

**GUSTAVO FERRARIS**

**ESTUDO DO EFEITO DE ETANOLAMINAS NA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO EM MEIO CONTENDO TIOSSULFATO DE SÓDIO**

**Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo**

**SANTOS**

**2019**

**GUSTAVO FERRARIS**

**ESTUDO DO EFEITO DE ETANOLAMINAS NA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO EM MEIO CONTENDO TIOSSULFATO DE SÓDIO**

**Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo**

**Área de concentração: Corrosão**

**Orientador: Jean Vicente Ferrari**

**SANTOS**

**2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catálogo-na-publicação

Ferraris, Gustavo

ESTUDO DO EFEITO DE ETANOLAMINAS NA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO CONTENDO TIOSSULFATO DE SÓDIO / G. Ferraris -- SANTOS, 2019.

49 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1. Corrosão 2. Etanolaminas 3. Sequestrantes de H<sub>2</sub>S 4. Tiosulfato  
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II. t.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus professores durante a graduação, colegas e família, que foram de extrema importância para minha formação e construção acadêmica e profissional.

Ao meu orientador Jean Vicente Ferrari, por seus conselhos, orientações e solicitude, que possibilitaram a realização de meu trabalho de conclusão de curso.

## RESUMO

Estudar formas de mitigar a corrosão associada a produção de  $H_2S$  em campos de petróleo e gás, poderão trazer benefícios a integridade das estruturas de produção, além de grandes benefícios econômicos. O presente trabalho avalia sequestrantes de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) em um meio que mimetize a presença de  $H_2S$  a partir da presença de sal de tiosulfato de sódio. O  $H_2S$  na forma gasosa é tóxico e inflamável, o que dificulta a realização do estudo. A reação direta que ocorre na corrosão do aço-carbono em ambiente de sulfeto de hidrogênio dissolvido produz o mesmo produto de corrosão que na reação de ferro com solução de tiosulfato, o sulfeto de ferro. Assim, a partir de um sal mais estável, é possível reproduzir a ação corrosiva do  $H_2S$  em um ambiente controlado, avaliando o efeito de sequestrantes  $H_2S$ , bem como os diferentes fatores e situações que afetam sua eficácia. Utilizando etanolaminas como substâncias inibidoras, foi avaliado a ação da monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA). Os resultados indicam uma maior ação protetiva da TEA sobre a MEA, sendo que a presença de tiosulfato contribuiu para a formação de enxofre e uma fina camada de sulfeto de ferro, de forma a reduzir as taxas de corrosão em comparação a ambientes em que o filme não foi formado.

**Palavras-chave:** Etanolaminas. Inibidores de Corrosão. Sequestrantes de Sulfeto de Hidrogênio. Corrosão. Tiosulfato.

## ABSTRACT

Studying how to mitigate the corrosion associated with H<sub>2</sub>S production in oil and gas fields, bring benefits and integrity of production structures, as well as significant economic benefits. The present work evaluated sequestered hydrogen (H<sub>2</sub>S) in a medium that mimics the presence of H<sub>2</sub>S from the presence of thiosulfate salt. H<sub>2</sub>S in gaseous form is toxic and flammable, which makes the study difficult. The direct reaction that occurs in the corrosion of carbon steel in the dissolved hydrogen sulfide environment produces the same corrosion product in the reaction of iron with thiosulfate solution, or iron sulfide. Thus, from a more stable salt, it is possible to perform a corrosive action of H<sub>2</sub>S in a controlled environment, to evaluate the effect of H<sub>2</sub>S hijackers, as well as the different factors and situations that affect their use. By using ethanolamines as inhibitory substances, an action of monoethanolamine (MEA) and triethanolamine (TEA) was evaluated. The results indicate a protective effect of TEA in comparison with MEA, and the presence of thiosulfate contributed to the formation of sulfur and a thin layer of iron sulfide to reduce corrosion rates compared to environments where the film was not formed.

**Keywords:** Corrosion inhibitors. Hydrogen Sulfide. Corrosion. Thiosulfate. Ethanolamines.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estabilidade do H <sub>2</sub> S em função do pH Souza (2012).....	14
Figura 2 - Amostra padrão de ferro metálico antes da imersão em solução .....	25
Figura 3 - Utilização de lavadora ultrassônica portátil .....	26
Figura 4 - Fluxograma do ensaio de corrosão.....	26
Figura 5 - Processo de limpeza das amostras após processo corrosivo.....	28
Figura 6 - Resultado inicial DRX .....	32
Figura 7 - Espectro do ferro de referência.....	33
Figura 8 - produto de corrosão formado raspado .....	33
Figura 9 - Difratoograma da amostra submetida a solução J.....	34
Figura 10 - Difratoograma da amostra submetida a solução C .....	34
Figura 11 - Antes e depois amostra depositada na solução B (Duplicata 1) .....	35
Figura 12 - Antes e depois amostra depositada na solução C (Duplicata 2) .....	35
Figura 13 – Antes e depois amostra depositada na solução A (Duplicata 1) .....	36
Figura 14 - Difratoogramas superpostos das amostras submetidas as soluções J e C .....	38
Figura 15 – Antes e depois amostra depositada na solução A (Duplicata 1) .....	43
Figura 16 - Antes e depois amostra depositada na solução A (Duplicata 2) .....	43
Figura 17 - Antes e depois amostra depositada na solução B (Duplicata 1) .....	43
Figura 18 - Antes e depois amostra depositada na solução B (Duplicata 2) .....	43
Figura 19 - Antes e depois amostra depositada na solução C (Duplicata 1) .....	44

Figura 20 - Antes e depois amostra depositada na solução C (Duplicata 2) .....	44
Figura 21 - Antes e depois amostra depositada na solução D (Duplicata 1) .....	44
Figura 22 - Antes e depois amostra depositada na Solução D (Duplicata 2) .....	44
Figura 23 - Antes e depois amostra depositada na solução E (Duplicata 1) .....	45
Figura 24 - Antes e depois amostra depositada na solução F (Duplicata 1) .....	45
Figura 25 - Antes e depois amostra depositada na solução F (Duplicata 2) .....	45
Figura 26 - Antes e depois amostra depositada na solução G (Duplicata 1) .....	45
Figura 27 - Antes e depois amostra depositada na solução G (Duplicata 2) .....	45
Figura 28 - Antes e depois amostra depositada na solução H (Duplicata 1) .....	46
Figura 29 - Antes e depois amostra depositada na solução H (Duplicata 2) .....	46
Figura 30 - Antes e depois amostra depositada na solução I (Duplicata 1) .....	46
Figura 31 - Antes e depois amostra depositada na solução J (Duplicata 1) .....	46
Figura 32 - Antes e depois amostra depositada na solução J (Duplicata 2) .....	46
Figura 33 - Antes e depois amostra depositada na solução K (Duplicata 1) .....	47
Figura 34 - Antes e depois amostra depositada na solução K (Duplicata 2) .....	47
Figura 35 – Amostra depositada na solução L após a ação corrosiva .....	47
Figura 36 - Amostra depositada na solução L após a ação corrosiva .....	47



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e Concentração das Soluções preparadas.....	22
Tabela 2 - Materiais Utilizados .....	23
Tabela 3 - Propriedades das etanolaminas utilizadas Fonte: Adaptado de Boletim técnico do fornecedor.....	24
Tabela 4 - Dados obtidos do ensaio de corrosão para as replicatas 1 e 2 e suas respectivas soluções.....	29
Tabela 5 - Variação de pH para as replicatas 1 e 2 e suas respectivas soluções.....	30
Tabela 6 - Resumo dos resultados da análise por difração de raios X .....	37

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Taxas de Corrosão das Replicatas 1 e 2.....	30
Gráfico 2 - Variação do pH dos sistemas .....	31

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
1.1	Objetivos.....	11
1.2	Justificativa.....	12
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1	Corrosão por H <sub>2</sub> S .....	13
2.2	Utilização de tiosulfato como fonte de H <sub>2</sub> S.....	16
2.3	Inibição da Corrosão e Sequestro de H <sub>2</sub> S.....	19
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>22</b>
3.1	Materiais Utilizados.....	22
3.2	Preparação das Soluções.....	23
3.3	Preparação das Amostras Metálicas .....	25
3.4	Ensaio de Corrosão .....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS OBTIDOS.....</b>	<b>29</b>
4.1	Resultados do ensaio de corrosão.....	29
4.2	Resultados Análise Difração de Raios X.....	32
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>35</b>
5.1	Discussão acerca dos ensaios de corrosão .....	35
5.2	Discussão acerca da análise de difração de raios X.....	37
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
6.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	40
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>
	<b>APÊNDICE A – REGISTROS FOTOGRÁFICOS .....</b>	<b>43</b>
	<b>ANEXO – ARTIGO SÍNTESE .....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios na indústria do petróleo é o controle eficiente da corrosão e degradação de tubulações, associados a prospecção e transporte de hidrocarbonetos (Souza et al., 2019). Os custos relacionados à corrosão na indústria petroquímica podem atingir valores muito expressivos. De acordo com a *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), esse valor é estimado em 1,372 bilhões de dolares anuais, sendo 589 milhões em tubulações e instalações de superfície, 463 milhões de dolares em tubulações de poços, e 320 milhões em investimentos de capital relacionados à corrosão. É estimado também que em países industrializados, os custos atribuídos à corrosão representem cerca de 3% a 5% do produto nacional bruto (Popoola, 2013). Utilizando dados do Banco Mundial, é possível estimar que no Brasil esse custo chegue a ordem de 57 bilhões de dolares.

Uma grande variedade de ambientes aquosos podem promover a corrosão sob diferentes condições. Um dos principais agentes corrosivos é o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), sendo que quase 20% das falhas relacionadas à corrosão na indústria do petróleo são causadas por esse ácido (Kermani, 1996). A produção contínua do  $H_2S$  como subproduto da extração de óleo e gás faz com que as superfícies internas de diferentes componentes metálicos sofram corrosão.

O sulfeto de hidrogênio tem origem em processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Em campos de petróleo e gás, destacam-se a geração devido a ação bacteriana, termoquímica associada à oxidação de hidrocarbonetos e a termoquímica relativa ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. (Souza, 2012). Além de ser um agente corrosivo muito comum na natureza, o  $H_2S$  é extremamente tóxico e inflamável, sendo muito perigosa sua exposição até mesmo sob pequenas quantidades.(Kappes et al., 2012).

Devido à sua toxicidade, ensaios de corrosão utilizando sulfeto de hidrogênio requerem laboratórios dedicados a essa finalidade com medidas de segurança específicas. Uma prática comum nestes testes é a utilização de tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) para geração do sulfeto de hidrogênio. Uma vez dissolvido em água, esse sal sofre

redução e mimetiza a ação corrosiva do  $H_2S$  quando em contato com o ferro, produzindo os mesmos produtos de corrosão. (Kappes et al., 2012).

A compreensão da corrosão causada por  $H_2S$ , bem como a sua inibição ou sequestro, é continuamente alvo de pesquisas, visando a otimização da produção de óleo e redução de custos. Um inibidor de corrosão é um composto que reduz a taxa de corrosão de um metal exposto a tal ambiente. Os inibidores mais utilizados para proteger os materiais metálicos em meios ácidos são inibidores de adsorção, que se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o. Em sua maioria são compostos orgânicos sendo possível citar a utilização de compostos de aminas para a inibição da corrosão. (Cardoso et al., 2005)

Já os sequestrantes de sulfeto de hidrogênio são todo tipo de substância química que pode reagir com uma ou mais espécies de sulfetos e converte-las em formas mais inertes. O sequestro efetivo de  $H_2S$  é baseado na obtenção de uma reação química completa e irreversível entre o sequestrante de pelo menos uma ou mais espécies de sulfetos. (Amosa, 2010). Tanto quanto Amosa (2010) e Kandile et al. (2014) discutem a utilização de compostos de aminas também como sequestrantes, sendo químicos comercialmente utilizados na indústria e presentes em processos de *gas sweetening*.

Este trabalho seguirá com os esforços de estudar os efeitos da corrosão por  $H_2S$ , bem como formas de inibir sua corrosão, uma vez que é um tema de grande interesse da indústria petroquímica, seja por aspectos econômicos ou de segurança, tendo como foco as etapas de produção e exploração. Através de um meio aquoso contendo tiosulfato, amostras de aço-carbono serão expostas a um ambiente corrosivo reproduzindo a ação do sulfeto de hidrogênio. Em adição, serão avaliados a ação inibidora de diferentes compostos que podem atuar como inibidor de corrosão e sequestrantes de  $H_2S$ , sendo a monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA) os inibidores utilizados.

## 1.1 Objetivos

Os objetivos do presente estudo podem ser descritos da seguinte forma:

- I. Realizar ensaios laboratoriais, coletando dados antes e depois da ação corrosiva em meio salino contendo tiosulfato de sódio

- II. Avaliar a ação de dois sequestrantes de sulfeto de hidrogênio, a monoetanolamina e a trietanolamina, experimentando um ambiente com salinidade típica de reservatórios de petróleo
- III. Avaliar fatores que contribuem para ação corrosiva bem como sua inibição em soluções contendo sulfetos.
- IV. Contribuir para os estudos de utilização de tiosulfato de sódio em solução aquosa como mimetizador de soluções de sulfeto de hidrogênio dissolvido, bem como a corrosão do mecanismo relacionado.

## **1.2 Justificativa**

A redução dos custos operacionais relacionados a manutenção e substituição de equipamentos de produção e transporte de óleo e gás está diretamente relacionado a redução dos efeitos corrosivos associados. Popoola (2013) nos traz que a corrosão de equipamentos gera um custo entre 3% a 5% do produto nacional bruto em países industrializados, sendo que cerca de 20% das falhas relacionadas a corrosão são causadas pela ação do sulfeto de hidrogênio. Dessa forma, os estudos de inibidores que reduzam o efeito corrosivo do  $H_2S$  é uma boa forma de gerar economia na indústria do petróleo e melhorando o retorno financeiro de projetos de exploração e produção de óleo e gás, bem como evitar perdas ambientais e acidentes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corrosão por H<sub>2</sub>S

A corrosão é o ataque destrutivo a um material causado pela reação desse material com o ambiente (Roberge, 1999). De acordo com o autor, os ambientes mais comuns causadores de tais reações são a atmosfera, a água, a água do mar, os solos, e a ação de microorganismos.

O processo é composto por três elementos: o ânodo, o cátodo e eletrólito. O ânodo é o local onde o metal é consumido perdendo elétrons, o eletrólito, é o meio corrosivo que permite a transferência de íons, e o cátodo, forma o condutor elétrico que não é consumido no processo corrosivo, recebendo elétrons. Quando exposto a um eletrólito corrosivo, os átomos do metal no local do ânodo perdem elétrons são absorvidos por outros átomos no local do cátodo. A troca de elétrons entre cátodo e ânodo ocorre de forma a equilibrar as cargas positivas e negativas do sistema. Íons carregados positivamente são liberados no eletrólito e são capazes de se unir a grupos de íons com cargas negativas (Popoola et al, 2013).

Na Indústria do petróleo o sulfeto de hidrogênio é um dos subprodutos mais comuns na produção de hidrocarbonetos. O H<sub>2</sub>S tem origem devido a matéria orgânica presa em sedimentos que formaram os reservatórios de hidrocarbonetos. Quando rica em enxofre, sua decomposição, em decorrência do ciclo do enxofre, libera o sulfeto de hidrogênio, e o gás fica preso nos depósitos de óleo e gás (Naranjo, 2008).

Na presença de água, o H<sub>2</sub>S se torna severamente corrosivo e fragiliza as tubulações. Agindo como fonte de íons hidrogênio, o principal produto de corrosão é o sulfeto de ferro (FeS). Das (2014) nos traz que o FeS se comporta como um filme de coloração preta sobre a superfície do metal e suas propriedades dependem da concentração do H<sub>2</sub>S em solução. Quanto maior a pressão parcial de H<sub>2</sub>S, mais rígido

e difícil de remover é o filme formado. De acordo com Popoola et al (2013) as seguintes reações ocorrem na corrosão por  $H_2S$  dissolvido:

Reação de ionização do  $H_2S$



Reação no ânodo:



Reações possíveis no cátodo:

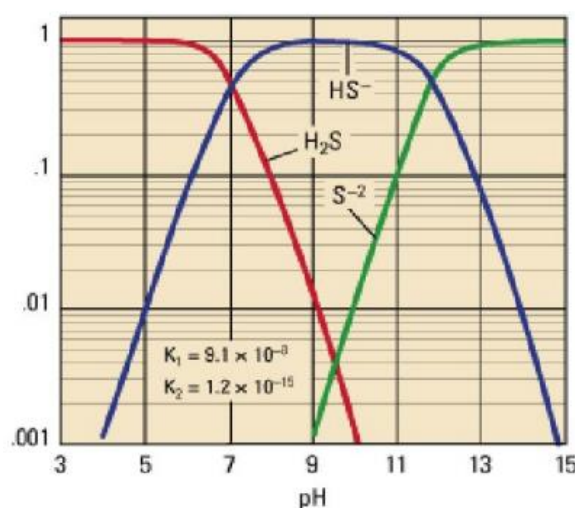


Sendo a reação direta descrita por:



Em sistemas aquosos o pH desempenha grande importância na quantidade de  $H_2S$  liberado do líquido, bem como os íons dissolvidos. Em pH mais básico parte do  $H_2S$  permanecerá na forma de íons sulfeto ou hidrosulfeto. Sob essa forma o sistema se mantém mais seguro, porém quando há uma diminuição no pH a formação de sulfeto de hidrogênio é provocada.

Figura 1 - Estabilidade do  $H_2S$  em função do pH  
Souza (2012)



Para um pH menor que 7, e fração total de sulfetos igual a 1 íon g/L, o  $H_2S$  é a forma predominante, já para pH maior que 7 existe uma predominância do íon  $HS^-$ , e para valores altos de pH a forma que predomina é  $S^{2-}$ . Mais para frente no desenvolvimento do trabalho, o conhecimento do pH da solução será de grande



importância para poder compreender mecanismo corrosivo associado aos íons sulfetos, e seu equilíbrio químico.(Souza, 2012)

Outro aspecto importante a se levar em conta na corrosão por  $H_2S$  é a formação do produto de corrosão  $FeS$ . Em estudo acerca da termodinâmica envolvida na corrosão de aço carbono, Ning et al (2014) avaliou as variações de solubilidade do  $H_2S$ , pressão parcial, temperatura em interfaces  $H_2S-H_2O$  e  $H_2S-H_2O-Fe$ . No primeiro ensaio avaliando a interface  $H_2S-H_2O$ , foi ressaltado a influência do pH na variação da pressão parcial do  $H_2S$  dissolvido, uma vez que a sua diminuição é proporcional a diminuição do pH, conseqüentemente liberando  $H_2S$  dissolvido. Já na avaliação da interface  $H_2S-H_2O-Fe$ , foi realizado testes de difração de raios-X (DRX) para avaliação do produto de corrosão formado, além dos ensaios termodinâmicos. Foi obtido que em temperaturas de  $25^\circ C$  os limites de solubilidade dos sulfetos de ferro aumentam de acordo com o tempo, originado por uma mudança na estrutura do sulfeto de hidrogênio. Os polimorfos mais relevantes as serem indentificados são  $FeS$  tetragonal (*mackinawite*),  $Fe_3S_4$  (greigite),  $Fe_{1-x}S$  (pirrotita) e  $FeS_2$  (pirita).

A formação de camada de sulfeto também foi estudada por Zheng et al (2014), em ensaios mecânicos da camada de sulfeto de hidrogênio formado na corrosão de  $H_2S$  em aço carbono. Os testes foram conduzidos variando temperaturas de  $25^\circ C$  a  $80^\circ C$  e pH entre 4 a 6 num período até 7 dias. Monitorando constantemente a perda de massa e utilizando testes de DRX, a taxa de corrosão bem como a formação da fina camada de  $FeS$  foram medidas. Como resultado, foi constatado uma estrutura de camada dupla de  $FeS$  e que age de forma a reduzir a ação corrosiva, que além de proteger a superfície, altera a dinâmica de transferência de carga, afetando tanto as reações no ânodo e no cátodo. A intensidade da proteção do filme formado depende do balanço de precipitação de  $FeS$ , sendo que a temperatura e pH são parâmetros importantes sua ocorrência.

Desta forma, os principais fatores a serem avaliados neste trabalho acerca da ação corrosiva do  $H_2S$ , levando em consideração a metodologia proposta, é a determinação dos íons e substâncias formadas e suas reações, o monitoramento da

variação de pH, a perda de massa durante os ensaios e a formação da camada de FeS.

## 2.2 Utilização de tiosulfato como fonte de H<sub>2</sub>S

Como mencionado anteriormente, testes de corrosão com H<sub>2</sub>S gasoso requerem equipamentos especiais e muitas medidas de segurança, devido a toxicidade do gás. (Kappes et al, 2012). A possibilidade de substituir o H<sub>2</sub>S gasoso com S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> para estudos de corrosão por fadiga em aços inoxidáveis e carbono foi proposto por Tsujikawa em 1993, desde então diversos autores utilizam a mesma aproximação para avaliar o efeito do ânion tiosulfato em ensaios de corrosão.

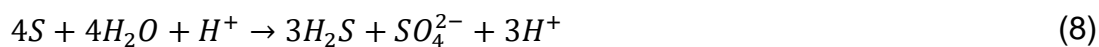
O tiosulfato pode ser formado quando oxigênio é adicionado a um ambiente anaeróbio de H<sub>2</sub>S. Devido a sua estabilidade, o tiosulfato pode sofrer reações de redução, sendo que os elétrons envolvidos são provenientes do processo corrosivo do metal. Estas reações são exemplificadas a seguir:



O tiosulfato também pode reduzir para produzir enxofre elementar



e o enxofre pode reduzir ainda mais para produzir H<sub>2</sub>S



A tendência de reagir produzindo H<sub>2</sub>S e o fato de que sais de tiosulfato são altamente solúveis, os tornam alternativa viável para a substituição do H<sub>2</sub>S. (Kappes, 2011).

No mesmo estudo, Kappes (2011), realiza testes eletroquímicos e de análise de superfície via DRX e espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) para avaliar o comportamento da corrosão em aço carbono em soluções salinas ácidas contendo tiosulfato. A solução produzida continha NaCl 5% (m/m) e 0,5% (m/m) de ácido

acético, variando as concentrações de  $S_2O_3^{2-}$  de  $10^{-1}$  a  $10^{-4}$  mol/L. Durante a avaliação a perda de massa também foi registrada. É discutido que o tiosulfato aumenta as taxas das reações anódicas quanto catódicas em aço carbono, e a corrosão prossegue com a formação de um filme na superfície. Como resultados, é dito que o filme formado consiste em sulfeto de ferro *mackinawite*, comumente encontrado em soluções de sulfeto de hidrogênio, e que esse filme não impede a ocorrência das reações catódicas. Além disso é dito que a taxa de corrosão aumenta com a concentração de tiosulfato, porém se mantém constante em concentrações acima de  $10^{-2}$  mol/L.

Em nova publicação, Kappes et al.(2012) realiza testes para entender agora a cinética envolvida na produção de  $H_2S$  e  $FeS$  em soluções salinas de tiosulfato, afim de estimar a concentração de tiosulfato que pode ser usada para simular uma gaseificação contínua de  $H_2S$  em misturas para testes de degradação de aços. Novamente é utilizada uma solução ácida com 5% (m/m) em NaCl e 0,5% (m/m) em ácido acético. É avaliado que soluções salinas contendo  $10^{-4}$  mol/L a  $10^{-3}$  mol/L de  $S_2O_3^{2-}$  podem ser usadas para substituir ensaios com  $H_2S$  gasoso, e que a taxa de geração de  $H_2S$  aumenta com a concentração de tiosulfato até a a concentração de  $10^{-2}$  mol/L, depois desse ponto há uma pequena queda. É concluído também que o  $H_2S$  produzido se deve grande parte pela presença de aço imerso e que a produção de  $FeS$  é mais rápida em soluções ácidas de tiosulfato do que em soluções saturadas de  $H_2S$ .

Em outro estudo acerca dos tiosulfatos em corrosão de aços, Cabrini (2018) também avalia a ação de íons sulfito ( $SO_3^{2-}$ ). Foram conduzidos testes de perdas de massa e eletroquímicos para a obtenção de resultados, em função das concentrações de sulfito e tiosulfato típicas de usinas geotérmicas. É discutido que a corrosão do aço carbono em soluções neutras ou pouco ácidas contendo sulfitos e tiosulfatos em concentrações significativas ocorre com diferentes mecanismos.

Os tiosulfatos podem inibir as reações entre o oxigênio e os sulfitos e promover um aumento substancial na taxa de corrosão, proporcionalmente ao conteúdo residual de oxigênio. Também é afirmado que o fenômeno de corrosão devido a tiosulfatos pode ocorrer apenas na presença de outras substâncias capazes de atacar a película passiva formada. A redução do tiosulfato, primeiramente para o enxofre e depois para o sulfeto de hidrogênio, reduzem a concentração de íons hidrogênio e tendem a

aumentar o pH na superfície do metal, especialmente sob condições que promovem altas taxas de corrosão. (Cabrini, 2018)

Os mecanismos de corrosão envolvendo  $H_2S$  também podem ser influenciados pela ação da temperatura. Ela exerce uma função catalítica em reações eletroquímicas. (Souza et al, 2019). Dessa forma, o autor conduziu testes eletroquímicos, de perda de massa e de caracterização metalográfica para identificar o papel da temperatura em corrosão de metais expostos a ambientes de tiosulfato. É discutido que a temperatura foi o fator de maior impacto para os testes realizados em corrosão por  $H_2S$ . O aumento da temperatura gera uma alteração na agressividade inicial da solução. Mesmo assim, a temperatura também altera a cinética de formação da camada de sulfeto de ferro, favorecendo a criação do filme na superfície. Outro ponto interessante discutido é o efeito do tempo durante o experimento, sendo que é dito que quanto maior o tempo de imersão das amostras, maior é a quantidade de substâncias aderidas a superfície.

O tiosulfato também exerce influência sobre a evolução e permeação de hidrogênio em aço, podendo fragilizar a estrutura metálica. Elhamid et al (2001) estuda o efeito de tiosulfato e sulfitos na taxa de permeação de hidrogênio em aços. Realizando testes em célula eletroquímica de permeação de hidrogênio, foram avaliadas soluções com diferentes concentrações de tiosulfato e sulfitos para a evolução e permeação de hidrogênio em aço, e os resultados preliminares indicaram um aumento na permeação de hidrogênio no ferro em soluções ácidas a neutras. Seus efeitos no meio ácido são atribuídos principalmente aos seus produtos de decomposição ( $H_2SO_3$ ,  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^-$ ) uma vez que o tiosulfato é facilmente decomposto em meio ácido para dar os produtos citados. Tiosulfato em solução neutra, onde tende a não se decompor, também causa melhora na reação de absorção de hidrogênio, mas em menor grau.

## 2.3 Inibição da Corrosão e Sequestro de H<sub>2</sub>S

Um inibidor de corrosão é uma substância química que, quando adicionado em pequenas quantidades em um ambiente, diminui efetivamente a taxa de corrosão. Na extração de óleo e gás, inibidores sempre foram considerados a primeira ação de defesa contra a corrosão. (Roberge, 1999). O autor define que a eficiência de um inibidor pode ser expresso pela seguinte medida:

$$Eficiência(\%) = 100 \frac{(CR_{sem\ inibidor} - CR_{com\ inibidor})}{CR_{sem\ inibidor}} \quad (10)$$

Onde  $CR_{sem\ inibidor}$  é a taxa de corrosão do sistema sem inibidor e  $CR_{com\ inibidor}$  é a taxa de corrosão do sistema com inibidor. Em geral a eficiência do inibidor aumenta de acordo com o aumento de sua concentração.

Os inibidores protegem a superfície metálica agindo de diferentes formas, geralmente adsorvendo-se no metal, protegendo a superfície metálica formando um filme. Os mecanismos envolvidos na redução do processo corrosivo ao aumentar o comportamento no anodo e no cátodo de polarização, reduzindo o movimento ou difusão de íons na superfície metálica ou aumentando a resistência da superfície metálica (Roberge, 1999).

Diferentes inibidores são comumente classificados de acordo com sua composição e funcionalidade química, podendo ser divididos em passivo (anódico), catódico, inibidores de precipitação, voláteis e orgânicos, sendo esses de maior interesse para o presente trabalho. Os inibidores orgânicos normalmente são responsáveis por formar filmes hidrofóbicos na superfície do metal. Sua eficiência depende da composição química, estrutura molecular e afinidade com a superfície metálica, onde ocorre a adsorção do inibidor. (Roberge, 1999).

Como mencionado anteriormente, o H<sub>2</sub>S possui características altamente corrosivas e perigosas. Diferentes formas de remoção, como sequestrantes, são estudadas e alguns dos métodos comercialmente conhecidos, de acordo com Souza (2012), se baseiam na absorção sem regeneração com soluções alcalinas e absorção e regeneração com diversos tipos de aminas. Neutralizantes a base de aminas reage rapidamente com sulfeto de hidrogênio e são de boa aplicação para ambientes de baixa temperatura. (Souza, 2012).

Sequestrantes de sulfeto de hidrogênio são todo tipo de substância química que pode reagir com uma ou mais espécies de sulfetos e converte-las em formas mais inertes., e são muito utilizados nas operações de perfuração e produção de óleo e gás. O sequestro efetivo de  $H_2S$  é baseado na obtenção de uma reação química completa e irreversível entre o sequestrante de pelo menos uma ou mais espécies de sulfetos.(Amosa, 2010). De acordo com com Garrett et al. (1979), um sequestrante deve seguir as seguintes características para ser considerado ideal:

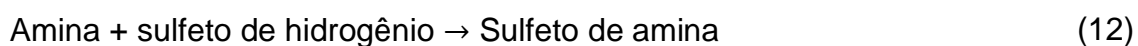
1. A reação de sequestro deve ser completa, rápida e previsível. Os produtos devem permanecer inertes sob todas as condições necessárias.
2. - O sequestro deve ocorrer em diversos ambientes químicos e físicos. Isso inclui uma ampla faixa de pH, temperatura, pressão, reações competitivas, condições de cisalhamento – todas em presença de diversas substâncias químicas ativas e sólidos encontrados na lama de perfuração.
3. As características da lama não podem ser prejudicadas pela adição em excesso de um sequestrante, até mesmo em altas temperaturas.
4. O sequestrante, assim como seus produtos de reação, não pode ser corrosivo para metais e matérias que estiverem em contato.
5. A utilização do sequestrante não pode colocar em risco a segurança e a saúde das pessoas ou poluir o meio ambiente, tornando a perfuração em zonas de  $H_2S$  mais seguras.
6. O sequestrante deve ser amplamente disponível e economicamente viável para aceitação da indústria, tendo um baixo custo unitário e uma alta eficiência sob todas as condições de uso.

Amosa (2010) traz que diferentes sequestrantes de sulfeto de hidrogênio já foram utilizados na indústria, sendo eles compostos de cobre, como o carbonato de cobre ( $CuCO_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), compostos de zinco como óxido de zinco ( $ZnO$ ) e carbonato de zinco ( $ZnCO_3$ ), óxidos de ferro, e compostos orgânicos como amônia e aminas. O autor ainda diz que a utilização de aminas são eficientemente aplicadas em processos de redução de corrosividade por  $H_2S$  na indústria (*gas sweetening*), apesar de ser menos aplicada em operações de perfuração.

Em estudo acerca da síntese e avaliação de compostos de amina como sequestrantes de  $H_2S$ , Kandile et al. (2014) reportou o preparo de sequestrantes

baseados em etanolaminas e sua reatividade com o H<sub>2</sub>S. Utilizando a monoetanolamina como base para síntese dos compostos, foi possível alcançar uma eficiência de sequestro de H<sub>2</sub>S de 79,1% a 97,4%.

De acordo com Khan (2017), o processo de *gas sweetening* com soluções de aminas é baseado na reação de uma solução alcalina fraca como um ácido fraco. Soluções de aminas são naturalmente alcalinas enquanto o H<sub>2</sub>S torna o ambiente ácido na natureza. As reações envolvidas são resumidas pelo autor da seguinte forma:



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento adotado se atenta ao mecanismo de formação de FeS a partir da reação de amostras de aço-carbono ABNT 1020 com tiosulfato de sódio, para posterior avaliação da eficácia de sequestrantes de H<sub>2</sub>S. Os reagentes avaliados para a inibição da corrosão foram a monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA). O principal método de aquisição de dados foram testes de imersão, preparando-se 12 soluções nas quais amostras de ferro metálico foram depositadas:

Tabela 1 - Composição e Concentração das Soluções preparadas

Solução	[NaCl] (m/m)	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] mol/L	[MEA] mol/L	[TEA] mol/L
A	3%	-	-	-
B	-	10 <sup>-3</sup>	-	-
C	3%	10 <sup>-3</sup>	-	-
D	-	-	10 <sup>-3</sup>	-
E	3%	-	10 <sup>-3</sup>	-
F	3%	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	-
G	3%	10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	-
H	-	-	-	10 <sup>-3</sup>
I	3%	-	-	10 <sup>-3</sup>
J	3%	10 <sup>-3</sup>	-	10 <sup>-3</sup>
K	3%	10 <sup>-3</sup>	-	2x10 <sup>-3</sup>
L	-	-	-	-

Para avaliação da ação corrosiva, foram medidos os valores das massas das amostras antes e depois da sua imersão, inspeção visual do produto de corrosão formado, medição de pH, e cálculos de taxa de corrosão.

Adicionalmente, as amostras foram submetidas a ensaios de difração de raios X, podendo ser observadas alterações na superfície estrutural das amostras, bem como a composição dos produtos formados na superfície metálica.

#### 3.1 Materiais Utilizados

Os materiais e equipamentos utilizados para a realização do procedimento experimental envolvem os seguintes aparatos:



Tabela 2 - Materiais Utilizados

Item
Béquer de 100 mL
Béquer de 1000 mL
Proveta de 1000 mL
Balança Analítica
Balança Semi Analítica
Lixa granulometria #P120 padrão FEPA (norma europeia)
Lixa granulometria #P240 padrão FEPA (norma europeia)
Lixa granulometria #P600 padrão FEPA (norma europeia)
Lavadora Ultrasônica portátil
pHmetro de Bancada
Pipeta Pasteur

### 3.2 Preparação das Soluções

Foram preparadas 12 soluções diferentes, a fim de simular ambientes salinos com produção de  $H_2S$ . Posteriormente essas soluções serão colocadas em béqueres de 100 mL. Inicialmente foi preparada a solução A contendo água e cloreto de sódio. Com o auxílio dos materiais descritos foi preparada uma solução aquosa de NaCl com 3% de concentração em massa. Essa solução foi reservada em um béquer e serviu de solução base para a preparação das soluções C, E, F, G, I, J e K.

Para o preparo da solução B, adicionou-se tiosulfato de sódio a água destilada. Utilizando a balança analítica foi preparada uma solução com concentração de  $10^{-3}mol/L$  de tiosulfato de sódio.

Para a preparação da solução C utilizou-se a solução A. Adicionando tiosulfato de sódio, obteve-se uma solução com concentração de  $10^{-3}mol/L$  em NaCl 3% (m/m).

Para a preparação das soluções seguintes, foram consultadas as informações obtidas da ficha técnica dos reagentes, referente as propriedades informativas de etanolaminas, sendo a MEA e a TEA as utilizadas no experimento.

Tabela 3 - Propriedades das etanolaminas utilizadas  
 Fonte: Adaptado de Boletim técnico do fornecedor

	MEA	TEA
Aparência a 25 °C	Líquido	Líquido Marrom
Densidade 20/20°C	1,019	1,124
Pureza, %p (mínimo)	99,2	90
Peso Molecular médio, g/mol	61	149

A solução D foi preparada adicionando a MEA em água destilada, com auxílio de balança analítica. Dessa forma, foi obtida uma solução com concentração de  $10^{-3}$  mol/L de MEA.

Para a preparação da solução E utilizou-se a solução A. Adicionando MEA, obteve-se uma solução com concentração de  $10^{-3}$  mol/L em NaCl 3% (m/m).

Para a preparação das soluções F e G foi utilizada a solução C e adicionou-se MEA. A solução F obtida possui  $10^{-3}$  mol/L de tiosulfato de sódio e  $10^{-3}$  mol/L de MEA em NaCl 3% (m/m). A solução G possui  $10^{-3}$  mol/L de tiosulfato de sódio e  $2 \times 10^{-3}$  mol/L de MEA em NaCl 3% (m/m).

A solução H foi preparada adicionando a TEA em água destilada, com auxílio de balança analítica. Dessa forma, foi obtida uma solução com concentração de  $10^{-3}$  mol/L de TEA.

Para a preparação da solução I utilizou-se a solução A. Adicionando TEA, obteve-se uma solução com concentração de  $10^{-3}$  mol/L em NaCl 3% (m/m).

Para a preparação das soluções J e K foi utilizada a solução C e adicionou-se TEA. A solução J obtida possui  $10^{-3}$  mol/L de tiosulfato de sódio e  $10^{-3}$  mol/L de TEA em NaCl 3% (m/m). A solução K possui  $10^{-3}$  mol/L de tiosulfato de sódio e  $2 \times 10^{-3}$  mol/L de MEA em NaCl 3% (m/m).

Por fim a solução L simplesmente contém água destilada. Todas as soluções foram preparadas em duplicatas e seus respectivos pH foram medidos.

### 3.3 Preparação das Amostras Metálicas

Para preparação do experimento, foram utilizados discos compostos por aço-carbono ABNT 1020 de formato circular e achatado, como indicado na figura 2.

Figura 2 - Amostra padrão de ferro metálico antes da imersão em solução



O tamanho médio dos discos inicialmente era de 15,95 mm de diâmetro e 4,51 mm de espessura.

As amostras foram lixadas manualmente utilizando 3 lixas com granulometria diferentes. Inicialmente foi utilizada a lixa P120 de maior granulometria, com o objetivo de remover as camadas de óxido de ferro mais grosseiras da superfície das amostras. Em seguida foi utilizada a lixa P240, de granulometria intermediária, a fim de retirar camadas mais finas de oxidação e não danificar a amostra. Por fim foi utilizada a lixa P600 de granulometria fina com a finalidade de dar um acabamento mais polido e reduzir as micro ranhuras causadas pelo lixamento manual. Durante todo esse processo as amostras foram lubrificadas com água destilada.

Após o lixamento, as amostras foram armazenadas em um béquer contendo álcool isopropílico para minimizar possíveis efeitos corrosivos durante a preparação. Em seguida, foram submetidas um banho de ultrassom como sugerido por Park et al. (2009), utilizando uma potência de 50 W durante 10 minutos, garantindo maior polimento e limpeza as peças metálicas. O aparelho utilizado foi uma lavadora ultrassônica portátil, como indicada na figura 3:

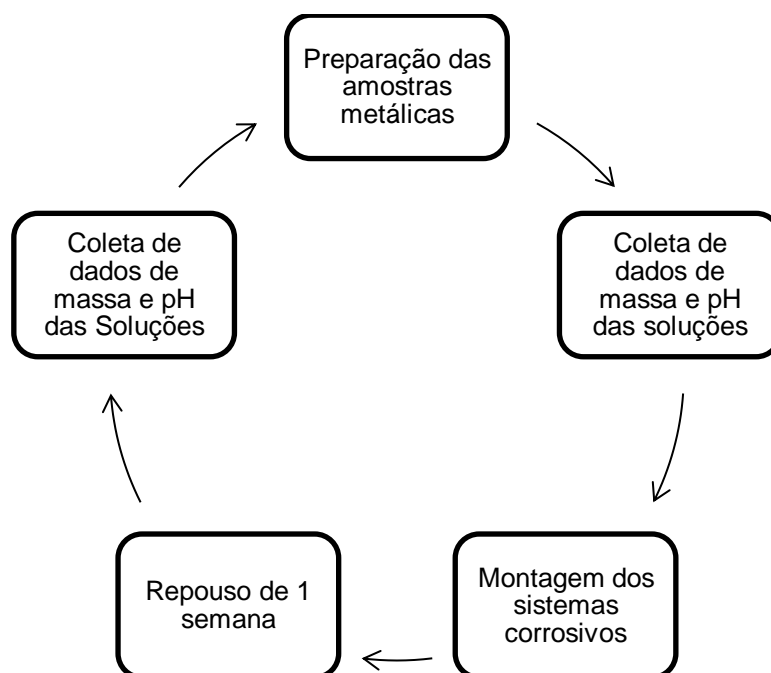
Figura 3 - Utilização de lavadora ultrassônica portátil



### 3.4 Ensaio de Corrosão

A metodologia proposta para os ensaios de corrosão foi a imersão das amostras de aço-carbono ao fundo de béqueres de 100mL contendo as soluções preparadas, formando diferentes sistemas corrosivos. A figura 4 exemplifica o fluxograma seguido para o ensaio de corrosão.

Figura 4 - Fluxograma do ensaio de corrosão



Inicialmente as amostras são tratadas de acordo com o procedimento descrito no tópico 3.3. Após tal preparação, as amostras são pesadas em triplicatas com auxílio de balança analítica, e as soluções têm seu pH medido. Seguindo, as amostras são depositadas nas diferentes soluções naturalmente aeradas.

Os sistemas foram todos vedados com parafilme a fim de conter o possível sulfeto de hidrogênio formado, bem como reduzir a interação da solução com o ar atmosférico. Sendo montados em duplicatas, permaneceram em repouso durante 1 semana em ambiente seco, iluminado, e sob temperaturas e pressões ambientes. Os dados iniciais coletados são as massas das amostras, e pH das soluções, bem como registros fotográficas das amostras e dos arranjos resultantes.

Devido a disponibilidade dos materiais e amostras metálicas, assim como o número de sistemas produzidos, o experimento foi conduzido ao longo de 8 semanas. Ao final de cada período de 1 semana, novas medições são realizadas a fim de comparar os dados com os dados obtidos da semana anterior. Ao final do período as amostras são retiradas dos béqueres e sofrem um novo tratamento para serem realizadas novas medições.

O tratamento consiste na lavagem das amostras em água corrente, seguida por uma lavagem com água destilada e depois uma lavagem com álcool isopropílico. O objetivo dessa etapa é retirar produtos de oxidação que não estejam fixados na superfície da amostra. Em seguida, cada amostra é colocada em um béquer contendo álcool isopropílico e submetido a um banho de ultrassom por 5 minutos com potência de 50W, novamente com o objetivo de garantir que fique somente a camada aderida de oxidação e sem danificar a amostra.

Figura 5 - Processo de limpeza das amostras após processo corrosivo



Por fim as amostras metálicas passam por um processo de secagem, ficando em uma estufa por um período de 30 minutos sob a temperatura de 60°C. Após a secagem, as amostras têm suas massas medidas em balança analítica.

A taxa de corrosão foi calculada pela expressão (13) conforme proposta por Souza et al. (2019):

$$\text{Taxa corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (13)$$

Onde K= Constante ( $8,76 \times 10^4$  para obter uma taxa em mm/ano); T= tempo de exposição em horas; A = área em  $\text{cm}^2$ ; W = perda de massa em gramas, D = densidade em  $\text{g/cm}^3$ .

## 4 RESULTADOS OBTIDOS

### 4.1 Resultados do ensaio de corrosão

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de corrosão, expondo primeiramente os resultados das medições das variações de massas das amostras e do pH das soluções em cada sistema experimentado. De acordo com a metodologia aplicada, os sistemas foram montados em duplicatas, desta forma os resultados de variação de massa serão expostos seguindo a denominação replicata 1 e replicata 2.

Para o cálculo da variação de massa absoluta foi realizada a subtração da massa medida após o período de 1 semana de repouso (Massa final da amostra) pela massa medida antes do período de 1 semana de repouso (Massa inicial da amostra). A taxa de corrosão foi obtida utilizando a fórmula (13) proposta por Souza et al. (2019).

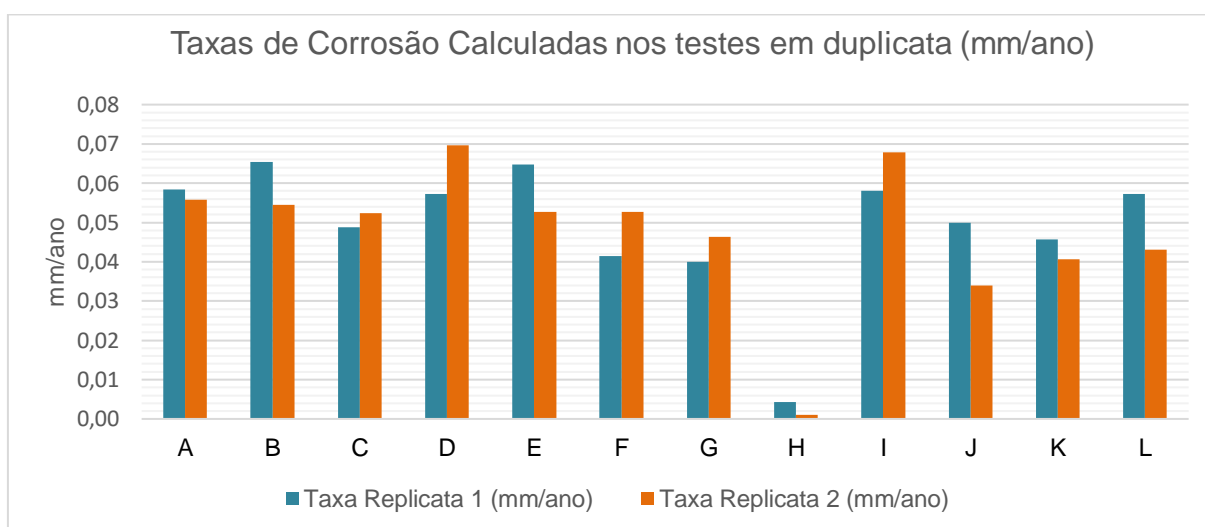
Tabela 4 - Dados obtidos do ensaio de corrosão para as replicatas 1 e 2 e suas respectivas soluções

Solução	Massa inicial da amostra (g)	Massa final da amostra (g)	Variação (g)	Taxa de corrosão (mm/ano)
A	6,9918	6,9863	-0,0055	0,06
	6,8472	6,8419	-0,0053	0,06
B	7,1681	7,1619	-0,0062	0,07
	6,8502	6,8451	-0,0051	0,05
C	7,4276	7,4230	-0,0046	0,05
	6,9690	6,9641	-0,0049	0,05
D	6,5805	6,5751	-0,0054	0,06
	6,8384	6,8318	-0,0066	0,07
E	6,9320	6,9259	-0,0061	0,06
	6,8879	6,8829	-0,0050	0,05
F	6,5270	6,5231	-0,0039	0,04
	6,9998	6,9948	-0,0050	0,05
G	6,8312	6,8274	-0,0038	0,04
	6,8877	6,8833	-0,0044	0,05
H	6,9416	6,9361	-0,0055	0,00
	6,8121	6,8120	-0,0001	0,00
I	6,9416	6,9361	-0,0055	0,06
	6,8658	6,8594	-0,0064	0,07
J	6,9944	6,9897	-0,0047	0,05
	6,9200	6,9168	-0,0032	0,03

K	7,2228	7,2185	-0,0043	0,05
	6,9011	6,8973	-0,0038	0,04
L	6,7615	6,7561	-0,0054	0,06
	6,7969	6,7928	-0,0041	0,04

O gráfico a seguir mostra a taxa de corrosão para as replicatas 1 e 2 para cada solução do ensaio realizado:

Gráfico 1 - Taxas de Corrosão das Replicatas 1 e 2



Já para a variação de pH das soluções foi realizada a subtração do pH medido após o período de 1 semana de repouso (pH final) pelo pH medido antes do período de 1 semana de repouso (pH inicial).

Tabela 5 - Variação de pH para as replicatas 1 e 2 e suas respectivas soluções

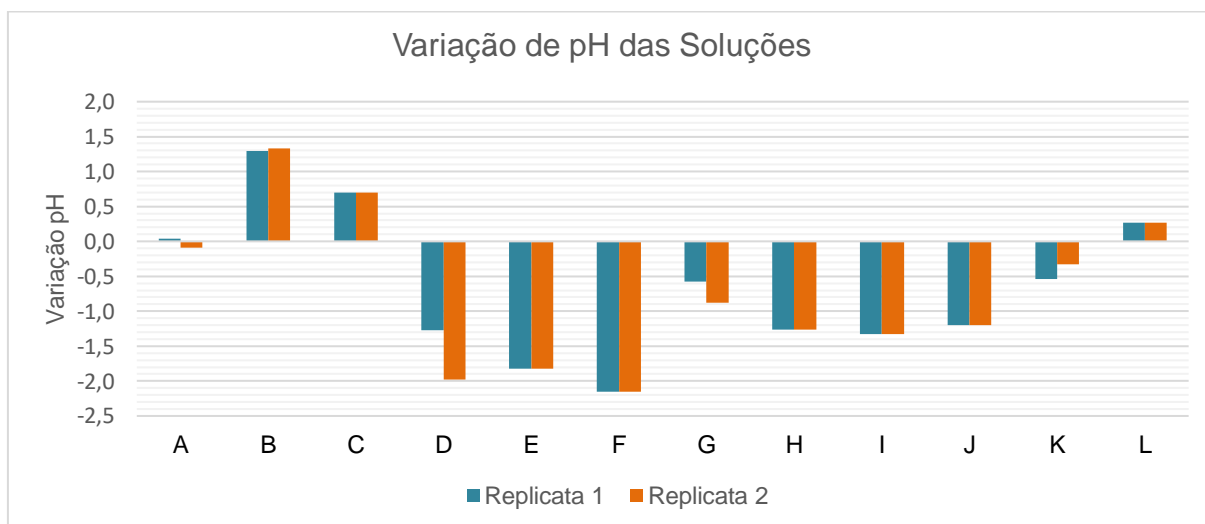
Solução	pH inicial da amostra	pH final da amostra	Varição
A	6,95	6,99	-0,0400
	6,87	6,78	0,0900
B	6,28	7,57	-1,2900
	6,28	7,61	-1,3300
C	6,82	7,52	-0,7000
	6,82	7,52	-0,7000
D	9,91	8,64	1,2700
	9,93	7,95	1,9800
E	9,50	7,68	1,8200
	9,50	7,68	1,8200



F	9,60	7,45	2,1500
	9,60	7,45	2,1500
G	10,09	9,51	0,5800
	10,05	9,17	0,8800
H	8,94	7,68	1,2600
	8,94	7,68	1,2600
I	8,90	7,57	1,3300
	8,90	7,57	1,3300
J	8,80	7,60	1,2000
	8,80	7,60	1,2000
K	8,74	8,20	0,5400
	8,90	8,57	0,3300
L	6,36	6,63	-0,2700
	6,36	6,63	-0,27

O gráfico 2 apresenta a variação do pH para cada solução experimentada nos sistemas.

Gráfico 2 - Variação do pH dos sistemas

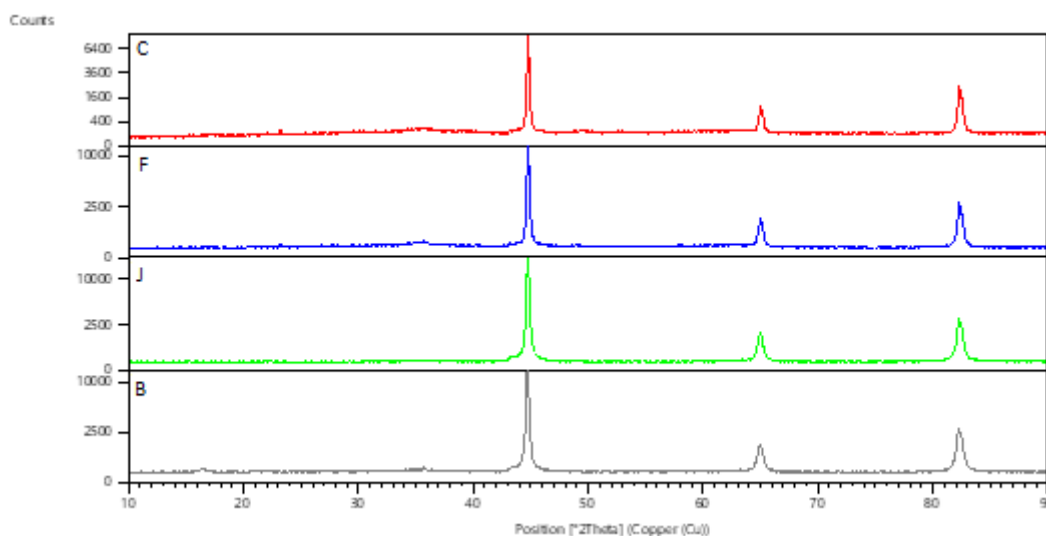


Durante o ensaio, foram salvos registros visuais em forma de fotografias, que também mostram os efeitos da ação corrosiva. Estes registros podem ser consultados na seção Apêndice A – Registros Fotográficos.

## 4.2 Resultados Análise Difração de Raios X

Para a verificação do produto de corrosão formado sobre a superfície das amostras de aço-carbono, foram submetidas a testes de difração de raios X as amostras depositadas nas soluções B, C, F e J, com os resultados iniciais expostos a seguir:

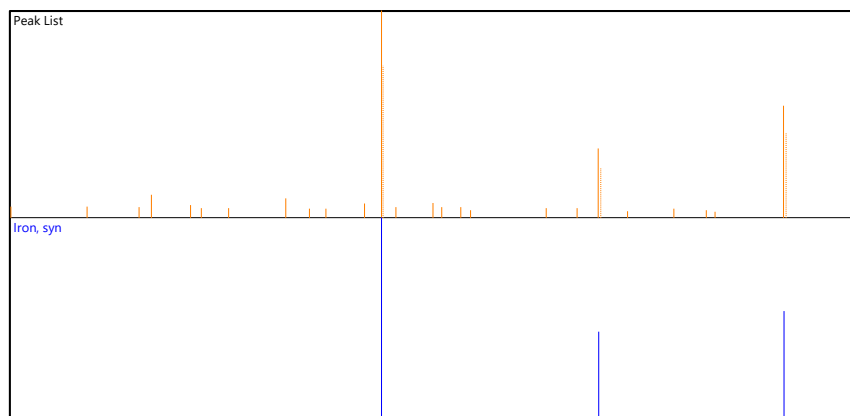
Figura 6 - Resultado inicial DRX



Sendo C a identificação utilizada para a amostra depositada na solução C, F a identificação utilizada para a amostra depositada na solução F, J a identificação utilizada para a amostra depositada na solução J e Tio<sub>2</sub> a identificação utilizada para amostra depositada na solução B.

Como pode ser observado, a teste mostra basicamente o mesmo resultado para as 4 amostras, indicando somente o substrato de ferro característico da composição do aço-carbono, apesar da visível formação de produtos de corrosão aderidos.

Figura 7 - Espectro do ferro de referência



Isso pode ser explicado devido a fina espessura da camada formada nas amostras, não sendo possível para o equipamento diferenciar do sinal da resposta do substrato.

Dessa forma o ensaio de corrosão para as soluções C e J foi feito novamente, e dessa vez não foi realizada a limpeza de ultrassom nas amostras, realizando somente uma limpeza com água destilada. Os produtos de corrosão presentes nas superfícies das duas amostras submetidas ao novo ensaio foram raspados e colocados diretamente num suporte de amostra do equipamento, assim como mostrado no exemplo da figura 8.

Figura 8 - produto de corrosão formado raspado



Os difratogramas obtidos para as amostras submetidas as soluções J e C, assim como a lista de picos de referência dos compostos identificados, são apresentados nas figuras 9 e 10 respectivamente.

Figura 9 - Difratoograma da amostra submetida a solução J

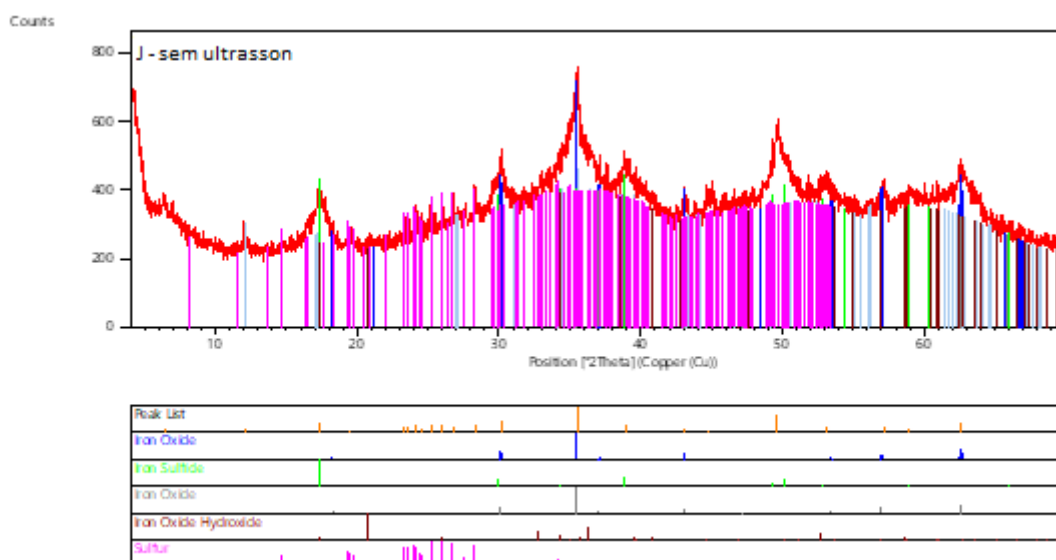
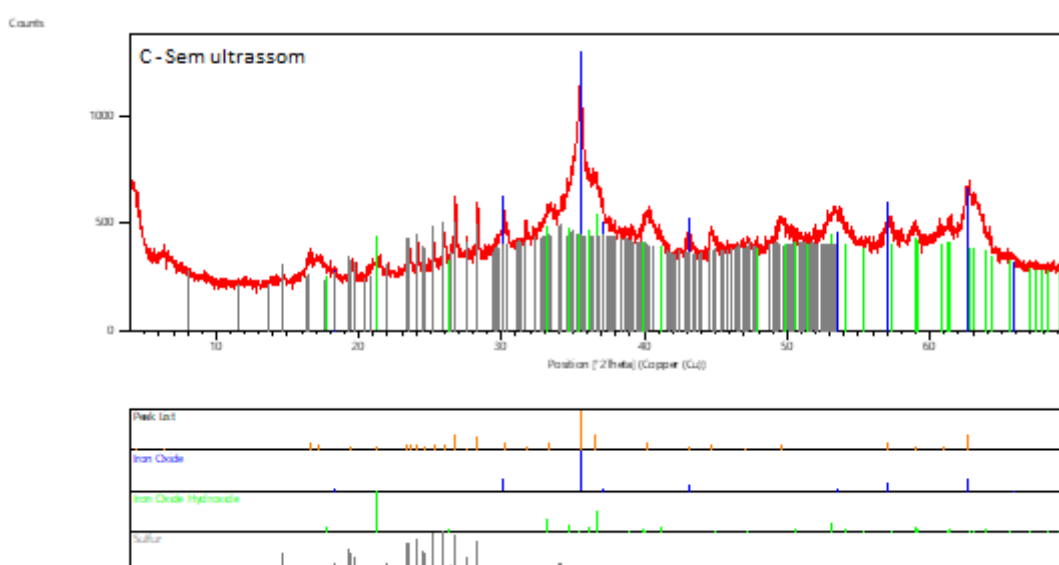


Figura 10 - Difratoograma da amostra submetida a solução C



## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Discussão acerca dos ensaios de corrosão

Os resultados obtidos dos registros fotográficos indicam que as amostras sofreram uma visível ação corrosiva, podendo observar mudança na coloração das soluções, formação de corpo de fundo alaranjado, e a formação de um filme preto nas amostras que podem ser um indicativo de formação de uma camada de sulfeto de ferro. Essa camada se mostrou mais intensa na parte superior e laterais, especialmente nas amostras depositadas em soluções que continham sulfeto de sódio, como as soluções B e C (figuras 11 e 12). Em comparação com as amostras depositadas na solução A (figura 13) essa camada de coloração preta não é visível, indicando que a adição de tiosulfato de sódio foi o causador da formação do filme preto.

Figura 11 - Antes e depois amostra depositada na solução B (Duplicata 1)



Figura 12 - Antes e depois amostra depositada na solução C (Duplicata 2)



Figura 13 – Antes e depois amostra depositada na solução A (Duplicata 1)



Os resultados mostrados na tabela 4 e no gráfico 1 evidenciam uma importância do meio em que as amostras de aço metálico estão inseridas, para os ensaios de corrosão. Comparando as amostras depositadas nas soluções A e L, a fim de avaliar o efeito do cloreto de sódio, é possível ver que na média a adição de NaCl aumentou a taxa de corrosão, assim, em meio salino a corrosão tende a ser maior. Avaliando agora o efeito do tiosulfato de sódio em meio salino, através da comparação das amostras depositadas nas soluções A e C, houve uma redução da taxa de corrosão, provavelmente devido a formação de produto de corrosão preto (FeS) devido a formação de H<sub>2</sub>S pela adição de tiosulfato.

Através da tabela 4 e o do gráfico 1 também é possível tirar informações acerca da ação das etanolaminas testadas nos diferentes ambientes. Comparando as amostras depositadas nas soluções D, E, F, G com L e A, a fim de avaliar o efeito da MEA nos ensaios de corrosão, é possível ver que a MEA (solução D) possui um efeito deletério, comparando-se meio de água destilada pura (solução L) e meio salino (solução A). Devido a isso, o efeito corrosivo visto na solução E pode estar associado tanto ao cloreto de sódio quanto a MEA, que não atua como inibidor de corrosão. Ainda, nas amostras depositadas nas soluções F e G, verifica-se diminuição da corrosão possivelmente pela ação do tiosulfato. Neste sentido, a MEA não deve ter sequestrado o possível H<sub>2</sub>S formado, mesmo usando-a em concentração dobrada.

Pela comparação das amostras depositadas nas soluções H, I, J, K com L e A, evidenciadas pela tabela 4 e gráfico 1, é possível avaliar o efeito da TEA nos ensaios de corrosão. A TEA tem ação inibidora de corrosão em meio isento de sal, mas em termos de sequestro de possível H<sub>2</sub>S formado, teve desempenho semelhante a MEA, uma vez que a diminuição da corrosão vista nas amostras depositadas em J e K (presença de tiosulfato) deve ter tido formação de H<sub>2</sub>S que foi precipitado como FeS, reduzindo a taxa de corrosão generaliza. O melhor desempenho em meio isento de

sal pode ser associado a um possível efeito da interação das moléculas da TEA com a superfície do metal, visto que a TEA possui uma maior cadeia orgânica, aumentando a ação de inibição.

Olhando agora para os resultados de variação de pH da tabela 5 e do gráfico 2, é visto que os meios contendo MEA e TEA são mais alcalinos, visto que possuem caráter básico, especialmente quando considerando as soluções contendo MEA. Comparando-se os meios D, E, F, G, H, I, J, K (contendo aminas) com os meios A, B e C (isentos de aminas), verifica-se que nestes últimos há uma alcalinização das soluções ao final do teste, enquanto que, para as soluções contendo as aminas há uma acidificação. A hipótese para esta acidificação está no fato da adsorção das aminas no substrato ou na reação destas com o  $H_2S$  gerado pelo tiosulfato que, no entanto, não foram capazes de eliminar por completo o gás, uma vez que houve a formação de produto de corrosão preto, característico do FeS quando na presença de tiosulfato.

## 5.2 Discussão acerca da análise de difração de raios X

A Tabela 6 apresenta um resumo dos resultados da análise por DRX.

Tabela 6 - Resumo dos resultados da análise por difração de raios X

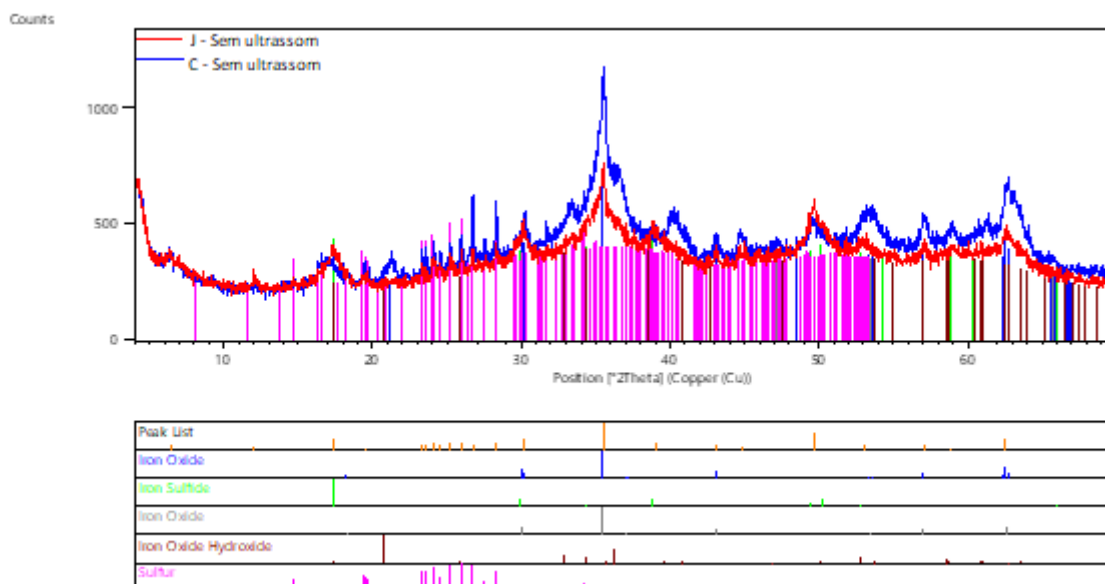
Nome do Composto	Amostra	
	Solução J	Solução C
Óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ ) - magnetita	x	
Óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ )	x	x
Óxido de ferro [ $FeO(OH)$ ] - goethita	x	x
Sulfeto de ferro ( $FeS_{0,9}$ ) - <i>Macknowite</i>	x	
Enxofre (S)	x	x
Material amorfo	x	x

Verifica-se que os produtos de corrosão para ambas as amostras eram compostos por óxidos e hidróxidos de ferro além de enxofre, entretanto, somente para a amostra submetida a solução J foi possível identificar o sulfeto de ferro. Tanto o enxofre como o sulfeto de ferro podem estar associados pela presença dos íons tiosulfato em ambos os meios. A presença de enxofre pode ser justificada pela

oxidação do sulfeto de ferro devido a exposição ao oxigênio de acordo com Monachon (2019), visto que, o meio de teste não foi desaerado.

Neste sentido, é provável que os meios contendo tiosulfato foram eficientes para a formação do produto de corrosão contendo sulfeto de ferro. Adicionalmente, é provável que tenha ocorrido uma maior formação de produto de corrosão a base de óxidos/hidróxidos de ferro no meio contendo somente tiosulfato e cloreto de sódio (solução C), ou seja, o meio sem a TEA. Isso pode ser observado nos difratogramas superpostos da figura 14, onde é possível ver maiores picos obtidos para estes compostos na amostra submetida a solução C.

Figura 14 - Difratogramas superpostos das amostras submetidas as soluções J e C





## 6 CONCLUSÕES

Para uma eficiente proteção do aço carbono em ambientes contendo  $H_2S$  dois mecanismos devem ser combinados, a inibição através da formação de filme protetivo e a reação de sequestro dos íons sulfeto.

A adição de tiosulfato do sódio possibilitou a formação de sulfeto de hidrogênio que logo em seguida reagiu com a superfície do aço-carbono, evidenciado pela formação de filme preto de  $FeS$ . Esse filme contribuiu para a proteção das amostras de aço-carbono como verificado na comparação das amostras submetidas aos ensaios de corrosão, nas soluções A e C. Sendo assim, é importante que na utilização de inibidores e sequestrantes para evitar a corrosão em meio contendo  $H_2S$ , é importante que a camada de  $FeS$  seja rapidamente formada.

A ação das aminas pode ser relacionada tanto a inibição quanto ao sequestro de  $H_2S$ , uma vez que nas soluções contendo aminas, houve uma queda nas taxas de corrosão, formação de filme na superfície das amostras e a acidificação do pH inicial. Esses fenômenos indicam um consumo das moléculas de TEA e de MEA, possivelmente devido a adsorção destes compostos no substrato e pela reação com o  $H_2S$ .

A TEA em ambiente isento de sais teve um desempenho protetivo muito superior a MEA, praticamente anulando a corrosão no período testado, porém quando há adição de cloreto de sódio esse desempenho não é mais verificado. Desta forma a avaliação do ambiente para ensaios de corrosão é um fator de extrema importância e facilitador da ação corrosiva.

O melhor desempenho da TEA sobre a MEA nos ensaios realizados devido a estrutura molecular do composto, uma vez que a TEA possui uma cadeia orgânica maior do que a MEA, tornando a camada adsorvida na superfície do aço-carbono mais robusta.

## 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Testar a ação de compostos derivados da MEA e da TEA, de forma a testar o efeito das estruturas moleculares.
- Simular um ambiente com diferentes faixas de pH constante para o período avaliado, a fim de avaliar o efeito dos sequestrantes e inibidores em diferentes ambientes de operação.
- Adaptar as técnicas propostas para a realização de ensaios em temperaturas mais elevadas e variando a pressão.

## REFERÊNCIAS

- AMOS, M. K.; MOHAMMED, I.A.; YARO, S.A. Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry - A Review. **NAFTA Zagreb**, v. 61, p. 85-92, 2010.
- CABRINI, M.; LORENZI, S.; PASTORE, T. Effects of thiosulphates and sulphite ions on steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 135, p. 158 – 166
- CARDOSO, S. P. et al. Avaliação de Indicadores de Uso Diverso Como Inibidores de Corrosão. **Química Nova**, v. 28, ed. 5, p. 756-760, 2005.
- DAS, G. S. Influence of Hydrogen Sulfide on CO<sub>2</sub> Corrosion in Pipeline Steel. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 3, p. 2224-2228, 2014.
- ELHAMID, M. H. Abd; ATEYA, B. G.; WEIL, K. G.; PICKERING, H. W.; Effect of Thiosulfate and Sulfite on the Permeation Rate of Hydrogen Through Iron, **CORROSION**. 2001;57(5):428-432.
- GARRETT, R. L. et al. Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids. **Society of Petroleum Engineers, SPE 7499**, Junho 1979.p.787-796
- KANDILE, N. G. et al. Synthesis and evaluation of some amine compounds having surface active properties as H<sub>2</sub>S scavenger. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, ed. 3, p. 323-329, 2014
- KAPPES, M. **Evaluation of Thiosulfate as a Substitute of Hydrogen Sulfide in Sour Corrosion Fatigue Studies**. 2011. 253 p. Dissertação (Materials Science and Engineering) — The Ohio State University
- KAPPES, M. et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel in Acidified, Thiosulfate Containing Brines. **CORROSION**, n. 68, p. 872 – 884, Outubro 2012
- KAPPES, M. et al. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, n. 159, p. 195 – 204, 2012
- KERMANI, M.B.; HARROP, D. The Impact of Corrosion on Oil and Gas Industry. **Society of Petroleum Engineers**, v. 11, ed. 3, p. 186-190, 1996.
- KHAN, S.Y; YUSUF, M.; MALANI, A. Selection of Amine in Natural Gas Sweetening Process for Acid Gases Removal: A Review of Recent Studies. **Petroleum & Petrochemical Engineering Journal**, v. 1, ed. 3, p. 2-7, 2017.

MONACHON, M.; BERENQUER, M. A.; JOSEPH, E. Chapter One - Biological oxidation of iron sulfides. *In*: MONACHON, M.; BERENQUER, M. A.; JOSEPH, E. **Advances in Applied Microbiology**. 2019. v. 107, cap. 1, p. 1-27.

NACE INTERNATIONAL. **Oil and Gas Production**. 2019. Disponível em: <https://www.nace.org/resources/industries-nace-serves/oil-gas-production>. Acesso em: 13 out. 2019.

NARANJO, E.; KORNBECH, M. Hydrogen Sulfide Detection in Offshore Platforms. **Society of Petroleum Engineers: SPE Middle East Health, Safety, Security, and Environment Conference and Exhibition**, Doha, Qatar, 2008

NING, J.; ZHENG, Y.; YOUNG, D.; BROWN, B.; NESIC, S. Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. **CORROSION**. v. 70, ed. 4, p. 375-389, 2014

PARK, N. G.; MORELLO, L.; ABRIAN, G. Understanding Inhibition Of Sour Systems With Water Soluble Corrosion Inhibitors. **CORROSION**, 2009.

POPOOLA, L. T. et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, 2013.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999. 1130 p. ISBN 0-07-076516-2.

SOUZA, V. M. **ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H<sub>2</sub>S PARA SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE ÓLEO E GÁS**. 2012. 124 p. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SOUZA, R. C. et al. The role of temperature and H<sub>2</sub>S (thiosulfate) on the corrosion products of API X<sup>80</sup> carbon steel exposed to sweet environment. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, n. 180, p. 78 – 88, May 2019.

ZHENG, Y.; NING, J.; BROWN, B.; YOUNG, D.; NESIC, S. Mechanistic Study of the Effect of Iron Sulfide Layers on Hydrogen Sulfide Corrosion of Carbon Steel. **CORROSION**. 2014

## APÊNDICE A – REGISTROS FOTOGRÁFICOS

Figura 15 – Antes e depois amostra depositada na solução A (Duplicata 1)



Figura 16 - Antes e depois amostra depositada na solução A (Duplicata 2)



Figura 17 - Antes e depois amostra depositada na solução B (Duplicata 1)



Figura 18 - Antes e depois amostra depositada na solução B (Duplicata 2)



Figura 19 - Antes e depois amostra depositada na solução C (Duplicata 1)



Figura 20 - Antes e depois amostra depositada na solução C (Duplicata 2)



Figura 21 - Antes e depois amostra depositada na solução D (Duplicata 1)



Figura 22 - Antes e depois amostra depositada na Solução D (Duplicata 2)



Figura 23 - Antes e depois amostra depositada na solução E (Duplicata 1)

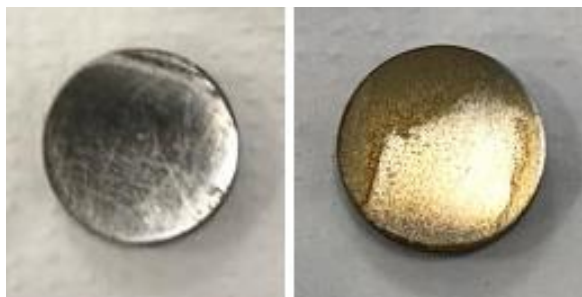


Figura 24 - Antes e depois amostra depositada na solução F (Duplicata 1)



Figura 25 - Antes e depois amostra depositada na solução F (Duplicata 2)



Figura 26 - Antes e depois amostra depositada na solução G (Duplicata 1)



Figura 27 - Antes e depois amostra depositada na solução G (Duplicata 2)



Figura 28 - Antes e depois amostra depositada na solução H (Duplicata 1)



Figura 29 - Antes e depois amostra depositada na solução H (Duplicata 2)



Figura 30 - Antes e depois amostra depositada na solução I (Duplicata 1)



Figura 31 - Antes e depois amostra depositada na solução J (Duplicata 1)



Figura 32 - Antes e depois amostra depositada na solução J (Duplicata 2)





Figura 33 - Antes e depois amostra depositada na solução K (Duplicata 1)



Figura 34 - Antes e depois amostra depositada na solução K (Duplicata 2)



Figura 35 – Amostra depositada na solução L após a ação corrosiva



Figura 36 - Amostra depositada na solução L após a ação corrosiva



# ANEXO – ARTIGO SÍNTESE

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número USP: 8540032

Data: 31/10/2019



## Estudo do efeito de etanolaminas na corrosão do aço-carbono em meio contendo tiosulfato de sódio

Gustavo Ferraris

Orientador: Prof. Jean Vicente Ferrari

Artigo Sumário referente à disciplina PMI3349 – Trabalho de Conclusão de Curso da Engenharia de Petróleo II  
Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

### Resumo

Estudar forma de mitigar a corrosão associada a produção de H<sub>2</sub>S em campos de petróleo e gás, poderão trazer benefícios a integridade das estruturas de produção, além de grandes benefícios econômicos. O presente trabalho avalia sequestrantes de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em um meio que mimetize a presença de H<sub>2</sub>S a partir da presença de sal de tiosulfato de sódio. O H<sub>2</sub>S na forma gasosa é tóxico e inflamável, o que dificulta a realização do estudo. A reação direta que ocorre na corrosão do aço-carbono em ambiente de sulfeto de hidrogênio dissolvido produz o mesmo produto de corrosão que na reação de ferro com solução de tiosulfato, o sulfeto de ferro. Assim, a partir de um sal mais estável, é possível reproduzir a ação corrosiva do H<sub>2</sub>S em um ambiente controlado, avaliando o efeito de sequestrantes H<sub>2</sub>S, bem como os diferentes fatores e situações que afetam sua eficácia. Utilizando etanolaminas como substâncias inibidoras, foi avaliado a ação da monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA). Os resultados indicam uma maior ação protetiva da TEA sobre a MEA, sendo que a presença de tiosulfato contribuiu para a formação de enxofre e uma fina camada de sulfeto de ferro, de forma a reduzir as taxas de corrosão em comparação a ambientes em que o filme não foi formado.

### Abstract

Studying how to mitigate the corrosion associated with H<sub>2</sub>S production in oil and gas fields, bring benefits and integrity of production structures, as well as significant economic benefits. The present work evaluated sequestered hydrogen (H<sub>2</sub>S) in a medium that mimics the presence of H<sub>2</sub>S from the presence of thiosulfate salt. H<sub>2</sub>S in gaseous form is toxic and flammable, which makes the study difficult. The direct reaction that occurs in the corrosion of carbon steel in the dissolved hydrogen sulfide environment produces the same corrosion product in the reaction of iron with thiosulfate solution, or iron sulfide. Thus, from a more stable salt, it is possible to perform a corrosive action of H<sub>2</sub>S in a controlled environment, to evaluate the effect of H<sub>2</sub>S hijackers, as well as the different factors and situations that affect their use. By using ethanolamines as inhibitory substances, an action of monoethanolamine (MEA) and triethanolamine (TEA) was evaluated. The results indicate a protective effect of TEA in comparison with MEA, and the presence of thiosulfate contributed to the formation of sulfur and a thin layer of iron sulfide to reduce corrosion rates compared to environments where the film was not formed.

### Introdução

Um dos grandes desafios na indústria do petróleo é o controle eficiente da corrosão e degradação de tubulações, associados a prospecção e transporte de hidrocarbonetos. (Souza et al, 2019). Os custos

relacionados à corrosão na indústria petroquímica podem atingir valores muito expressivos. De acordo com a National Association of Corrosion Engineers (NACE), esse valor é estimado em 1,372 bilhões de dolares anuais, sendo 589 milhões em tubulações e instalações de superfície, 463 milhões de dolares em tubulações de poços, e 320 milhões em investimentos de capital relacionados à corrosão. É estimado também que em países industrializados, os custos atribuídos à corrosão representem cerca de 3% a 5% do produto nacional bruto (Popoola, 2013). Utilizando dados do Banco Mundial, é possível estimar que no Brasil esse custo chegue a ordem de 57 bilhões de dolares.

Uma grande variedade de ambientes aquosos pode promover a corrosão sob diferentes condições. Um dos principais agentes corrosivos é o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), sendo que quase 20% das falhas relacionadas à corrosão na indústria do petróleo são causadas por esse ácido. (Kermani, 1996). A produção contínua do  $H_2S$  como subproduto da extração de óleo e gás faz com que as superfícies internas de diferentes componentes metálicos sofram corrosão.

O sulfeto de hidrogênio tem origem em processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Em campos de petróleo e gás, destacam-se a geração devido a ação bacteriana, termoquímica associada à oxidação de hidrocarbonetos e a termoquímica relativa ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. (Souza, 2012). Além de ser um agente corrosivo muito comum na natureza, o  $H_2S$  é extremamente tóxico e inflamável, sendo muito perigosa sua exposição até mesmo sob pequenas quantidades. (Kappes et al., 2012).

Devido à sua toxicidade, ensaios de corrosão utilizando sulfeto de hidrogênio requerem laboratórios dedicados a essa finalidade com medidas de segurança específicas. Uma prática comum nestes testes é a utilização de tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) para geração do sulfeto de hidrogênio. Uma vez dissolvido em água, esse sal sofre redução e mimetiza a ação corrosiva do  $H_2S$  quando em contato com o ferro, produzindo os mesmos produtos de corrosão. (Kappes et al., 2012).

A compreensão da corrosão causada por  $H_2S$ , bem como a sua inibição ou sequestro, é continuamente alvo de pesquisas, visando a otimização da produção de óleo e redução de custos. Um inibidor de corrosão é um composto que reduz a taxa de corrosão de um metal exposto a tal ambiente. Os inibidores mais utilizados para proteger os materiais metálicos em meios ácidos são inibidores de adsorção, que se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o. Em sua maioria são compostos orgânicos sendo possível citar a utilização de compostos de aminas para a inibição da corrosão. (Cardoso et al., 2005)

Já os sequestrantes de sulfeto de hidrogênio são todo tipo de substância química que pode reagir com uma ou mais espécies de sulfetos e convertê-las em formas mais inertes. O sequestro efetivo de  $H_2S$  é baseado na obtenção de uma reação química completa e irreversível entre o sequestrante de pelo menos uma ou mais espécies de sulfetos. (Amosa, 2010). Tanto quanto Amosa (2010) e Kandile et. Al (2014) discutem a utilização de compostos de aminas também como sequestrantes, sendo químicos comercialmente utilizados na indústria.

Este trabalho seguirá com os esforços de estudar os efeitos da corrosão por  $H_2S$ , bem como formas de inibir sua corrosão, uma vez que é um tema de grande interesse da indústria petroquímica, seja por aspectos econômicos ou de segurança. Através de um meio aquoso contendo tiosulfato, amostras de aço-carbono serão expostas a um ambiente corrosivo reproduzindo a ação do sulfeto de hidrogênio. Em adição, serão avaliados a ação inibidora de diferentes compostos que podem atuar como inibidor de corrosão e sequestrantes de  $H_2S$ , sendo a monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA) os inibidores utilizados.

## Metodologia

O procedimento adotado se atenta ao mecanismo de formação de  $FeS$  a partir da reação de amostras de aço-carbono ABNT 1020 com tiosulfato de sódio, para posterior avaliação da eficácia de sequestrantes de  $H_2S$ . Os reagentes avaliados para a inibição da corrosão foram a monoetanolamina (MEA) e a trietanolamina (TEA). O principal método de aquisição de dados foram ensaios de corrosão por imersão,

onde as amostras metálicas foram depositadas em béqueres de 100mL contendo as diferentes soluções detalhadas na tabela 1.

Tabela 7 - Composição e Concentração das Soluções preparadas

Solução	[NaCl] (m/m)	[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] mol/L	[MEA] mol/L	[TEA] mol/L
A	3%	-	-	-
B	-	10 <sup>-3</sup>	-	-
C	3%	10 <sup>-3</sup>	-	-
D	-	-	10 <sup>-3</sup>	-
E	3%	-	10 <sup>-3</sup>	-
F	3%	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	-
G	3%	10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	-
H	-	-	-	10 <sup>-3</sup>
I	3%	-	-	10 <sup>-3</sup>
J	3%	10 <sup>-3</sup>	-	10 <sup>-3</sup>
K	3%	10 <sup>-3</sup>	-	2x10 <sup>-3</sup>
L	-	-	-	-

Antes da imersão, as amostras são devidamente tratadas e pesadas, para a seguinte imersão nas soluções. Os sistemas foram todos vedados com parafilme a fim de conter o possível sulfeto de hidrogênio formado, bem como reduzir a interação da solução com o ar atmosférico. Sendo montados em duplicatas, permaneceram em repouso durante uma semana em ambiente seco, iluminado, e sob temperaturas e pressões ambientes. Além das massas iniciais das amostras, o pH das soluções, bem como registros fotográficos do ensaio, foram registrados.

Após o período de uma semana, o pH das soluções são medidos e as amostras de aço-carbono passam por um novo tratamento a fim de garantir que fiquem aderidos somente os produtos de corrosão bem fixados. Desta forma as amostras são secas e pesadas, possibilitando os cálculos de taxa de corrosão.

A taxa de corrosão foi calculada pela expressão (13) conforme proposta por Souza et al (2019):

$$\text{Taxa corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (1)$$

Onde K= Constante (8,76 x 10<sup>4</sup> para obter uma taxa em mm/ano); T= tempo de exposição em horas; A = área em cm<sup>2</sup>; W = perda de massa em gramas, D = densidade em g/cm<sup>3</sup>.

Adicionalmente, as amostras depositadas nas soluções C e J foram submetidas a ensaios de difração de raios X, podendo ser observadas alterações na superfície estrutural das amostras, bem como a composição dos produtos formados na superfície metálica.

## Resultados

De acordo com a metodologia aplicada, os sistemas foram montados em duplicatas, desta forma os resultados de variação de massa serão expostos seguindo a denominação replicata 1 e replicata 2. O gráfico 1 mostra a taxa de corrosão para as replicatas 1 e 2 para cada solução do ensaio realizado, enquanto o gráfico 2 mostra a variação de pH inicial e final medidos para cada solução do ensaio.

Gráfico 3 - Taxas de Corrosão das Replicatas 1 e 2

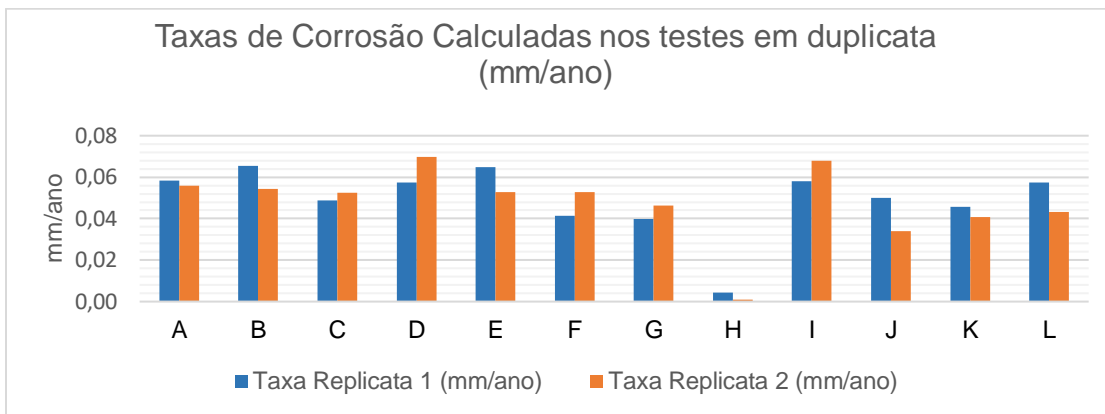
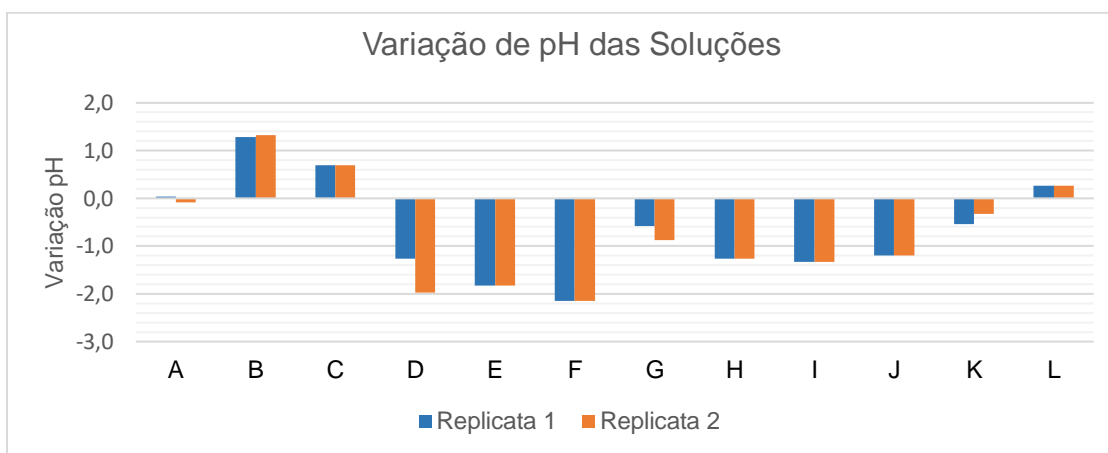


Gráfico 4 - Variação de pH das Soluções



Durante o ensaio foram salvos registros visuais em forma de fotografias, que também mostram os efeitos da ação corrosiva, em que são evidenciados o antes e depois das amostras submetidas ao ensaio de corrosão, sendo possível ver a formação dos produtos de corrosão em menor e maior grau dependendo da solução a qual amostra foi depositada.

Por fim, a tabela 2 apresenta o resumo dos resultados da análise por difração de raios X para as amostras depositadas nas soluções C e J.

Tabela 8 - Resumo dos resultados da análise por difração de raios X

Nome do Composto	Amostra	
	Solução J	Solução C
Óxido de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) - magnetita	x	
Óxido de ferro (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	x	x
Óxido de ferro [FeO(OH)] - goethita	x	x
Sulfeto de ferro (FeS <sub>0.9</sub> ) - Macknawite	x	
Enxofre (S)	x	x
Material amorfo	x	x

## Discussão dos Resultados

Comparando as amostras depositadas nas soluções A e L, a fim de avaliar o efeito do cloreto de sódio, é possível ver que na média a adição de NaCl aumentou a taxa de corrosão, assim, em meio salino a corrosão tende a ser maior.

Avaliando o efeito do tiosulfato de sódio em meio salino, através da comparação das amostras depositadas nas soluções A e C, houve uma redução da taxa de corrosão, provavelmente devido a formação de produto de corrosão preto (FeS) devido a formação de H<sub>2</sub>S pela adição de tiosulfato.

Agora comparando a as amostras depositadas nas soluções D, E, F, G com L e A, a fim de avaliar o efeito da MEA nos ensaios de corrosão, é possível ver que a MEA (solução D) possui um efeito deletério, comparando-se meio de água destilada pura (solução L) e meio salino (solução A). Devido a isso o efeito corrosivo visto na solução E pode estar associado tanto ao cloreto de sódio quanto a MEA, que não atua como inibidor de corrosão. Nas amostras depositadas nas soluções F e G verifica-se diminuição da corrosão possivelmente pela ação do tiosulfato. Neste sentido, a MEA não deve ter sequestrado o possível H<sub>2</sub>S formado, mesmo usando-a em concentração dobrada.

Pela comparação das amostras depositadas nas soluções H, I, J, K com L e A, é possível avaliar o efeito da TEA nos ensaios de corrosão. A TEA tem ação inibidora de corrosão em meio isento de sal, mas em termos de sequestro de possível H<sub>2</sub>S formado, teve desempenho semelhante a MEA, uma vez que a diminuição da corrosão vista nas amostras depositadas em J e K (presença de tiosulfato) deve ter tido formação de H<sub>2</sub>S que foi precipitado como FeS, reduzindo a taxa de corrosão generaliza. O melhor desempenho em meio isento de sal pode ser associado a um possível efeito da interação das moléculas da TEA com a superfície do metal, visto que a TEA possui uma maior cadeia orgânica, aumentando ação de inibição.

Os resultados de variação de pH das soluções utilizadas nos ensaios, é visto que os meios contendo MEA e TEA são mais alcalinos, visto que possuem caráter básico, especialmente quando considerando as soluções contendo MEA. Comparando se os meios D, E, F, G, H, I, J, K (contendo aminas) com os meios A, B e C (isentos de aminas), verifica-se que nestes últimos há uma alcalinização das soluções ao final do teste, enquanto que, para as soluções contendo as aminas há uma acidificação. A hipótese para esta acidificação está no fato da adsorção das aminas no substrato ou na reação destas com o H<sub>2</sub>S gerado pelo tiosulfato, no entanto, não foram capazes de eliminar por completo o gás, uma vez que houve a formação de produto de corrosão preto, característico do FeS quando na presença de tiosulfato.

## Conclusões

- Para uma eficiente proteção do aço carbono em ambientes contendo H<sub>2</sub>S dois mecanismos devem ser combinados, a inibição através da formação de filme protetivo e a reação de sequestro dos íons sulfeto.
- A adição de tiosulfato do sódio possibilitou a formação de sulfeto de hidrogênio que logo em seguida reagiu com a superfície do aço-carbono, evidenciado pela formação de filme preto de FeS. Esse filme contribuiu para a proteção das amostras de aço-carbono como verificado na comparação das amostras submetidas aos ensaios de corrosão, nas soluções A e C. Sendo assim, é importante que na utilização de inibidores e sequestrantes para evitar a corrosão em meio contendo H<sub>2</sub>S, é importante que a camada de FeS seja rapidamente formada.
- A ação das aminas pode ser relacionada tanto a inibição quanto ao sequestro de H<sub>2</sub>S, uma vez que nas soluções contendo aminas, houve uma queda nas taxas de corrosão, formação de filme na superfície das amostras e a acidificação do pH inicial. Esses fenômenos indicam um consumo das moléculas de TEA e de MEA, possivelmente devido a adsorção destes compostos no substrato e pela reação com o H<sub>2</sub>S.
- A TEA em ambiente isento de sais teve um desempenho protetivo muito superior a MEA, praticamente anulando a corrosão no período testado, porém quando há adição de cloreto de sódio esse desempenho não é mais verificado. Desta forma a avaliação do ambiente para ensaios de corrosão é um fator de extrema importância e facilitador da ação corrosiva.
- O melhor desempenho da TEA sobre a MEA nos ensaios realizados devido a estrutura molecular do composto, uma vez que a TEA possui uma cadeia orgânica maior do que a MEA, tornando a camada adsorvida na superfície do aço-carbono mais robusta.

## Referências

- AMOS, M. K.; MOHAMMED, I.A.; YARO, S.A. Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry - A Review. **NAFTA Zagreb**, v. 61, p. 85-92, 2010.
- CABRINI, M.; LORENZI, S.; PASTORE, T. Effects of thiosulphates and sulphite ions on steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 135, p. 158 – 166
- CARDOSO, S. P. et al. Avaliação de Indicadores de Uso Diverso Como Inibidores de Corrosão. **Química Nova**, v. 28, ed. 5, p. 756-760, 2005.
- DAS, G. S. Influence of Hydrogen Sulfide on CO<sub>2</sub> Corrosion in Pipeline Steel. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 3, p. 2224-2228, 2014.
- ELHAMID, M. H. Abd; ATEYA, B. G.; WEIL, K. G.; PICKERING, H. W.; Effect of Thiosulfate and Sulfite on the Permeation Rate of Hydrogen Through Iron, **CORROSION**. 2001;57(5):428-432.
- GARRETT, R. L. et al. Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids. **Society of Petroleum Engineers, SPE 7499**, Junho 1979.p.787-796
- KANDILE, N. G. et al. Synthesis and evaluation of some amine compounds having surface active properties as H<sub>2</sub>S scavenger. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, ed. 3, p. 323-329, 2014
- KAPPES, M. **Evaluation of Thiosulfate as a Substitute of Hydrogen Sulfide in Sour Corrosion Fatigue Studies**. 2011. 253 p. Dissertação (Materials Science and Engineering) — The Ohio State University
- KAPPES, M. et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel in Acidified, Thiosulfate Containing Brines. **CORROSION**, n. 68, p. 872 – 884, Outubro 2012
- KAPPES, M. et al. Reaction Paths of Thiosulfate during Corrosion of Carbon Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, n. 159, p. 195 – 204, 2012
- KERMANI, M.B.; HARROP, D. The Impact of Corrosion on Oil and Gas Industry. **Society of Petroleum Engineers**, v. 11, ed. 3, p. 186-190, 1996.
- KHAN, S.Y; YUSUF, M.; MALANI, A. Selection of Amine in Natural Gas Sweetening Process for Acid Gases Removal: A Review of Recent Studies. **Petroleum & Petrochemical Engineering Journal**, v. 1, ed. 3, p. 2-7, 2017.
- MONACHON, M.; BERENQUER, M. A.; JOSEPH, E. Chapter One - Biological oxidation of iron sulfides. *In*: MONACHON, M.; BERENQUER, M. A.; JOSEPH, E. **Advances in Applied Microbiology**. 2019. v. 107, cap. 1, p. 1-27.
- NACE INTERNATIONAL. **Oil and Gas Production**. 2019. Disponível em: <https://www.nace.org/resources/industries-nace-serves/oil-gas-production>. Acesso em: 13 out. 2019
- NARANJO, E.; KORNBECH, M. Hydrogen Sulfide Detection in Offshore Platforms. **Society of Petroleum Engineers: SPE Middle East Health, Safety, Security, and Environment Conference and Exhibition**, Doha, Qatar, 2008
- NING, J.; ZHENG, Y.; YOUNG, D.; BROWN, B.; NESIC, S. Thermodynamic Study of Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel. **CORROSION**. v. 70, ed. 4, p. 375-389, 2014
- PARK, N. G.; MORELLO, L.; ABRIAN, G. Understanding Inhibition Of Sour Systems With Water Soluble Corrosion Inhibitors. **CORROSION**, 2009.
- POPOOLA, L. T. et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, 2013.
- ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999. 1130 p. ISBN 0-07-076516-2.
- SOUZA, V. M. **ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H<sub>2</sub>S PARA SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE ÓLEO E GÁS**. 2012. 124 p. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SOUZA, R. C. et al. The role of temperature and H<sub>2</sub>S (thiosulfate) on the corrosion products of API X<sup>80</sup> carbon steel exposed to sweet environment. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, n. 180, p. 78 – 88, May 2019.
- ZHENG, Y.; NING, J.; BROWN, B.; YOUNG, D.; NESIC, S. Mechanistic Study of the Effect of Iron Sulfide Layers on Hydrogen Sulfide Corrosion of Carbon Steel. **CORROSION**. 2014