidro e foi feita a remoção mecânica da camada de enxofre utilizando uma espátula. Os cupons foram analisados no microscópio digital de foco infinito Alicona®.

Capítulo 4

4 Resultados e Discussões

4.1. Ensaios de Perda de Massa

Na Tabela 9 são apresentadas as taxas de corrosão dos ensaios de perda de massa, à temperatura de 40ºC, com e sem presença de enxofre, este último denominado "branco", com e sem presença de CO_2 e nos diversos tempos de exposição.

Tabela 9 – Taxas de Corrosão dos ensaios de perda de massa

Pressão	Tempo	Taxa de corrosão (mm/ano)	
		S 20 ppm	Branco
1 atm N_2	1 dia	0,790	0,140
	3 dias	0,250	
	7 dias	0,117	
2 atm N_2	1 dia	0,892	
	3 dias	0,190	
	7 dias	0,121	
1 atm CO_2	1 dia	1,025	2,459
	3 dias	0,790	2,389
	7 dias	0,492	0,870
2 atm CO_2	1 dia	1,379	1,840
	3 dias	0,920	1,639
	7 dias	0,362	1,150

Os ensaios sem adição de enxofre não foram feitos para todas as condições estudadas porque na ausência de oxigênio e CO_2 a taxa de corrosão é independente da pressão. A condição escolhida para a realização do ensaio foi 2 atm de N_2 e tempo de exposição de 7 dias. Já nas atmosferas com utilização de CO_2 os ensaios brancos foram feitos em todas as condições de pressão e tempo de exposição.

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados de forma gráfica os resultados que constam na Tabela 9 para uma melhor visualização desses resultados.

Na Figura 28 observa-se que em presença de CO_2 as taxas de corrosão são maiores nos ensaios brancos quando comparado aqueles com adição de 20 ppm de enxofre.

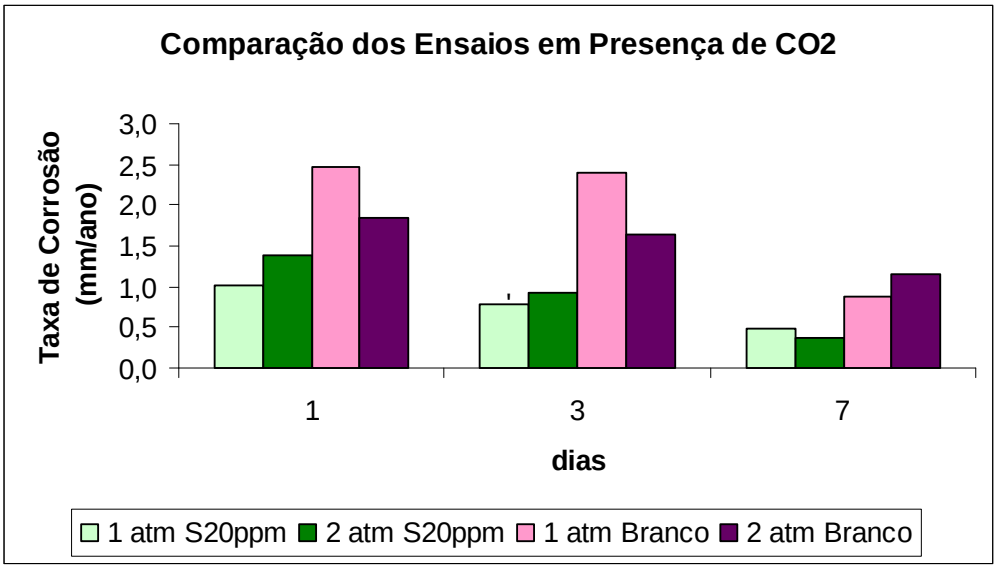


Figura 28 - Gráfico dos ensaios em autoclave com atmosfera de CO_2

Trabalhos anteriores (Susilo, 2011) mostram que a formação de um filme de sulfeto de ferro aderente à superfície do metal pode formar uma camada protetora, o que poderia explicar a menor taxa de corrosão encontrada. Segundo esse autor, a formação do sulfeto de ferro ocorre pelas seguintes reações:

$$H_2O + H_2S \rightarrow H_3O^+ + HS^-$$ **Equação 19**

$$2HS^- + 2Fe \rightarrow FeS + H_2$$ **Equação 20**

Em concordância com a observação de Susilo (2011), verificou-se que no ensaio branco, a taxa de corrosão atingiu um valor três vezes maior do que a observada em presença de CO_2.

Na presença de enxofre em meio inerte, a pressão parece ser um parâmetro pouco determinante nas taxas de corrosão, tanto que em pressões de 1 e 2 atm as taxas de corrosão não variaram significativamente. Isso indicaria o papel determinante do filme de sulfeto de ferro.

O decréscimo das taxas de corrosão com o tempo de ensaio relaciona-se com a redução da concentração das espécies reacionais no meio. Isso foi observado mesmo em ausência de filme no ensaio em meio inerte e sem presença de enxofre. Na Figura 29 observa-se o gráfico dos ensaios de imersão com 20 ppm de enxofre e pode-se verificar que nos ensaios de curta duração (24 horas) a taxa de corrosão é maior do que os ensaios de 3 dias e 7 dias. A taxa de corrosão segue uma tendência de diminuir no decorrer do tempo tanto nos ensaios em meio inerte quanto em presença de CO_2.

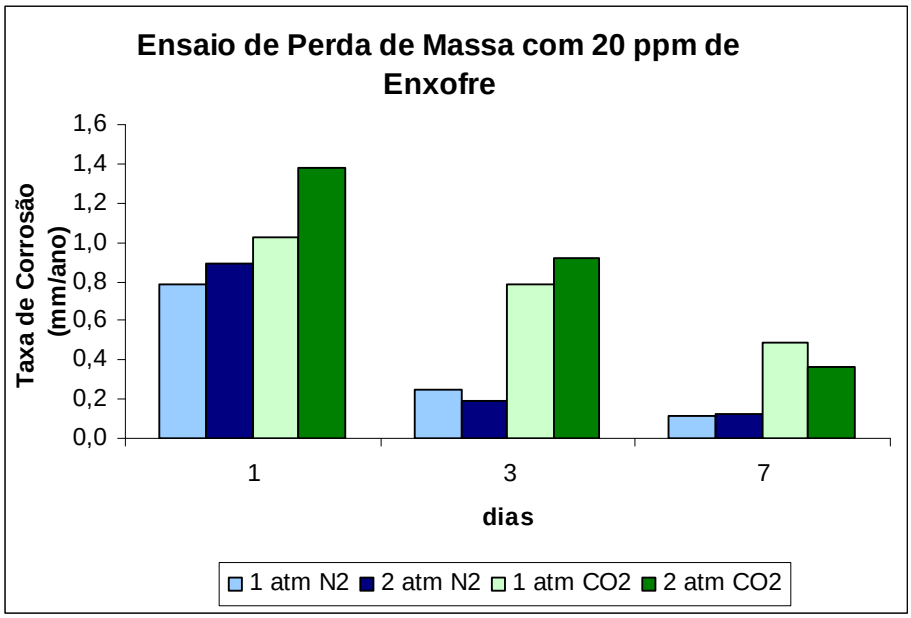


Figura 29 - Gráfico da Taxa de Corrosão nos ensaios com 20 ppm de Enxofre

Todos os corpos-de-prova apresentaram coloração escura após os ensaios. Entretanto, o filme formado com atmosfera de CO_2 foi mais aderente à superfície do metal quando comparado àquele formado em meio inerte, este último com característica esponjosa e de fácil desprendimento. Neste caso não foi observado a formação de um filme contínuo, tanto que, após a retirada dos corpos-de-prova , a região sem recobrimento apresentou imediata mudança de coloração devido à reação com o oxigênio formando um produto de corrosão com coloração ferruginosa conforme pode ser verificado na Figura 30b.

O filme formado em presença de CO_2 é muito aderente e a reação eletroquímica predominante é provavelmente a de formação do carbonato de ferro. O ácido carbônico se forma através da reação entre a água e o dióxido de carbono, atacando o ferro e formando carbonato de ferro, conforme pode-se ver pelas equações 17 e 18.

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \qquad \textbf{Equação 17}$$

$$H_2CO_3 + 2Fe \rightarrow Fe_2CO_3 + H_2 \qquad \textbf{Equação 18}$$

Nitrogênio		**Dióxido de Carbono**	
Branco	20 ppm de Enxofre	Branco	20 ppm de Enxofre
(a)	(b)	(c)	(d)

Figura 30 – Corpos de prova após ensaio de imersão

Na Tabela 10 apresentam-se as concentrações de sulfato e sulfeto da solução de NaCl após os ensaios em autoclave com e sem presença de enxofre, com e sem presença de CO_2, nos diversos tempos de exposição. As concentrações marcadas em vermelho encontram-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

Tabela 10 – Concentração de enxofre dissolvido após ensaio na autoclave

Avaliação da corrosividade do enxofre dissolvido						
Pressão	**Tempo**	**Sulfato (ppm)**		**Sulfeto (ppm)**		**S total (ppm)**
		S 20 ppm	**Branco**	**S 20 ppm**	**Branco**	**Ensaio 20 ppm de S**
1 atm N_2	1 dia	17.23		0.23		17.46
	3 dias	13.46		0.13		13.59
	7 dias	6.28		< 0,1		6.28
2 atm N_2	1 dia	15.42		0.16		15.58
	3 dias	12.11	<5	< 0,1	< 0,1	12.11
	7 dias	11.8		< 0,1		11.8
1 atm CO_2	1 dia	<5	<5	< 0,1	< 0,1	-
	3 dias	5.94	<5	< 0,1	< 0,1	5.94
	7 dias	11.73	<5	< 0,1	< 0,1	11.73
2 atm CO_2	1 dia	5.72	<5	0.18	< 0,1	5.9
	3 dias	6.38	<5	< 0,1	< 0,1	6.38
	7 dias	11.05	<5	< 0,1	< 0,1	11.05

A quantidade de enxofre dissolvido decresce com o tempo de ensaio no meio inerte ocorrendo exatamente o inverso na presença de CO_2. Isso pode ser explicado pelo fato da taxa de reação com CO_2 ser mais rápida do que a reação com enxofre.

Provavelmente o filme de carbonato se forma primeiro e em seguida é formado o sulfeto de ferro que preenche os poros do primeiro filme e por isso ocorre a diminuição das taxas de corrosão nos ensaios com presença de CO_2 e enxofre.

Segundo Susilo (2011), a formação do carbonato é mais rápida que a formação do sulfeto e o mesmo comportamente pode ser verificado nos ensaios em autoclave, conforme mostra a Tabela 10.

Ocorre um aumento da quantidade de enxofre dissolvido nos ensaios com borbulhamento de CO_2 porque o enxofre não consegue reagir com o metal devido à formação de uma camada aderente. Nos ensaios com presença de N_2, houve uma diminuição da quantidade de enxofre dissolvido porque ocorre a reação do enxofre com o metal formando um filme aderente e protetor. O valor máximo de sulfato foi de 17,23 ppm, o mínimo encontrado foi abaixo de 5 ppm, máximo de sulfeto foi de 0,23 ppm e o mínimo de sulfeto foi abaixo de 0,1 ppm.

Observou-se que em todos os ensaios na ausência de enxofre, a concentração de sulfato ficou abaixo de 5 ppm e a de sulfeto abaixo de 0,1 ppm, ambos no limite de detecção do equipamento.

O pH da solução após o ensaio ficou na faixa de 5,1 a 6,7 e, conforme esperado, apresentando valores menores nos ensaios com CO_2 devido à formação do ácido carbônico.

4.2. Ensaios com Enxofre Fundido

A Figura 31 apresentam-se as imagens com 200X de aumento do enxofre e da mistura enxofre/óxido após a fusão na superfície do corpo de prova. Pode-se notar que quanto maior o percentual de óxido, mais escurecida ficou a mistura e este fato observa-se na Figura 32. Observando a fusão da mistura no corpo-de-prova notou-se que o enxofre se liquefaz e as cristais de óxido de ferro ficaram encapsuladas pelo enxofre, agora na forma líquida e assim a mistura permaneceu aderida na superfície do corpo-de-prova. Após a solidificação ficaram visíveis as partículas de óxido misturadas ao enxofre na forma sólida se transformando numa camada de coloração marrom.

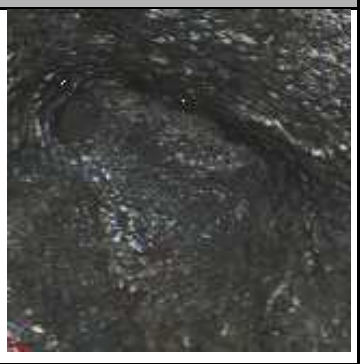
Enxofre Puro	96% S e 4% Óxido	86% S e 14% Óxido
		

Figura 31- Imagens no microscópio digital com aumento de 200X

Na Figura 32 observam-se as imagens macroscópicas dos corpos-de-prova após exposição por sete dias em atmosfera seca à 40ºC com presença ou ausência de CO_2. Na Figura 33 verifica-se o mapeamento da superfície após a remoção mecânica da camada de enxofre feita através de espátula, aumentada em 100X, nesta condição não observou-se corrosão.

Corrosão em Atmosfera seca		
Enxofre Puro	**96% S e 4% Óxido**	**86% S e 14% Óxido**

Figura 32 – Imagens macroscópicas dos ensaios em atmosfera seca após ensaio

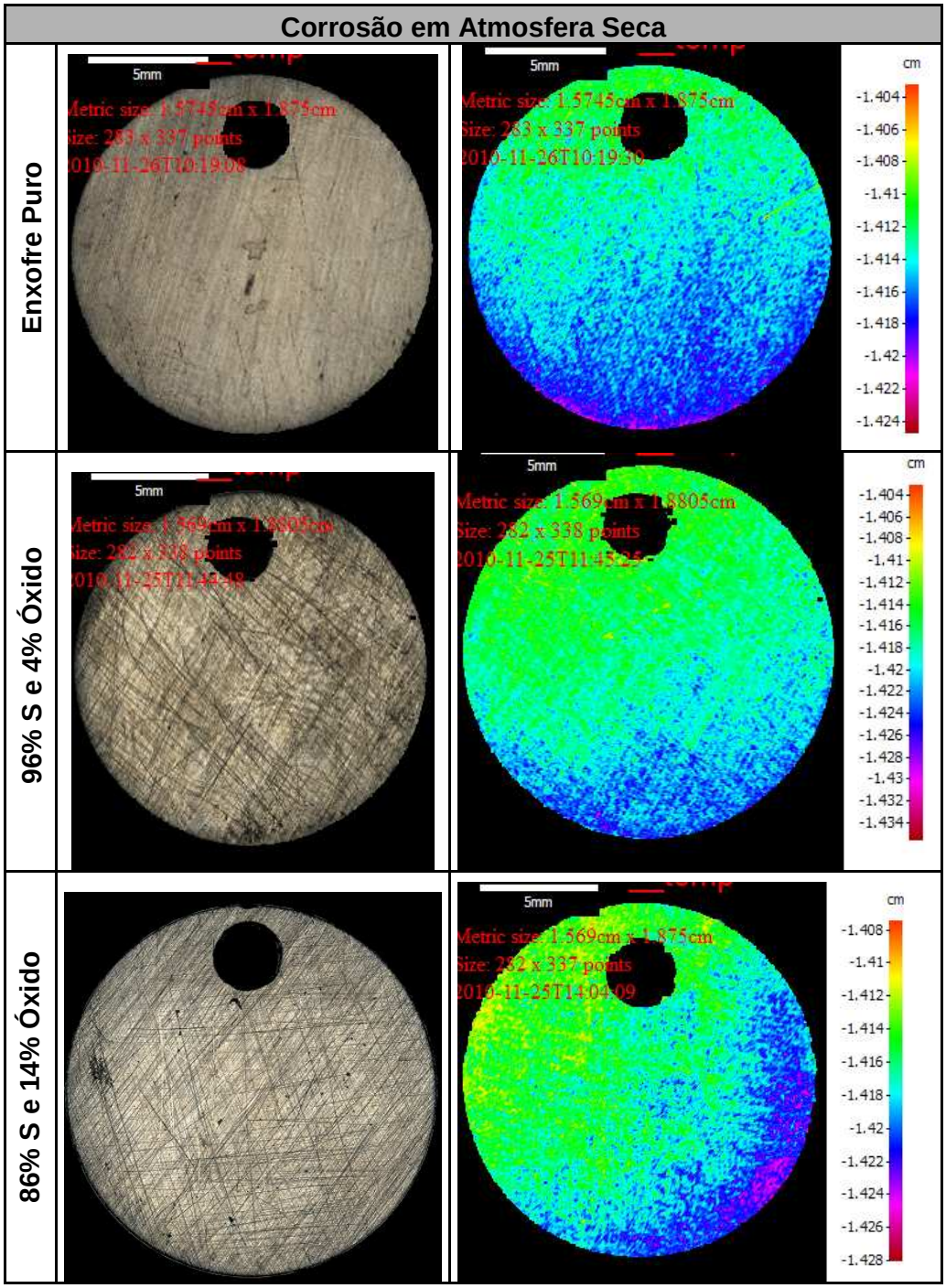


Figura 33 – Imagens microscópicas após ensaio com 100X de aumento

Nas Figura 34 e 35 são mostradas as fotos macroscópicas dos ensaios em atmosfera úmida com vapor de solução 1000 ppm de NaCl à 40ºC com presença ou ausência de CO_2 e observa-se que ocorreu corrosão em toda a superfície dos corpos-de-prova.

Corrosão em Atmosfera Úmida – com CO_2 (1000 ppm NaCl)		
Enxofre Puro	**96% S e 4% Óxido**	**86% S e 14% Óxido**

Figura 34 – Imagens macroscópicas dos ensaios em atmosfera úmida com borbulhamento de CO_2

Corrosão em Atmosfera Úmida – com N_2 (1000 ppm NaCl)		
Enxofre Puro	**96% S e 4% Óxido**	**86% S e 14% Óxido**

Figura 35 – Imagens macroscópicas dos ensaios em atmosfera úmida com borbulhamento de N_2

Na Figura 36 é mostrado o mapeamento da superfície após a remoção da camada de enxofre e observa-se o início da corrosão a partir da região onde o enxofre estava em contato com o metal. Vale ressaltar que não houve diferença significativa da corrosão nos ensaios em atmosfera úmida com presença ou ausência de CO_2.

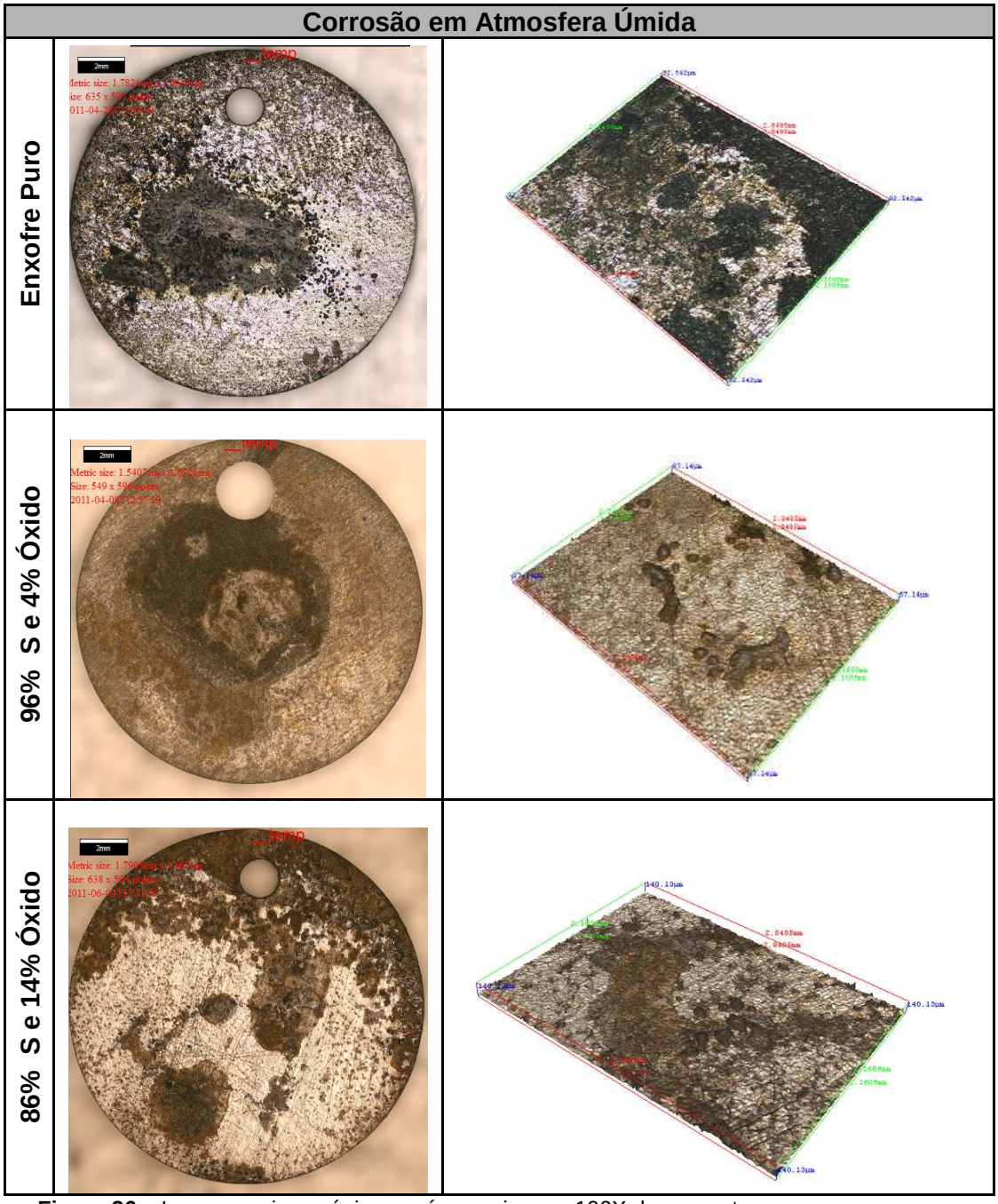


Figura 36 – Imagens microscópicas após ensaio com 100X de aumento

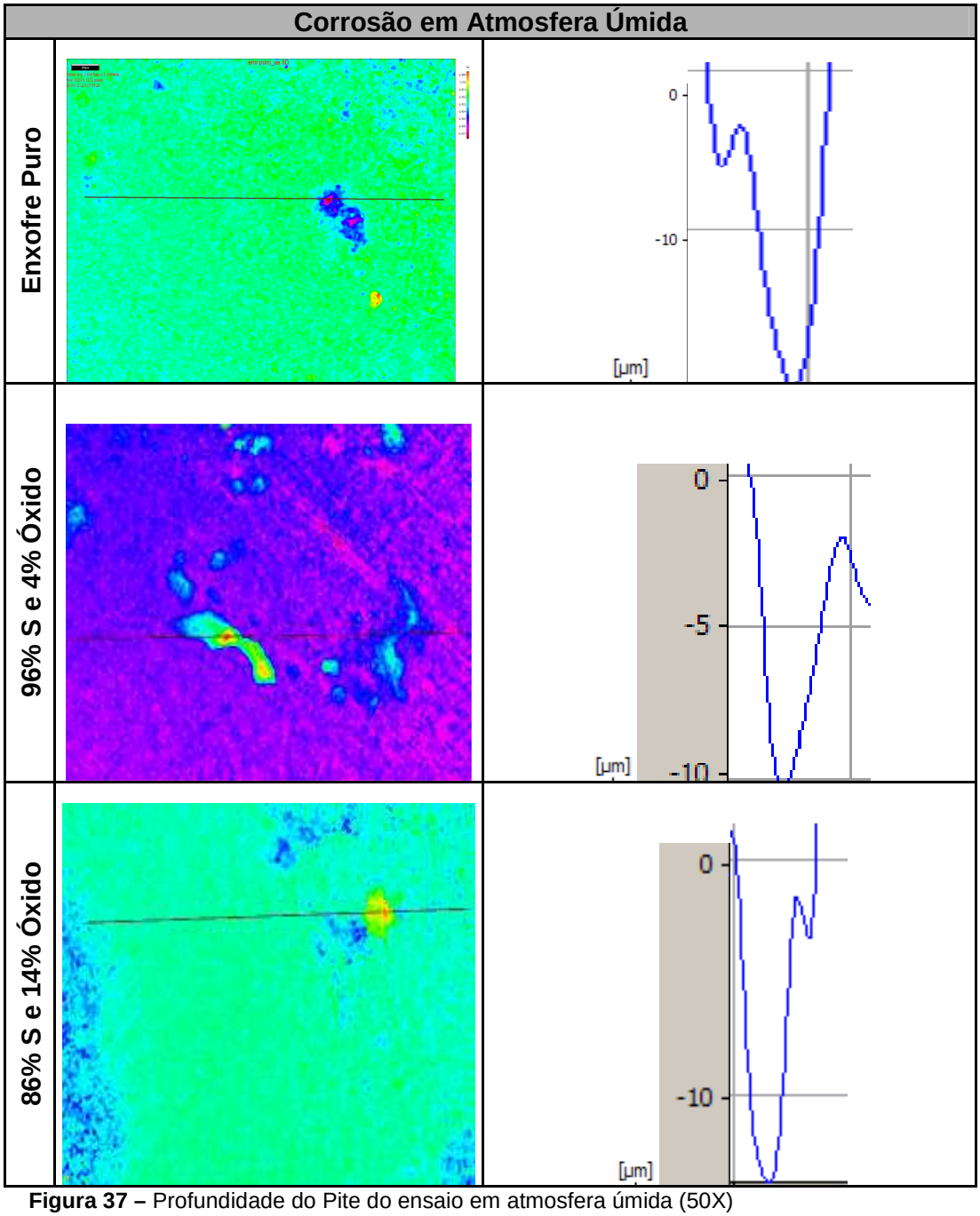


Figura 37 – Profundidade do Pite do ensaio em atmosfera úmida (50X)

Nos ensaios com atmosfera úmida verificou-se corrosão severa com presença de corrosão localizada, na forma de pites. No local onde o enxofre estava em contato direto com o metal iniciou-se corrosão localizada como pode ser observado na Figura 36. Não houve diferença significativa entre os ensaios com enxofre puro e a mistura enxofre/óxido e este fato pode ser verificado no cálculo da profundidade de pite, mostrado na Tabela 11.

Na Figura 37 verifica-se uma imagem microscópica, aumentada em 100X, e observa-se que as regiões rosa e azul encontram-se mais profundas do que as regiões esverdeadas. Observou-se na Tabela 11 que a profundidade do pite não foi influenciada pela quantidade de óxido presente na mistura. O único parâmetro que influenciou foi a presença de umidade e vapor de NaCl.

Tabela 11 – Cálculo da Profundidade do Pite em atmosfera úmida

Profundidade do Pite	
Enxofre puro	20 µm
96% de S e 4% de Óxido	11 µm
86% de S e 14% de Óxido	14 µm

4.3. Ensaios Eletroquímicos

Nas Figuras 38 e 39 podem ser observadas as curvas de polarização catódica e anódica. Na Figura 38 verificam-se as curvas dos ensaios com borbulhamento de CO_2 com e sem presença de enxofre e na Figura 39 são mostradas as curvas dos ensaios com enxofre em atmosfera contendo CO_2 e N_2.

Ao serem analisadas as curvas de polarização observou-se que as curvas anódicas têm o perfil semelhante em todos os ensaios e as curvas catódicas diferem de acordo com as condições de ensaio.

Em todos os ensaios as curvas anódicas indicaram dissolução ativa do aço-carbono AISI 1020 em solução de NaCl 1000 ppm com ou sem presença de enxofre, com ou sem presença de CO_2 , não sendo observada nenhuma faixa de passivação.

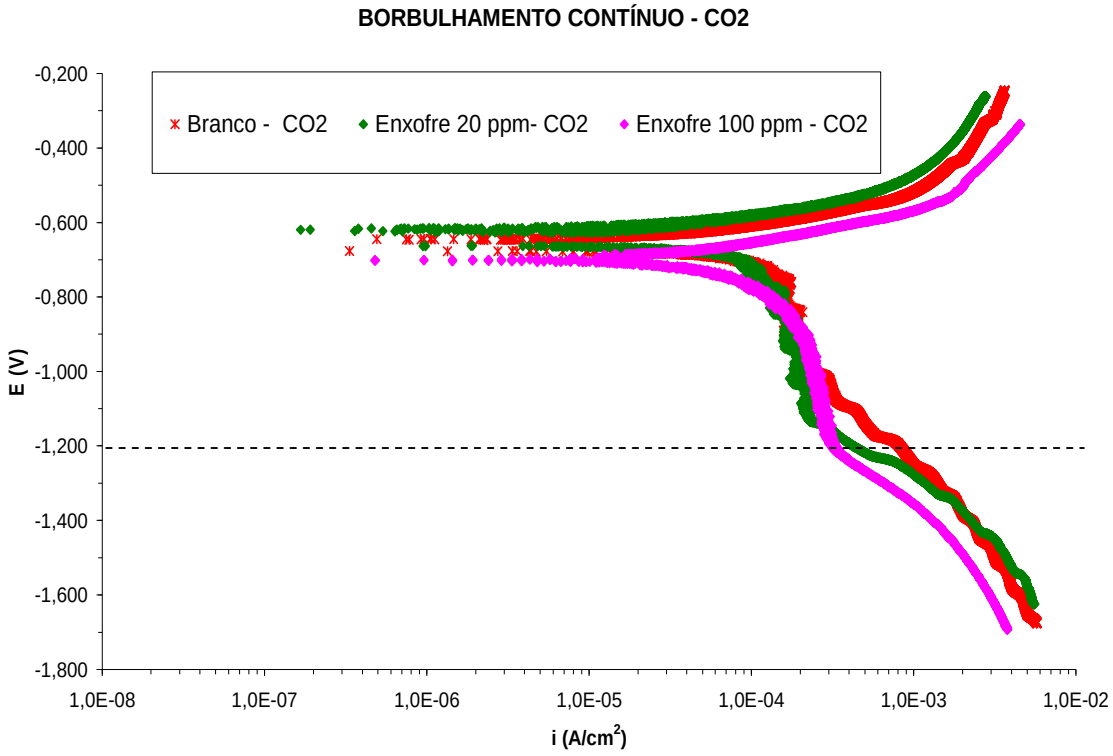


Figura 38 – Curvas de Polarização dos ensaios com presença de CO_2

Na Figura 38 observa-se que nos ensaios com presença de CO_2 as curvas catódicas apresentam-se com perfil semelhante independente da concentração de enxofre.

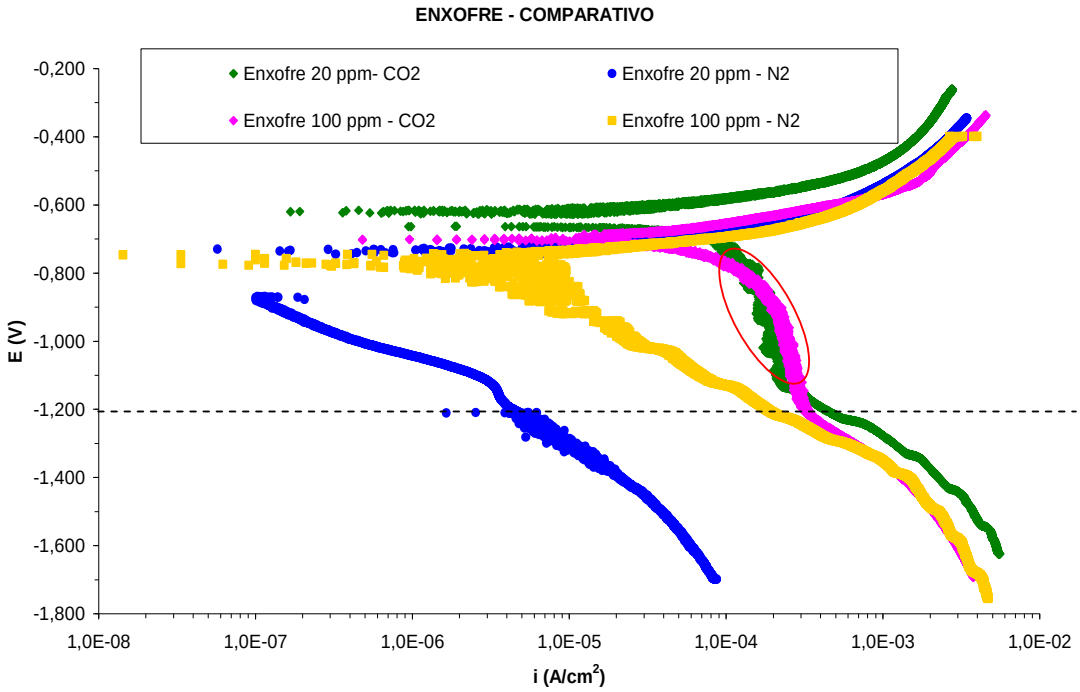


Figura 39 – Curvas de Polarização dos ensaios com presença de Enxofre em suspensão

Na Figura 39 observam-se os ensaios com diferentes concentrações de enxofre em presença ou ausência de CO_2. Nas curvas de polarização catódica do meio inerte com N_2houve uma diferença significativa das correntes com o aumento da concentração de enxofre. Quanto maior a concentração de enxofre, mais favorecida é a reação e maiores são as correntes.

Nos ensaios com borbulhamento de CO_2,observou-se que ao alterar a concentração de enxofre as correntes apresentaram a mesma ordem de grandeza. Ou seja, ao se aumentar a concentração de enxofre, não é observada nenhuma alteração da curva catódica o que indica que o mecanismo de reação do CO_2 se sobrepõe à reação com enxofre.

A região circulada em vermelho no gráfico mostra a corrente limite do CO_2 e pode-se observar que as correntes são maiores nos ensaios com presença de CO_2 do que nos ensaios em meio inerte com N_2 e abaixo da linha tracejada, em -1200 mV, é observada a redução do hidrogênio.

Capítulo 5

5 Conclusões

- O aço-carbono AISI 1020 em solução de 1000 ppm de NaCl com concentração de 20 ppm em meio inerte com N_2 apresentou as menores taxas de corrosão quando comparado as taxas obtidas na presença de CO_2. Os ensaios com presença de CO_2 e enxofre apresentaram taxas de corrosão menores do que os ensaios com CO_2 na ausência de enxofre. Este fato indica a formação de um filme de carbonato de ferro que se forma primeiro e depois há formação do sulfeto de ferro preenchendo os poros do primeiro filme, protegendo assim o metal. O filme de carbonato se forma primeiro porque a dissociação do CO_2 ocorre imediatamente enquanto a dissolução do enxofre elementar é baixa de lenta,

- Nos ensaios em presença de CO_2 e enxofre a quantidade de enxofre dissolvido cresceu com o aumento do tempo de exposição dos corpos-de-prova. Observa-se que quanto maior o tempo de ensaio, maior é a quantidade de filme formado protegendo assim o metal, o que indica uma maior a quantidade de enxofre que não consegue reagir na superfície do metal e permanece em solução. Este comportamento levou a uma menor taxa de corrosão.

- Nos ensaios em ausência de CO_2 e presença de enxofre, a quantidade de enxofre dissolvido decresceu com o aumento do tempo de exposição dos corpos-de-prova. Observa-se que quanto maior o tempo de ensaio, maior é a quantidade de filme de sulfeto formado e menor a quantidade de enxofre em solução, levando a uma menor é a taxa de corrosão.

- Nos ensaios com enxofre fundido sobre a superfície do corpo-de-prova expostos à atmosfera isenta de umidade não houve corrosão. Em atmosfera úmida houve corrosão localizada sob a região onde o enxofre estava em contato direto com a superfície do metal. Este resultado sugere que enxofre nos gasodutos em ausência de água não provoca a corrosão.

- A relação de enxofre/óxido de ferro não influenciou a morfologia da corrosão.

- Todas as curvas de polarização anódica apresentaram perfil semelhante indicando que a dissolução do aço carbono é igual para todas as condições de ensaio sendo que em nenhum desses ambientes o aço-carbono apresentou faixa de passivação nos potenciais estudados.

- Analisando as curvas catódicas, a reação de CO_2 mostrou ser determinante frente à redução de compostos de enxofre. A concentração de enxofre influenciou a magnitude das correntes nos ensaios com ausência de CO_2 sendo que quanto maior a quantidade de enxofre, maiores as correntes catódicas. Entretanto, nenhuma diferença significativa foi observada nas curvas catódicas nos ensaios com presença de CO_2 o que ratifica a predominância da reação de CO_2 frente à reação com enxofre.

Capítulo 6

6 Sugestão para trabalhos futuros

- ✓ Analisar os filmes formados através de difração de raios-X ou outro método mais eficaz;
- ✓ Fazer a medição online de pH nos ensaios de perda de massa
- ✓ Explorar o pó preto, um resíduo importante nos gasodutos;
- ✓ Novos experimentos utilizando atmosferas mais agressivas;
- ✓ Maior duração nos ensaios com enxofre fundido para avaliar o aumento da profundidade do pite.

Capítulo 7

7 Bibliografia

- Albuquerque, G. A. S. C., *Rochas e Minerais Industriais.* CETEM / 2008, 2ª edição.

- *Anuário Mineral Brasileiro, 1999 a 2008 – DNPN / MME, Brasília, 2009.*

- ASTM International, *G1-03: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*, West Conshohocken, 2003.

- ASTM International, *G31-72: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*, West Conshohocken, 2004.

- *Balanço Energético Nacional,* ano base 2009, MME, 2010.

- Boden, P.J.; Maldonado, S.B., *Hydrolysis of Elemental Súlfur in Water and its Effects on the Corrosion of Mild Steel*, British Corrosion Journal, 1982.

- Boivin, J.., Oliphant, S.*, Sulfur Corrosion Due to Oxygen Ingress*, NACE corrosion 2011.

- *Boletim de Acompanhamento da Indústria do Gás Natural*, Secretária de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis, Departamento de Gás Natural, MME, 2011.

- Cândido, L. C., *Avaliação Potenciométrica de Compostos Intermediários de Enxofre Utilizados como Inibidores de Corrosão em Águas de Processo em Refinarias*. Dissertação (Mestrado – Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

- Cézac, P.; Serin J. P.; Mercadier J. M.; Mouton G., *Modelling Solubility of Solid Sulphur in Natural Gas,* Chemical Engineering Journal, 2007.

- Clark P. D.; David, P., Simion, J., Fitzpartrick E. and Lua, C.S.C. , "Recent Developents in the Mitigation of Sulfur Deposition in Sour gas Facitites", Alberta Sulfur Research Ltd. Department of Chemistry, 2005.

- Fang, H.; Brown, B.;Young D.; Nesic, S., *Investigation of Elemental Sulfur Corrosion Mechanisms,* NACE corrosion 2011.

- Fontana, M.G. ,*Corrosion Engineering, .* Third Edition, New York: McGraw-Hill, 1987.

- Gentil, V.; *Corrosão.* 6ª ed. rev. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.

- Guedes, F. M. F., *Aplicação de Técnicas Foto-eletroquímicas e Eletroquímicas ao Estudo do Processo de Permeação de Hidrogênio em um Aço ASTM A516 GR60 em Meios Contendo H_2S*. Dissertação (Doutorado – Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), OPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

- Hyne, J. B.; Muller, E., ASRL Quartely Bulletin, Vol. 6, nº3, 1969.

- Iyer, R.N.; Takeuchi, I.; Zamanzadeh M. et al, *Hydrogen Sulfide Effect on Hydrogen Entry Into Iron – A Mechanistic Study*, 1990

- Koch, G.H. et al. Cost of Corrosion Study Unveiled. *A Supplement to Materials Performance*, Houston, 2002.

- LIMA, L. G., *Avaliação Técnico-econômica dos critérios de proteção catódica em meios de diferentes resistividades*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

- Montenegro, R. S. P.; Pan, S. S. K., *Gás Natural como Matéria Prima para a Produção de Eteno no Estado do Rio de Janeiro,* Rio de Janeiro, *2000.*

- National Association of Corrosion Engineers, *Recommended Practice for Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*, NACE RP 0775. Houston, TX, 2005.

- Nunez, M.G.; Freitas, D. S.; Moraes, C.; Silva, J.M., *Enxofre elementar em Sistemas de Transporte de Gás Natural,* 28º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2008.

- Pack, D. J., *Elemental Sulphur Formation in Natural Gas Transmission Pipelines*", 2005.

- Penna, M. O.; Oliveira, H. B.; Silva, E. D., *Avaliação da Atividade Metabólica (Produção de H2S) de Culturas Mistas de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)*, Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 2003.

- Schmitt, G., "Effect of elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas Systems", Corrosion-Vol. 47, no.4, 1991.

- Sherik, A.M..; Zaidi, S.R.; Tuzan, E.V., *Black Powder in Gas Transmission Systems*, NACE corrosion 2008.

- Sherik, A.M.; Rasheed, A.; Jabran A.*, Effect of Sales Gas Pipelines Black Powder Sludge on the Corrosion of Carbon Steel*, NACE corrosion 2011.

- Sun, C.Y.; Chen, G.J., *Experimental and Modeling Studies on Sulfur Solubility in Sour Gas*, Fluid Phase Equilibria, 2003.

- Susilo, R..; Davis, B*., Effect of Reaction Kinetics of H_2S, CO_2 and O_2 on the Formation of Black powder in Sales gas pipelines*, NACE corrosion 2011.

- Szklo, A. S., *Fundamentos do Refino de Petróleo,* Interciência, 1ª edição, Rio de Janeiro, 2005

- Teixeira, P. C., Balanço Mineral Brasileiro 2001.

- Trethewey, K.R.; Chamberlain, J., *Corrosion for Science and Engineering*, Second Edition, Longman, 1995.

- Vaz, C. E. M.; Maia. L. P.; Santos, W. G., Tecnologia da Indústria do Gás Natural. Editora Blucher e Petrobras,1ª ed, Rio de Janeiro, 2008.

- Wilken, G., "Effect of Enviromental Factors on Downhole Sour Gas Corrosion", Corrosion 1996.

- Yamada, J.; Kaneta, H*., Analyses of Black Powder in Natural Gas Pipeline,* NACE corrosion 2011.