

PUCRS

FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ELIAKIN LUZ DE ABREU

**CORROSÃO EM ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS EM DIFERENTES
PRESSÕES PARCIAIS DE H₂S**

Porto Alegre
2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



CORROSÃO EM ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS EM DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE H₂S

ELIAKIN LUZ DE ABREU

BACHAREL EM ENGENHARIA METALÚRGICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ELEANI MARIA DA COSTA

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2021**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CORROSÃO EM ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS EM DIFERENTES PRESSÕES PÁRCIAIS DE H₂S

CANDIDATO: ELIAKIN LUZ DE ABREU

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. CLAUDIA TRINDADE OLIVEIRA - DO PPGTMP - FEEVALE

DR. ROBERTO HUBLER - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

Ficha Catalográfica

A162c Abreu, Eliakin Luz de

Corrosão em Armaduras de Tração de Dutos Flexíveis em Diferentes Pressões Parciais de H₂S / Eliakin Luz de Abreu. – 2021.

69.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Eleani Maria da Costa.

1. Corrosão. 2. H₂S. 3. Dutos Flexíveis. 4. Eletroquímica. I. Costa, Eleani Maria da. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

*Só é digno da liberdade, como da vida,
aquele que se empenha em conquistá-la.*

(Johann Goethe)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, meus pais, minha filha Alice, à minha esposa e a todos que enfrentaram os momentos difíceis desses últimos anos. Dedico também à todos que buscam seus sonhos e realizações, muitas vezes sem ajuda dos pais ou familiares na busca de educação e sustento em meio a tanta desigualdade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, fonte de toda criação, que me permitiu ter saúde para a realização deste trabalho.

Agradeço à professora Eleani M. da Costa, que desde nosso primeiro encontro em 2014 acreditou no meu trabalho e me deu total suporte para a realização deste trabalho. Agradeço à sua dedicação, paciência e principalmente carinho no andamento do trabalho. Muito obrigado às Eng. Katryanne Bacca e Natália Lopes por todo o suporte na realização dos ensaios e também à toda equipe do Laboratório de Materiais da PUCRS.

Muito obrigado à toda equipe da empresa Sourtec, em especial à equipe de ensaios NACE e também ao Eng. Russel Lysyk que me incentivaram e deram suporte na realização deste trabalho.

Agradecimentos também a PUCRS e a todos os seus laboratórios que tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradecimentos a Capes (PROSUC) pela bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS	7
SUMÁRIO.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Dutos flexíveis e suas Estruturas	21
3.1.1. Aços para Armaduras de Tração	24
3.2. Corrosão	25
3.2.1. Corrosão Sob Tensão (<i>Stress Corrosion Cracking</i> - SCC).....	27
3.2.2. Mecanismos de Corrosão Sob Tensão (SCC).....	28
3.2.3. Fragilização pelo Hidrogênio	30
3.2.4. Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio.....	32
3.2.4.1 Trinca Induzida pelo Hidrogênio.....	33
3.2.4.2 Corrosão Sob Tensão em Presença de Sulfetos	33
3.2.5. Corrosão na Presença de H ₂ S e Principais Produtos de Corrosão Formados	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Amostras Utilizadas.....	40
4.2. Testes de Corrosão e Fragilização por H ₂ S	42
4.2.1 Preparação das Amostras	42
4.2.2 Solução de teste.....	43

4.2.3	Metodologia dos Testes de Corrosão	45
4.3.	Testes de perda de massa por imersão e taxa de corrosão	49
4.4.	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)	50
4.5.	Análise de Difração de Raios X (DRX)	51
4.6.	Polarização Potenciodinâmica.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1.	Caracterização da Corrosão.....	52
5.2.	Análises da Composição das Camadas por DRX	60
5.3.	Resultados Eletroquímicos	61
5.3.1.	Resultados de Medição de OCP	61
5.3.2.	Resultados de Polarização Potenciodinâmica	63
6	CONCLUSÕES.....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Arranjo submarino de exploração de petróleo (Santos, 2011).....	21
Figura 3.2. Configurações de “risers” e “flowlines” (Santos, 2011).	22
Figura 3.3. Camadas que constituem um duto flexível (Poloponsky, 2013).....	23
Figura 3.4. Permeação de gases para o espaço anular do duto flexível (Santos, 2011).	24
Figura 3.5. Classificação do fenômeno de corrosão segundo a morfologia. Fonte: (Gentil, 2011).	26
Figura 3.6. Processo de corrosão sob tensão. Fonte: Coelho, 2013.	29
Figura 3.7. Mecanismo de corrosão por H ₂ S. Quebra de camadas com corrosão localizada. Fonte (Vianna, 2017).	36
Figura 3.8. Íons seletivos em cada camada de sulfeto formada. A) Troilita; b) Pirrotita; Cátion e ânions seletivos respectivamente (adaptado de Sun et. al.,2019).	37
Figura 3.9. Curvas do teste de íons seletivos. (adaptado de Sun et al., 2019).	37
Figura 3.10. Estruturas bipolares e pH de exposição. (Adaptado de Huang e Zhao, 2004.).....	38
Figura 4.1 – Amostras de aço utilizadas nos testes de corrosão, como recebidas, com dimensões de bitola 12x5 mm.	41
Figura 4.2 – Microestrutura do material no sentido transversal. Aumento de 100x...	41
Figura 4.3 – Fluxograma de teste.....	42
Figura 4.4 – Amostras preparadas para os testes de corrosão em presença de H ₂ S.	43
Figura 4.5 – Região de maior estabilidade da solução utilizada nos testes de corrosão. Adaptado de (Kobayashi et.al,2013).	44
Figura 4.6 – Interior da autoclave com as amostras posicionadas para os testes de corrosão.	46

Figura 4.7 – Resultados dos testes para validação do OCP com gás sulfídrico ($p_{H_2S}=0,580$ mbar e $pH=4,5$).	48
Figura 4.8 – Perda de massa em função do número de ciclos de imersão.....	50
Figura 5.1 – Gráfico da perda de massa em função do número de ciclos de decapagem química para diferentes meios.....	53
Figura 5.2 – Taxas de corrosão médias obtidas por perda de massa para cada condição de teste.	54
Figura 5.3 – Imagens de MEV da superfície do aço corroído na condição 0,58 mBar de H_2S e $pH = 4,5$	56
Figura 5.4 – Resultado de análise de EDS na condição 0,580 mbar de H_2S e $pH = 4,5$	56
Figura 5.5 – Imagens MEV da superfície do aço corroído na condição 7 mbar de H_2S e $pH = 4,5$	57
Figura 5.6 – Análise de EDS na condição 7 mbar de H_2S e $pH = 4,5$	57
Figura 5.7 – Imagens análise da condição 7,0 mbar H_2S com $pH = 5,5$	58
Figura 5.8 – Análise de EDS na condição 7 mbar de H_2S e $pH = 5,5$	58
Figura 5.9 – Imagens análise da condição 30 mbar H_2S com $pH = 4,5$	59
Figura 5.10 – Análise de EDS na condição 30 mbar de H_2S e $pH = 4,5$	59
Figura 5.11 – Difractogramas das camadas formadas na superfície do aço nas diferentes condições de teste.....	60
Figura 5.12 – OCP em função do tempo para diferentes pressões parciais de H_2S . 62	
Figura 5.13 – Curvas de polarização linear em Na_2SO_4 0,1M das camadas formadas durante os testes de corrosão.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Estrutura típica de dutos flexíveis (adaptado de SANTOS, 2011).....	23
Tabela 4.1. Composição química do aço, em percentual em peso, determinada por espectroscopia de emissão óptica.....	41
Tabela 4.2. Condições experimentais para os testes de corrosão.....	47
Tabela 4.3. Classificação das taxas de corrosão conforme NACE RP-07-75 92005.50	
Tabela 5.0. Resultados das análises de polarização em cada condição.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	m^2
C_a	Número de átomos na superfície do substrato	m^{-3}
D _L	Coeficiente de difusão do líquido	m^2/s
T_f	Temperatura de fusão	$^{\circ}C$
SSC	Sulfide Stress Cracking	
HIC	Hydrogen Induced Cracking	

RESUMO

ABREU, A.L. **CORROSÃO EM ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS EM DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE H₂S**. Porto Alegre. 2021. Dissertação Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Dutos flexíveis são amplamente utilizados na indústria de óleo e gás, pois sua versatilidade permite instalações complexas e de alta profundidade na prospecção e transporte de petróleo em instalações offshore. A permeação de contaminantes, como solução marinha e H₂S, através das camadas metálicas que compõe a estrutura desses dutos podem levá-los à falha prematura devido aos processos que envolvem corrosão. Neste trabalho, foi proposta a utilização das normas NACE TM 0177 e NACE TM 0284 adaptadas, em conjunto com técnicas eletroquímicas e avaliação de produtos de corrosão formados nas armaduras de aço, para estudo da corrosão e das camadas formadas nas superfícies desses materiais quando expostos a diferentes pressões parciais de H₂S. Para tal, foram utilizadas amostras de arames de armaduras de dutos flexíveis, com flexão a quatro pontos, aplicando 90% da tensão de escoamento do material. Uma célula eletroquímica foi montada para medir o potencial de circuito aberto na amostra tensionada por um período de 15 dias. Além disso, cupons do mesmo material foram utilizados para avaliação das taxas de corrosão por medidas de perda de massa e os produtos de corrosão foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica. Constatou-se que, além da pressão parcial, o pH pode influenciar nos resultados dos testes e o grau de proteção conferida ao aço. As camadas formadas na superfície do aço são constituídas de monossulfetos (mackinawita e troilita). Além disso, os resultados obtidos evidenciaram a importância da indústria adotar uma padronização nos testes de corrosão para dutos flexíveis para garantir a conformidade e reprodutibilidade de resultados para materiais de mesmo lote.

Palavras Chave: Corrosão, H₂S, Dutos Flexíveis, Eletroquímica.

ABSTRACT

ABREU, A.L. **CORROSION IN TENSILE ARMOURS OF FLEXIBLE PIPE IN DIFFERENT PARTIAL PRESSURES OF H₂S**. Porto Alegre. 2021. Master's Thesis. Graduate Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Flexible pipelines are widely used in the oil and gas industry because their versatility allows for complex installations and high depth for prospecting and transporting oil in offshore installations. The permeation of contaminants, such as marine solution and H₂S, through the layers of the structure of these pipelines can lead to premature failure of tensile armours due to processes involving corrosion. In this work, adaptations of NACE TM 0177 and NACE TM 0284 standards were used associated with electrochemical technique to evaluate the corrosion process and corrosion scales to formed on the steel surfaces when exposed to different H₂S partial pressures. An electrochemical cell was employed to measure the open circuit potential of the pre-stained specimens for a period of 15 days. In addition, coupons of the same material were used to evaluate the corrosion rates by mass loss measurements, and the corrosion products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical technique of linear potentiodynamic polarization. It was found that the H₂S partial pressure and the pH can influence corrosion rate and the degree of protection given to the steel by the scales. The layers formed on the steel surface are composed by monosulfides (mackinawite and troilite). The results obtained showed the importance for the industry to adopt a standardization in corrosion tests for flexible pipes to ensure reproducibility on the results for materials from the same batch.

Keywords: Corrosion, H₂S, Flexible Pipes, Electrochemistry.

1 INTRODUÇÃO

Recentes descobertas de petróleo em águas ultra profundas, com lâminas de água de aproximadamente 2500 metros, impulsionaram os países que possuem reservas de petróleo a investirem em novas tecnologias para sua extração. É imperativo que países que possuem reservas invistam em maneiras mais eficientes de explorar o petróleo em áreas que exigem maiores esforços tecnológicos, como as águas ultra profundas do pré-sal no Brasil. O transporte de petróleo e gás com tecnologias de tubos flexíveis conquistou grande importância nos últimos anos. No Brasil, grande parte do petróleo é transportada via dutos flexíveis, pois são dutos adequados para operar por longos períodos com pouca manutenção em ambientes muito agressivos, além da maior facilidade de sua instalação quando comparada com os dutos rígidos (4Subsea, 2013; ANP, 2018).

Além disso, a versatilidade dos dutos flexíveis fornece uma ampla gama de aplicações devido às suas características estruturais únicas, as quais compreendem o uso de arames ou armaduras metálicas em configuração helicoidal, fitas de alta resistência e termoplásticos extrudados, para formar uma estrutura complexa de duto composto, projetados para atender às exigências específicas de cada aplicação em campo (Santos, 2011).

No espaço anular estão posicionadas, em camadas sobrepostas, as armaduras de tração que suportam cargas axiais do duto, e as armaduras de pressão que proporcionam ao duto a capacidade de suportar suas pressões internas. Nesse espaço confinado entre as camadas, pode ocorrer a falha do material por meio dos fenômenos conhecidos como fragilização por sulfetos (SSC – *Sulfide Stress Cracking*) e trinca induzida por hidrogênio (HIC – *Hydrogen Induced Cracking*), ambos fenômenos com origem devido a presença de H₂S.

Grande parte dos campos do pré-sal apresentam condições agressivas para os equipamentos de transporte de fluidos, principalmente devido ao H₂S presente na sua composição. Sendo assim, durante a exploração de óleo e gás por dutos flexíveis, os gases presentes na composição do fluido conduzido (CH₄, CO₂, H₂S e H₂O) podem permear através da barreira polimérica até o espaço anular do duto. Caso o material

adotado para as camadas das armaduras metálicas não seja apropriadamente especificado, as mesmas podem estar sujeitas ao processo de fragilização e corrosão devido à presença de sulfetos e de hidrogênio livre no espaço anular formado a partir dos gases permeados (Poloponsky, 2013).

O duto flexível deve, portanto, ter uma estimativa de vida útil o mais confiável possível para operar em ambientes tão agressivos. Por exemplo, a Petrobrás exige de seus fornecedores rígidos processos de qualificação para os materiais a serem utilizados para a fabricação desses dutos. Especificamente para materiais metálicos, foco desse trabalho, a Petrobrás adota a normativa API 17J que indica os métodos e normas para avaliar se o material a ser utilizado no duto é susceptível aos fenômenos de SSC e HIC. Os testes de SSC e HIC seguem as normas NACE TM0177, específica para avaliar SSC, e NACE TM0284, específica para HIC.

Apesar da normativa API 17J indicar as normas NACE TM0177 e TM0284, é importante observar que as duas normas são específicas para metodologia de avaliação de dutos rígidos. Sendo assim, não há norma exclusiva para qualificação de materiais metálicos utilizados em dutos flexíveis. As normas NACE recomendadas são muito específicas e indicadas para aplicações em materiais que não trabalham nas mesmas condições de um duto flexível. Além disso, dutos rígidos são submetidos a processos de fabricação totalmente diferentes dos arames metálicos que são utilizados nas armaduras de tração e pressão dos flexíveis, principalmente nos requisitos de tensões residuais, microestrutura e nível de inclusões (Nogueira, 2016).

Na prática, cada fornecedor de dutos flexíveis executa procedimentos diferentes para qualificar materiais frente ao mesmo fenômeno. Apesar de extensivos testes já serem realizados pelas indústrias produtoras de dutos flexíveis, esses testes são todos baseados em normas para dutos rígidos. Além disso, os testes são feitos em combinado, ou seja, apenas um teste avalia ambos os fenômenos, SSC e HIC, o que em materiais rígidos não está especificado por norma. Sendo assim, uma variedade de fenômenos que ocorre na superfície do material e camadas de produtos de corrosão são formadas que podem ou não serem protetoras para algum fenômeno específico isoladamente. Ainda, várias metodologias de teste e preparação de

amostras tem sido executadas e diferentes razões de confinamento e fluxo de gás são aplicados.

Recentes falhas prematuras de dutos flexíveis em operação reportadas evidenciaram a necessidade de entender melhor os fenômenos envolvidos na deterioração das camadas estruturais da tubulação (Petronotícias, 2020). Portanto, o estudo das propriedades das camadas de produtos de corrosão formadas a partir da reação de sulfetos com o ferro, além de medições eletroquímicas para o melhor entendimento dessas reações eletroquímicas são de suma importância para o aprimoramento da execução dos testes de qualificação desses materiais, permitindo que se alcance maior confiabilidade nos testes.

Neste trabalho uma metodologia de teste é proposta para avaliar principalmente os fenômenos de corrosão e fragilização por hidrogênio via acompanhamento do potencial de circuito aberto, visando primeiramente estudar os fenômenos envolvidos para diferentes pressões parciais de H_2S , de forma a contribuir para que futuramente se possa ter uma metodologia padronizada de teste que auxilie a indústria de flexíveis a superar os desafios que estão surgindo atualmente. Os testes de corrosão em presença de H_2S foram executados na empresa Sourtec Engenharia de Corrosão, que já possui mais de 10 anos de experiência na execução de testes de qualificação de materiais para a indústria de óleo e gás. Os testes propostos foram baseados nas normas NACE TM0177 (*Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H_2S Environments*) e NACE TM0284 (*Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking*). Apesar de cada norma avaliar fenômenos diferentes, SSC e HIC, respectivamente, a indústria de flexíveis adota a qualificação dos materiais por meio de testes em conjunto, ou seja, que avaliam os dois fenômenos em um único teste. Portanto, neste trabalho, adaptações de cada norma foram utilizadas para avaliar cada fenômeno, identicamente ao que é proposto pela indústria, com o diferencial de contemplar a medida eletroquímica de potencial de circuito aberto (OCP). Material de uma grande empresa produtora de flexíveis foi cedido ao laboratório para a execução dos testes. Foi aplicada flexão a quatro pontos nas amostras, com carregamento de 90% da tensão de escoamento do material. Uma célula eletroquímica foi montada para medir o potencial de circuito aberto na amostra

flexionada. Além disso, cupons do mesmo material foram utilizados para avaliação das taxas de corrosão por medidas de perda de massa e caracterizar os produtos de corrosão por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica linear.

2 OBJETIVOS

Aplicar uma nova metodologia de testes de corrosão para avaliar o comportamento da corrosão do aço dos arames de armaduras de aço ao carbono de dutos flexíveis, adaptando as normas NACE para avaliação de SSC e HIC para qualificação de dutos rígidos associadas com a medição do potencial de circuito aberto em diferentes pressões parciais de H₂S.

2.1. Objetivos Específicos

- Realizar testes de corrosão sob tensão em presença de H₂S em aço utilizado em armaduras de dutos flexíveis adaptando as normas NACE para qualificação de arames de dutos rígidos;
- Avaliar a variação do potencial de circuito aberto durante os testes de corrosão por um período de 15 dias para diferentes pressões parciais de H₂S;
- Determinar a taxa de corrosão para diferentes pressões parciais H₂S;
- Caracterizar a morfologia, estrutura, composição e capacidade de proteção dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Dutos flexíveis e suas Estruturas

Os dutos flexíveis são estruturas utilizadas pela indústria de óleo e gás para o transporte de óleo, gases e fluidos de injeção. Os dutos flexíveis têm por finalidade a interligação das diversas estruturas entre os poços de exploração, realizando o escoamento da produção. Possuem algumas vantagens em relação aos concorrentes, os dutos rígidos, devido principalmente a sua maior facilidade de instalação em águas profundas, utilizando embarcações com menor custo e viabilizando a produção de óleo e gás em um período de tempo mais curto, além de se adaptarem às ondas e correntes marinhas (Coelho, 2010). A Figura 3.1 apresenta de forma esquemática o arranjo de um sistema de escoamento submarino, mostrando as interligações dos poços com as unidades de produção de petróleo.

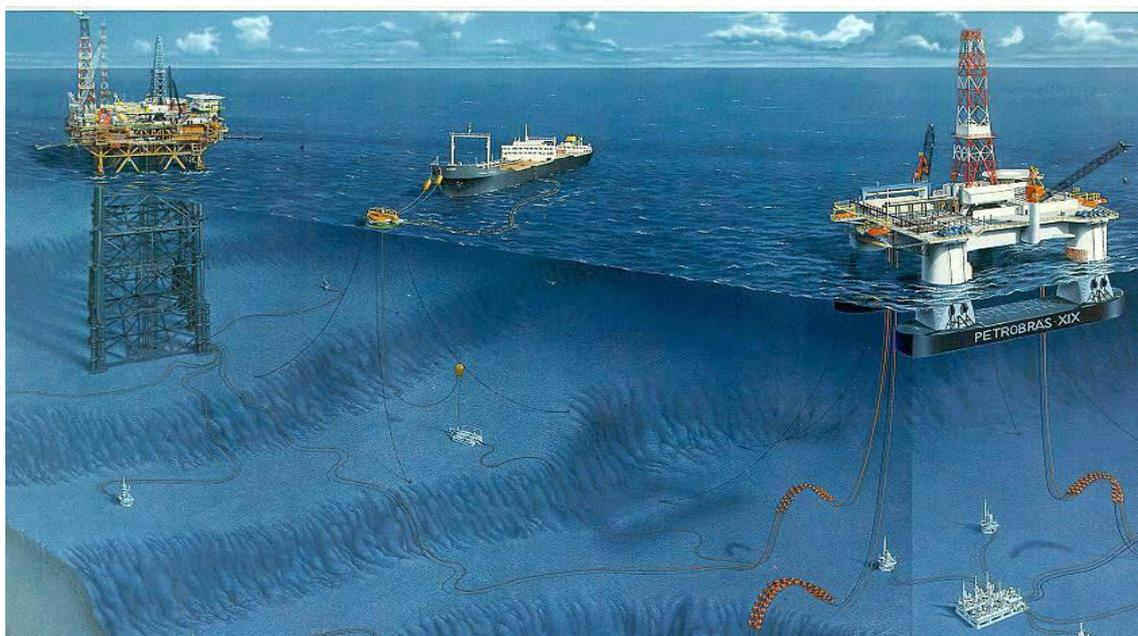


Figura 0.1 - Arranjo submarino de exploração de petróleo (Santos, 2011).

A configuração e o dimensionamento das camadas do duto flexível são dependentes de variáveis de projeto, tais como: profundidade, fluido a ser transportado, temperatura do fluido, temperatura externa, pressão de operação, entre outros. Existem dois tipos de dutos flexíveis, os “*flowlines*” e “*risers*”, sendo a diferença entre eles caracterizada pelo posicionamento no campo de exploração (API RP 17B,

1998). Os “*flowlines*” ficam assentados no leito marinho após a instalação, sendo utilizados em serviço primordialmente estático. Sua função consiste na interligação de equipamentos submarinos e os poços. Os “*risers*” são estruturas submetidas a carregamentos dinâmicos que conectam a unidade flutuante à tubulação destinada a serviço estático (“*flowline*”), podendo ser usados para injeção de água ou gás no poço, para produção de gás e óleo, além de outras aplicações. Na Figura 3.2 pode ser observada as diferenças entre as configurações.

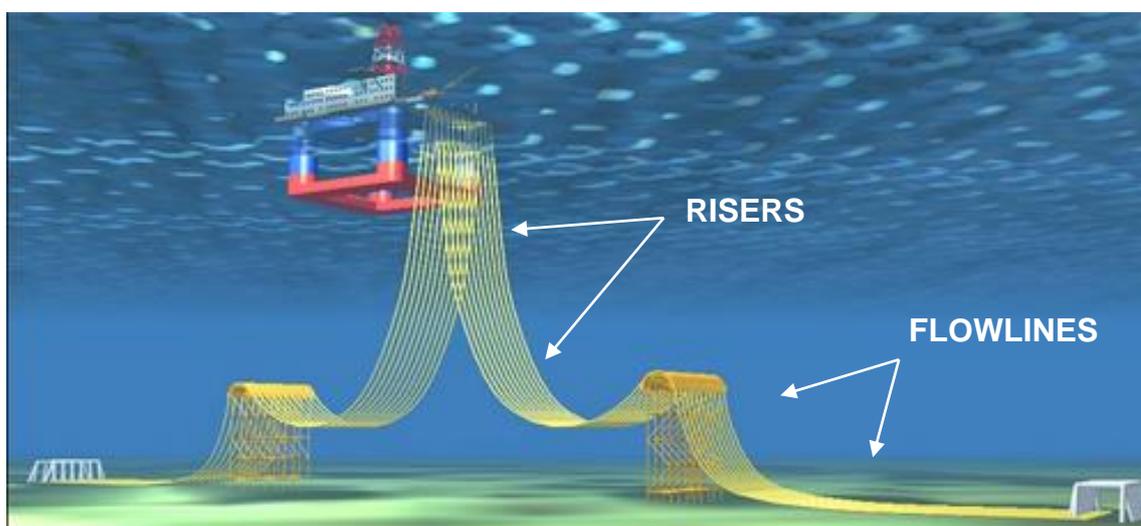


Figura 0.2. Configurações de “*risers*” e “*flowlines*” (Santos, 2011).

A principal diferença construtiva entre os “*flowlines*” e os “*risers*” se dá pela disposição de camadas poliméricas adicionais de fitas de redução de atrito nos “*risers*” uma vez que nos “*flowlines*”, o movimento relativo das camadas ocorre apenas durante sua instalação e não durante toda sua vida em serviço.

Um duto flexível geralmente combina baixa rigidez a flexão e alta rigidez axial, sendo estas características obtidas através da construção de uma parede composta de camadas não aderidas umas às outras. Pode-se defini-los como estruturas constituídas de camadas concêntricas cilíndricas poliméricas extrudadas e camadas metálicas com arranjo helicoidal, cada uma delas possuindo uma função e características específicas (Poloponsky, 2013). Na Figura 3.3 pode ser observado a disposição das camadas de um duto flexível. Cada uma dessas camadas possui uma função específica, conforme a Tabela 3.1

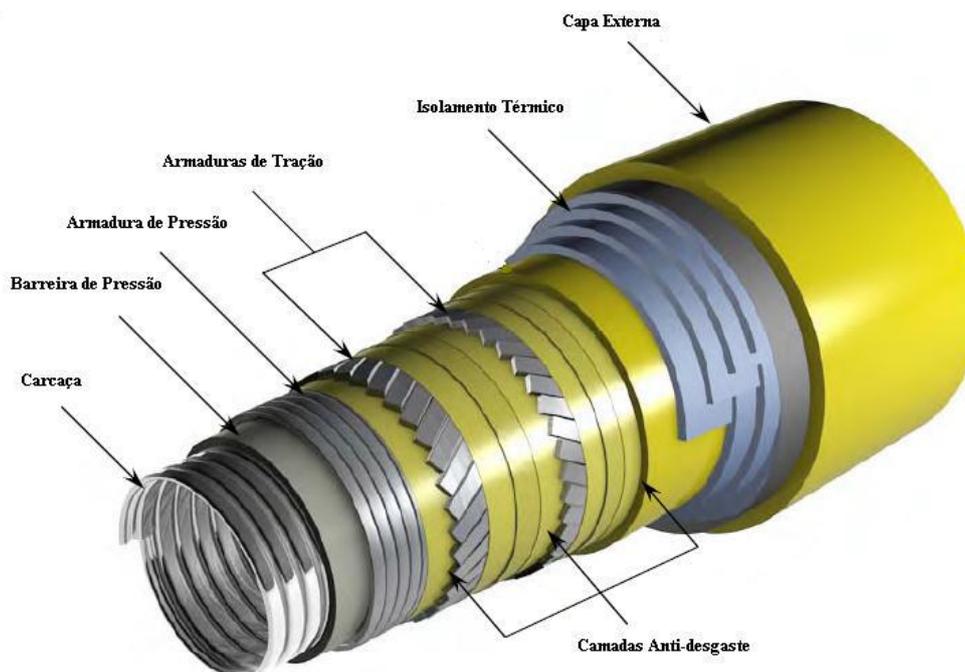


Figura 0.3. Camadas que constituem um duto flexível (Poloponsky, 2013).

Tabela 0.1. Estrutura típica de dutos flexíveis (adaptado de Santos, 2011).

Camada	Principal Função
Carcaça Interna	Pressão Externa, Colapso, Compressão Mecânica Radial
Barreira de Pressão	Estanqueidade do Fluido Interno
Armaduras de Pressão	Pressão Interna, Colapso, Compressão Mecânica Radial
Armaduras de Tração	Cargas Axiais de Tração
Isolamento Térmico	Limitar a Perda de Calor
Anti-Desgaste	Diminuir o Atrito Entre Camadas Metálicas
Fita de Alta Resistência	Elevar a Resistência a Flambagem das Armaduras de Tração
Capa Externa	Estanqueidade do Fluido Externo

A região onde os fluidos são transportados chama-se “*Bore*”, mais especificamente é a carcaça interna que estará em contato direto com as espécies químicas. O espaço que consiste entre a barreira de pressão e a capa externa é denominado espaço anular e é nesse espaço que estão localizadas as armaduras de tração, foco deste trabalho, bem como as armaduras de pressão.

As espécies gasosas de baixo peso molecular como CH_4 , H_2S , H_2O e CO_2 podem lentamente permear do “*Bore*” através das capas poliméricas até chegar ao espaço anular do duto onde podem formar uma fase condensada (Haahr, 2016). Em contrapartida, a capa externa, que garante a estanqueidade do duto, pode sofrer danos ao longo do tempo ou então pode haver uma falha na vedação do conector, permitindo o ingresso de água do mar no espaço anular do duto flexível. Como resultado da combinação desses fatores, o espaço anular deixa de ser um ambiente seco e se torna, com a presença desses gases e de água, um ambiente agressivo com o pH podendo chegar até 4,0, conforme ilustrado na Figura 3.4 (Dupoiron, 2003).

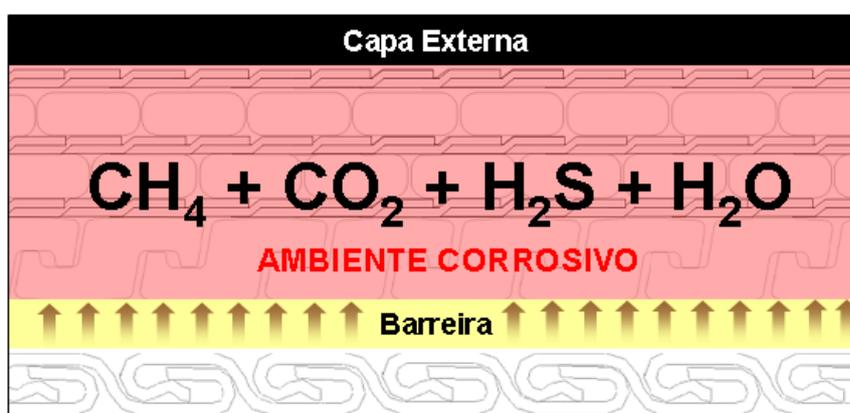


Figura 0.4. Permeação de gases para o espaço anular do duto flexível (Santos, 2011).

Sendo assim, com ambiente muito agressivo, a corrosão das armaduras de aço carbono irá ocorrer no espaço anular do duto. A composição agressiva do ambiente pode levar à falha prematura da estrutura sob cargas consideravelmente menores do que o estimado para a condição seca.

3.1.1. Aços para Armaduras de Tração

Arames para armaduras de tração são fabricados em aço carbono, os quais são submetidos a tratamentos térmicos e processos de fabricação que permitem alcançar os limites de escoamento e de resistência exigidos (EEMUA - Publication 194, 2012). Os valores de resistência mecânica são definidos de acordo com a aplicação do duto. Limites de resistência mecânica de aproximadamente 900 MPa e 1500 MPa são característicos em arames para serviço em ambiente ácido e doce,

respectivamente (Fergestad e Løtveit, 2014). Para ambientes contendo baixos teores de H_2S , é possível ainda utilizar uma classe de aço com resistência intermediária, da ordem de 1200 MPa (Désamais *et al.*, 2007).

Para a obtenção de tais propriedades mecânicas, os fabricantes de tubos flexíveis e de arames combinam fatores como composição química, temperatura e tempo dos tratamentos térmicos e nível de deformação plástica na trefilação. Com isso, os aços podem ter rotas de fabricação exclusivas, protegidas por confidencialidade, para atender determinada especificação e requisito de qualidade, apresentando uma microestrutura predominantemente perlítica (Negreiros, 2016). Apesar de ser possível a obtenção de microestrutura composta por bainita com maior resistência mecânica, a perlita fina se mostra mais adequada para aplicações de arames trefilados de alta resistência, dada sua maior ductilidade. A obtenção de perlita fina e homogênea nestes aços é possível por meio de tratamento isotérmico conhecido como “patenteamento”, onde o aço (fio máquina previamente laminado a quente) é austenitizado e resfriado até uma temperatura próxima ao “cotovelo” da curva TTT (Temperatura-Tempo-Transformação), em banho de chumbo ou sal fundido (Negreiros, 2016).

Assim, o aumento de resistência mecânica do aço trefilado é, em grande parte, dado pela diminuição do espaçamento entre lamelas de cementita, impondo maior restrição ao movimento de discordâncias na ferrita (Lamontagne, 2014; Toribio, 2004). Além do efeito do espaçamento interlamelar, o aumento de densidade de discordâncias na matriz e o efeito do endurecimento por solução sólida devido à dissolução da cementita também contribuem para o aumento da resistência mecânica (Lamontagne, 2014).

3.2. Corrosão

Segundo a literatura, a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica no meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos (Gentil, 2011). A corrosão também pode ser definida como o processo natural de materiais retornando a estados mais baixos de energia pela ação de reações químicas e/ou eletroquímicas. Considerando-se a oxi –

redução todas as reações químicas que consistem na cessão ou recepção de elétrons, pode-se considerar no caso dos metais a corrosão como reações de oxidação, isto é, o metal age como agente redutor cedendo elétrons para uma substância ou material oxidante existente em um meio corrosivo.

Os tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Contudo, a caracterização da forma de corrosão permite um melhor esclarecimento do mecanismo e na decisão de medidas adequadas para proteção. As formas de corrosão mais comuns são: uniforme, intergranular, em placas, alveolar, puntiforme (pite), filiforme, intragranular, empolamento pelo hidrogênio e em torno da solda (Gentil, 2011). A Figura 3.5 ilustra, de modo esquemático, essas formas.

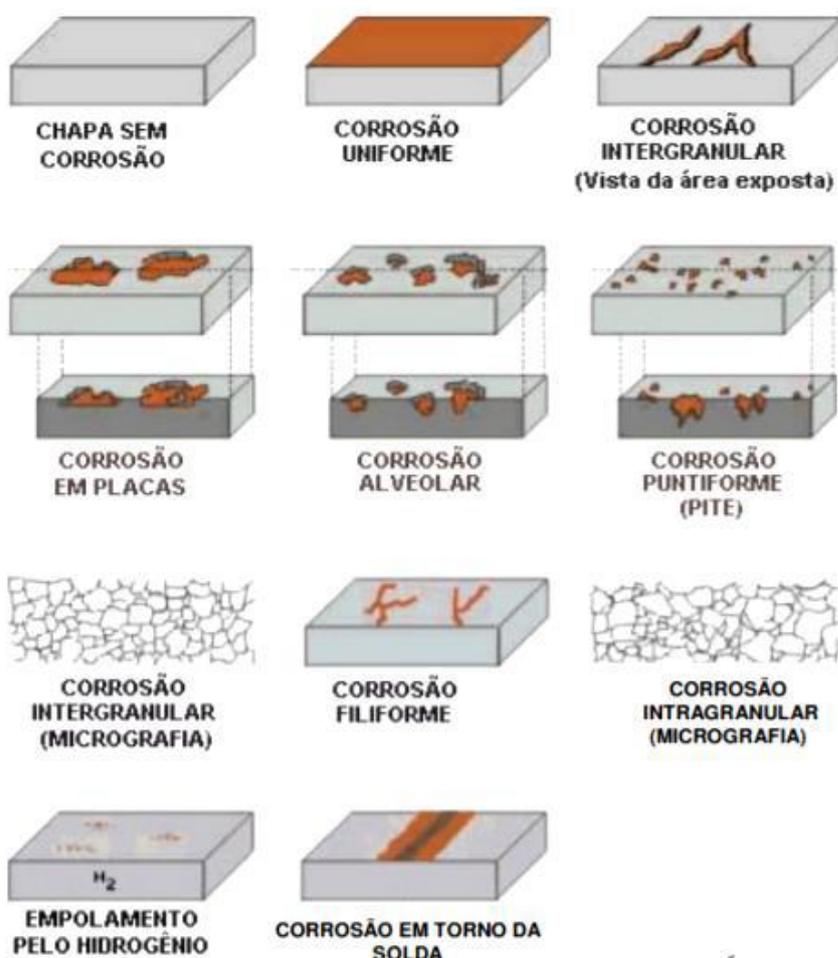


Figura 0.5. Classificação do fenômeno de corrosão segundo a morfologia.

Fonte: (Gentil, 2011).

A corrosão deve ser tomada frequentemente como um processo multidisciplinar, pois vários fatores afetam o processo, dentre eles pode-se citar os seguintes:

- Mecanismos: aeração diferencial, correntes de fuga, corrosão seletiva, empoamento ou fragilização por hidrogênio, corrosão microbiológica;
- Fatores mecânicos: corrosão sob tensão, corrosão por fadiga, atrito e corrosão associada a erosão;
- Meio corrosivo: água do mar, gases, sais fundidos, solo, entre outras.

3.2.1. Corrosão Sob Tensão (*Stress Corrosion Cracking* - SCC)

O fenômeno de corrosão sob tensão (SCC) é definido como a fratura ou propagação de trincas em materiais de engenharia que não estão somente associadas a solicitações mecânicas, mas também associadas ao meio corrosivo em que está inserido. A propagação de trinca observada é o resultado da ação combinada e sinérgica de tensões mecânicas e reações corrosivas. O termo sinérgico é usado para descrever tal processo uma vez que a propagação da trinca resulta de uma ação combinada de forças mecânicas e químicas, observando-se que estes mesmos fatores atuando independentemente ou alternadamente não propiciam a propagação de trinca com a mesma intensidade. É importante ressaltar que muitos efeitos podem ocorrer sem que haja a dissolução anódica do material, ou uma oxidação perceptível, capaz de caracterizar a corrosão propriamente dita (Gentil, 2011).

As tensões necessárias para causar corrosão sob tensão são geralmente inferiores ao limite de escoamento e são de natureza trativa. A origem das tensões aplicadas pode ser externa, porém tensões residuais são as causas mais frequentes de corrosão sob tensão. Normalmente, o carregamento estático é considerado responsável pela corrosão sob tensão, enquanto a propagação de trincas induzidas por fatores ambientais devido ao carregamento cíclico é definida como corrosão sob fadiga. A fronteira entre esses dois tipos de corrosão é vaga e a corrosão sob fadiga muitas vezes é estudada em conjunto com a corrosão sob tensão (Cramer, 2003).

Os ambientes que causam SCC geralmente são aquosos e podem ser camadas condensadas de umidade ou soluções específicas. Normalmente, a SCC de

uma liga é o resultado da presença de um produto químico específico e de espécies iônicas no meio ambiente. Sendo assim, espécies químicas variadas, temperatura de exposição ao ambiente e grau de aeração das soluções são fatores críticos para serem avaliados.

Além dos fatores ambientais e mecânicos, fatores metalúrgicos afetam diretamente a susceptibilidade à SCC. Fatores como a composição química, microestrutura, processo de fabricação e tratamento térmico sofrido pelo material influenciam na suscetibilidade de ligas metálicas à SCC. O tamanho de grão e a presença e localização de inclusões e precipitados são também variáveis relevantes na avaliação da resistência de materiais a este fenômeno. Desta forma, são inúmeros os resultados de combinações possíveis de liga/ambiente que causam a SCC (Cramer, 2003).

Em geral, no fenômeno de SCC, é observado em diversas combinações de fatores que geram uma camada ou filme na superfície dos materiais. Esses filmes podem ser camadas passivantes e espessas. Em muitos casos, esses filmes reduzem a taxa de corrosão geral ou uniforme. No entanto, a quebra ou despassivação desses filmes podem levar à corrosão localizada ou crescimento de trincas subcrítico.

As trincas geradas via SCC podem crescer e se propagar sem nenhuma evidência de corrosão, como será discutido mais adiante no fenômeno de fragilização por hidrogênio. A trincas podem se iniciar em regiões onde não há tensões aplicadas, mas em regiões onde há fatores metalúrgicos específicos. Sendo assim, as trincas podem crescer em regiões microscópicas, gerando campos de tensões muito altos que podem levar a falha prematura e catastrófica do material (Cramer, 2003).

3.2.2. Mecanismos de Corrosão Sob Tensão (SCC)

Muitos mecanismos têm sido propostos para explicar a interação corrosão-tensão que ocorre na ponta da trinca e, certamente, há mais de um processo que causa SCC. Os mecanismos propostos podem ser classificados em duas categorias básicas:

- Mecanismos anódicos;
- Mecanismos catódicos.

Essas reações eletroquímicas, juntamente com as tensões mecânicas, dominam o processo. Durante a corrosão tanto reações anódicas quanto reações catódicas podem ocorrer, conforme mostra o esquema da Figura 3.6. O fenômeno resultante da propagação de trincas pode estar associado às duas classes de reações. A composição química do ambiente, incluindo o pH e a presença de gases recombinados com hidrogênio, que afeta as meias reações catódicas e composição, o potencial eletroquímico e a condição metalúrgica do metal, determinam qual das duas reações corrosivas parciais será dominante (Coelho, 2013).

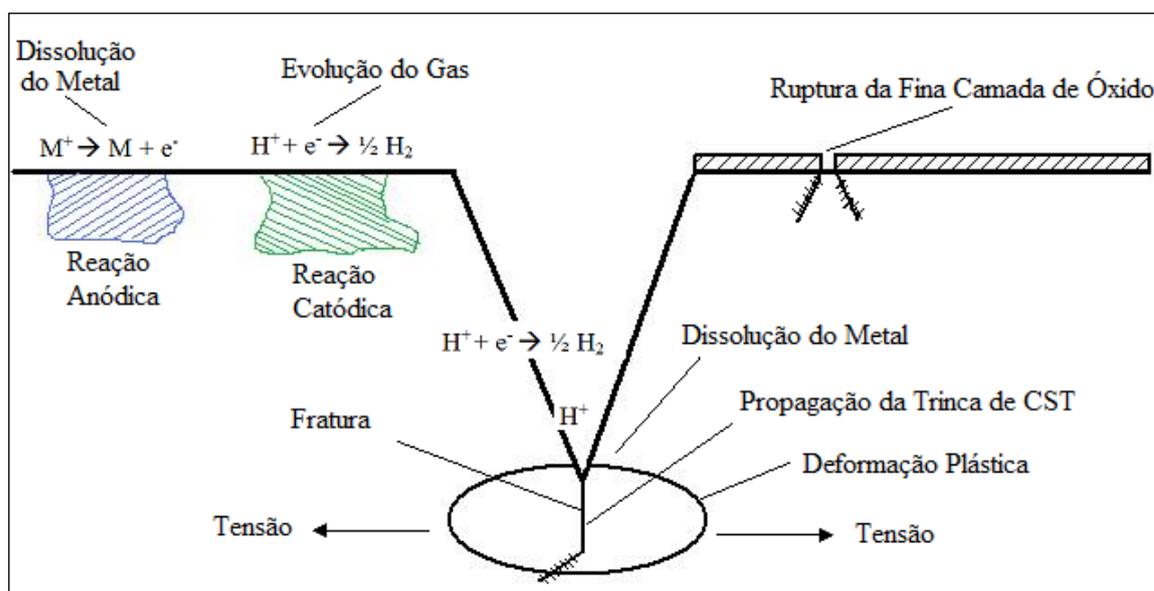


Figura 0.6. Processo de corrosão sob tensão. Fonte: Coelho, 2013.

Pode-se associar as falhas a mais de um tipo de mecanismo simultaneamente. Sendo assim, classificam-se os mecanismos de SCC em três categorias (Ferreira, 2003):

- *Corrosão Sob Tensão em Caminho Ativo*: Também conhecido como dissolução anódica, consiste na dissolução do metal durante a iniciação e propagação da trinca. O mecanismo propõe que a tensão aplicada teria a função de romper o filme superficial, principalmente em pontos mais susceptíveis da estrutura do material. A exposição do material ao meio agressivo provocaria a dissolução

das espécies susceptíveis do material por meio de caminhos preferenciais, fazendo com que haja rápido crescimento e propagação da trinca. Nesse mecanismo, a repassivação do material para a formação de um novo filme protetor seria insuficiente, pois a velocidade da propagação da trinca e os processos de dissolução teriam uma velocidade maior que sua recuperação. Sendo assim, taxas elevadas de aplicação de cargas teriam papel fundamental nesse processo.

- *Corrosão Sob Tensão por Adsorção*: Nesse mecanismo o material seria contaminado superficialmente por espécies do meio corrosivo. Essas espécies irão influenciar de forma deletéria a resistência do material, principalmente quando atacado na ponta da trinca.
- *Fragilização pelo Hidrogênio*: Este mecanismo prevê que o hidrogênio adsorvido na superfície do material, devido a reações eletroquímicas, difunda para o interior da estrutura cristalina após sofrer reações de redução. Sendo assim, o hidrogênio irá difundir em sua forma atômica devido ao seu pequeno raio atômico. Uma porção dessa espécie irá difundir de forma intersticial na rede cristalina e outra porção irá se recombinar evoluindo para hidrogênio gasoso, H_2 , aumentando as pressões internas no material e gerando o fenômeno conhecido como empolamento. Diversas podem ser as fontes de hidrogênio para que essas reações aconteçam. Os átomos de hidrogênio tendem a se difundir principalmente para regiões onde haja maior concentração de tensões.

3.2.3. Fragilização pelo Hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é um fenômeno de grande importância para a indústria de óleo e gás. Cada equipamento selecionado para o serviço de exploração de petróleo e que está em contato com alguma fonte de hidrogênio deve ser qualificado dentro de normas específicas, visto que ele afeta diretamente as propriedades mecânicas do material. Na indústria petrolífera, o fator mais preocupante no que diz respeito à fragilização por hidrogênio é a presença de H_2S , sendo este um dos principais agentes corrosivos. Este aspecto se deve a duas características

determinantes do H_2S : sua natureza ácida e sua capacidade hidrogenante. Esta última possui extrema importância, pois uma vez formado o hidrogênio, sua permeação através da estrutura de determinados materiais metálicos, poderá originar danos internos irreversíveis (EFC 16).

O hidrogênio é um elemento químico de raio atômico muito pequeno. Devido a este aspecto em particular, o hidrogênio pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas e mover-se por difusão no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio se solubiliza e/ou difunde-se em materiais metálicos, como por exemplo: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura (Oliveira, 2010).

O hidrogênio é geralmente um subproduto de processos de corrosão eletroquímica em soluções aquosas, podendo também surgir como resultado de outros tipos de contaminação ou ser gerado por sistemas de proteção catódica. A presença de hidrogênio na estrutura do material atua negativamente, afetando a qualidade e as propriedades deste durante a sua fabricação e sua aplicação nas condições de serviço. O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede enfraquece as ligações metálicas, podendo, dessa maneira, nuclear uma trinca a qual sob determinadas condições irá propagar e levar à fratura dos componentes. Dos seguintes aspectos que caracterizam a fragilização por hidrogênio podem-se citar a degradação das propriedades mecânicas com redução da plasticidade e tenacidade do material, mudança de fratura dúctil para frágil. Aços de alta resistência mecânica estão particularmente mais susceptíveis ao fenômeno (Oliveira, 2010).

Várias teorias foram propostas para explicar o fenômeno, dentre elas pode-se citar as teorias da pressão interna, adsorção, decoesão interação com discordância e a teoria da formação de hidretos. Apesar de cada uma possuir uma abordagem diferente aplicada a um determinado material, sistema e ambiente cada um deles pode ocorrer de forma paralela e simultânea na ocorrência do fenômeno (Dias, 2009).

Segundo Ferreira (2003), pode-se separar o fenômeno basicamente em duas modalidades: a fragilização irreversível e a fragilização reversível.

A *fragilização irreversível* refere-se aos danos ocasionados pelo hidrogênio na estrutura do metal, comprometendo sua resistência mecânica de maneira definitiva, mesmo que o hidrogênio seja posteriormente retirado de sua estrutura. Nesses casos, o hidrogênio reage com ele mesmo, com a matriz ou com elementos dispersos na matriz, gerando produtos gasosos estáveis capazes de dilatar inclusões, formar vazios internos de forma expressiva e que migram para as heterogeneidades da rede, como vazios, discordâncias e contornos de grãos. Criam-se então concentradores de tensões locais que poderão evoluir para trincas com crescimento subcrítico, levando o material à fratura frágil com características de clivagem. Segundo Gentil (2011), a maioria dos danos provocados pelo hidrogênio tem ocorrido na indústria petrolífera, onde o gás sulfídrico presente reage com o ferro formando hidrogênio atômico e película de sulfeto de ferro. Em aços de alta resistência mecânica e alta dureza esse fenômeno tem efeito prejudicial, pois dificulta ainda mais o movimento de discordâncias.

A *fragilização reversível* caracteriza-se pela presença de hidrogênio apenas durante o carregamento, sendo que a eliminação será realizada antes da retirada da tensão aplicada restaurando a capacidade plástica do metal. Para que ocorra a fratura deve-se ter um intervalo muito longo entre aplicação da carga e a difusão do hidrogênio para a microestrutura.

3.2.4. Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio

Os mecanismos de fragilização pelo hidrogênio podem ser de naturezas diferentes, dependendo diretamente do meio que o material está exposto. Além disso, propriedades mecânicas e metalúrgicas do material afetam sua performance quando expostos à meios que proporcionam hidrogênio disponível.

3.2.4.1 Trinca Induzida pelo Hidrogênio

Conhecido como fissuração induzida pelo hidrogênio ou trinca induzida por hidrogênio (TIH) do inglês “*Hydrogen Induced Cracking*” (HIC). Nesse mecanismo não é necessário haver tensão aplicada, além disso pode ocorrer na presença de meios corrosivos ou submetidos a proteção catódica. O hidrogênio difundido irá se concentrar em regiões consideradas armadilhas como inclusões, contornos de grãos, discordâncias, entre outros. As armadilhas capazes de produzir a HIC são, geralmente, encontradas em aços com níveis elevados de impurezas, pois estes possuem uma alta densidade de inclusões e/ou com regiões de microestrutura irregular. O hidrogênio, após difundir para a microestrutura do material, irá se recombinar em hidrogênio gasoso ao longo dessas armadilhas gerando uma pressão interna capaz de propagar uma trinca orientada de forma planar. Esses defeitos podem ocorrer ao longo de todo o material, gerando incidência de trincas em várias localizações que podem coalescer e se interligar, fenômeno este conhecido como trincas em degraus ou do termo em inglês “*Stepwise Cracking*” (EFC 16)

3.2.4.2 Corrosão Sob Tensão em Presença de Sulfetos

Este mecanismo é caracterizado pela fratura frágil por trincamento resultante da ação conjunta de tensões trativas e corrosão em presença de água contendo H_2S . É uma forma de corrosão assistida pelo hidrogênio, resultante da absorção de hidrogênio atômico produzido pelo processo de corrosão por sulfetos na superfície do metal. O SSC pode ter início na superfície do aço em zonas localizadas de alta dureza, no metal de solda e na zona termicamente afetada.

3.2.5. Corrosão na Presença de H_2S e Principais Produtos de Corrosão Formados

Na indústria petrolífera, o fator mais preocupante no que diz respeito a fragilização por hidrogênio é a presença de H_2S (gás sulfídrico), sendo este um dos principais agentes corrosivos. Este aspecto é dado em consequência de duas características determinantes do H_2S : sua natureza ácida e sua capacidade hidrogenante. Esta última possui extrema importância, pois uma vez formado o

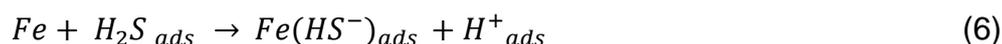
hidrogênio, sua permeação através da estrutura de determinados materiais metálicos poderá originar danos internos irreversíveis. Uma das possibilidades é que na presença de água, a dissociação do H₂S ocorra através das seguintes reações (Poloponsky, 2013):



A interação com o ferro causando corrosão pode ser expressa na seguinte reação:



Pode ser observado que o H₂S é regenerado, atuando como catalisador da reação. O ferro pode reagir de duas formas como nas reações a seguir:



Pode-se observar que o gás sulfídrico além de ser responsável pela corrosão é catalizador para a formação de hidrogênio livre que pode ser reduzido e adsorvido na superfície do metal para posteriormente difundir para o interior da microestrutura podendo ter efeito fragilizante no material. A possibilidade de o átomo de hidrogênio penetrar no metal, ou formar H₂, está ligada a diversos fatores, entre eles estão: pH, pressões parciais de H₂ e H₂S, teor de contaminantes (como cianetos), presença de óxidos, defeitos do material, microestrutura, etc. (Poloponsky, 2013).

O gás sulfúrico é um material muito tóxico e esta é a principal razão pela qual vários pesquisadores fazem uso de tiosulfato de sódio para substituir o gás durante os testes de corrosão (Santos et al., 2019). Sabe-se que quando diluídos em uma

solução aquosa e em contato com o aço, os íons tiosulfato reagem para formar pequenas quantidades de H_2S na superfície do material.

O metal, quando em contato com gás sulfídrico, pode formar diversas camadas de produtos de corrosão, de diferentes morfologias. A formação de camadas superficiais é um dos importantes fatores que governam a velocidade de corrosão. O crescimento destas camadas depende primeiramente de sua cinética de formação. Em ambientes contendo H_2S , diversos tipos de sulfeto de ferro podem ser formados. Os monossulfetos, como a mackinawita tetragonal ($FeS_{tetragonal}$), troilita hexagonal ($FeS_{hexagonal}$) e as pirrotitas ($Fe_{1-x}S$ com $x = 0$ a $0,17$) são os mais citados e, os polissulfetos são a greigita (Fe_3S_4) e a pirita (FeS_2). Os polissulfetos só se formam em presença de oxigênio. Dentre os monossulfetos, o filme de mackinawita é considerado o primeiro a ser formado na superfície do aço por uma reação direta em uma ampla faixa de temperaturas e pressões parciais de H_2S (Oliveira et al, 2018). Essa camada, teoricamente, funcionaria como uma proteção contra a corrosão. No entanto, esse filme raramente é uniforme e é ainda facilmente arrancado da superfície do metal, deixando uma pequena região exposta ao ambiente corrosivo, como ilustrado na Figura 3.7 (Vianna, 2017). As características de proteção ao aço melhoram com a precipitação da troilita ou outras pirrotitas sobre a mackinawita (Oliveira et al, 2018). A falta de conhecimento sobre os mecanismos de corrosão por H_2S torna difícil quantificar a cinética da formação das camadas de sulfeto de ferro e representa um aspecto crítico para a compreensão, prevenção e controle da corrosão por H_2S .

Zheng et al. (2015) observaram que a camada de mackinawita ($FeS_{tetragonal}$) formada inicialmente é protetora, mas no decorrer do teste ela fica porosa e quebradiça, com baixa aderência à superfície do aço caindo facilmente, permitindo que o processo corrosivo do aço continue e assim formando-se novamente. A camada de mackinawita inicial faz com que ocorra redução significativa nas reações anódicas devido a dupla camada formada entre metal/ FeS . A formação de FeS pode retardar os processos corrosivos, desfavorecendo as espécies iônicas para formação de carbonato de ferro ($FeCO_3$). Neste estudo identificaram uma redução significativa nas reações anódicas e densidades de corrente quando o H_2S foi adicionado ao sistema. Mecanismos de redução da transferência de carga durante as análises ocorreram de mudanças geradas na camada dupla formada entre a interface metal/solução.

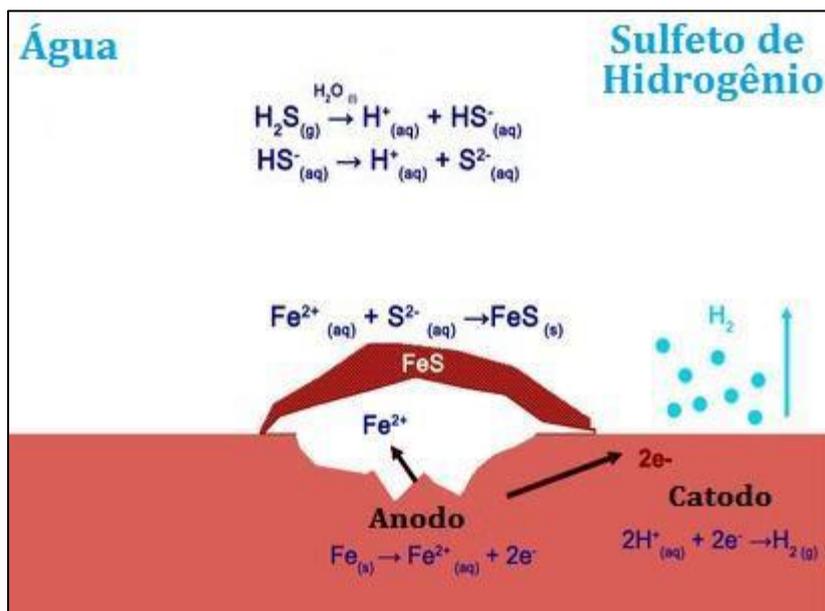


Figura 0.7. Mecanismo de corrosão por H₂S. Quebra de camadas com corrosão localizada. Fonte (Vianna, 2017).

A capacidade de seletividade de íons pelos produtos de corrosão é um fator importante que afeta diretamente o comportamento de corrosão. Sato (1989) propôs em sua teoria que a seletividade de íons determinava a composição das camadas de produtos de corrosão e que esse processo frequentemente controlava o transporte seletivo de massa em processos de corrosão. Sun et. al. (2019), em seus estudos com aço P110 em diferentes temperaturas concluíram que a temperatura influencia de forma direta na seletividade das camadas de sulfeto formadas. Segundo seus resultados em temperaturas entre 60°C e 80°C houve formação de troilita (FeS hexagonal) sendo cátion seletiva, permitindo maior facilidade na difusão dessas espécies entre suas camadas e proporcionando maior proteção contra corrosão. No entanto, em temperaturas entre 100°C e 200°C pirrotita (FeS monoclinica) é formada sendo ânion seletiva permitindo maior mobilidade de Cl⁻ entre suas camadas e impactando de forma direta em processos corrosivos mais agressivos. Na Figura 3.8 se pode observar o desenho esquemático das camadas de produtos de corrosão e seus íons seletivos. Na Figura 3.9 apresenta-se os resultados de Sun et. al. (2019), nos testes de membrana seletiva onde a inclinação negativa das retas indica a formação de camadas cátion seletivas e inclinações positivas ânions seletivos.

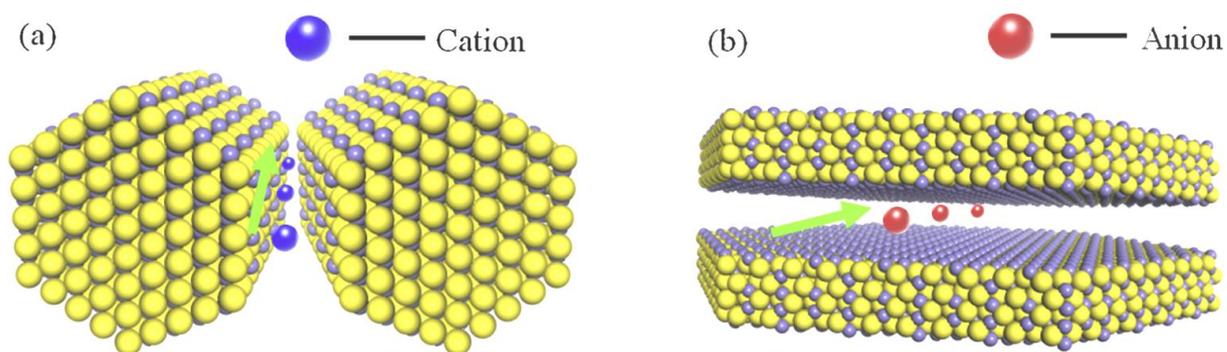


Figura 0.8. Íons seletivos em cada camada de sulfeto formada. A) Troilita; b) Pirrotita; Cátion e ânions seletivos respectivamente (adaptado de Sun et. al.,2019).

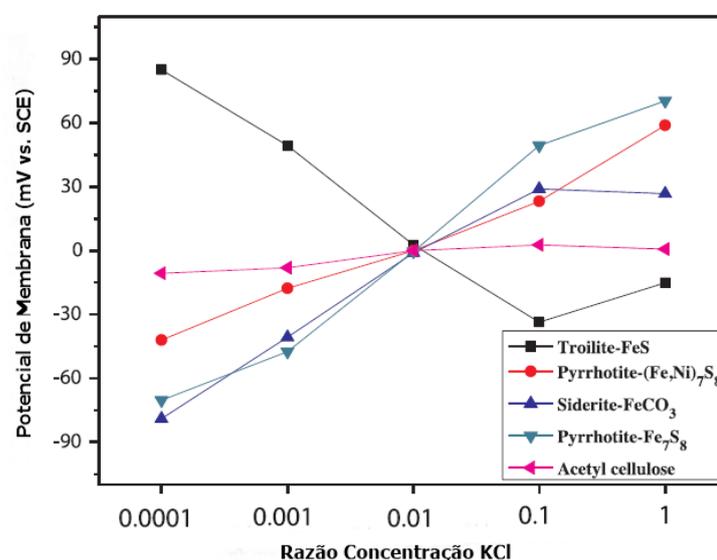


Figura 0.9. Curvas do teste de íons seletivos. (adaptado de Sun et al., 2019).

De acordo com estudos de Huang. et. al. (2017), mackinawita que precipitou sobre o aço X65 atuou como um ânion seletivo. É importante ressaltar que em seus estudos a principal variável foi o pH. Segundo Huang et al. (2017), as camadas de sulfeto são semicondutoras. Portanto, dependendo do pH de teste a polaridade das camadas pode ser invertida vindo a restringir ou facilitar a difusão de H^+ . Essa informação pode impactar diretamente os resultados de testes de qualificação, visto que em um mesmo lote de material pode haver fragilização pelo hidrogênio, mas pouca corrosão do material. Em seus resultados em pH mais elevados o material apresentou maior difusão de hidrogênio para o material facilitando sua fragilização. Anteriormente, Zhao et al. (2005) também realizaram estudos para verificar a polaridade das camadas formadas, chegando às mesmas conclusões. Na Figura 3.10

pode-se observar dois desenhos esquemáticos ilustrando as possíveis polaridades das camadas de sulfetos formadas.

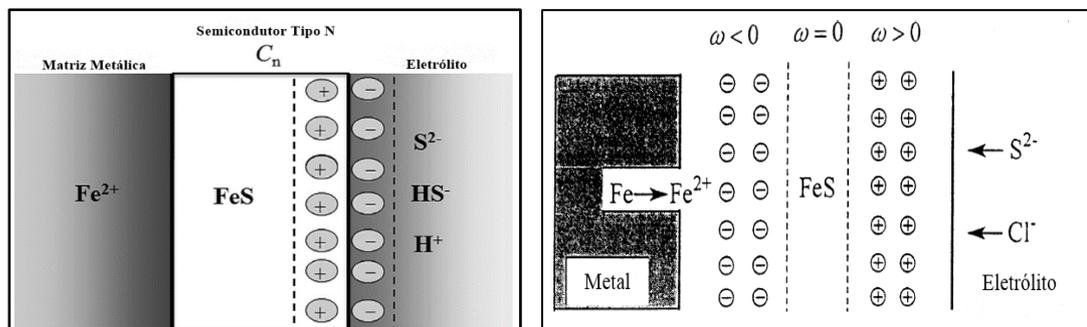


Figura 0.10. Estruturas bipolares e pH de exposição. (Adaptado de Huang e Zhao, 2004.)

Nos meios contendo cloretos, CO_2 e H_2S podem-se formar camadas constituídas de carbonato de ferro com sulfeto de ferro, dependendo da concentração dos dois tipos de gases. A variação da quantidade de cada um na superfície do material, depende muito do tipo da liga e das condições do meio submetidas como temperatura, pressão e concentrações das espécies envolvidas (Choi, 2011; Ezuber, 2009).

Segundo estudos realizados por Souza et al. (2019), onde um material de aço carbono foi submetido a exposição em meios contendo $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ em diferentes temperaturas, a formação das camadas de sulfeto de ferro predomina nos processos corrosivos em relação às camadas de carbonato de ferro (FeCO_3), dominando as reações e aumentando significativamente a proteção do aço contra a corrosão. Além disso, as camadas de sulfeto foram formadas já nas primeiras horas de contato com o H_2S .

Desta forma, o estudo dos fenômenos de corrosão em materiais expostos ao gás sulfídrico, principalmente em materiais que fazem parte da estrutura de dutos de alta performance, são de extrema importância. Pode-se observar que os fenômenos decorrentes dessa exposição são complexos e exigem mais pesquisas para que possam ser desenvolvidos testes adequados para avaliar a corrosão de arames de dutos flexíveis. O estudo das camadas e sua interação com o meio, frente aos testes eletroquímicos, em conjunto com normas já utilizadas para dutos rígidos, podem

balizar o conhecimento para a criação de futuras normas para dutos flexíveis que possam mitigar as falhas e auxiliar a qualificação de materiais de forma mais uniforme para a indústria de óleo e gás.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi executado na empresa Sourtec Engenharia de Corrosão, que já possui mais de 10 anos de experiência na execução de testes de qualificação de materiais para a indústria de óleo e gás e no Laboratório de materiais (LAMAT) da PUCRS.

Os testes de corrosão propostos foram baseados nas normas NACE TM0177 e NACE TM0284. Apesar de cada norma avaliar fenômenos diferentes, SSC e HIC respectivamente, a indústria de dutos flexíveis adota a qualificação dos materiais por meio de testes com metodologias adaptadas das duas normas supracitadas, conhecidos como testes compostos com o objetivo de verificar a susceptibilidade do material frente ao fenômeno de SSC e HIC em um mesmo teste. Portanto, neste trabalho foram realizadas adaptações das normas para avaliar os fenômenos de corrosão e fragilização por hidrogênio e, adicionalmente incorporando medidas de potencial de circuito aberto (OCP).

4.1. Amostras Utilizadas

As amostras de arames de armaduras de aço utilizadas nos testes de corrosão foram recebidas de uma grande empresa produtora de dutos flexíveis, e possuem formato de arames retos de bitola 12x5 mm. Apesar de durante sua produção esses materiais serem espiralados, os testes de corrosão e fragilização são geralmente executados com arames que ainda não receberam tensões residuais devido ao processo de conformação. Na Figura 4.1 podem ser observadas as amostras como recebidas.

A composição química do aço foi determinada por espectroscopia de emissão óptica e é mostrada na Tabela 4.1, apresentando um teor de carbono médio de 0,62%. Sua microestrutura (Figura 4.2) é tipicamente ferrítica e perlítica com alta deformação plástica aplicada devido aos processos de fabricação.



Figura 4.1 – Amostras de aço utilizadas nos testes de corrosão, como recebidas, com dimensões de bitola 12x5 mm.

Tabela 4.1. Composição química do aço, em percentual em peso, determinada por espectroscopia de emissão óptica.

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
Arame Flexível	0,618	0,140	0,757	0,0082	0,0055	0,0161	0,0020	0,0076



Figura 4.2 – Microestrutura do material no sentido transversal. Aumento de 100x.

Foram executadas medidas de dureza Rockwell, sendo que o aço apresenta uma dureza média de $29 \pm 1,4$ HRC.

4.2. Testes de Corrosão e Fragilização por H₂S

Os testes de corrosão com a presença de gás sulfídrico (H₂S), com diferentes pressões parciais, foram baseados nas normas NACE TM 0177 e NACE TM 0284. É importante ressaltar que essas normas são utilizadas para dutos rígidos, não há norma que seja reguladora e exclusiva para qualificação de materiais para dutos flexíveis. Por questões de confidencialidade, não será possível demonstrar as adaptações utilizadas no mercado de óleo e gás para a execução dos testes de qualificação de materiais. É importante mencionar que o material testado neste trabalho falhou nos testes realizados usando metodologia própria do cliente. A metodologia para os testes utilizada neste trabalho foi baseada nas normas apresentadas, não seguindo estritamente algumas indicações. Na Figura 4.3 pode-se observar o fluxograma experimental resumido.

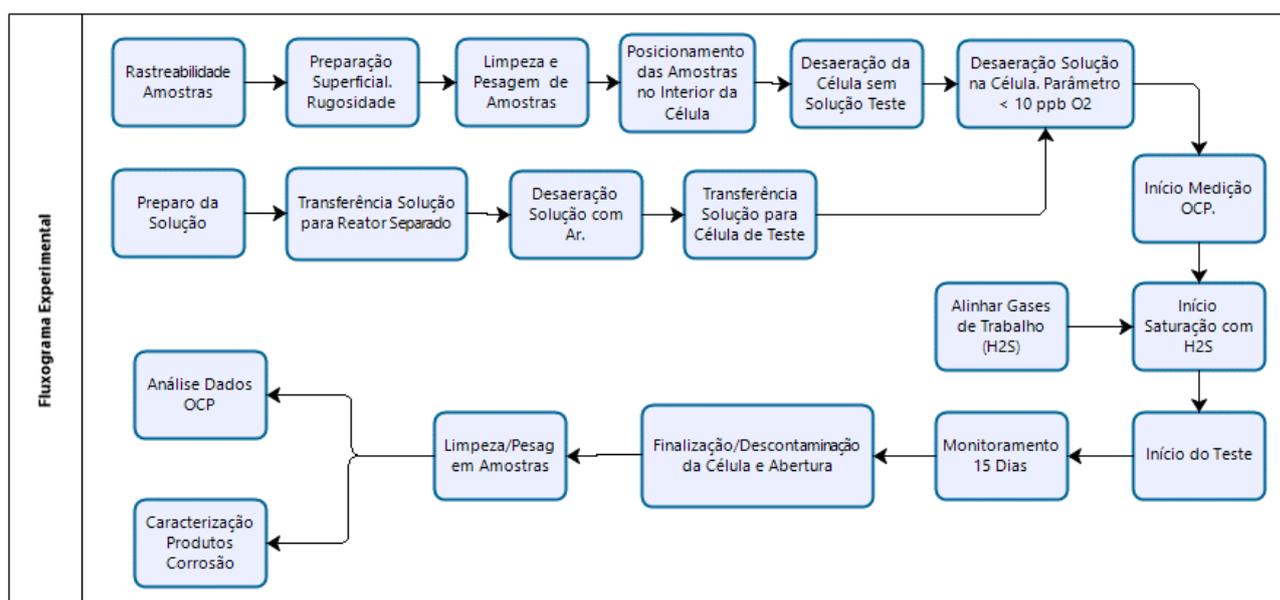


Figura 4.3 – Fluxograma de teste.

4.2.1 Preparação das Amostras

A superfície de todas as amostras foi preparada por meio de lixamento, com lixas de granulometria 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, até alcançar uma rugosidade inferior à 0,81 µm e também foram posteriormente limpas em banho ultrassônico com acetona para desengraxe.

As amostras prismáticas foram utilizadas como cupons para os testes de perda de massa e caracterização dos produtos de corrosão (Figura 4.4). As amostras foram confeccionadas com tamanho aproximado de 20x5x5 mm, onde cada cupom foi submetido à um furo na região superior para ser possível acoplá-los ao dispositivo utilizado como suporte.

Já as amostras que foram submetidas à corrosão sob tensão para fins de determinação do potencial de circuito aberto (OCP) foram cortadas com comprimento de 140 mm e tiveram suas extremidades protegidas com tinta epóxi, deixando exposto um de comprimento de 100 mm, como ilustra a Figura 4.4. Algumas amostras foram seccionadas com comprimento de 200 mm, mas suas extremidades foram protegidas da mesma forma mantendo sempre um comprimento útil de 100 mm. Nas amostras utilizadas para leitura de OCP foi acoplado um fio de cobre para o estabelecimento de contato com a finalidade de registrar o OCP através do multímetro. Na região de acoplamento foi adicionado resina polimérica para isolamento dessa área. Na Figura 4.4 podem ser observadas as amostras após a preparação para os testes de corrosão.

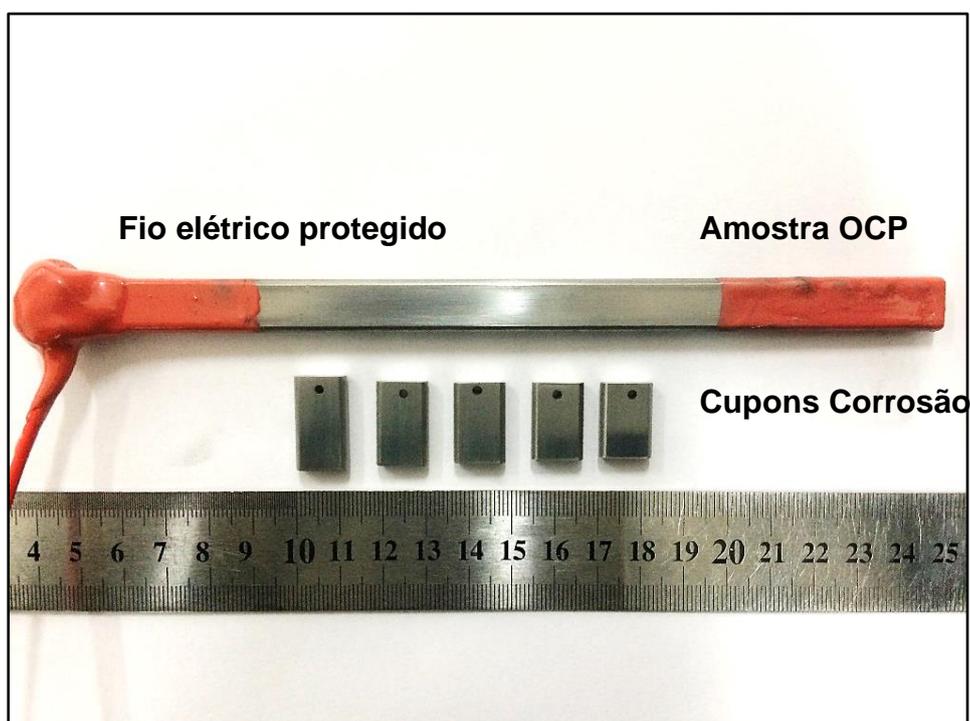


Figura 4.4 – Amostras preparadas para os testes de corrosão em presença de H_2S .

4.2.2 Solução de teste

A elaboração da solução utilizada para os testes de corrosão foi baseada na norma NACE TM0284, a qual foi proposta em 2013, como revisão da norma NACE TM0284 de 2010 (Kobayashiet.al, 2013). A solução consiste em uma mistura de 5% em peso de NaCl, ácido glacial acético e acetato de sódio. A mesma solução já é utilizada pelas normas NACE TM0284 e TM0177 com uma concentração de 0,47N entre ácido glacial acético e acetato de sódio. No entanto, na última revisão das normas NACE TM0177 e TM0284 (2016), estabeleceu-se que a solução possua concentração de 0,97N sendo suas proporções ajustadas de acordo com o pH de cada teste. Esta solução possui boa estabilidade de pH sendo desnecessário intervenções nos testes para ajuste de pH. Na Figura 4.5 pode ser observada a região de maior estabilidade de pH dessa solução. A composição química da solução utilizada neste trabalho foi de 5% NaCl, 4,166% acetato de sódio e 2,534% ácido acético glacial (concentração de 0,97N). Apesar de possuir fortes agentes tamponantes, ainda é permitido pela norma, se necessário, a utilização de HCl ou NaOH para os ajustes de pH.

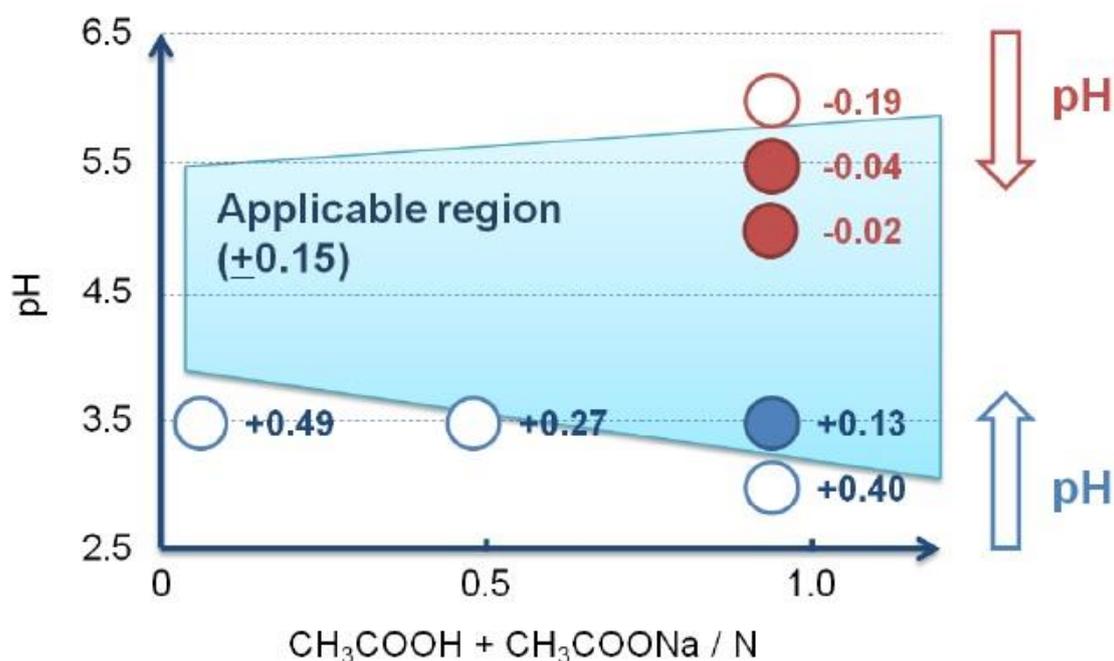


Figura 4.5 – Região de maior estabilidade da solução utilizada nos testes de corrosão. Adaptado de (Kobayashi et.al,2013).

4.2.3 Metodologia dos Testes de Corrosão

Para a execução dos testes de corrosão foi utilizada uma autoclave de aço revestido, para a disposição das amostras no seu interior. A vedação e os revestimentos são adequados para evitar a contaminação por eventuais gases que venham adentrar o sistema.

A solução de teste foi previamente desaerada com argônio em reator separado para alcançar o nível de oxigênio dissolvido menor que 10 ppb. As medições do teor de O₂ foram realizadas através de medidor polarográfico, modelo InPro6950i da Mettler Toledo. A desaeração foi alcançada após aproximadamente 18 horas. A autoclave, já com as amostras no seu interior, também passou pelo processo de desaeração durante 1 hora antes da solução de teste ser transferida para seu interior.

No interior da autoclave foram posicionadas as amostras para os testes de perda de massa, avaliação de camadas de produtos de corrosão por meio de MEV/EDS, difração de raios X, polarização potenciodinâmica linear e também uma amostra com tensão aplicada através de flexão à quatro pontos que para avaliação do potencial de circuito aberto (OCP). Na Figura 4.6 pode ser observado o interior da autoclave com as amostras posicionadas para os testes e também com a solução já transferida.

As taxas de corrosão serão diretamente impactadas pela relação volume de solução /área da amostra. Assim, a relação de volume de solução /área da amostra utilizada para os testes de corrosão foi mantida sempre constante no 30±10 mL/cm² de área exposta seguindo as recomendações da norma NACE TM0177. Esta relação é amplamente utilizada para dutos rígidos, mas para a aplicação em dutos flexíveis ainda não há especificação de qual é a melhor relação. É importante também salientar que cada produtor de dutos flexíveis utiliza diferentes relações de acordo com seus estudos internos. Entretanto, para fins de padronização e pela falta de divulgação e estudos prévios, optou-se por seguir a norma NACE TM0177. A temperatura de teste foi também padronizada em 24 ± 3 °C.

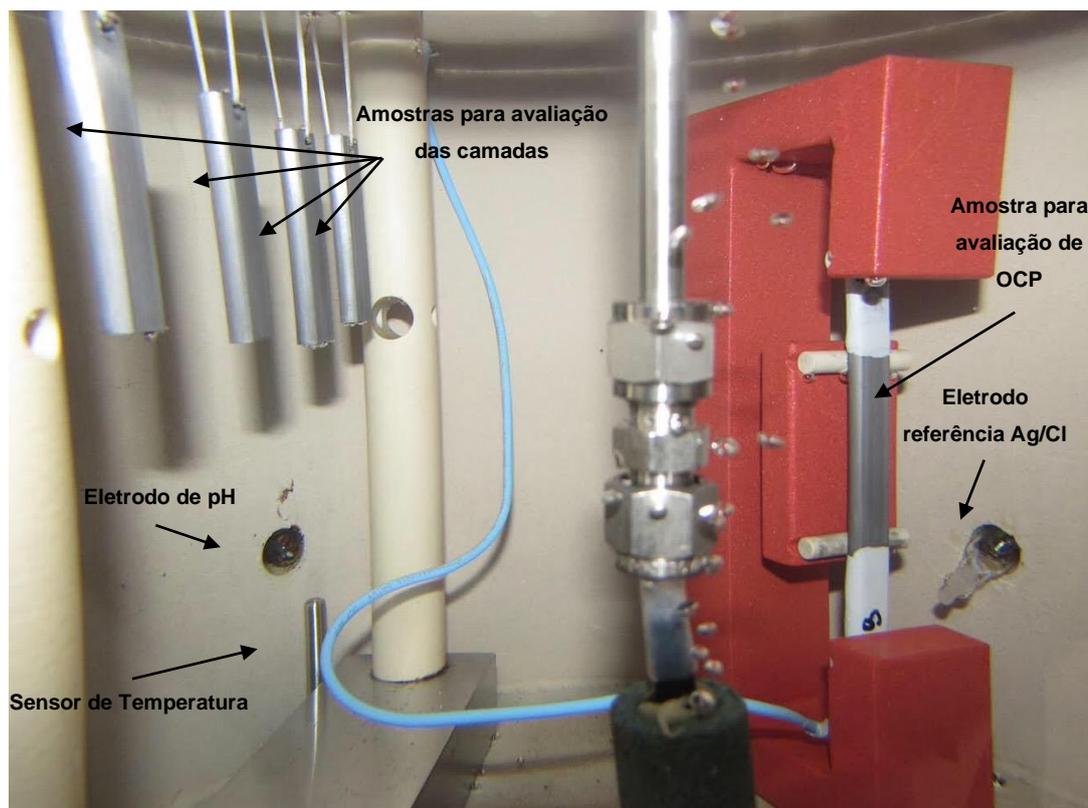


Figura 4.6 – Interior da autoclave com as amostras posicionadas para os testes de corrosão.

Os testes foram executados com uma mistura de gases entre H_2S e CO_2 nas concentrações de 0,58 mbar; 7 mbar e 30 mbar de H_2S com balanço de CO_2 . Essas concentrações de gás sulfídrico são comumente utilizadas pela indústria. O CO_2 foi utilizado na mistura, pois encontra-se em quantidades consideráveis na composição das espécies captadas em conjunto com o óleo. Testes de permeação são realizados pelas operadoras para avaliar a permeação de CO_2 da camada do "bore" até o anular e são feitos ajustes e cálculos para chegar até os valores de H_2S . No entanto, esses resultados são confidenciais e os clientes apenas informam as concentrações desejadas para os testes.

Para medição de OCP foi utilizado eletrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção. Para sua proteção e durabilidade, visto que o mesmo deve ficar exposto ao sulfeto, foi adicionado em sua junção externa solução salina de 5%NaCl. Conforme proposto por Feng.et.al. (2014), o sódio age como barreira para permeação do sulfeto, evitando a contaminação do eletrodo. Para aferição do eletrodo, um eletrodo de referência Ag/AgCl virgem foi utilizado e para cada teste realizado uma aferição no

início e outra no final de cada teste foi efetuada. Em nenhum teste se observou mudanças significativas no potencial do eletrodo de trabalho. Com a adição de NaCl na junção externa, uma diferença de apenas - 0,20 mV foi identificada e descontada dos dados aquisitados. A aquisição de dados foi executada através do uso de um multímetro de 6,5 dígitos, da marca Keithley modelo *2400 Sourcemeter*. Após a transferência da solução para a autoclave, foi dado início na aquisição de sinais, onde registrou-se os dados de desaeração e saturação da solução de teste com o gás de trabalho. Após o período de saturação, com medição de sulfeto dissolvido através da técnica de espectrofotometria com azul de metileno, foi dado início na contagem do tempo de teste de duração de 15 dias.

Dois testes preliminares foram realizados para validação do método de OCP adaptado aos testes com gás sulfídrico, os quais foram realizados com pressão parcial de H₂S de 0,58 mbar. Estes testes tiveram a finalidade de testar a repetibilidade dos resultados e também confirmar se o eletrodo de referência não apresentasse variação no potencial devido à contaminação por sulfetos. Após a validação do método, foi definida a matriz complementar de testes utilizada para este trabalho, a qual é apresentada na Tabela 4.2. A verificação da contaminação do eletrodo de referência foi realizada após cada teste. Os resultados das curvas de validação do OCP realizados em duplicata para p_H2S de 0,58 mbar e p_H=4,5 podem ser observados na Figura 4.7.

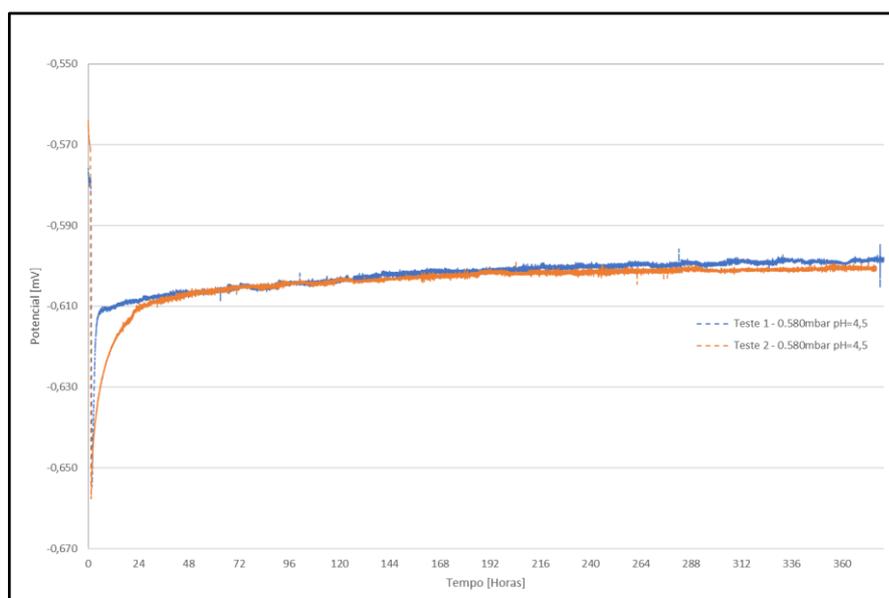
Tabela 4.2. Condições experimentais para os testes de corrosão.

Solução de Teste	Relação Volume/Área [ml / cm ²]	Temperatura [°C]	Tempo de Teste [Dias]	pH	Pressão Parcial de H ₂ S [mbar]
NACE TM 0284 - Fit for Purpose*	30 ± 10	24 ± 3	15	4,5	0,58
					0,58
					7
					30
				5,5	7

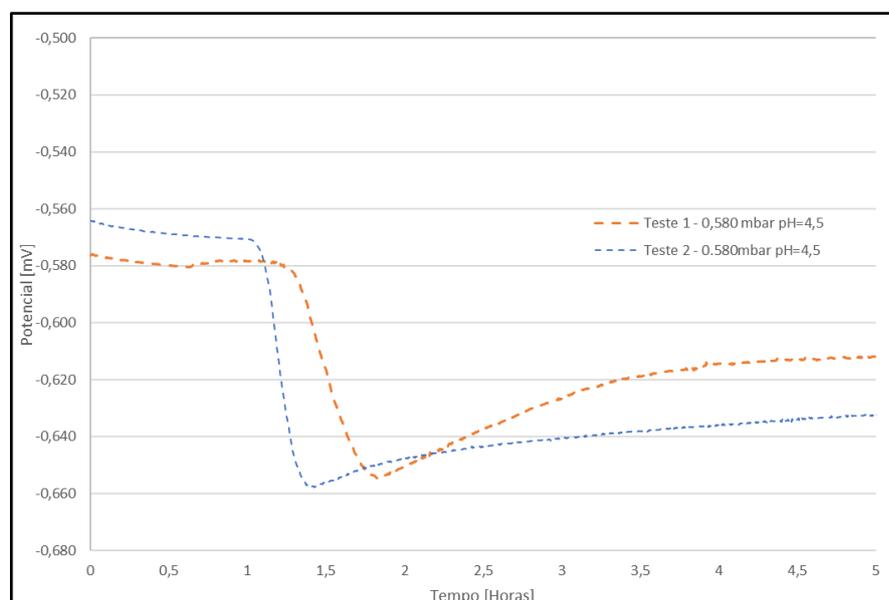
*5% NaCl + 4,166% Acetato de Sódio + 2,534% Ácido Acético Glacial; concentração 0,97N.

As pressões parciais de H₂S foram escolhidas levando em consideração o comportamento já conhecido do material, mas executado com diferente procedimento,

e também as relações de pH que indicavam a possível falha do material nos meios utilizados. A pressões parcial de H_2 de 30 mbar foi utilizada como meio mais agressivo, objetivando impor uma falha prematura das amostras. Apesar da utilização da pressão parcial de 30 mbar, será visto mais adiante que utilizando a metodologia proposta não ocorreram falhas decorrentes dos fenômenos de SSC e HIC.



(a) 3620 horas de teste.



(b) Ampliação das primeiras 5 horas.

Figura 4.7 – Resultados dos testes para validação do OCP com gás sulfídrico ($p_{H_2S} = 0,580$ mbar e $pH=4,5$).

Pode-se observar na Figura 4.8 que há uma boa reprodutibilidade nos resultados, havendo pequenas diferenças nos valores de OCP somente durante as primeiras 24 horas de testes realizados em duplicata. Isso é devido a variações nos valores do pH que ocorrem nos períodos iniciais do teste. Apesar das diferenças serem observadas, as mesmas ocorrem antes da saturação da solução com o gás de trabalho. Após a saturação alcançada, inicia-se efetivamente o teste.

4.3. Testes de perda de massa por imersão e taxa de corrosão

A fim de calcular a taxa de corrosão do aço, foram realizados ensaios de perda de massa por imersão segundo a norma ASTM G1-03, 2010 (*Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluate Corrosion on Tests Specimens*). Para execução, foi preparado 1 L de solução de HCl e água destilada na proporção de volume 1:1 com a adição de 3,5 g de hexametilenotetramina. Para cada ciclo, as amostras foram imersas na solução ácida por um período de 30s, retiradas e imersas em água destilada, com o objetivo de interromper a reação e, então, foram imersas em acetona propanona para secar as mesmas. Após secas, as amostras foram pesadas em balança analítica (precisão de 0,0001 g) e calculadas as perdas de massa (massa inicial–massa pesada). Como massa inicial, foi considerada a massa pesada antes da reação de indução à corrosão. Foram realizados 20 ciclos de imersão para cada amostra. O ensaio de perda de massa por imersão é destrutivo e para cada meio o para sua execução foram utilizadas 2 amostras de cada condição (duplicata).

A partir do levantamento de dados no ensaio, foram construídos gráficos de perda de massa (g) em função do número de ciclos realizados. Para cada amostra foi identificado o ponto de inflexão, que indica o valor de perda de massa conforme apresentado na Figura 4.8. As taxas médias de corrosão (TC) em (mm/a) foram calculadas com os valores obtidos por remoção da camada através da seguinte equação:

$$Tx = \frac{K.W}{A.\rho.t};$$

Em que:

t = tempo de exposição em horas (h)

K = constante de conversão de unidade para mm/a ($8,76 \cdot 10^4$)

w = perda de massa em gramas (g)

A = área da amostra em cm^2

ρ = densidade do aço em g/cm^3 ($7,86 \text{ g/cm}^3$)

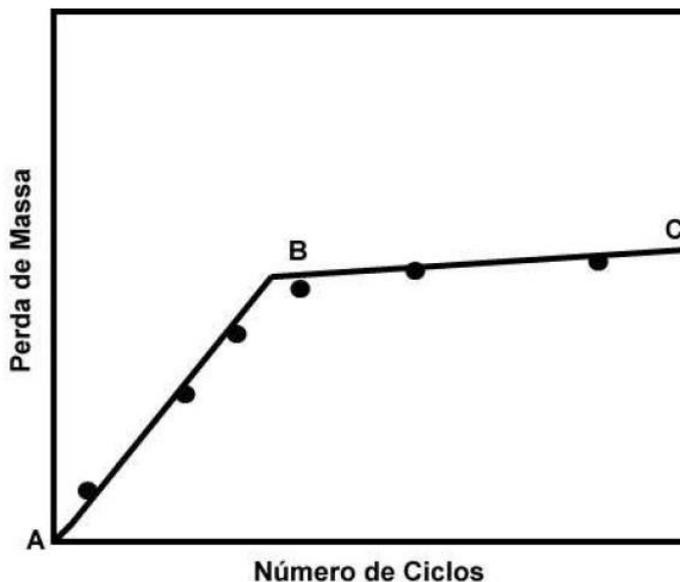


Figura 4.8 – Perda de massa em função do número de ciclos de imersão.

O critério de avaliação, quantitativo, da corrosão em dutos apresentado na Tabela 4.3 é dado pela norma NACE RP-07-75 92005, a qual foi utilizada neste trabalho para classificar a taxa de corrosão.

Tabela 4.3. Classificação das taxas de corrosão conforme NACE RP-07-75 92005.

Taxa de Corrosão Uniforme (mm/ano)	Potencial de Corrosividade
< 0,025	Baixo
0,025 à 0,12	Moderado
0,13 à 0,25	Alto
> 0,25	Severo

4.4. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a análise da superfície corroída do aço e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi aplicada para

identificar os elementos presentes em volumes micrométricos, qualitativamente. Para tal, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo modelo F50 da marca FEI do LabCEMM (PUCRS).

A região de análise foi a superfície corroída da amostra, ao longo do sentido longitudinal do cupom. Não foi realizado corte em nenhuma região das amostras.

4.5. Análise de Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no GEPSI – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces da PUCRS para identificar os produtos dos filmes de corrosão formados e também no IPR – Instituto do Petróleo e Recursos Naturais. Para tal se se fez uso de difratômetro com uma fonte de raios X de Cu K α de 40 kV e 30 mA e comprimento de onda de 0,1542 nm. A varredura foi feita de 20 a 80 graus.

4.6. Polarização Potenciodinâmica

Com o propósito de verificar o comportamento eletroquímico dos filmes de produtos de corrosão formados na superfície do aço, foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização obtidas permitem observar o desempenho dos produtos de corrosão em termos da proteção da camada formada, o que podem influenciar na taxa de corrosão com o tempo.

A partir das curvas de polarização, usando o método de extrapolação de Tafel (Wolyneq, 2003), obteve-se o potencial de corrosão, a densidade de corrosão, a resistência de polarização e as taxas de corrosão. O equipamento utilizado para a obtenção das curvas de polarização foi potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302 N da marca Autolab. Para tal, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos sendo eles: a amostra de aço corroída como eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de platina como contra eletrodo (CE) e como eletrodo de referência (RE) foi usado o eletrodo de calomelano saturado (ECS). A faixa de potencial foi variada de -300 mV a +300 mV em relação ao potencial de circuito aberto e velocidade de varredura de 1 mV/s. Como eletrólito foi usada solução de Na₂SO₄ 1M.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

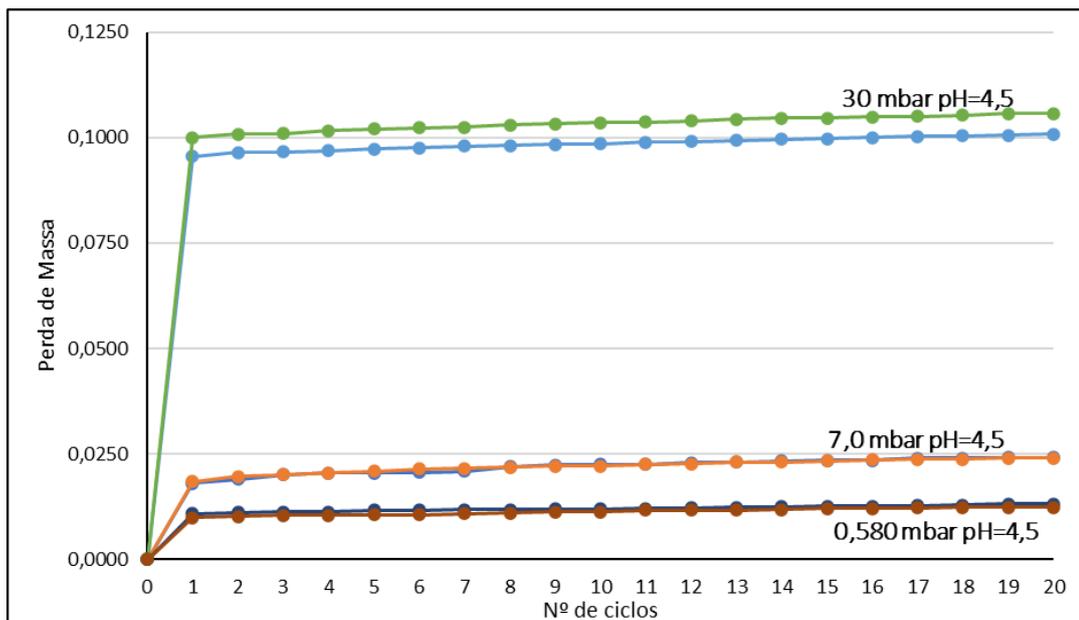
5.1. Caracterização da Corrosão

A caracterização da superfície corroída foi realizada apenas em amostras que foram retiradas dos testes que apresentaram corrosão de sua superfície exposta. Foram realizadas testes de perda de massa, análises de difração de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

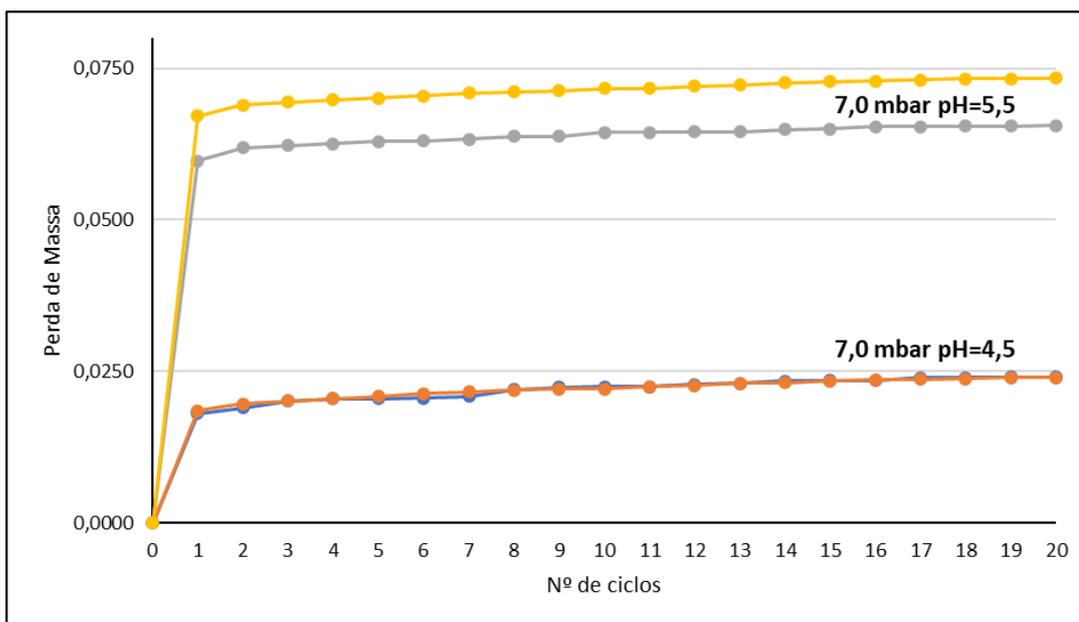
5.1.1 Resultados dos Testes de Perda de Massa

Na Figura 5.1 podem ser observadas as curvas de perda de massa (em duplicata) para cada meio avaliado. Pode-se observar que em todos os casos no primeiro ciclo de decapagem foi possível remover o filme formado na superfície das amostras, indicando uma baixa aderência do filme à superfície do aço.

Como se pode observar na Figura 5.1a, referente aos testes com pH 4,5, quanto mais alta a pressão parcial de H_2S maior foi a perda de massa. Para o caso de mais elevada concentração de H_2S , 30 mbar, a perda de massa foi expressivamente maior (cerca de 5 vezes superior) que para as demais pressões parciais. Quanto à influência do pH na perda de massa, Figura 5.1b, pode-se notar que a perda de massa foi mais elevada no pH=5,5 que em 4,5. Tal resultado pode estar relacionado com o fato de que o pH tem forte influência na composição das camadas de sulfeto formadas na superfície do aço (Oliveira et al., 2018) conferindo diferentes graus de proteção ao aço.



(a) Perda de massa para diferentes pressões parciais e mesmo pH;



(b) Perda de massa para mesma pressão parcial e diferentes pH.

Figura 5.1 – Gráfico da perda de massa em função do número de ciclos de decapagem química para diferentes meios.

Na Figura 5.2 apresentam-se as taxas de corrosão para as diferentes pressões de H₂S e pH. Tomando como base a norma NACE RP-07-75 92005 para classificar o potencial de corrosividade, para pH 4,5, tanto para 0,58 mbar quanto para 7 mbar de H₂S, as taxas de corrosão obtidas enquadram-se em corrosividade moderada. Porém, para 7 mbar de H₂S e pH 5,5 e para 30 mbar de H₂S e pH 4,5 as taxas de corrosão obtidas classificam-se em corrosividade severa. Esse nível de corrosividade tem sido

reportado na literatura para condições similares desse trabalho, com algumas alterações na metodologia de teste (Ning et al., 2015; Zheng. et al., 2015).

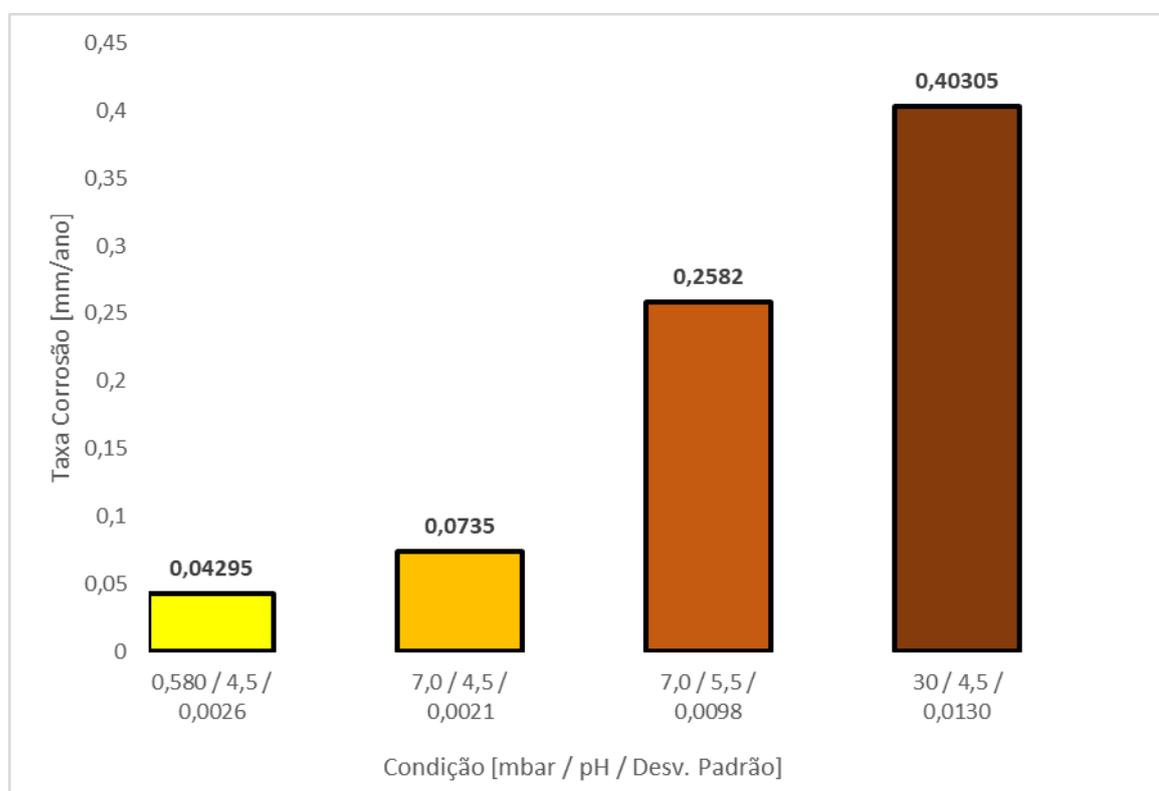


Figura 5.2 – Taxas de corrosão médias obtidas por perda de massa para cada condição de teste.

O fato da corrosão do aço em 7 mbar de H_2S ser severa em $pH=5,5$ e moderada para $pH 4,5$ deve ser melhor investigado. Sabe-se pela literatura (Zheng. et al., 2015) que testes que são realizados com agitação mecânica podem proporcionar uma maior perda de massa devido a delaminação das camadas de sulfeto que, dependendo das condições de formação, são muito frágeis e pouco aderentes. No entanto, não é o caso dos testes realizados nesse trabalho. Os resultados obtidos podem ser indicativos de que as camadas formadas podem sofrer polarização devido à sua natureza semicondutora, conforme tem sido relatado na literatura (Huang et al., 2017, Sun et. al, 2019; Zhao et al., 2005). Como já comentado anteriormente, a complexidade das camadas pode afetar de diferentes formas a resistência a corrosão. Além disso, podem ocorrer durante o teste delaminações dos produtos de corrosão que estão acumulados caso a camada não seja suficientemente compacta mesmo em condições estáticas (sem agitação), deixando a amostra exposta novamente ao

ambiente, corroendo e formando novas camadas sobrepostas. A solubilidade dos monossulfetos diminui quando se aumenta o pH e sabe-se que este fenômeno é menos acentuado nas troilita e pirrotitas. Salienta-se que as condições de nucleação e crescimento mackinawita, troilita e pirrotitas são diferentes e dependentes do pH, conforme relatado por Oliveira et al. (2018), e as características protetoras do filme melhoram com a posterior formação de pirrotitas sobre a mackinawita. A troilita é considerada o membro estequiométrico das pirrotitas e suas condições de formação não estão bem estabelecidas. Temperaturas e pressões parciais de H_2S menores que as necessárias para a formação das outras pirrotitas favorecem a formação da troilita (Oliveira et al., 2018). Huang et al. (2017) constatou que dependendo do pH a polaridade das camadas pode ser invertida, podendo restringir ou facilitar a difusão de H^+ . Mostrou que em pH mais elevados o material apresentou maior difusão de hidrogênio para o material facilitando sua fragilização.

5.1.2 Análises da Superfície Corroída em MEV

Na Figura 5.3 pode-se observar imagem de MEV da amostra corroída na condição de 0,58 mbar de H_2S com $pH = 4,5$. É possível verificar que há porosidade na superfície. Além disso, pode-se observar a região do substrato metálico presente, evidenciando a formação de poucos produtos de corrosão. Na Figura 5.4 apresentam-se os resultados de EDS, especificando a quantidade de sulfeto presente.

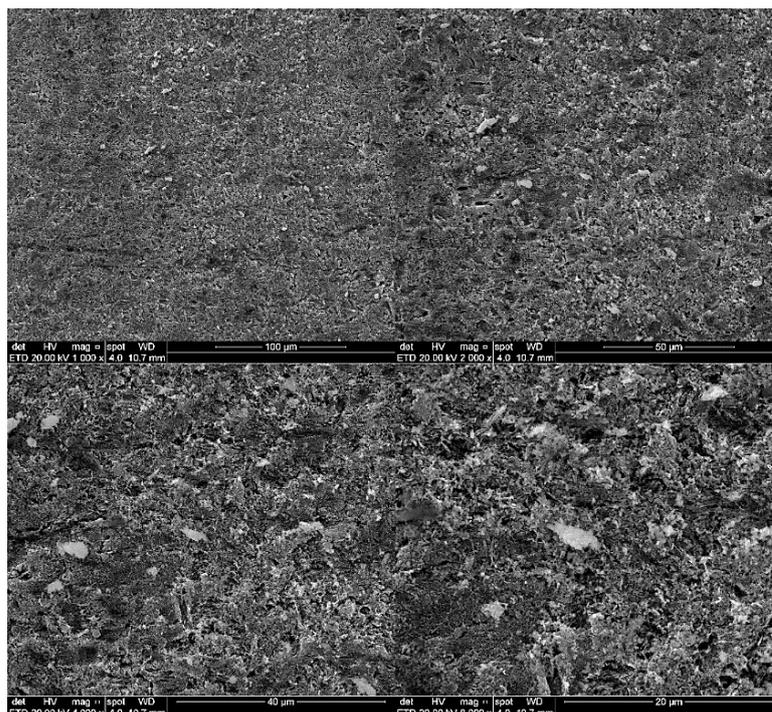


Figura 5.3 – Imagens de MEV da superfície do aço corroído na condição 0,58 mBar de H₂S e pH = 4,5.

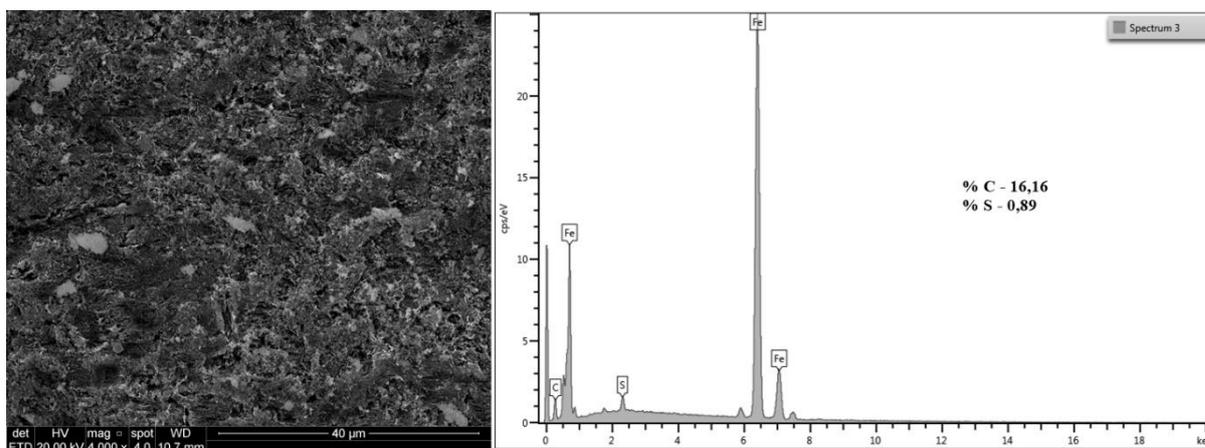


Figura 5.4 – Resultado de análise de EDS na condição 0,580 mbar de H₂S e pH = 4,5.

Na Figura 5.5 pode-se observar as imagens de MEV da amostra submetida ao teste de 7mBar de H₂S com pH = 4,5. A formação de camadas de sulfeto é evidente e as mesmas apresentam estrutura mais compacta e aderente em relação à amostra dos testes em 0,58 mbar. Salienta-se que, mesmo com o manuseio da amostra para preparação para as análises não ocorreu arranchamento ou delaminação das estruturas, indicando uma boa aderência das mesmas ao substrato. Apesar de aderente, a camada é frágil e quebradiça formando padrões similares à um contorno

de grãos. Na Figura 5.6 encontram-se os resultados de EDS, mostrando um aumento de sulfeto na camada analisada em comparação com a amostra que foi corroída em na pressão parcial de H_2S de 0,58 mbar.

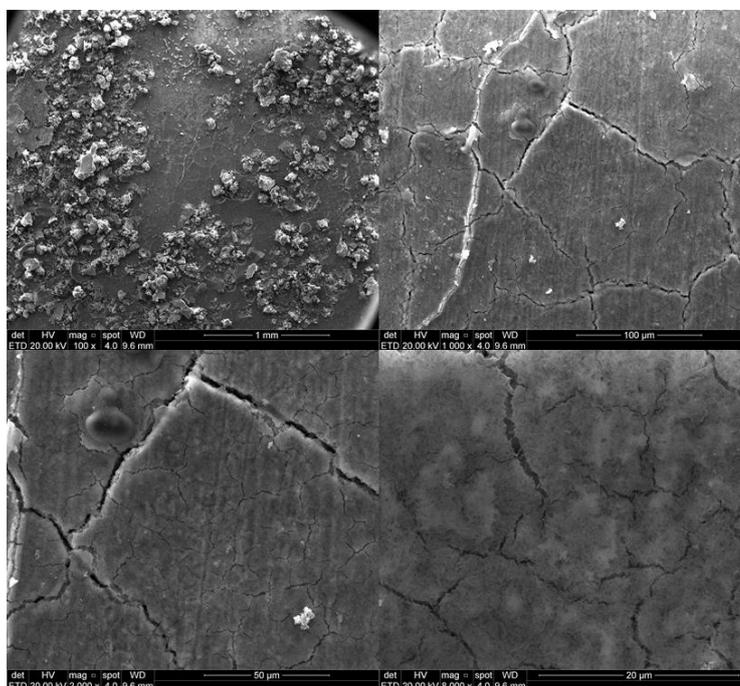


Figura 5.5 – Imagens MEV da superfície do aço corroído na condição 7 mbar de H_2S e pH = 4,5.

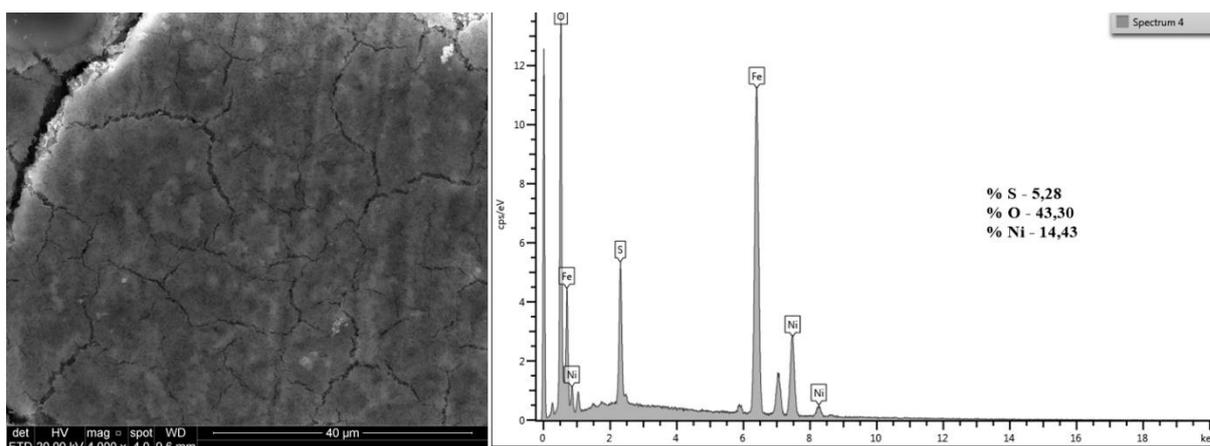


Figura 5.6 – Análise de EDS na condição 7 mbar de H_2S e pH = 4,5.

Na imagem de MEV da Figura 5.7, referente a amostra corroída na condição de 7 mbar de H_2S e pH = 5,5; observa-se uma camada menos compacta, menos homogênea, mais porosa e mais quebradiça do que a camada formada na condição de 7 mbar e pH=4,5. Adicionalmente, pode-se observar uma quantidade maior de

produtos de corrosão que se formaram em sua superfície. Além disso, há regiões onde se pode observar o substrato metálico exposto, indicando provável delaminação da camada. Na Figura 5.8 pode-se observar o resultado de EDS com mais baixa quantidade de sulfeto detectado em relação a mesma concentração de H_2S , porém com pH 4,5.

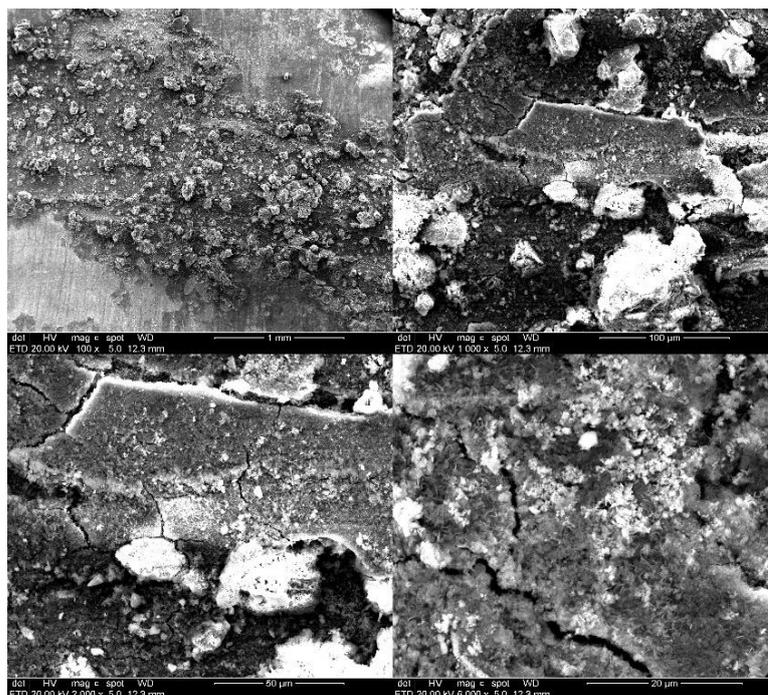


Figura 5.7 – Imagens análise da condição 7,0 mbar H_2S com pH = 5,5.

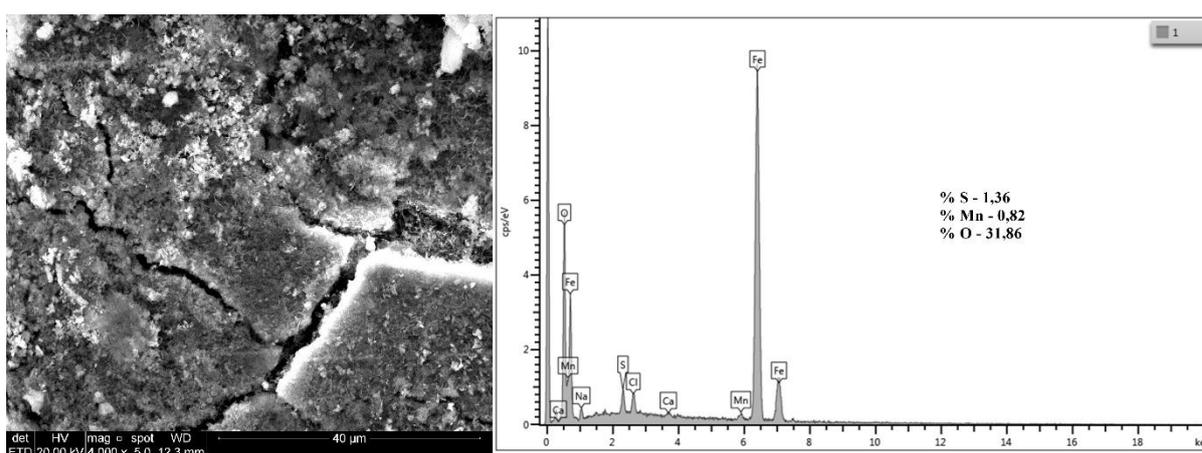


Figura 5.8 – Análise de EDS na condição 7 mbar de H_2S e pH = 5,5.

Na Figura 5.9 pode-se observar as imagens da amostra submetida aos testes com 30 mbar de H_2S com pH= 4,5. É possível verificar que a camada formada é mais compacta que as camadas formadas em outras condições, com poucas fissuras

observáveis. No entanto, é possível notar que há formação de pequenos locais que parecem delaminações localizadas de forma circular, como indicado nas imagens com aumento de 2000x e 4000x. Além disso, nesses locais, também é possível verificar que a camada formada possui espessura mais elevada, o que pode ser relacionada a sua maior perda de massa. Na Figura 5.10 pode-se observar os resultados de EDS onde também foi detectado elevada quantidade de sulfetos.

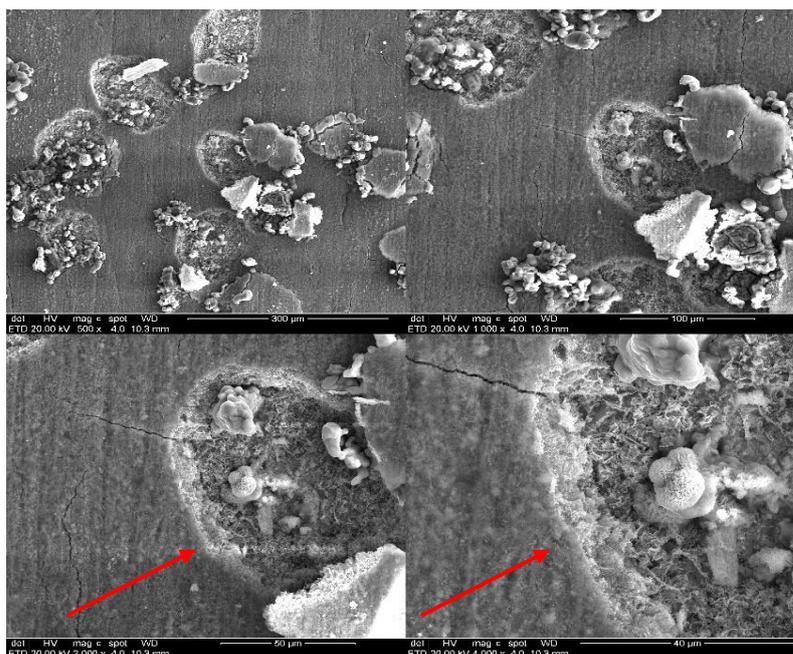


Figura 5.9 – Imagens análise da condição 30 mbar H_2S com $pH = 4,5$

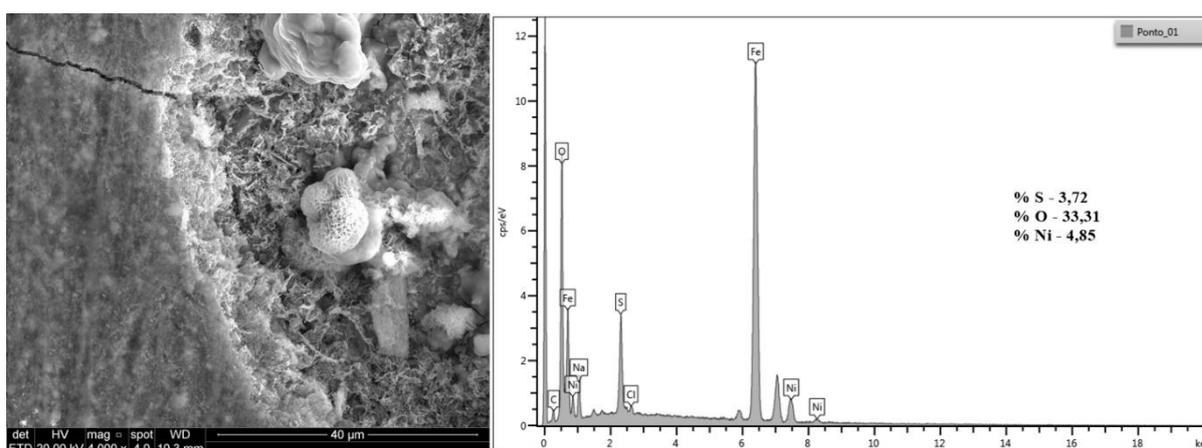


Figura 5.10 – Análise de EDS na condição 30 mbar de H_2S e $pH = 4,5$.

É importante salientar que as imagens de MEV não mostraram a presença de cristais típicos de carbonato de ferro, apesar da presença de CO_2 no meio. Souza et al. (2019) também observaram que a formação das camadas de sulfeto de ferro

predomina nos processos corrosivos em relação às camadas de carbonato de ferro (FeCO_3), dominando as reações. Há similaridade das estruturas e morfologia das camadas de sulfeto encontradas com os trabalhos de Ning et al. (2015) e Zheng. et al. (2015).

5.2. Análises da Composição das Camadas por DRX

A Figura 5.11 mostra os difratogramas das camadas formadas na superfície do aço nas diferentes condições de corrosão testadas.

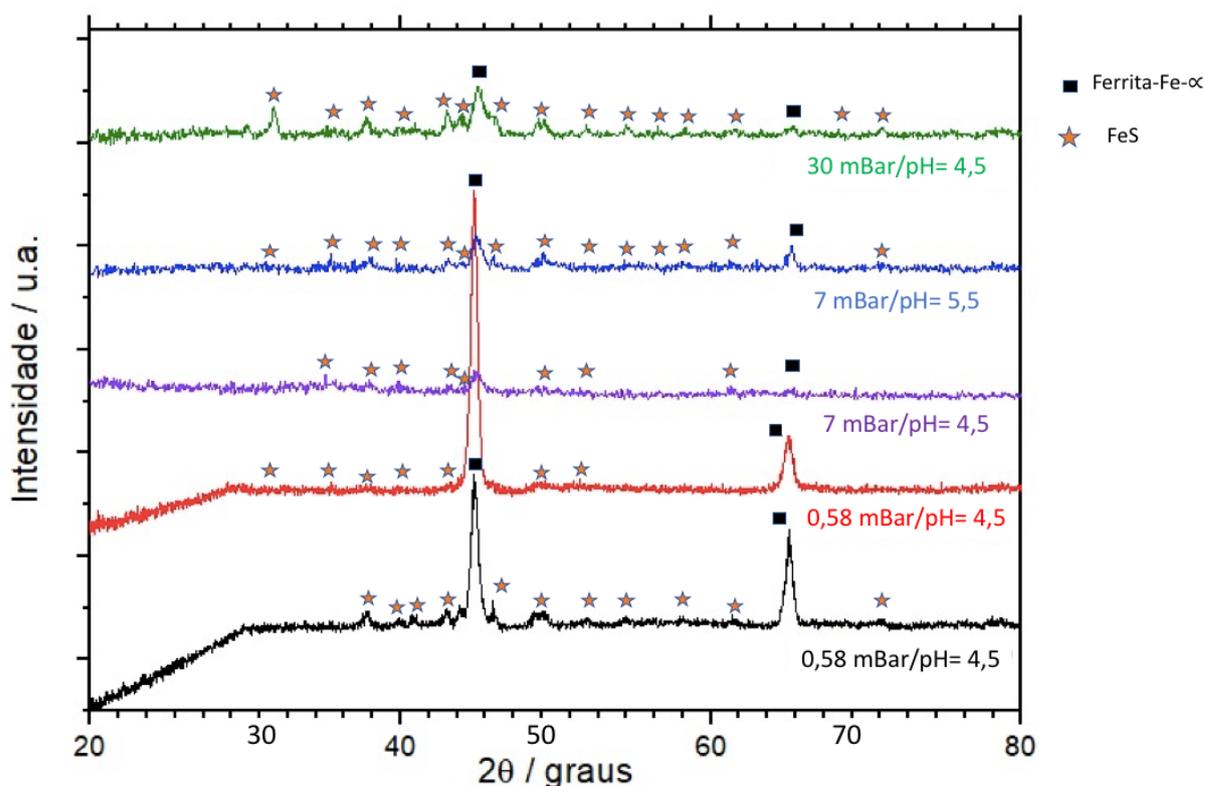


Figura 5.11 – Difratogramas das camadas formadas na superfície do aço nas diferentes condições de teste.

Pode-se observar os picos significativos característicos do Ferro a 45 e 65 graus, particularmente mais intensos para as amostras corrodadas com baixa concentração de H_2S (0,58 mBar), o que pode estar associado com o relativo baixo nível de corrosividade determinado no ensaio de perda de massa, como também evidenciado nas imagens de MEV e análise de EDS. Os demais picos presentes nos difratogramas são dos monossulfatos (FeS). As principais formas de sulfeto

detectadas foram a mackinawita e a troilita, como frequentemente relatadas na literatura (Ning et al., 2015; Oliveira et al., 2018). A mackinawita é uma fase frágil e facilmente descola da superfície do aço (Santos et al., 2019; Ezuber, 2009; Ning et al., 2015; Shi et al., 2016). Tem sido reportado na literatura que a mackinawita é uma camada semicondutora, sendo ânion seletiva dependendo das condições de exposição, podendo ter comportamentos diferenciados de acordo com o teor de sulfeto e pH. Além disso, há evidências de que ela diminui o estado estacionário de difusão de H^+ na superfície das camadas, levando a uma menor permeação deste cátion no material (Huang et al., 2017) e, conseqüentemente, a não fragilização. Os difratogramas não apresentaram diferenças na composição dos produtos de corrosão formados para a 7 mbar entre pH 4,5 e 5,5. Segundo Ning et al. (2016) a mackinawita torna-se mais estável termodinamicamente a mais altas pressões de H_2S e pH mais elevado. As características protetoras do filme podem melhorar com a posterior formação de pirrotitas sobre a mackinawita (Oliveira et al., 2018). A troilita é considerada o membro estequiométrico das pirrotitas.

5.3. Resultados Eletroquímicos

5.3.1. Resultados de Medição de OCP

Somente na condição de 0,58 mbar foi medido OCP em duplicata, nas demais condições apenas um teste foi realizado. O objetivo das medidas de OCP foi de avaliar os fenômenos de corrosão em comparação com as demais análises, verificando a queda de potencial associada aos fenômenos de corrosão. Na Figura 5.12 podem ser observados os resultados obtidos.

Todos os testes partiram praticamente de um mesmo potencial de aproximadamente -585 mV. Pode-se verificar que para o teste correspondente a 7 mbar de pressão parcial de H_2S e pH=4,5, após a saturação, houve um progressivo aumento no potencial observado (deslocamento para potenciais menos ativos) até aproximadamente 68 h de teste, e após mantendo-se constante, porém abaixo do potencial obtido para os testes de validação (com pH_2S de 0,58 mbar e pH=4,5). Este resultado já era esperado visto que houve significativo aumento da concentração de

gás utilizado para um mesmo pH. Para o teste com pH_2S de 30 mbar e $\text{pH}=4,5$ houve significativa mudança no potencial a partir de 70 horas de teste, apesar do potencial até o final da saturação (24 horas) se apresentar de forma similar ao teste com 7 mbar e $\text{pH}=4,5$. A partir destas 70 h de teste, verificou-se elevada evolução de pequenas bolhas da superfície da amostra, de forma quase efervescente. Essas bolhas são associadas diretamente à redução do hidrogênio adsorvido na amostra, segundo a reação citada em capítulos anteriores (reação 6). Além da reação de redução, ocorre também uma maior oxidação do ferro presente na amostra, aumentando os fenômenos de corrosão em sua superfície, corroborando com os resultados de perda de massa. Sendo assim, a queda de potencial observado pode ser associada ao início desses fenômenos.

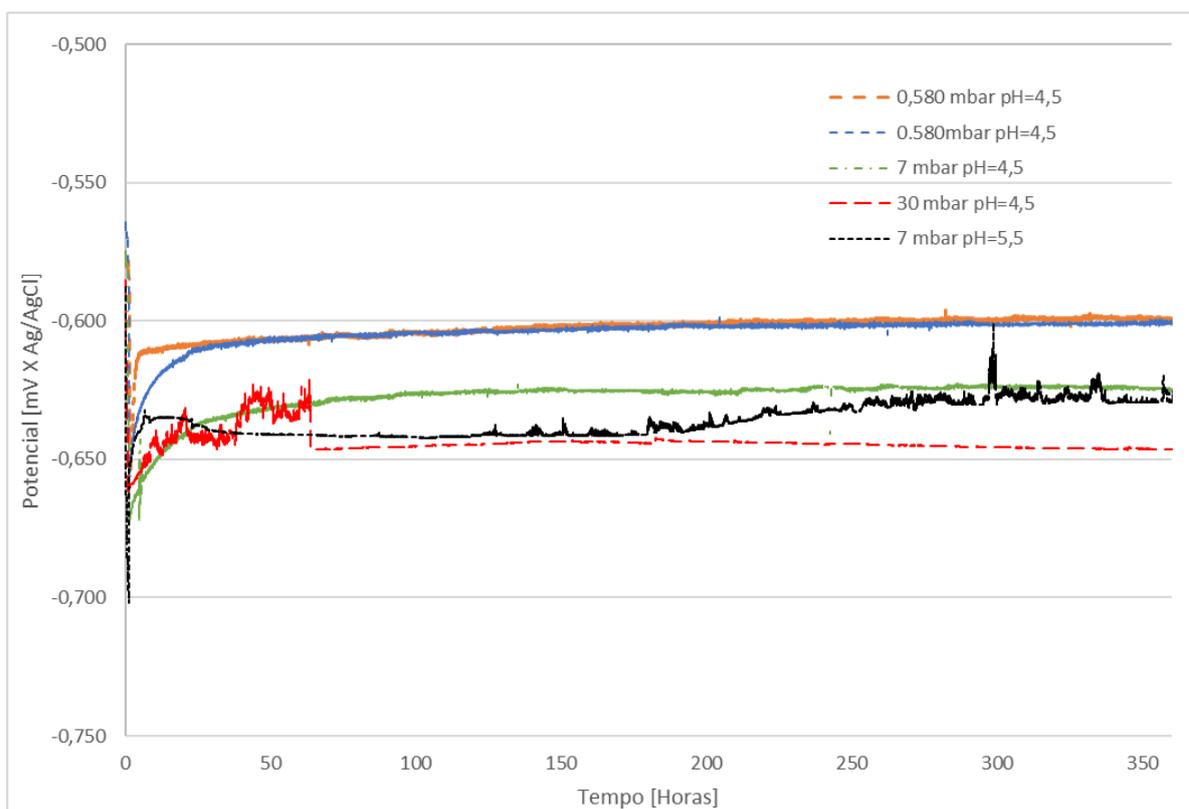


Figura 5.12 – OCP em função do tempo para diferentes pressões parciais de H_2S .

O resultado que mais chamou a atenção foi o teste com 7 mbar com $\text{pH}=5,5$. O comportamento inicial do teste foi muito similar aos demais, no entanto, após 30 horas de teste o potencial começou a diminuir, ficando até mesmo abaixo do potencial do teste de 30 mbar. Após o período de 72 horas, o potencial estava praticamente muito

próximo ao potencial do gás de 30 mbar. Foi observado na superfície da amostra a formação de uma camada mais espessa de corrosão, cobrindo toda a sua superfície. Porém, não foi observado a evolução de pequenas bolhas de sua superfície como no teste de 30 mbar. No entanto, foi observado que a camada formada se desprendia da superfície da amostra sendo formado pequeno particulado em solução, fazendo a solução ter uma coloração mais escura (dissolução do filme). Após o período de 168 horas o potencial teve uma elevação de aproximadamente 12 V(ECS) em um período de 82 horas, aproximando-se do potencial do primeiro teste com 7 mbar e pH=4,5. Estes resultados estão de acordo com os resultados dos testes de perda de massa, em que foi obtida uma maior taxa de corrosão para pH de 5,5 em relação ao pH de 4,4. A solubilidade tanto do sulfeto de ferro como do carbonato de ferro aumenta com a diminuição do pH (Benning et al., 2000), o que deveria acarretar uma maior dissolução da camada, proporcionando um aumento do ataque das espécies corrosivas aumentando a taxa de corrosão. Uma possível explicação para esse fenômeno é a teoria apresentada em capítulos anteriores, que devido a natureza semicondutora das camadas a polarização da camada pode ser alterada dependendo do pH, afetando diretamente a corrosão (Huang et al., 2017).

5.3.2. Resultados de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 5.13 apresentam-se as curvas de polarização para os produtos de corrosão formados. Na Tabela 5.1 são apresentados os parâmetros eletroquímicos como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e resistência a polarização (R_p). Verifica-se que em relação ao aço nú (sem corrosão), todos as condições experimentais levaram à formação de camadas que promoveram a proteção do material frente ao meio corrosivo. Entre as camadas formadas, as camadas que conferiram maior grau de proteção, com menor densidade de corrente de corrosão e mais elevada resistência de polarização, foram as formadas nas condições de 7 mBar e pH 5,5 e de 30 mbar e pH = 4,5 e que apresentaram maior perda de massa. A condição de formação de camada que conferiu menor grau de proteção foi a condição de 7 mbar e pH=4,5; em que a densidade de corrente foi de $2,37 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ e a resistência de polarização de $461 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Esse resultado está em acordo com os resultados de análise de MEV que mostraram pouca camada superficial formada sobre o substrato metálico.

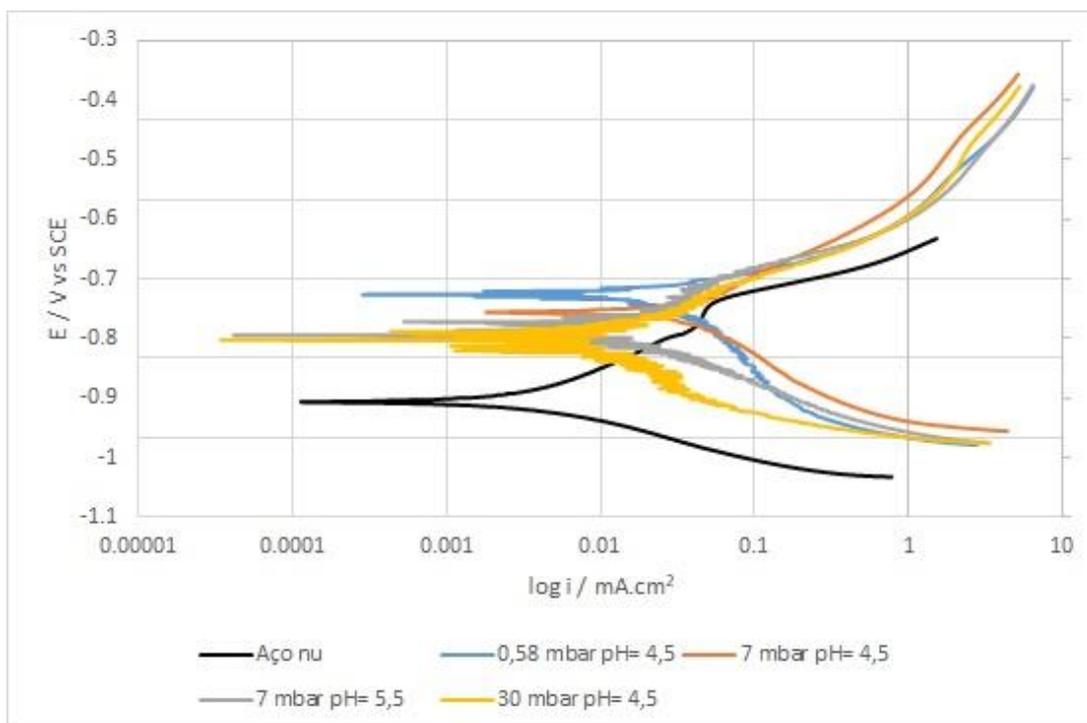


Figura 5.13 – Curvas de polarização linear em Na_2SO_4 0,1M das camadas formadas durante os testes de corrosão.

Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Tafel das curvas de polarização das amostras pré-corroídas em presença de H_2S .

Condição de Teste [mbar H_2S / pH]	E_{corr} [mV(ECS)]	I_{corr} [mA/cm ²]	R_p [Ω .cm ²]
Aço Nú	-910	$3,29 \times 10^{-6}$	679
0,58 / 4,5	-722	$2,63 \times 10^{-5}$	726
7 / 4,5	-758	$2,37 \times 10^{-4}$	461
7 / 5,5	-792	$3,55 \times 10^{-6}$	2269
30 / 4,5	-788	$4,36 \times 10^{-6}$	2685

É importante destacar a influência do pH nas propriedades protetivas das camadas formadas na pressão parcial de 7 mbar. A camada formada na condição de pH = 5,5 apresentou densidade de corrente de corrosão duas ordens de grandeza menor que no pH = 4,5; sendo que a sua resistência a polarização é cerca de 5 vezes maior. Portanto, há uma diminuição no grau da proteção da camada com o aumento do pH para a mesma pressão parcial de H_2S , conforme também verificado pelos testes

de perda de massa. Conforme já discutido anteriormente, estes resultados podem estar relacionados com a mudança na polaridade das camadas devido a natureza semicondutora das mesmas que pode influenciar nos fenômenos corrosivos na superfície das amostras, conforme tem sido relatado na literatura (Hung et al., 2017).

6 CONCLUSÕES

As análises de perda de massa e de potencial de circuito aberto (OCP) mostraram que a corrosão aumenta com o aumento da pressão parcial de H₂S. De acordo com a norma NACE RP-07-75 92005, para 0,58 mbar e 7 mbar de pressão parcial de H₂S e pH de 4,5 as taxas de corrosão obtidas se enquadraram em corrosividade moderada. Porém, para 7 mbar de pressão parcial de H₂S e pH 5,5 e para 30 mbar de H₂S e pH 4,5 as taxas de corrosão obtidas classificam-se em corrosividade severa.

Os testes de corrosão realizados na pressão parcial de H₂S de 7,0 mBar em diferentes pH's (4,5 e 5,5) evidenciaram que em pH mais elevado a taxa de corrosão obtida por perda de massa foi mais elevada, assim como também o OCP (mais negativo). Esses resultados podem estar relacionados com a mudança na natureza semicondutora das camadas formadas que pode influenciar nos fenômenos corrosivos na superfície das amostras, conforme tem sido relatado na literatura. A diferença entre as camadas observadas via MEV também dão indícios que a deposição e formação das camadas nos testes com diferentes pH's podem ter mecanismos muito diferentes, visto que em pH mais elevados a camada tem aspecto mais quebradiço e em pH mais baixos as camadas possuem um aspecto mais compacto. No entanto, testes adicionais com técnicas eletroquímicas mais avançadas devem ser realizados para que esse comportamento possa ser mais bem compreendido.

De acordo com as análises realizadas das camadas por polarização potenciodinâmica observou-se que todas as camadas formadas no material possuem propriedades protetoras contra a corrosão, sendo encontrado nas análises de difração de raios X monossulfetos (mackinawita e troilita) como camadas preponderantes formadas sobre a superfície das amostras. Contudo, o grau de proteção dependeu do pH e da pressão parcial de H₂S.

Este trabalho evidencia que as condições de execução do teste de corrosão, em alguns casos, podem ser determinantes para os resultados no que concerne aos fenômenos de SSC e HIC. Na indústria de óleo e gás a falta de procedimentos

padronizados para os testes de corrosão podem levar a resultados indesejáveis. O monitoramento do potencial eletroquímico durante o teste de corrosão é muito importante, tanto para o estudo do processo corrosivo como para a padronização dos testes de qualificação executados para aços utilizados em dutos flexíveis. O material estudado já possuía comportamento conhecido nas instalações da empresa Sourtec determinado com procedimentos estabelecidos pelo cliente, tendo falhado nos testes. Apesar disso, os testes executados neste trabalho nas mesmas pressões parciais testadas, mas aplicando um procedimento diferente do produtor do material não acarretaram sua falha. Os resultados obtidos corroboram de que a falta de padronização dos testes de corrosão para dutos flexíveis pode levar a resultados distintos, pois caso o cliente que compra o duto flexível viesse a testar o mesmo material, mas usando seu próprio procedimento poderia ter resultados diferentes.

Sendo assim, é importante o estudo de métodos que possam adaptar as normas vigentes com a adoção de técnicas eletroquímicas complementares, como o OCP, visto que é uma técnica relativamente simples, de baixo custo e que é sensível às mudanças do meio e aos fenômenos decorrentes em testes com H_2S e CO_2 . Desta forma, será possível o levantamento de mais dados para os estudos de qualificação de materiais referentes aos meios trabalhados na indústria de óleo e gás, sendo viável economicamente a busca por metodologias que sejam representativas ao meio e trabalho propostos para esses materiais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4SUBSEA. **Unbonded flexible risers – Recent field experience and actions for increased robustness**. Hvalstad, Norway: 4SUBSEA, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018**. Rio de Janeiro: ANP, 2018. ISSN 1983-5884.

API RP 17B. 1998, **Recommended Practice for Flexible Pipe**, 2 ed., Washington, American Petroleum Institute.

BENNING, L.G.; WILKIN, R.T., BARNES, H.L., **Chemical Geology**, 167, 2000, p.25.

CHOI, Y., NESIC, S., LING, S. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, 56, p. 1752–1760, 2011.

COELHO, P. **Estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão em atmosfera de H₂S das armaduras de tração de dutos flexíveis**. 2013. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Brasil.

CRAMER S.D., COVINO B.S., **Stress Corrosion Cracking**. In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 346-366.

DÉSAMAIS, N.; TARAVEL-CONDAT, C. **Full scale corrosion fatigue testing of a flexible pipe in CO₂/H₂S environment**. In: The European Corrosion Congress (EUROCORR), 2006, Maastricht. **Proceedings...** Maastricht: EUROCORR, 2006.

DIAS, G. **Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensítico submetido a proteção catódica em água do mar**. 2009. 119p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

DUPOIRON, C.; CONDAT, T. High Strength Metallic Materials for Flexible Pipes Specific Environments and Corrosion Behaviour, paper n° 03113, **Corrosion**, 2003, Technip- Coflexip.

EEMUA, **Guidelines for materials selection and corrosion control for subsea oil and gas equipment**. London: The Engineering Equipment and Materials User's Association, 3rd Edition, Publication 194, 2012.

EFC, **Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production**. London: Institute of Materials and Mining, 3rd Edition, Publication 16, 2009.

EZUBER, H. M. Influence of temperature and thiosulfate on the corrosion behavior of steel in chloride solutions saturated in CO₂. **Materials & Design**, v.30, n. 9, p. 3420-3427, 2009.

FENG, R.; BECK, J.; MOROZ, M.; LVOV, S. Electrochemical Corrosion of Ultra-high Strength Carbon Steel in Alkaline Brines Containing Hydrogen Sulfide. **Electrochimica Acta**, 212, p. 998-1009, 2016.

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

FERREIRA, G.L.M. **Estudo da susceptibilidade a corrosão sob tensão e a corrosão fadiga do aço API X65 aspergido termicamente utilizados em componentes offshore**. Porto Alegre. 2003. 121p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GENTIL, V. Corrosão. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011. 345p. ISBN: 8521610556.

HAAHR, M.; GUDME, J.; SONNE, J.; OVERBY, S.; NIELSEN, T.; RUBIN, A. **H₂S consumption and the derivation of a new annulus prediction model for offshore flexible pipes**. IN: OMAE 2016, Busan, South Korea.

HUANG, F. et. al. Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 4561 – 4570, 2017.

KOBAYASHI, K et al. **Proposal of HIC test Solution with Buffer Capacity**. **NACE TM0284**. NACE Corrosion Conference, 2013. Orlando, Florida.

LAMONTAGNE, A. **Étude des mécanismes physiques responsables des évolutions microstructurales des aciers perlitiques au cours du tréfilage et du vieillissement post-tréfilage**. 2014. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Matériaux de Lyon, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, 2014.

NEGREIROS, Luiz. **Avaliação da resistência a fadiga e corrosão-fadiga da armadura de tração de um riser flexível retirado de operação**. Porto Alegre. 2016. 197p. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

NING, J. et al. **Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for Hydrogen Sulfide Corrosion of Mild Steel**. NACE Corrosion Conference, 2015. Dallas, Texas, USA.

OLIVEIRA, M.C.; Lima, A.P.; Figueredo, R.M.; Acciari, H.A.; Codaro, E.N. Um estudo termodinâmico da corrosão dos aços carbono pelo sulfeto de hidrogênio – Explorando conceitos de equilíbrio químico. **Química Nova**, p. 1-6, 2018.

OLIVEIRA S. P.; MIRANDA P. E. V. **Concentração Crítica de Hidrogênio para a Fragilização pelo Hidrogênio em Aços**. Rio de Janeiro: Coppe/UFRJ PEMM Laboratório de Hidrogênio. Disponível em: <http://ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/EM738/FragilHidrogenio.pdf> Acessado em: 15 de abril de 2020.

PETRONOTÍCIAS. Petrobrás sofre novo rompimento de riser flexível no FPSO Angra dos Reis. **PetroNotícias**. Rio de Janeiro, 28 janeiro 2020. Disponível em: <https://petronoticias.com.br/petrobras-sofre-novo-rompimento-de-riser-flexivel-no-fpso-angra-dos-reis/>

POLOPONSKY, I. **Aspectos metalúrgico e de resistência a corrosão de juntas soldadas com processo de soldagem de topo por resistência**. 2013. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade federal do Rio de Janeiro. Brasil.

SANTOS, F. **Avaliação dos efeitos da pressão parcial de CO₂ no processo de corrosão – fadiga em armaduras de tração de dutos flexíveis**. 2011. Rio de Janeiro. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Brasil.

SATO, N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes, **Corrosion**, 45, p. 354–368, 1989.

SUN, Q. et. al. Ion-Selectivity of Iron Sulfides and Their Effect on H₂S Corrosion. **Corrosion Science**, 158, 2019.

SOUZA, R.C. et. al. The role of temperature and H₂S (thiosulfate) on the corrosion products of API X65 carbon steel exposed to sweet environment. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 180, p. 78-88, 2019.

VIANNA, P. **Avaliação da permeação e fragilização por hidrogênio em aço API 5L X80**. 2017. Projeto de Graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora: Edusp, 166 p., 2003.

ZHAO, J.M. et. al. Effects of Some Ions on Ion-Selectivity of Ferrous Sulfide Film. **Journal of Applied Electrochemistry**, 35, p. 267–271, 2005.

ZHENG, Y. et. al. **Mechanistic Study of The Effect of Iron Sulfide Layers on Hydrogen Sulfide Corrosion of carbono Steel**. Nace Corrosion Conference, 2015, Houston, Texas. Paper N° 5933.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br