

BRUNA SILVA MINGOTTI

Fragilização por hidrogênio em aços de baixa liga destinados ao transporte de óleo e gás

Guaratinguetá - SP
2017

Bruna Silva Mingotti

Fragilização por hidrogênio em aços de baixa liga destinados ao transporte de óleo e gás

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador (a): Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá - SP
2017

S586f

Mingotti, Bruna Silva

Fragilização por hidrogênio em aços de baixa liga destinados ao transporte de óleo e gás / Bruna Silva Mingotti – Guaratinguetá, 2017.

67 f : il.

Bibliografia: f. 65-67

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

1. Hidrogênio. 2. Sulfetos. 3. Corrosão. I. Título

CDU 546.11

BRUNA SILVA MINGOTTI

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS
Coordenador

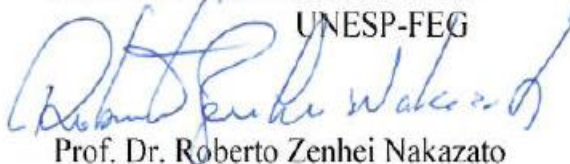
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. Heloisa Andréa Acciari
UNESP-FEG



Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
UNESP-FEG

DADOS CURRICULARES

BRUNA SILVA MINGOTTI

NASCIMENTO	12.08.1992 – Jundiaí / SP
FILIAÇÃO	Marcos José Mingotti Vania Silva Mingotti
2013/2017	Engenharia Mecânica UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”

De modo especial, à minha mãe Vania, que me apoiou em todas fases do meu desenvolvimento acadêmico e humano, foi a grande incentivadora para que eu sempre buscasse meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

aos meus pais *Vania e Marcos*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar,

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campos de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

aos meus colegas de pesquisa do grupo de corrosão do qual participo desde 2016.

à Fapesp (processo número 2017/11361-5).

“Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes.”

Albert Einstein

RESUMO

O fenômeno da fragilização por hidrogênio ocorre com muita frequência em ambientes úmidos com presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S) devido a sua dissolução gerando íons H⁺. Esse ambiente, conhecido como *sour*, é um grande problema devido ao seu impacto danoso ao meio ambiente, podendo causar acidentes com perdas econômicas e até humanas no mercado de óleo e gás. O contínuo avanço para melhoria dos materiais utilizados para operação nesses ambientes é imprescindível atualmente, devido a alta projeção no consumo de petróleo para os próximos anos no Brasil e no Mundo. Neste trabalho foi realizada uma revisão da literatura sobre o tema da fragilização por hidrogênio nos aços mais utilizados em tubos, vasos de pressão e estruturas navais. São os aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) que são empregados em aplicações que requerem custo relativamente baixo, boa resistência mecânica e boa tenacidade à fratura. Os aços utilizados para transporte de óleo e gás são padronizados pela norma API 5L a qual define a classe dos aços pela sua resistência mecânica. Com isso, foram desenvolvidos métodos de proteção para os dutos já em serviço, sendo que os inibidores de corrosão são os mais viáveis economicamente. Além disso, foram estudados métodos de monitoramento contra a fragilização por hidrogênio, através de sensores de hidrogênio que indicam a passagem deste pela parede dos tubos, ligados a sistemas online que detectam o dano em tempo real.

PALAVRAS-CHAVE: Fragilização pelo hidrogênio. Trinca induzida por hidrogênio. Empolamento. Sulfeto de hidrogênio. Corrosão. Inibidor de corrosão

ABSTRACT

The phenomenon of hydrogen embrittlement occurs very frequently in environments with presence of hydrogen sulphide (H_2S) due to its dissolution generating H^+ ions. This environment, known as sour, is of great importance for study due to its harmful impact on the environment, which can cause accidents with economic and even human losses in the oil and gas market. The continuous advance to improve the materials used for operation in these environments is imperative today, due to the projection of high oil consumption for the coming years in Brazil and in the World. In this work the theories behind hydrogen embrittlement in the most used steels in tubes, pressure vessels and naval structures were raised. It is HSLA (High Strength and Low Alloy) steels that are used in applications that require relatively low cost, good mechanical strength and good fracture toughness. The steels used to transport oil and gas are standardized by API 5L which defines the class of steels by their mechanical strength. With this, protection methods were developed for pipes already in service, and corrosion inhibitors are the most economically viable. In addition, methods of monitoring against hydrogen embrittlement were studied through hydrogen sensors that indicate the passage through the wall of the tubes, connected to online systems that detect the damage in real time.

KEYWORDS: Hydrogen embrittlement. Hydrogen induced cracking. Blistering. Hydrogen sulfide. Corrosion. Corrosion Inhibitor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Projeção de crescimento na produção de petróleo no Brasil	15
Figura 2 - Sítios Intersticiais O (octaédricos), T (tetragonais) da rede cristalina cúbica de face centrada (CFC), hexagona compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC).	19
Figura 3 - Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa.	20
Figura 4 - Representação da segregação do hidrogênio nos sítios aprisionadores.	21
Figura 5 - Propagação da trinca induzida por hidrogênio sobre uma banda de segregação de um tubo API 5L X65	22
Figura 6 - Esquema ilustrando o mecanismo de empolamento por hidrogênio	25
Figura 7 - Falha por empolamento a) aspecto de bolha e b) desprendimento de camadas	26
Figura 8 - Trincas induzidas por Hidrogênio	27
Figura 9 - Fratura intergranular de um aço martensítico exposto ao H ₂ S	27
Figura 10 - Variação do pH da solução com a pressão parcial de H ₂ S(g) a 25°C	30
Figura 11 - Estabilidade das substâncias que contêm enxofre em solução aquosa, a 25°C	32
Figura 12 - Falhas em tubulações de transporte de petróleo e gás nos EUA (a) Winchester, Kentucky; (b) Milford; (c) Bellingham, Washington; e (d) San Bruno, California.	34
Figura 13 - Gastos com o mercado de óleo e gás em milhões de dolares	35
Figura 14 - Riser flexível típico.	36
Figura 15 - Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65 exposto a meio ácido	41
Figura 16 - Superfície de tubo API 5L X65 após ensaio de resistência de polarização. (a) Solução A, pH 3,3; (b) Solução B, pH 5	43
Figura 17 - Máquina de teses para fragilização por hidrogênio	44
Figura 18 - Amostra de tubo API 5L X80 submetido à solução NACE TM 0284-2003, (a) Inclusão de Al e Mg no local de propagação da trinca; (b) Detalhe da degradação da interface inclusão/matriz	47
Figura 19 - Como agem os formadores de filme	48
Figura 20 - Equipamento para realização do teste de chaleira	52
Figura 21 - Operações subaquáticas do delta do Níger e uma embarcação flutuante de produção, armazenamento e descarga (FPSO)	53
Figura 22 - Esquema da célula de permeação	57
Figura 23 - Célula de hidrogênio de resposta lenta – acoplada externamente	58
Figura 24 - Refinaria de Illinois após a explosão	59

Figura 25 - Esquema do vaso de pressão original consistindo de uma série de seções conhecidas como Cursos	60
Figura 26 - O vaso de pressão rompeu adjacente à soldagem de reparo que junta os Cursos 1 e 2	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes de equilíbrio e dissociação do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ a 25°C	31
Tabela 2 - Comparação entre risers rígidos e flexíveis	37
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de aços disponíveis comercialmente.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
ASM	Advanced Semiconductor Material (Material semiconductor avançado)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
CCC	Cúbica Corpo Centrado
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento
CFC	Cúbica Face Centrada
CTOD	Crack tip opening displacement (Deslocamento da abertura da ponta de fenda)
DNV	Det Norske Veritas
FCC	Fluid Catalytic Cracking (Craqueamento catalítico fluido)
FPSO	Floating production storage and offloading (Armazenamento e descarga de produção flutuante)
HAZ	Heat Affected Zone (Zona afetada pelo calor)
HC	Hexagonal Compacta
HIC	Hydrogen induced cracking (trinca induzida por hidrogênio)
HISC	Hydrogen induced stress cracking (corrosão sob tensão fraturante induzida por hidrogênio)
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional para Padronização)
MEA	Monoetanolamina
MMA	Monometilamina
NACE	National Association of Corrosion Engineers (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão)
ONU	Organização das Nações Unidas
PC	Proteção Catódica
PNB	Produto Nacional Bruto
ppm	Partes por milhão
PWHT	Post-weld heat-treatment (Tratamento térmico pós solda)
SCC	Stress corrosion cracking (Corrosão sob tensão fraturante)
SSC	Sulfide stress cracking (Fragilização causada por sulfeto)

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
C	Carbono
C ₂ H ₂	Acetileno
CH ₄	Gás metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro sólido
Fe ₃ C	Carboneto de ferro
Fe ₃ O ₄	Óxido de ferro III
FeO	Óxido de ferro II
FeS	Sulfeto de Ferro
H ₂	Hidrogênio gasoso
H ₂ CO ₃	Ácido carbônico
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
HCl	Cloreto de Hidrogênio
HCN	Cianeto
Ka	Constante de acidez
kPa	Quilo Pascal
Mg	Magnésio
mmHg	Milímetros de Mercúrio
Mo	Molibidênio
MPa	Mega Pascal
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio gasoso
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₃	Amônia
pH	Potencial hidrogeniônico
pH ₂ S	Pressão parcial de sulfeto de hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	RELAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL	18
2.2	SÍTIOS APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO	20
2.3	TIPOS DE CORROSÃO RESULTANTES DA INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO	23
2.3.1	Fragilização Irreversível	23
2.3.2	Fragilização Reversível	24
2.4	CLASSIFICAÇÃO DOS DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO	24
2.4.1	Empolamento	24
2.4.2	Fragilização por Hidrogênio	25
2.4.2.1	Perda de Ductilidade	26
2.4.2.2	Trinca Induzida por Hidrogênio	26
2.5	FONTES DE HIDROGÊNIO NOS METAIS	27
2.6	ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PELOS METAIS	29
2.7	COMPORTAMENTO DO H ₂ S EM SOLUÇÃO AQUOSA	29
3	PROCESSO DE FRAGILIZAÇÃO NOS DUTOS	32
3.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	33
3.2	TIPOS DE RISERS	36
3.3	MATERIAIS USADOS NA FABRICAÇÃO DOS DUTOS	37
3.3.1	Aços API	39
3.4	TIPOS DE PETRÓLEO COM RELAÇÃO AO TEOR DE ENXOFRE	39
3.4.1	Sweet	40
3.4.2	Sour	40
3.5	FRATURA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO DUTOS DE ÓLEO E GÁS	40
3.6	TESTES DE DETECÇÃO	43
4	MÉTODOS DE CONTROLE	45
4.1	PROTEÇÃO	46
4.2	INIBIDORES DE CORROSÃO	48
4.2.1	Formadores de Filme	48
4.2.2	Seleção de Inibidores	51
4.2.3	Inibidores de corrosão em Deepwater	53

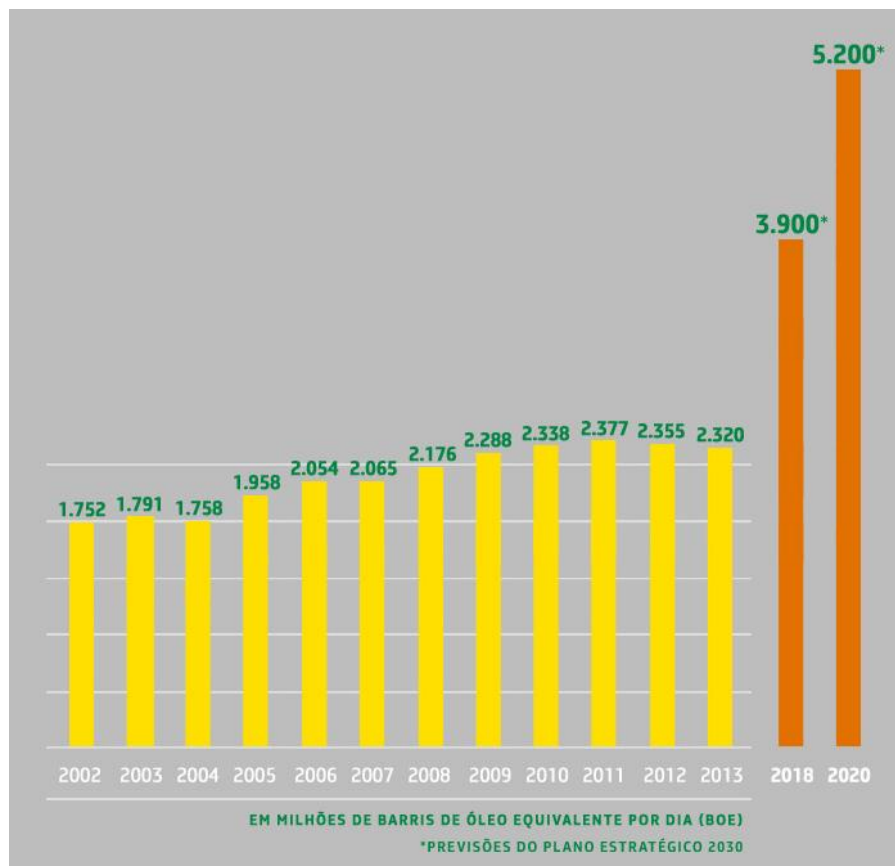
4.3	MONITORAMENTO DA CORROSÃO	54
4.3.1	Métodos de monitoramento	55
4.3.1.1	Monitoramento da corrosão por hidrogênio em unidade de craqueamento catalítico fluido	56
5	ESTUDO DE CASO – ROMEVILLE, ILLINOIS	58
5.1	CAUSAS DA FALHA	61
5.2	PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SOLDAGEM (PWHT)	63
6	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65
	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	67

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são hoje importantes insumos consumidos por diversos setores da economia pois é a partir deles que dependem a produção e a comercialização de qualquer bem e serviço. Nas últimas décadas, o mundo sentiu um contínuo crescimento da demanda por petróleo e seus derivados devido ao crescimento industrial e, apesar de haver motivações para a diversificação da matriz energética mundial, as projeções atuais ainda são de considerável aumento na demanda por óleo e gás natural.

Essas projeções também indicam que a produção de petróleo deve aumentar em torno de 59,61 milhões de litros/hora para atender a demanda esperada em 2020. O Brasil, devido a vários estudos e pesquisas, tem descoberto novas jazidas de petróleo acerca de 1500 a 3000m de profundidade, localizadas nas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo, aumentando suas reservas para praticamente o dobro. Além disso, a descoberta e exploração da camada pré-sal coloca o Brasil em uma nova posição no setor de petróleo e gás, garantindo o cumprimento da demanda até 2020 (YOUNG, 2014).

Figura 1 - Projeção de crescimento na produção de petróleo no Brasil



Fonte: Adaptado de (BENTES, 2017)

Fontes como o pré-sal apresentam características complexas e com maiores dificuldades geológicas e geográficas. Um dos fatores que mais dificultam a exploração de petróleo nessa região é a elevada concentração de sulfeto de hidrogênio presente. O sulfeto de hidrogênio quando presente no fluido em pressões parciais acima de 0,3 kPa, combinado com outras características do meio, como temperatura e pH, pode levar ao trincamento dos aços carbono (ISO 15156-2, 2009), mesmo quando expostos durante um período curto. Este tipo de corrosão é denominada fragilização por hidrogênio e é muito preocupante, podendo afetar tanques de armazenamento e tubulações de aço.

A fragilização por hidrogênio ainda é um tipo de corrosão muito estudada e com diversas teorias sobre como realmente ela ocorre. A teoria mais aceita considera a formação de sulfeto de ferro e gás hidrogênio quando o H₂S entra em contato com a superfície do metal. O hidrogênio atômico penetra para o interior do aço, acumulando-se em falhas pré-existentes, como microtrincas e bolhas. Após depositado, os átomos recombina-se formando gás hidrogênio, tornando o meio onde se encontram um ambiente de alta pressão. As pressões elevadas no interior do material geram tensões que podem causar a ruptura da estrutura ou torná-la mais frágil e susceptível a quebra (GENTIL, 2011).

Essa crescente demanda no transporte de óleo e gás faz com que os materiais utilizados na construção dessas tubulações possuam maior resistência. Tanto na exploração “*on shore*” quanto “*off shore*”, as especificações estão se tornando mais exigentes, e a necessidade do conhecimento do comportamento mecânico e microestrutural dos aços durante a fabricação desses tubos é necessária para a garantia da integridade dos dutos. Algumas propriedades mecânicas vêm sendo estudadas e alteradas para melhor atender a demanda, como resistência, soldabilidade e ductilidade, além da resistência à corrosão e à fragilização pelo H₂S contido no petróleo.

Os tubos utilizados em *linepipes* são normalizados conforme norma API 5L e DNV (Det Norske Veritas) que recomendam utilização de recobrimento de proteção catódica ou polimérica para tubos de utilização submarina, sendo classificados como *risers* rígidos. Existem dois tipos de *risers*, os flexíveis e os rígidos, sendo este último o mais utilizado por ser mais econômico e apresentar maior capacidade de carga do que os flexíveis. Os poços petrolíferos encontrados no Brasil situam-se em grandes profundidades, sendo que os *risers* utilizados não podem conter falhas pois um acidente pode acarretar em um vazamento de óleo, causando danos irreparáveis ao meio ambiente.

Soluções metalúrgicas podem ser eficazes contra a corrosão, mas seus custos podem estar além do limite econômico de muitos projetos dos campos petrolíferos. Construir cada

estrutura e tubulação de Irídio (o elemento mais resistente à corrosão) pode ganhar a batalha contra, mas ficar sujeito a despesas insustentáveis. Já alumínio é um metal resistente à corrosão usado em muitas aplicações de campos petrolíferos, no entanto, é inadequado para operações de alta pressão e alta temperatura. Embora a seleção de materiais seja uma parte importante do processo de controle de corrosão, uma vez que o equipamento é implantado, as operações de campo petrolífero geralmente seguem três metodologias para combater a corrosão. Operadores e empresas de serviços dependem de revestimentos superficiais para proteger metais susceptíveis, proteção catódica para proteção ativa e inibidores como uma opção de tratamento de baixo custo.

Revestimentos de superfície fornecem resistência química e mecânica. Eles também podem oferecer proteção térmica. Para o revestimento de superfície proporcionar máxima eficácia, é necessário boa aderência à superfície alvo sendo disponíveis em tipos orgânicos e inorgânicos. Já a proteção catódica (PC) consiste em duas formas primárias: passiva e ativa. Em qualquer uma das formas, ela depende de um movimento de elétrons (corrente) de um ânodo externo para o material que está sendo protegido, que atua como um cátodo. O uso mais comum da PC é a proteção de grandes estruturas, tubulações, invólucros e equipamentos expostos.

Com base na grande quantidade de H_2S encontrada nos poços profundos, as características danosas do hidrogênio e do aumento de demanda de óleo e gás natural, torna-se imprescindível a pesquisa sobre a interação dessas substâncias com os aços de modo a minimizar seus efeitos danosos.

O objetivo deste trabalho baseia-se no levantamento teórico sobre os estudos envolvidos no processo de fragilização por hidrogênio em dutos construídos de aço de baixa liga destinados ao transporte de óleo e gás, visando introduzir soluções para proteção contra o processo corrosivo e analisar falhas históricas decorrentes da fragilização por hidrogênio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

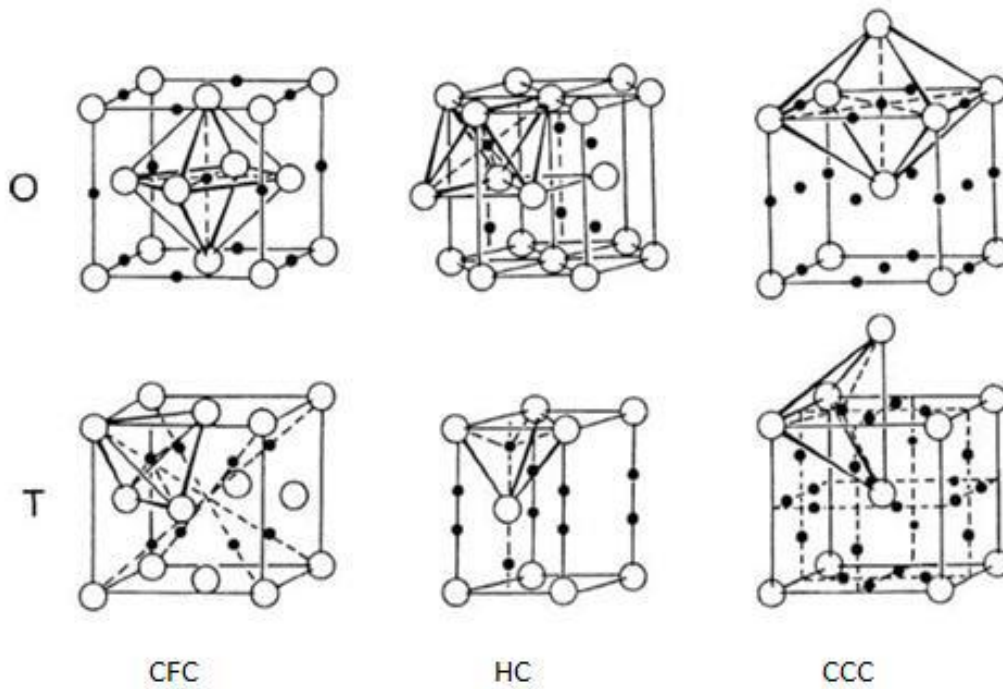
2.1 RELAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL

Devido ao seu pequeno volume atômico, o hidrogênio penetra nos metais de forma atômica e mesmo em temperaturas baixas, é capaz de difundir-se rapidamente na malha cristalina (GENTIL, 2011). Mas é apenas o hidrogênio atômico que é capaz de penetrar no material em condições normais de pressão e temperatura pois o hidrogênio molecular possui maior volume.

Na interação hidrogênio-metal deve-se considerar a influência da estrutura cristalina do metal, sua difusividade, solubilidade e permeabilidade. A solubilidade está relacionada à quantidade de átomos de hidrogênio que podem se dissolver ocupando sítios intersticiais no material, ou seja, o quanto o material é capaz de acumular determinado elemento. A principal maneira com que o hidrogênio se difunde nos aços é pela difusão intersticial na rede cristalina, dependendo tanto das propriedades do elemento que está se difundindo (raio atômico e massa, por exemplo), como da estrutura do metal.

Estudos mostram que o tamanho, geometria e características dos sítios da estrutura cristalina do metal são características fundamentais para a difusão de H^+ . Em geral, o hidrogênio dissolvido no metal se deposita nos interstícios da rede cristalina das ligas metálicas, preferencialmente nos sítios octaédricos das estruturas cúbicas de face centrada e no sítio tetraédrico das redes cúbicas de corpo centrado. A Figura 2 apresenta estruturas típicas de hidretos formados nos sítios intersticiais das três principais redes cristalinas de um metal, a cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC).

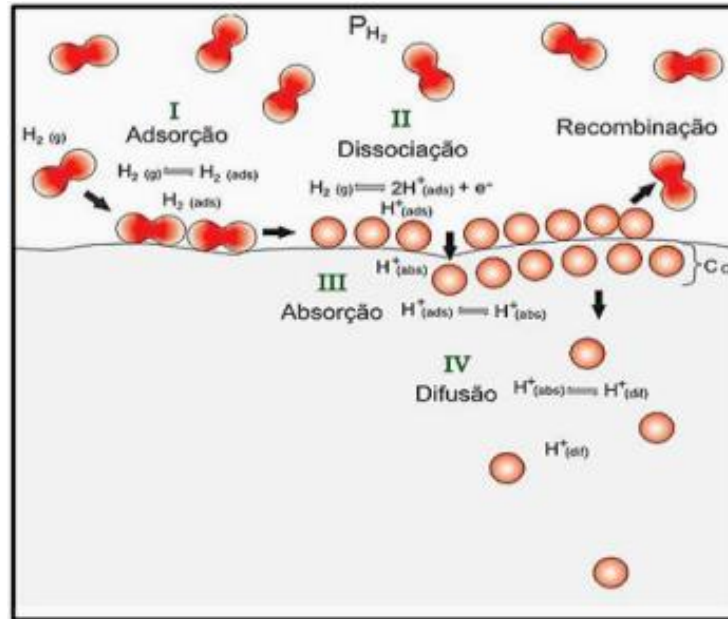
Figura 2 - Sítios Intersticiais O (octaédricos), T (tetragonais) da rede cristalina cúbica de face centrada (CFC), hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC).



Fonte: Adaptado de (FUKAI, Y, 1993).

A interação do hidrogênio com o metal acontece em quatro etapas: ocorre a adsorção na superfície quando H_2 entra em contato com o metal (etapa I) e a molécula de H_2 se dissocia em átomos de H (etapa II). A partir desse momento, o átomo de hidrogênio pode então ser absorvido para dentro do material (etapa III) e o H^+ difunde-se pela rede cristalina (etapa IV). Dentro do metal, o H^+ difunde-se através da rede cristalina e quando encontra-se em uma cavidade como poros, interfaces entre matriz e precipitados, ele consegue se recombinar formando bolhas de hidrogênio (H_2), também conhecidas como *blister*.

Figura 3 - Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa.



Fonte: Adaptado de (TORRES, 2011).

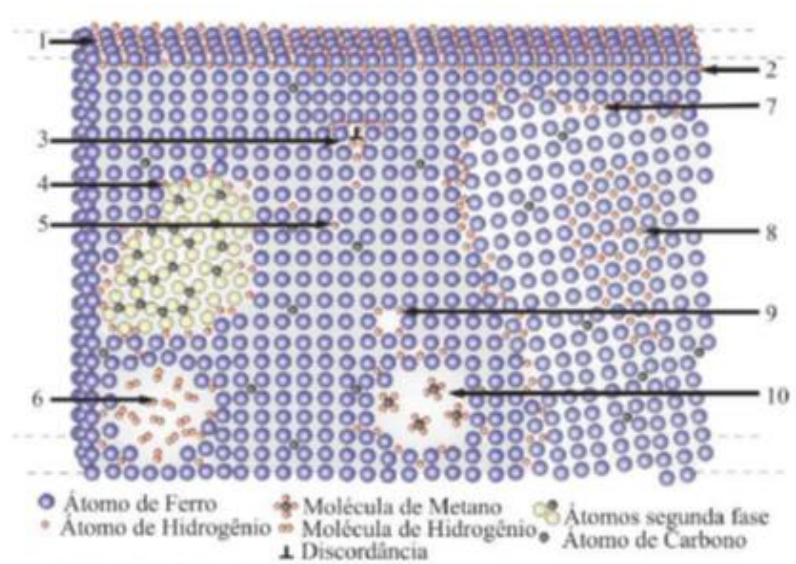
Uma vez absorvido, o hidrogênio dissolvido pode estar presente tanto na forma atômica, molecular ou em forma molecular combinada (por exemplo, metano). No decorrer da absorção, difusão e concentração do hidrogênio atômico H^+ , o retículo cristalino e outros defeitos são expandidos e, em consequência dessa dilatação, o aço e outros metais adquirem propriedade de um material que está sujeito a um intenso estado triaxial de tensões. Uma ação em cadeia é originada, na qual o hidrogênio atômico se difunde nos contornos dos grãos e migra para os pontos de maiores concentrações de tensões quando o componente é carregado. A pressão aumenta até que a resistência do metal base seja excedida e em pouco tempo ocorrem rupturas na superfície. O hidrogênio difunde-se rapidamente nas novas rupturas, formando um ciclo. Este ciclo de “pressão \rightarrow ruptura \rightarrow difusão” continua até o componente romper-se totalmente, o que geralmente ocorre horas após a primeira tensão aplicada.

2.2 SÍTIOS APRISIONADORES DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio movimenta-se de forma aleatória entre os sítios intersticiais, não se difundindo de maneira uniforme no interior do metal. Também pode ser aprisionado ou retardado em algum dos vários tipos de defeitos, que, como visto, atuam como armadilhas, os quais são definidos como aprisionadores de hidrogênio. Os sítios aprisionadores são locais na rede cristalina para os quais o hidrogênio é atraído (TORRES, 2011).

Os aprisionadores de hidrogênio podem ser defeitos da rede cristalina do metal, discordâncias, vazios, contornos de grãos, inclusões, precipitados, impurezas, entre outros.

Figura 4 – Representação esquemática da segregação do hidrogênio nos sítios aprisionadores.



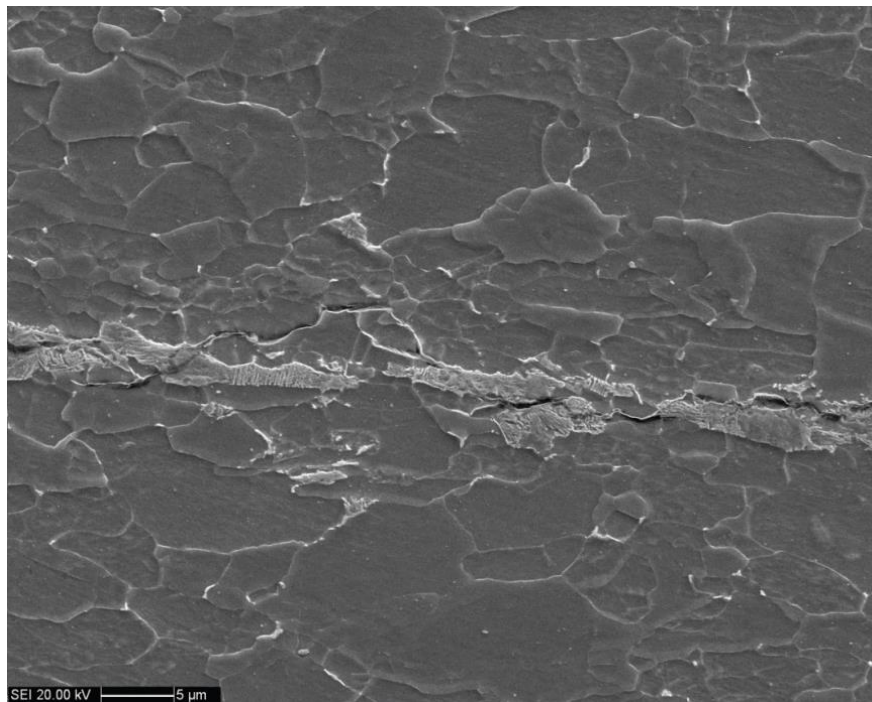
Fonte: Adaptado de (TORRES, 2011).

Existe um modelo discutido (LOSCH; GATTS, 1994), guiado pela Física de Superfícies, que explica que a segregação de impurezas poderia resultar em uma redução da intensidade das ligações químicas ao longo dos contornos de grãos. Se um caminho de fratura segue a interface do contorno de grão, sua causa é uma modificação das ligações nesta área.

Sugere-se também uma que a intensidade das ligações diminui ao longo do contorno de grão. Isso poderia causar uma transferência de carga para a impureza em determinados metais e suas respectivas impurezas. Essas transferências de cargas podem reduzir a intensidade da ligação na vizinhança subsequente da camada de impurezas, devendo a fratura ocorrer preferencialmente ao longo do contorno de grão, rompendo as ligações metálicas enfraquecidas adjacentes a esta camada. Devido a irregularidades, o caminho da fratura não seguirá apenas um lado do contorno de grão, mas deverá atravessar a camada de impurezas e continuar do outro lado.

Esse modelo pode ser aplicado à fragilização dos metais pelo hidrogênio. Este elemento, devido ao seu pequeno diâmetro, apresenta facilidade em se acumular ao longo dos defeitos de um contorno de grão. Supondo-se, então, uma ligação química do tipo covalente entre átomos de hidrogênio e os da rede metálica, nas regiões de defeitos, é possível que o resultado deste processo seja um certo enfraquecimento das ligações metálicas o que, em última análise, significa a fragilização do material.

Figura 5 - Propagação da trinca induzida por hidrogênio sobre uma banda de segregação de um tubo API 5L X65.



Fonte: (TORRES, 2011).

Assim, nota-se que a propensão de um metal aos danos por hidrogênio não depende somente das condições de carregamento deste elemento (hidrogenação), mas também dos processos pelos quais esse material foi submetido.

A força de atração entre os sítios aprisionadores e o hidrogênio pode ter as seguintes origens:

- Eletroquímica: quando há atração de elementos químicos em solução sólida, até atingir o equilíbrio de cargas eletrônicas;
- Tensionamento local: refere-se à posição da tração de uma discordância;
- Temperatura: o gradiente de temperatura favorece a permeação do hidrogênio, aumentando a solubilidade;
- Termodinâmica: relacionada com as diferenças de potencial químico, dependente do coeficiente de atividade, concentração de hidrogênio e coeficiente de interação com outro elemento químico;

Para que a caracterização de um aprisionador de hidrogênio seja bem realizada é necessário conhecer a energia de ativação para retirada de hidrogênio, a energia de ligação do

hidrogênio, os fatores que determinam a solubilidade e as propriedades de difusão do hidrogênio.

2.3 TIPOS DE CORROSÃO RESULTANTES DA INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO

Existe duas grandes classes de mecanismos pelos quais o hidrogênio fragiliza os metais: reversível e irreversível.

2.3.1 Fragilização Irreversível

Ocorre quando a presença de hidrogênio danifica a estrutura do metal permanentemente, mesmo que todo o hidrogênio tenha sido eliminado, comprometendo a estrutura do metal. É o que ocorre quando o hidrogênio à alta temperatura ataca metais que possuem fases não metálicas dispersas. O hidrogênio reage com essas fases gerando produtos gasosos que surgem com grande pressão e causam dilatação no local das inclusões do metal, gerando a formação de vazios internos, ou que se deslocam em áreas nas quais possuem defeitos na estrutura cristalina (vazios, discordâncias, contornos de grãos e falhas de laminação). A pressão do gás hidrogênio a qual os metais são submetidos é geralmente da ordem de 35 a 70MPa, sendo mais severo em temperatura ambiente. Com isso, falhas internas surgem, destruindo a descontinuidade do metal e intensificando as tensões aplicadas. Como exemplo existem aços contendo carbonetos ou carbetos, gerando gás metano:



Nos aços de alta resistência mecânica e baixa ductilidade as tensões por deformações plásticas não podem ser absorvidas em torno de vazios e trincas, gerando falha do material devido a microfissuras. Frequentemente a formação de bolhas ocorre, denunciando empolamento pelo hidrogênio. Nesse caso, as pressões internas atingem um patamar tamanho que a estrutura pode colapsar mesmo sem a ação de tensões externas. É o fenômeno conhecido como fragilização induzida por hidrogênio (ou HIC – hydrogen induced cracking).

2.3.2 Fragilização Reversível

A fragilização reversível requer a presença de tensões e de hidrogênio simultaneamente, denominando-se “corrosão sob tensão fraturante induzida por hidrogênio” (HISC – hydrogen induced stress cracking). Neste fenômeno, é necessário que ocorra a ação conjunta de tensões e de hidrogênio durante um período de tempo para ocorrer a fratura.

A ductilidade do material é restaurada quando o hidrogênio é eliminado antes da aplicação de tensão, por isso, pode denominar esse fenômeno como “fratura retardada”. A gravidade desse tipo de falha é alta pois não há dano aparente até o momento da fratura devido a sua ocorrência sob cargas estáticas baixas durante muito tempo (GENTIL, 2011). Essa carga estática favorece o aparecimento da falha pois é a forma limite de deformação lenta. Os mecanismos exatos desse fenômeno ainda são alvo de discussão, pois um ensaio de tração rápido não consegue detectar a falha, mas especula-se que a fragilização seja resultado da interferência do hidrogênio com o movimento de discordâncias e sobre a tensão superficial do metal, dificultando a deformação plástica e levando à fratura frágil.

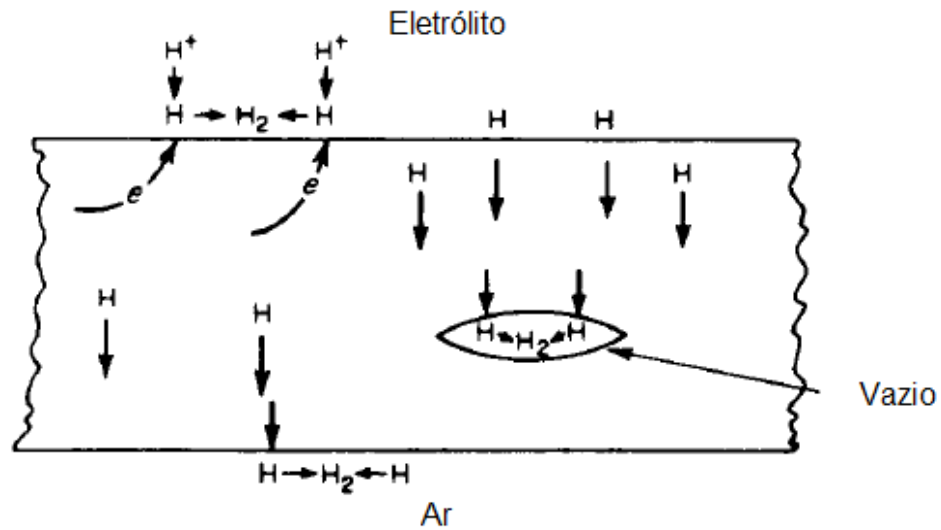
2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS DANOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO

2.4.1 Empolamento

Como resultado da corrosão, o hidrogênio atômico é gerado na parede externa e parte desse hidrogênio se recombina na forma molecular, escapando para atmosfera como gás hidrogênio (H_2). As porções de hidrogênio atômico que se difundem no metal podem seguir diferentes caminhos: a maior parcela atravessa todo o material recombina-se na forma molecular no exterior; a outra parte segue para os interstícios presentes no metal, acumulando-se até serem recombinados na forma molecular, sendo então impedido de difundir-se no metal. Assim, a concentração e pressão do gás hidrogênio aumentam dentro do vazio, levando a falha do material.

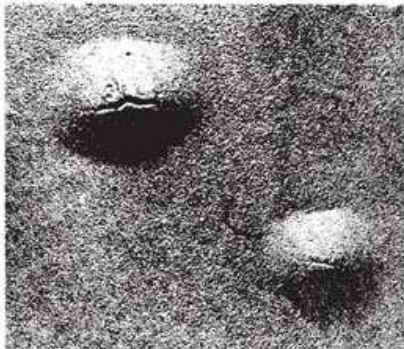
Segundo a ASM (ASM, 2000), normalmente encontra-se o empolamento por hidrogênio em aços com baixa resistência mecânica (geralmente com limite de resistência a tração menor que aproximadamente 550 MPa). A fratura causada tem o aspecto de bolhas ou desprendimento de camadas.

Figura 6 - Esquema ilustrando o mecanismo de empolamento por hidrogênio.



Fonte: (FONTANA, 1987).

Figura 7 - Falha por empolamento com a) aspecto de bolha e b) desprendimento de camadas.



a)



b)

Fonte: (ASM, 2000).

2.4.2 Fragilização por Hidrogênio

A fragilização ocorre em aços de alta resistência e a suscetibilidade ao dano de um metal aumenta com o aumento do limite de resistência à tração do metal. O mecanismo inicial de falha é o mesmo que o empolamento, ou seja, a entrada de hidrogênio atômico no metal; porém o fenômeno completo ainda não é totalmente conhecido (FONTANA, 1987). Além disso, o aspecto da falha é diferente do que as bolhas apresentadas pelo empolamento. A fragilização por hidrogênio pode causar trincas e perda de ductilidade do material.

2.4.2.1 Perda de ductilidade

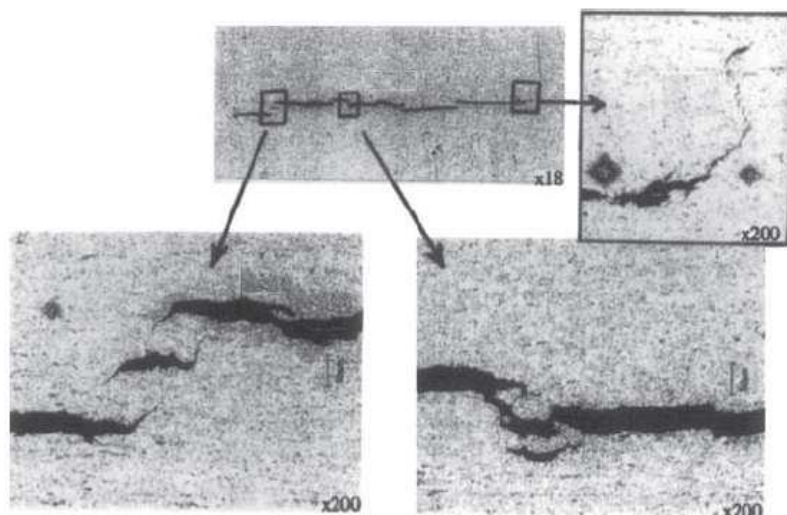
A ductilidade representa o grau de deformação que um determinado metal aguenta até o momento de sua fratura. Quanto menor for esse valor, mais frágil é considerado, podendo romper-se em tensões pequenas.

Ao penetrar no metal, o hidrogênio resulta na diminuição do alongamento e redução da área e esse fenômeno não possui efeitos visíveis, sendo observado apenas em testes com taxa de deformação lenta. Nesses casos, a ductilidade pode ser restaurada retirando-se o hidrogênio do metal através do aquecimento.

2.4.2.2 Trinca induzida por hidrogênio

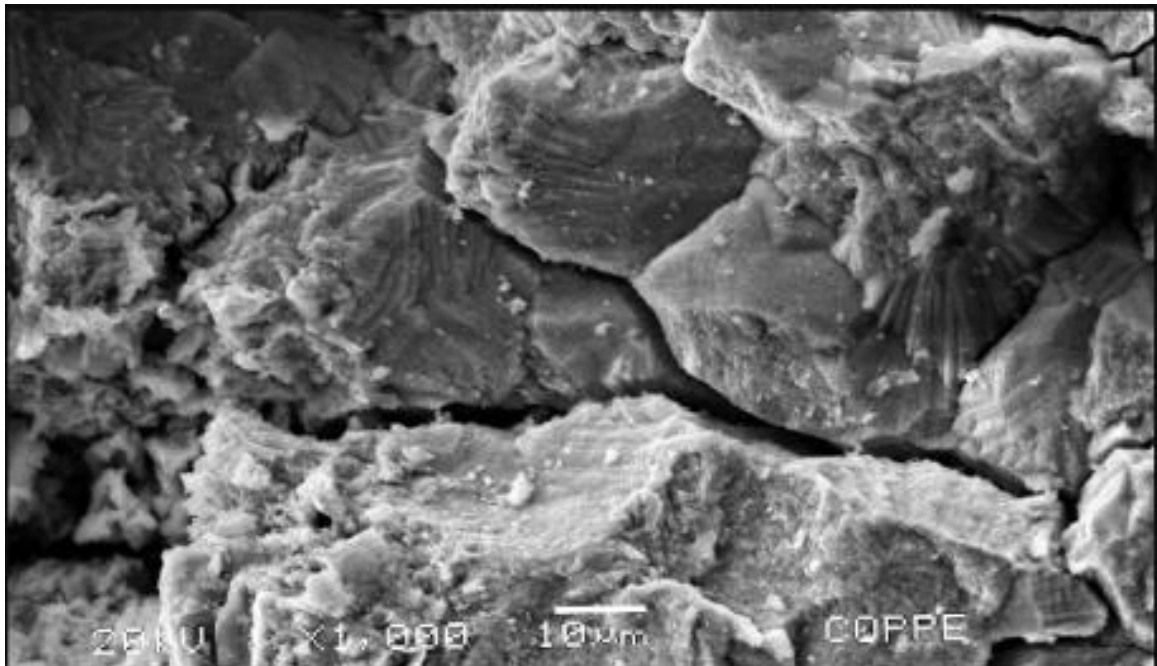
Quando não há pré-existência de microtrincas, o acúmulo de hidrogênio molecular gera o trincamento nos vazios do metal. A concentração de hidrogênio aumenta pois o hidrogênio molecular é incapaz de difundir-se no metal, provocando um aumento de pressão no interior do vazio, levando à fratura. Já quando há micro trincas pré-existentes, a ponta da trinca é o local de preferência para o aparecimento do trincamento. Como característica da fragilização reversível, esse tipo de dano tem ocorrência demorada devido a necessidade de acúmulo de hidrogênio na região da falha e geralmente é caracterizado por uma fratura frágil em uma liga dúctil. Um exemplo desse tipo de falha é a que ocorre devido à presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S), levando a formação de trincas induzidas.

Figura 8 - Trincas induzidas por Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de (WINSTON, 2011).

Figura 9 - Fratura intergranular de um aço martensítico exposto ao H₂S.



Fonte: Adaptado de (WINSTON, 2011).

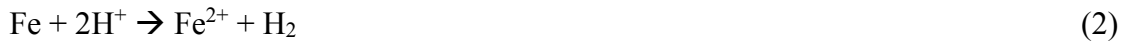
2.5 FONTES DE HIDROGÊNIO NOS METAIS

O hidrogênio pode vir a surgir nos metais desde o processamento, durante sua fabricação ou em serviço. As fontes de hidrogênio incluem as atmosferas de tratamento térmico, a desagregação dos lubrificantes orgânicos, o processo de produção de aço, o ambiente de trabalho, a soldadura a arco (com eletrodos úmidos) e a dissociação de hidrogênio a alta pressão. As peças que estão passando por tratamentos superficiais eletroquímicos, tais como o ataque químico, a decapagem, o revestimento com fosfato, a remoção de corrosão, a remoção de tinta e a galvanoplastia, são especialmente susceptíveis. Destes, a limpeza ácida é a mais severa, seguida por galvanoplastia em alta corrente.

Alguns dos principais processos em que o hidrogênio pode ser absorvido são:

- Hidrogênio retido quando o metal passa do estado líquido para o estado sólido durante a fabricação, devido à alta solubilidade do metal em estado líquido, sendo que esse hidrogênio é, na maioria das vezes, proveniente da reação do metal com a umidade ou com materiais orgânicos;
- Decapagem ácida: é o processo sobre superfícies metálicas que visa a remoção de oxidações e impurezas inorgânicas. A decapagem química se dá por meio de mergulho em banhos de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado, a uma temperatura de 100°C

e 85°C respectivamente. A ação desses ácidos gera o hidrogênio que interage com o metal;



- Processo de sulfonação: Reação orgânica de substituição em que um ou mais átomos de hidrogênio do composto orgânico são substituídos por um grupo sulfônico do ácido sulfúrico, usado para fabricação de tensoativos tendo o flúor como catalizador;
- Reação de hidróxido de sódio como solução aquecida concentrada e o aço;



- Deposição eletrolítica (eletrólise) de metais, quando há a formação de hidrogênio no cátodo;
- Em fornos de tratamento térmico, com atmosferas redutoras contendo hidrogênio puro, sob a forma de NH_3 ou hidrocarbonetos;
- Decomposição térmica de hidrocarbonetos a altas temperaturas;



- Craqueamento da amônia: processo no qual moléculas orgânicas complexas como querogênios ou hidrocarbonetos são quebradas em moléculas mais simples;



- Reações com água, em que o metal reage e forma óxido, liberando hidrogênio. Por isso é necessário que se aqueça o eletrodo de solda antes da utilização para eliminar a umidade presente, diminuindo a possibilidade de formação de hidrogênio;



Mas não é somente uma fonte geradora de hidrogênio que determina a entrada deste elemento no metal. Outra característica relevante é a presença de substâncias conhecidas como venenos, as quais retardam a recombinação do hidrogênio atômico para molecular, o que favorece entrada do hidrogênio no metal. Dentre as substâncias que apresentam essa característica pode-se citar: sulfeto, cianeto, arsênico, selênio, fósforo e antimônio.

2.6 ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PELOS METAIS

O mecanismo da variação de concentração do gás na superfície do metal denomina-se adsorção. A superfície de uma peça metálica envolvida em um meio gasoso constitui uma superfície de separação entre os meios. A explicação deste evento deve-se ao fato da superfície do corpo sólido ser constituída por forças (Van der Waals) que produzem uma atração entre moléculas da superfície e do gás (WINSTON, 2011).

Denomina-se de adsorção física a atração entre moléculas quando não constitui uma modificação na estrutura molecular do gás fixado na superfície do metal. Esse tipo de adsorção é facilmente reversível principalmente a altas temperaturas no metal. Com aumento de pressão e mantendo-se a temperatura constante, observa-se um aumento da adsorção do hidrogênio no interior do metal. Ao contrário, se as moléculas do gás são modificadas por algum tipo de interação entre o metal e o gás, o fenômeno é chamado de adsorção química.

Testes realizados por Emmett e Harckness (WINSTON, 2011) apresentam resultados onde a adsorção de hidrogênio pelo ferro aumenta de $1,0 \text{ cm}^3/100\text{g}$ para $6,0 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (-195°C) quando a pressão do sistema varia de 50 a 500mmHg. Ao contrário, a adsorção varia de $8,0 \text{ cm}^3/100\text{g}$, caindo para $4,0 \text{ cm}^3/100\text{g}$, quando a temperatura do ferro metal passa de 100°C para 450°C .

2.7 COMPORTAMENTO DO H_2S EM SOLUÇÃO AQUOSA

O sulfeto de hidrogênio é frequentemente encontrado em fluidos como o petróleo do pré-sal. O pré-sal é uma denominação atribuída à camada de sal aterrada no fundo do mar que agiu como um tampão, propiciando que se tornassem petróleo os organismos microscópicos que se depositaram no mar formado pelo afastamento dos atuais continentes.

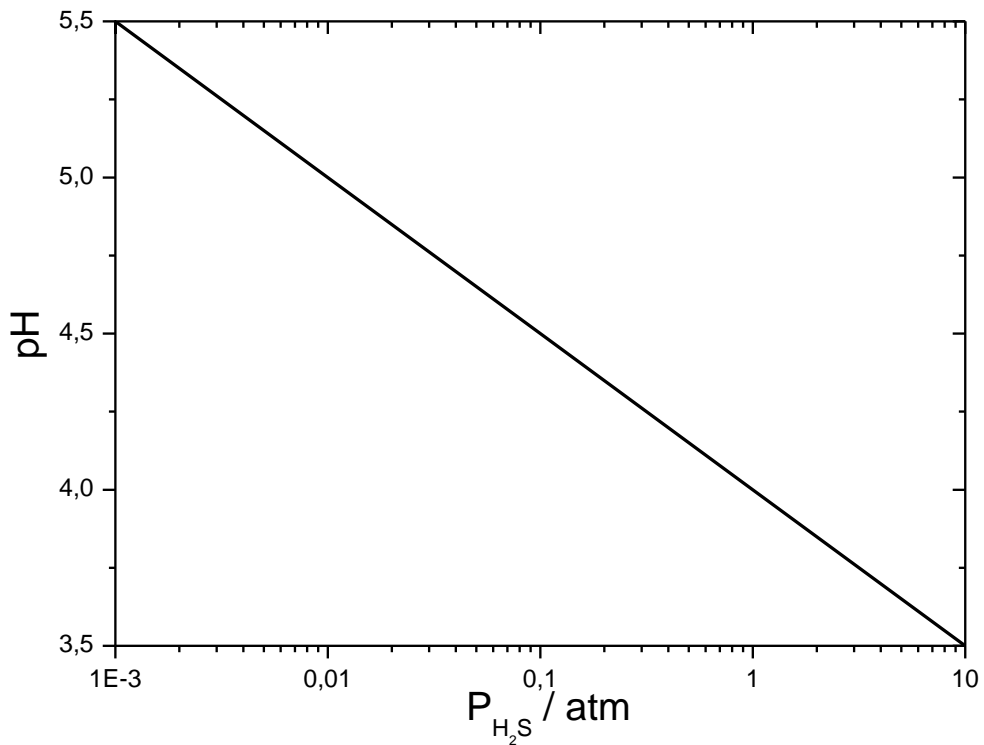
Embora o H_2S não seja corrosivo, torna-se corrosivo na presença de água. A corrosão ácida do H_2S pode afetar qualquer parte do sistema de produção, incluindo os internos dos

poços e as linhas de coleta de óleo e gás. O H_2S tende a dissociar-se na presença de água, formando um ácido fraco, como visto nas equações de (10) a (12).



A constante de ionização informa a porcentagem de íons que são formados durante a dissociação. A constante do sulfeto de hidrogênio possui um fator de 10^{-7} , como visto na Tabela 1, sendo um ácido fraco (para efeitos de comparação, o ácido clorídrico HCl possui K_a igual a 10^7). Com isso, a contribuição do ácido sulfídrico para a diminuição do pH é baixa. Outro fator que influencia na solubilidade do H_2S é a pressão parcial desse ácido ($p_{\text{H}_2\text{S}}$), sendo que em pressões maiores a diminuição do pH é mais significativa devido a maior concentração de gás solubilizado. A Figura 10 mostra o comportamento linear entre o pH da solução e a pressão parcial de hidrogênio.

Figura 10 - Variação do pH da solução com a pressão parcial de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ a 25°C .



Fonte: (SANDER, 2015).

Existe uma linha de referência à pH₂S mínima para que não ocorra a presença de trincas sob tensão em presença de sulfetos (SSC - sulfide stress cracking). Além dos fenômenos de empolamento e HIC, existem outras potenciais consequências do ingresso de hidrogênio atômico no aço, sendo a principal delas o SSC que, quando em conjunto com tensões aplicadas ao material, fratura à temperatura ambiente ou a maiores temperaturas (stress corrosion cracking - SCC).

Tabela 1 - Constantes de equilíbrio e dissociação do H₂S_(aq) a 25°C.

Espécie	Ka	pKa
H ₂ S	1,0 x 10 ⁻⁷	7
HS ⁻	1,0 x 10 ⁻¹⁴	14

Fonte: (AUTOR).

Através da equação geral da constante de dissociação ácida, e utilizando os valores obtidos através da literatura (SUN; NEŠIĆ, 2007) para o ácido sulfídrico apresentados na Tabela 1, nota-se, pela equação (15) o grau de dissociação é maior, aumentando a concentração de HS⁻_(aq).

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7} \quad (13)$$

$$[H^+] = \frac{10^{-7} \cdot [H_2S]}{[HS^-]} \quad (14)$$

$$pH = 7 + \log \frac{[HS^-]_{(aq)}}{[H_2S]_{(aq)}} \quad (15)$$

Já em ambientes com pH maiores, a reação de hidrólise do S²⁻_(aq) prevalece e a distribuição de espécies pode ser representada pela Equação (21), através da dedução apresentada nas Equações (17) a (20).



$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[HS^-].[OH^-]}{[S^{2-}]} = 1 \quad (17)$$

$$[OH^-] = \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (18)$$

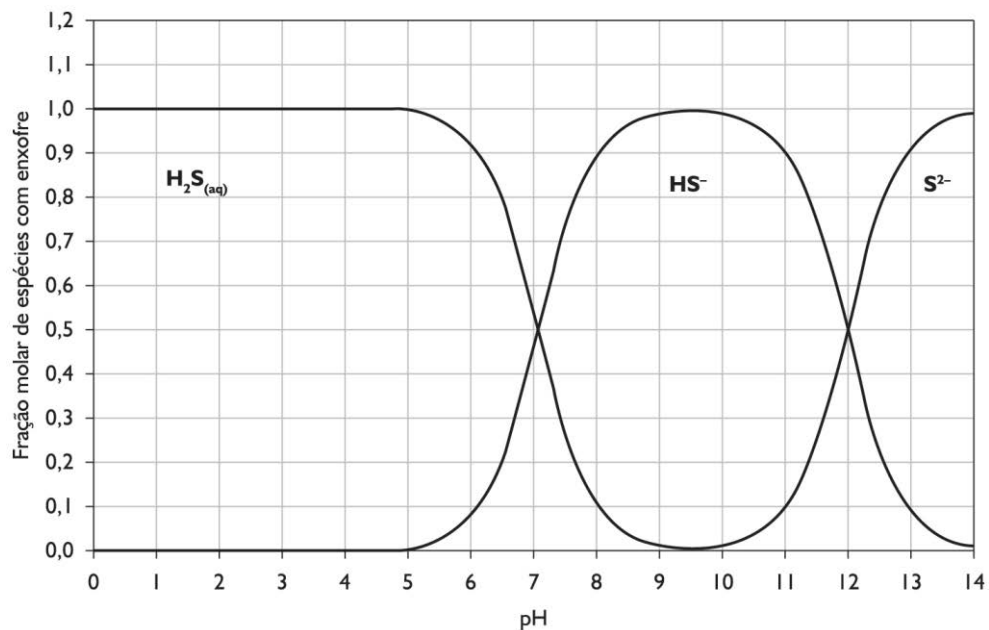
$$-log[OH^-] = -log \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (19)$$

$$pOH = -log \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (20)$$

$$pH = 14 + log \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (21)$$

Com essas equações, pode-se traçar um gráfico representando a distribuição das espécies resultantes da solubilização e dissociação do H₂S em solução aquosa.

Figura 11 - Estabilidade das substâncias que contêm enxofre em solução aquosa, a 25°C.



Fonte: (LADINO; FALLEIROS, 2015).

3 PROCESSO DE FRAGILIZAÇÃO NOS DUTOS

A pesquisa neste campo de estudo é justificada principalmente pelos desafios no setor de óleo e gás. Existe a tendência a um aumento significativo na produção de petróleo no Brasil em vista da descoberta de novas reservas deste combustível fóssil, sendo que cerca de

25% das falhas ocorridas nesta indústria são provenientes da interação dos metais com o hidrogênio.

A necessidade de aços microligados, resistentes aos ambientes agressivos encontrados nas jazidas de petróleo e gás, como no pré-sal que contem quantidades consideráveis de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), requer que todos os setores envolvidos na cadeia produtiva da indústria petroleira conheçam os fatores que influenciam os processos de corrosão e falhas provocadas pelo hidrogênio em tubulações e peças fabricadas com aços microligados (LADINO; FALLEIROS, 2015).

3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A crescente demanda mundial de energia requer a rápida exploração de novas reservas de hidrocarbonetos em locais de difícil acesso. Prevê-se que o consumo anual de gás natural para o ano de 2025 deva alcançar níveis recordes de 4,2 trilhões de metros cúbicos por ano (HILL, 2007); estes incrementos também ocorrerão no caso do petróleo. O impacto da construção dos dutos para transporte de óleo e gás tem influência não só ambiental, como social e econômica e por isso tem grande importância para a sociedade e para a economia, sendo que, uma falha destes dutos pode causar sérios danos ambientais, à saúde e trazer perdas econômicas levando a desafios técnicos e científicos para manter sua integridade em operação.

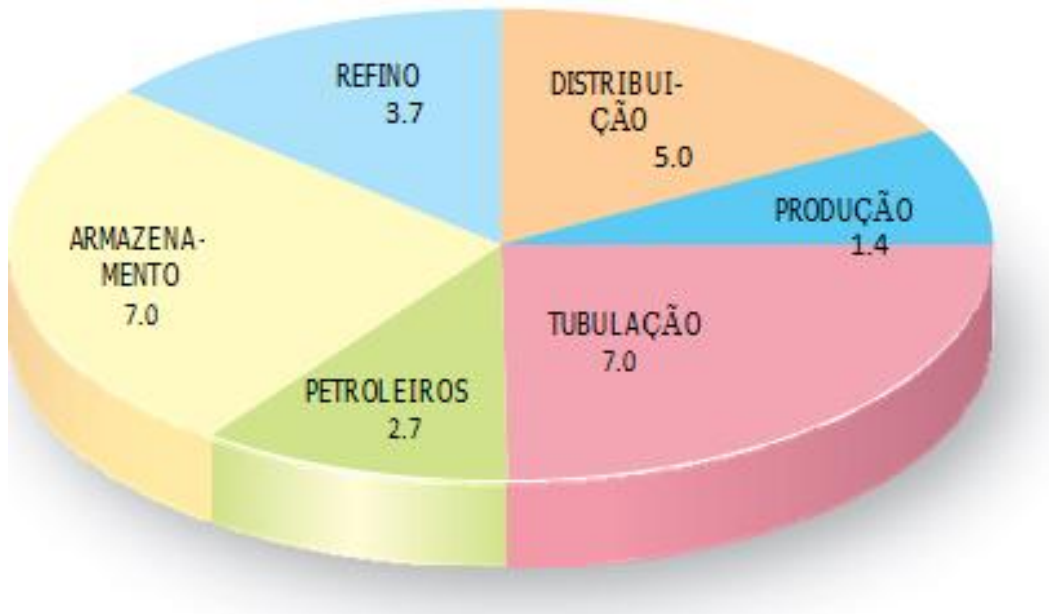
Figura 12 - Falhas em tubulações de transporte de petróleo e gás nos EUA (a) Winchester, Kentucky; (b) Milford; (c) Bellingham, Washington; e (d) San Bruno, California.



Fonte: (LADINO; FALLEIROS, 2015).

Atualmente, as novas jazidas de petróleo e gás exploradas contém altos teores de ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) e, quando em contato com meio aquoso, formam uma solução com potencial altamente corrosivo conhecida como sour gas. Quando os aços de alta resistência e baixa liga corroem em meio aquoso, na presença de H_2S , podem sofrer danos devido ao hidrogênio que gera falhas repentinas, altamente destrutivas e perigosas. Portanto, os aços utilizados na construção dos dutos para o transporte de combustíveis necessitam ter alta resistência aos danos provocados pelo hidrogênio em ambientes ácidos e elevadas propriedades mecânicas.

Figura 13 – Gastos com o mercado de óleo e gás em milhões de dolares.



Fonte: Adaptado de (KOCH, 2002).

O custo com corrosão foi pela primeira vez amplamente divulgado por Uhlig em 1949, na conferência científica sobre conservação e utilização de reservas minerais realizada em Nova York pela ONU, que estimou um gasto de 5,5 Bilhões de dólares com corrosão ao ano nos Estados Unidos. E em 1965 o National Bureau Standards publicava um relatório estimando em cerca de 10 Bilhões de dólares o gasto dos Estados Unidos. Após vários estudos sobre o tema foi estimado que o custo anual com corrosão é da ordem de 3,5% do PNB (Produto Nacional Bruto) (KOCH, 2002).

Embora o custo seja uma consequência importante do controle e conscientização de corrosão, de igual importância é o potencial impacto da corrosão sobre saúde, segurança e meio ambiente. Se não for controlada ou mal controlada, a corrosão pode afetar seriamente a integridade da planta e do equipamento, bem como sua capacidade de manutenção. Isso aumenta o risco de vazamentos e descargas de fluidos e gases frequentemente inflamáveis que apresentam um risco à saúde e segurança potencialmente grave. Além disso, tais vazamentos podem ter propriedades e consequências ambientais inaceitáveis inerentes ao próprio fluido e com produtos químicos de produção adicionados ao processamento e ao transporte (por exemplo, inibidores de incrustação, desmulsificantes, inibidores de corrosão).

Nos últimos 15 anos, houve uma maior conscientização e sensibilidade ao impacto ambiental do uso e posterior descarga dos produtos químicos industriais. No caso da indústria de produção e exploração de petróleo e gás, a aplicação de produtos químicos de produção

(por exemplo, inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, biocidas e desmulsificadores) é agora essencial para uma operação bem-sucedida da maioria dos campos de petróleo e gás, mas com isso existe o risco de sua entrada subsequente no meio ambiente.

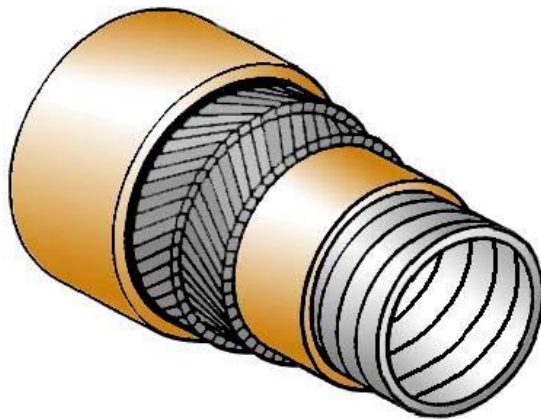
Com os incentivos à exploração offshore de petróleo e gás, crescem as necessidades de maior segurança na prospecção e no transporte desses hidrocarbonetos. Os tubos utilizados nas tubulações são classificados como risers.

3.2 TIPOS DE *RISERS*

Os *risers* são elementos que constituem o sistema marítimo de produção de petróleo, fazendo a ligação física da plataforma até o poço e são responsáveis pelo transporte de óleo e gás para a plataforma. São considerados estruturas esbeltas por ter uma razão pequena entre o diâmetro e o comprimento. A expectativa de vida de um *riser* é geralmente limitada a 15 anos, e após esse período, o riser seria removido para inspeção e, se necessário, substituído.

Quanto à concepção estrutural, existem dois tipos de *risers*: os flexíveis e os rígidos. Os *risers* flexíveis são formados por várias camadas possuindo funções estruturais próprias e por isso são sistemas complexos. Um *riser* flexível típico é composto por pelo menos cinco camadas concêntricas. Esse tipo de estrutura costuma ser resistente e bastante flexível, embora relativamente caro. Além dessas características, essa estrutura é bastante complexa e devido a isso, surgiram pesquisas por alternativas mais econômicas como o riser rígido.

Figura 14 - Riser flexível típico



Fonte: (AUTOR).

Os *risers* rígidos tem uma construção muito mais simples comparada com os *risers* flexíveis por serem simplesmente tubos de aço soldados e apresentam maior capacidade de carga. A Tabela 2 compara os *risers* rígidos e flexíveis.

Tabela 2 - Comparação entre *risers* rígidos e flexíveis.

Flexíveis	Rígidos
Maior flexibilidade devido ao menor raio de curvatura	Menor flexibilidade devido ao maior raio de curvatura
Menor sensibilidade aos acidentes no fundo do mar	Maior sensibilidade aos acidentes no fundo do mar
Baixa rigidez à flexão, permitindo ajustar-se aos movimentos da plataforma, e elevada rigidez axial	Menor custo e são capazes de resistir a altas pressões, tornando sua utilização interessante em águas profundas e ultra profundas

Fonte: (AUTOR).

3.3 MATERIAIS USADOS NA FABRICAÇÃO DOS DUTOS

A seleção do material é mais um grau de liberdade no projeto e por isso requer um maior número de análises. Os materiais utilizados na construção dos *risers* rígidos são definidos por norma, como American Petroleum Institute (1998 e 2000) e Det Norske Veritas (2001 e 2002). Dentre as várias opções existentes, o mais utilizado é o aço, com opções que vão desde o aço carbono até os inoxidáveis austeníticos, ferríticos, martensíticos ou duplex.

Atualmente, pesquisadores vem considerando alternativas viáveis de materiais como o titânio por possuir uma baixa relação entre densidade e resistência mecânica e um alto módulo de resistência. A desvantagem de usar esses tipos de materiais é principalmente o alto custo e esse fator torna muitas construções inviáveis.

A Tabela 3 traz alguns exemplos de materiais disponíveis e usualmente empregados na construção de *risers*, assim como algumas de suas propriedades.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de aços disponíveis comercialmente.

Classificação	Tensão de escoamento (Mpa)	Tensão de ruptura (Mpa)
B	241	414
X42	290	414
X46	317	434
X52	359	455
X56	386	490
X60	414	517
X65	448	531
X70	483	565
X80	552	621

Fonte: (AUTOR).

Os tubos mais utilizados para o transporte de gás natural e petróleo são fabricados de aços microligados como os API 5L X65 e X70. A procura por redução de custos tem demandado o desenvolvimento de aços com uma combinação de alta resistência e maior ductilidade, que permitam a operação a maiores pressões e baixas temperaturas. Estas características são alcançadas modificando fatores como refino dos grãos de ferrita, endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e por transformação de fase.

O tubo sem emendas é muito menos suscetível ao HIC do que o tubo formado a partir da placa, mas não é considerado imune. As inclusões tendem a estar na superfície interna do tubo, o que reduz o efeito sobre a integridade da tubagem. A maioria das empresas impõe restrições ao teor de enxofre do aço para evitar HIC severo de tubos sem emendas, tipicamente 0,01%. Para peças forjadas, o teor de enxofre deve ser limitado a 0,025% no máximo.

A metalurgia do aço deve ser modificada para aumentar a resistência à HIC. A abordagem adotada é produzir aço com um teor de enxofre residual muito baixo por seleção cuidadosa de minérios primários e tratamento de fusão. O risco e gravidade da HIC aumenta com um pH menor (PALMER; KING, 2004). A água condensada em gasodutos é geralmente mais ácida do que a formação de água em oleodutos para as mesmas pressões parciais de dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio, pois a água formada em oleodutos contém sais que aumentam o pH. Portanto, o material dos gasodutos para o serviço em ambiente sour normalmente precisa de uma maior resistência ao HIC do que o material para oleodutos.

Os oleodutos que sofrem ataques de HIC geralmente podem ser mantidos em serviço até que uma linha de substituição possa ser construída, dependendo da extensão do trincamento e da criticidade da linha. Uma vez que a extensão do trincamento ao longo do comprimento da tubagem é desconhecida, é usual reduzir a pressão de operação pois isso reduz a taxa de corrosão ao reduzir a pressão parcial dos gases corrosivos. No entanto, para condições corrosivas muito severas, esse procedimento não é muito usual e eficaz. Cada caso deve ser considerado em mérito e atenção aos regulamentos ambientais e de segurança.

3.3.1 Aços API

Os aços mais utilizados em tubos, vasos de pressão e estruturas navais, são os aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) que são empregados em aplicações que requerem custo relativamente baixo, boa resistência mecânica e boa tenacidade à fratura.

Os aços utilizados para transporte de óleo e gás são padronizados pela norma API 5L a qual define a classe dos aços pela sua resistência mecânica (terminologia: X mais o limite de resistência em ksi). O Instituto Americano de Petróleo (API - American Petroleum Institute) apresenta uma classificação para os aços empregados na fabricação de dutos em função de sua composição química e resistência mecânica seguindo a norma. A classificação ARBL se encaixa em vários graus dos aços especificados na norma API 5L. Usualmente, estes aços são microligados com nióbio, titânio ou vanádio, garantindo boa tenacidade à fratura, alta resistência à tração e resistência à fragilização por hidrogênio.

A escolha dos aços X60 e X70 para a fabricação de dutos de transporte de óleo e gás deve-se ao fato de que sua tecnologia de fabricação é dominada no país. Os aços mais resistentes, das famílias X80, X100 e X120, ainda não são processados em escala comercial no Brasil. A composição química de cada grau dos aços é descrita na norma API e determina as características para sua aplicação. O carbono, manganês e silício aumentam a resistência mecânica dos aços.

3.4 TIPOS DE PETRÓLEO COM RELAÇÃO AO TEOR DE ENXOFRE

Existem duas classificações para o tipo de petróleo com relação ao teor de enxofre: *Sweet* (doce) e *Sour* (azedo). Esses termos são uma referência ao teor de enxofre do petróleo bruto. Os primeiros garimpeiros provavam o óleo para determinar sua qualidade, sendo que

óleo com baixo teor de enxofre tinha um gosto doce. O produto bruto é atualmente considerado como doce se ele conter menos de 0,5% de enxofre.

3.4.1 Sweet

O petróleo doce é mais fácil de ser refinado e mais seguro para extração e transporte do que o petróleo azedo bruto. Como o enxofre é corrosivo, o petróleo leve também causa menos danos às refinarias e, portanto, resulta em menores custos de manutenção ao longo do tempo. Devido a todos esses fatores, o petróleo doce possui um ganho de até US \$ 15 por barril em relação ao azedo.

Os locais principais onde o petróleo doce é encontrado incluem a Bacia dos Apalaches no Leste da América do Norte, o oeste do Texas, a Formação Bakken de Dakota do Norte e Saskatchewan, o Mar do Norte da Europa, África do Norte, Austrália e o Extremo Oriente, incluindo a Indonésia.

3.4.2 Sour

O petróleo bruto azedo possui mais de 0,5% de enxofre e parte disso é sob a forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e também contém mais dióxido de carbono (CO_2). A maioria do enxofre é ligado a átomos de carbono, no entanto, grandes quantidades de sulfeto de hidrogênio no petróleo azedo podem causar sérios problemas de saúde ou mesmo serem fatais. O sulfeto de hidrogênio é um risco tamanho que o petróleo azedo precisa ser estabilizado por meio de remoção de sulfeto de hidrogênio antes de poder ser transportado por petroleiros. As normas estatais exigem a remoção do H_2S e de outros sulfetos presentes no gás e hoje existem diversos processos industriais para remoção do H_2S . A Hidrodessulfurização (HDS) por hidrogênio é um tipo de processo químico catalítico usado para remover enxofre (S) através da adição de hidrogênio, visando otimizar a obtenção dos subprodutos.

3.5 FRATURA INDUZIDA POR HIDROGÊNIO EM DUTOS DE ÓLEO E GÁS

Hydrogen Induced Cracking (HIC) foi uma denominação introduzida para descrever a fratura de tubulações e vasos de pressão de aços microligados utilizados na indústria petroquímica quando em serviço e esta designação foi adotada pela NACE International (National Association of Corrosion Engineers).

Na ausência de H_2S , 98% dos átomos de hidrogênio, formados pela corrosão do aço em meios ácidos, combinam-se formando gás hidrogênio na superfície do metal e o restante difunde-se para o interior do aço. Mas, na presença de H_2S , é retardada a cinética da reação de formação de hidrogênio molecular, fazendo com que o teor de hidrogênio que difunde para o interior do material aumente em até 10 vezes (PALMER; KING, 2004).

A fratura induzida pelo hidrogênio aparece tipicamente em temperaturas abaixo de $90^\circ C$, sendo que a temperatura na qual encontram-se os dutos giram em torno de $4^\circ C$. A ruptura nos dutos caracteriza-se por ser frágil e tipicamente orientada, paralela à direção de laminação da chapa. Essas trincas podem aparecer na ausência de tensão e se propagam na forma de linhas ou degraus.

Figura 15 - Fratura induzida por hidrogênio em aço de um tubo API 5L X65 exposto ao meio ácido.



Fonte: (PALMER; KING, 2004).

A presença de gás sulfídrico H_2S no ambiente de exploração de petróleo, reage com o ferro, formando películas de sulfeto de ferro, FeS , e hidrogênio atômico. Com isso, há a possibilidade de penetração do hidrogênio atômico no material, já que a transformação de hidrogênio atômico para molecular, como visto, é retardada pela presença de sulfeto, cianeto, arsênico, selênio, fósforo e antimônio.



A presença de cianeto, HCN, no meio, reage com a película protetora de sulfeto de ferro que inibe a corrosão, regenerando H₂S.



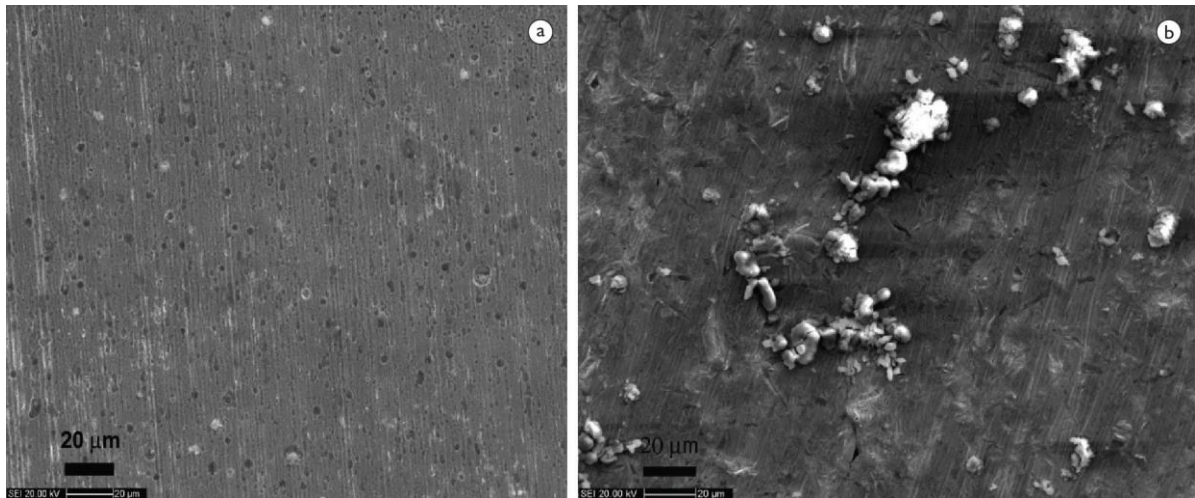
Sem a película protetora, o ferro fica novamente exposto reagindo com o H₂S, formando mais uma vez hidrogênio atômico, causando a fragilização do material

O CO₂ presente na solução reage com a água formando ácido carbônico (H₂CO₃), responsável por diminuir o pH. O pH abaixo de 5 tem um papel importante neste processo, pois promove a formação de átomos de hidrogênio mediante a corrosão do ferro e dá estabilidade ao ácido sulfídrico aquoso, H₂S_(aq), o qual tem como única função atrasar a cinética de formação de H₂ permitindo a absorção de H⁺ pela matriz.

O H₂S também provoca diminuição do pH da solução, porém é um ácido mais fraco comparado ao ácido carbônico. Mas, apesar de ser um ácido fraco, o H₂S é capaz de acelerar o processo corrosivo através da diminuição do pH. Pesquisadores observaram (LADINO; FALLEIROS, 2015) que numa solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄), com pH entre 0,5 e 2, a taxa de corrosão do ferro é acelerada com a adição de H₂S. Além disso, o H₂S reage com oxigênio dissolvido produzindo enxofre (S), por isso, um eletrólito que contém H₂S sinaliza visualmente a ausência de oxigênio, pois, em caso contrário, ocorre o turvamento da solução.

Apesar do sulfeto de hidrogênio acelerar a corrosão do aço, pode ocorrer o contrário, ou seja, a inibição do processo corrosivo, dependendo da condição: a velocidade de corrosão é acelerada para eletrólitos ácidos (pH muito baixo – aproximadamente zero), mas, dependendo das condições de concentração de H₂S, pH, tempo de imersão do aço, temperatura e potenciais de eletrodo, pode ocorrer a inibição da corrosão através da formação de sulfeto de ferro (Fe_xS_y). Esse fenômeno ocorre devido a formação de um filme de Fe_xS_y na superfície durante a corrosão do aço na presença de H₂S, para certo intervalo de pH, reduzindo a taxa da corrosão. A diminuição do pH desfavorece a formação da camada de sulfeto de ferro, que atua como barreira contra a corrosão entre o eletrólito e o metal. De fato, para baixos pH (3,3) e baixos potenciais de eletrodo o composto de enxofre termodinamicamente estável é o H₂S e não o Fe_xS_y. Assim, tem-se uma velocidade de corrosão maior em eletrólitos ácidos comparativamente à solução B (4,8 < pH < 5,4), vistos na figura 16.

Figura 16 - Superfície de tubo API 5L X65 após ensaio de resistência de polarização. (a) Solução A, pH 3,3; (b) Solução B, pH 5.



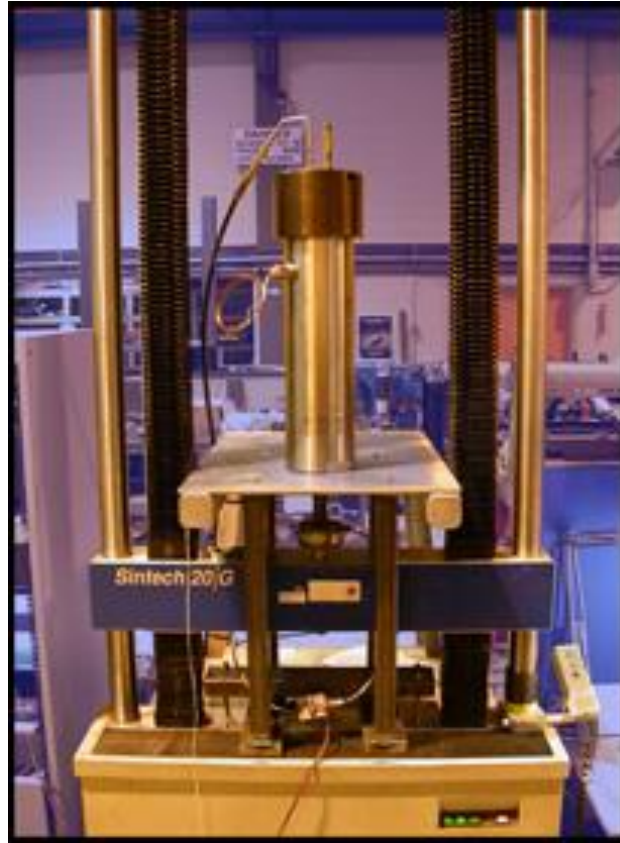
Fonte: (SANDER, 2015).

3.6 TESTES DE DETECÇÃO

Devido o contato direto e constante com o meio agressivo, testes de fragilização por hidrogênio são muito importantes e frequentes para as indústrias produtoras de aço usados no transporte de óleo e gás. Antigamente, era comum as indústrias enviarem as amostras a serem testadas para outros laboratórios, ou seja, terceirizavam os testes. Porém, ultimamente as empresas, para terem certeza de que as especificações das normas de segurança e qualidade sejam atingidas, começaram a adquirir equipamentos para testes de fragilização e realizá-los em seus próprios laboratórios. A norma ASTM F519-13 corresponde ao Método Padrão de Teste para Avaliação de Fragilização Mecânica por Hidrogênio após Processos de Deposição/Revestimento em Ambientes de Serviço.

O teste apresentado pela norma permite a determinação da suscetibilidade do material à fragilização por hidrogênio e é relativamente simples, podendo ser usados corpos de prova usinados ou dispositivos finalizados, realizado em temperatura ambiente. O teste consiste em aplicar uma tensão mecânica ao material relativa a 75% do seu valor de escoamento, durante 200 horas, à temperatura ambiente. Alguns equipamentos como o ATS 2330 MAN garantem reprodutibilidade, precisão e resultados. Permitindo a simulação de diversos tipos de ambientes de trabalho e utilização de vários corpos de prova, aumentando a produtividade.

Figura 17 – Máquina de testes para fragilização por hidrogênio.



Fonte: (HERRING, 2017).

Primeiramente, o corpo de prova passa pelos processos de deposição ou de revestimento adequados para ser posteriormente testado. Após ser realizado o teste e se os requisitos colocados pela norma forem atingidos, todo o lote do material é enviado para produção na fábrica. Essa tendência de adquirir o equipamento traz vantagens à empresa pois, como a duração do teste é longa, a companhia que possui o equipamento em seu próprio laboratório terá acesso aos resultados mais rapidamente do que se o ensaio fosse realizado em outro lugar, ajudando a diminuir o tempo de entrega do material ao consumidor.

Além disso, ao se levar os corpos de prova para ensaios em laboratórios externos, não se tem mais o controle absoluto sobre os resultados, ou seja, não se tem a certeza de que as amostras a serem testadas estão sob as condições de armazenamento corretas, o que pode levá-los à falha prematura. Dessa forma, falsos resultados podem ser obtidos, gerando altos custos para a empresa.

4 MÉTODOS DE CONTROLE

Soluções metalúrgicas podem ser eficazes contra a corrosão, mas seus custos podem estar além do limite econômico de muitos projetos dos campos petrolíferos. Construir cada estrutura e tubulação de irídio - o elemento mais resistente à corrosão - pode ganhar a batalha contra a corrosão, mas ficar sujeito a despesas insustentáveis, e isso seria também assumir uma oferta insuficiente de irídio existente no mundo. O alumínio é um metal resistente à corrosão usado em muitas aplicações de campos petrolíferos, no entanto, é inadequado para operações de alta pressão e alta temperatura. Além disso, embora o alumínio seja considerado resistente à corrosão na água do mar, o mecanismo de resistência depende da formação de uma fina película de óxido de alumínio na superfície do metal. Em ambientes com altos níveis de acidez (baixo pH) ou alcalinidade (alto pH), o óxido de alumínio pode se tornar instável e, portanto, não-protetora. Em muitos casos, as ligas de aço são necessárias para atender às exigências de resistência e custo.

Embora a seleção de materiais seja uma parte importante do processo de controle de corrosão, uma vez que o equipamento é implantado, as operações de campo petrolífero geralmente seguem três metodologias para combater a corrosão. Operadores e empresas de serviços dependem de revestimentos superficiais para proteger metais susceptíveis, proteção catódica para proteção ativa e inibidores como uma opção de tratamento de baixo custo.

Revestimentos de superfície fornecem resistência química e mecânica. Eles também podem oferecer proteção térmica. Para o revestimento de superfície proporcionar máxima eficácia, é necessária boa aderência à superfície alvo sendo disponíveis em tipos orgânicos e inorgânicos. Os revestimentos orgânicos incluem epóxis, resinas fenólicas, poliuretanos, polietilenos e poliésteres. Os metais aplicados na forma de suspensões e galvanoplastia são exemplos de revestimentos inorgânicos. Cerâmicas inorgânicas podem também ser aplicadas para proteger superfícies, embora normalmente não seja uma solução de tecnologia avançada.

A proteção catódica (PC) consiste em duas formas primárias: passiva e ativa. Em qualquer uma das formas, ela depende de um movimento de elétrons (corrente) de um ânodo externo para o material que está sendo protegido, que atua como um cátodo. Tanto o cátodo como o ânodo devem estar no mesmo eletrólito e conectados eletricamente. O uso mais comum da PC é a proteção de grandes estruturas, tubulações, invólucros e equipamentos expostos. Hoje, a PC usa elementos sacrificiais feitos de alumínio, zinco e magnésio para proteger o aço de grandes estruturas e tubulações. Estes metais criam o acoplamento galvânico que estabelece um caminho de corrente entre o ânodo e o cátodo e, ao longo do

tempo, o ânodo sacrificial, em vez da estrutura protegida, experimenta perda de metal. A colocação e distribuição adequadas dos ânodos são cruciais para garantir que todas as partes da estrutura estejam suficientemente protegidas.

4.1 PROTEÇÃO

Como a maior susceptibilidade a HIC ocorre quando se tem maior resistência mecânica, a utilização de dutos em ambientes sour gas tem sido limitada ao grau X65 ou inferiores. Porém, os dutos de grau X70 tem mostrado bom desempenho em ambientes ácidos quando realizado testes em laboratório nos projetos de ligas e novos processos de laminação controlada.

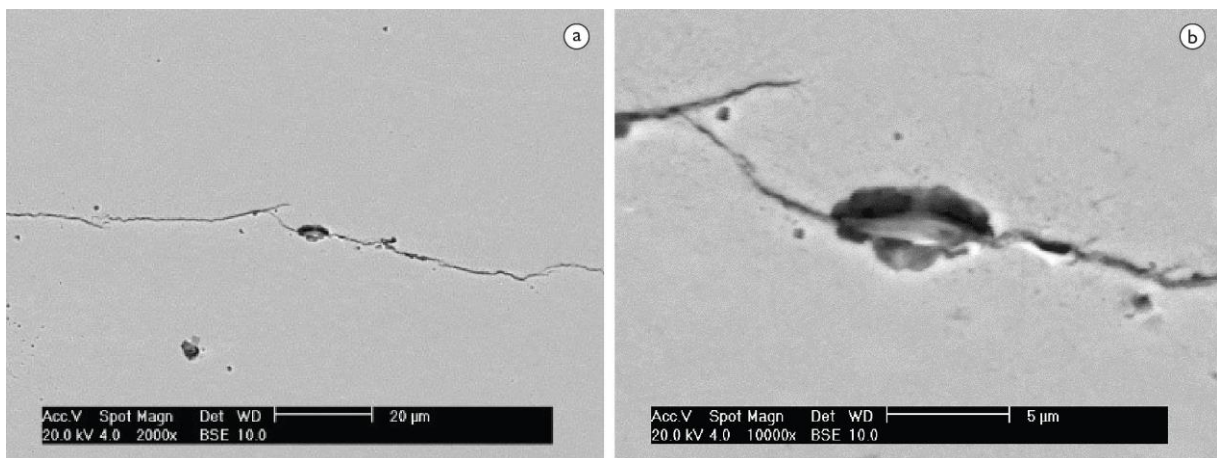
Algumas medidas necessárias para aumentar a resistência a HIC dos aços são: diminuição da concentração de átomos de hidrogênio adsorvidos, diminuição dos sítios preferenciais de deposição de hidrogênio para que não haja o trincamento devido ao atingimento da concentração limite de hidrogênio e, durante o processo de laminação, controlar as microestruturas.

Em soluções com pH maior do que 4,5, a adsorção do hidrogênio pelos metais pode ser diminuída com a adição de alguns elementos de liga como Cu e Cr, sendo que o Cu estabiliza a camada de sulfeto de ferro diminuindo a quantidade de hidrogênio que se difunde no aço. Porém, ao se utilizar Cu para aumentar a resistência ao HIC, o uso de Mo deve ser evitado pois ele destrói as propriedades protetoras da camada de sulfeto de ferro. Soluções mais severas, contendo cloreto de sódio (NaCl), ácido acético e saturada com H₂S, a adição de elementos de liga não tem um papel de destaque, por isso é importante desenvolver outras tecnologias para prevenir o HIC.

O fator mais importante na produção de aços resistentes ao HIC é o controle das inclusões não metálicas e a segregação no centro da chapa. As impurezas normais presentes nos aços e ferros fundidos são o fósforo, o enxofre, o manganês, o silício e o alumínio. A maior parte dessas impurezas acaba reagindo entre si ou com outros elementos não-metálicos como o oxigênio e, eventualmente, o nitrogênio, formando as “inclusões não metálicas”. A formação dessas inclusões se dá, em grande parte, na fase final de desoxidação dos aços. A inevitabilidade das condições de aplicação dos aços torna-se cada vez mais severa, como na exploração de petróleo, o estudo do efeito das inclusões nessas propriedades e o aperfeiçoamento das condições de fabricação tem concentrado a atenção das pesquisas.

A susceptibilidade ao HIC está fortemente ligada com a composição química dos aços e com os parâmetros de processo, já que estes afetam a formação de inclusões e a facilidade do material de acomodar hidrogênio na rede cristalina (HUANG et al, 2015). Os sítios preferenciais para a nucleação de trincas devido ao acúmulo de hidrogênio são inclusões não metálicas como MnS. Como visto na figura 18 (a), a interface matriz/inclusão foi desgastada provocada pela concentração de hidrogênio durante a exposição ao ambiente com H₂S. Estudos laboratoriais realizados em tubos API 5L X80 e X100 mostraram que as trincas geradas pelo hidrogênio estão associadas às inclusões enriquecidas de Al e Si em materiais que possuem baixa quantidade de inclusões de MnS (XUE et al, 2011). Além disso, o formato dessas inclusões é importante para uma boa resistência ao HIC, pois se o material apresentar inclusões de forma alongadas ou angulosas, o acúmulo de tensão se torna maior e facilita o ancoramento de hidrogênio livre.

Figura 18 - Amostra de tubo API 5L X80 submetido à solução NACE TM 0284-2003, (a) Inclusão de Al e Mg no local de propagação da trinca; (b) Detalhe da degradação da interface inclusão/matriz.



Fonte: (XUE et al, 2011).

Também é recomendado, após terminado o processo de fabricação do material, submetê-lo ao processo de recozimento a uma temperatura baixa (aproximadamente 190°C) o qual permite a difusão do hidrogênio e sua liberação na superfície. Essa desidrogenação evita o dano causado pelo hidrogênio devido aos processos de eletrodeposição e decapagem ácida.

4.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

Outra linha de defesa contra a corrosão são os inibidores, dos quais há uma variedade de tipos e aplicações. O principal objetivo dos inibidores é interromper o processo eletroquímico pelo qual a célula de corrosão se forma entre o metal e os líquidos dentro e ao redor do equipamento. Os inibidores podem ser um método flexível e econômico de combater a corrosão, e a aplicação do inibidor pode ser alterada quando as condições mudam. Embora a aquisição e o fornecimento do inibidor gerem um custo contínuo, os custos mais baixos associados com o uso de aços resistentes à corrosão de baixo teor de carbono geralmente mais do que compensam a diferença.

Os inibidores se dividem em quatro categorias principais: escavadores, agentes reativos, formadores de fase de vapor e de película. Os eliminadores de oxigênio são frequentemente utilizados em operações em que o oxigênio representa uma ameaça corrosiva. Estes agentes não só reduzem a corrosão por oxidação, como também controlam o crescimento de microrganismos que requerem oxigênio para proliferar.

Os eliminadores de sulfeto de hidrogênio reduzem o nível de H_2S na corrente de fluxo. Exemplos de sequestradores de H_2S são aminas, aldeídos e carboxilatos de zinco. Formas comuns de aminas são monoetanolamina (MEA) e monometilamina (MMA) triazina. Em algumas situações, os operadores podem ser capazes de regenerar MEA e MMA para reinjeção e reutilização (MACKAY,2016).

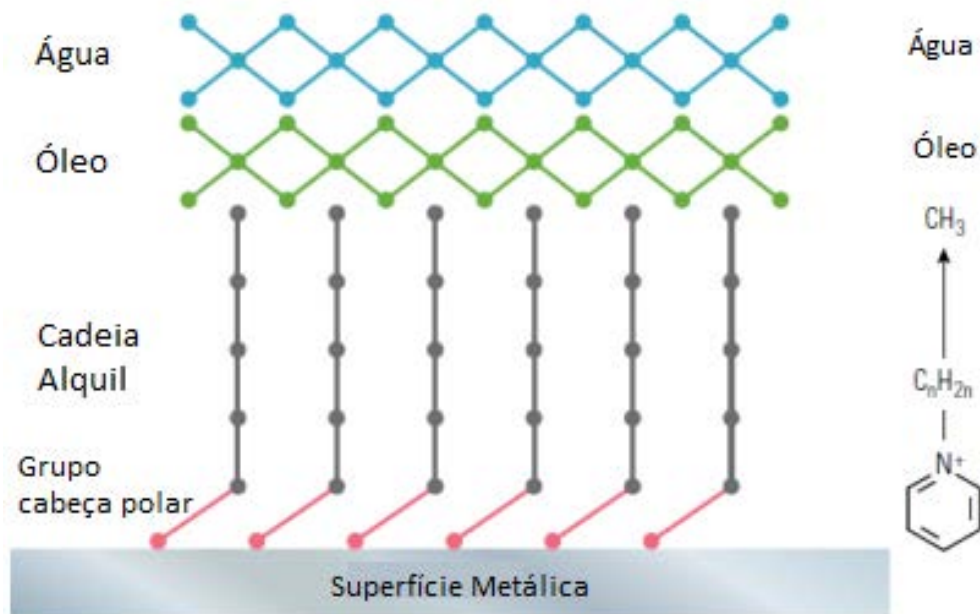
A inibição reativa opera ao nível do cátodo para a célula de corrosão. Os cátions do inibidor reagem com os ânions catódicos para formar películas insolúveis, que aderem à superfície dos metais e impedem o O_2 de entrar em contato com o metal. Estes filmes também impedem a evolução de H_2 , um subproduto da célula de corrosão. Alguns exemplos são formas de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio e óxidos de ferro. Os inibidores reativos podem também servir como venenos ao processo da célula de corrosão ao interferir na formação de H_2 e reduzir as taxas de reação tanto no cátodo como no ânodo.

4.2.1 Formadores de filme

Formadores de filme são os inibidores de corrosão mais utilizados na indústria de petróleo e gás. Eles criam uma camada contínua entre o metal e os fluidos reativos, reduzindo assim o ataque de elementos corrosivos (Figura 19). Eles também podem anexar-se à superfície do metal corroído, alterando-o e reduzindo a taxa de corrosão. Embora sejam

eficazes na redução da corrosão de CO_2 e H_2S , os formadores de película não são eficazes contra a corrosão de O_2 . Embora variem em composição e forma de proteção, os formadores de filme criam barreiras entre elementos corrosivos (água e óleo - topo) e superfícies metálicas. Os inibidores podem ser adsorvidos na superfície (cadeias de alquil - meio) ou formarem uma ligação forte ao compartilhar cargas com o metal (grupo de cabeça polar - fundo). Quando as moléculas do grupo da cabeça polar de formadores de filme se ligam à superfície do metal, uma porção da molécula se estende para dentro do fluido. Esta cauda geralmente solúvel em óleo é hidrofóbica, repelindo a água da superfície do metal (MACKAY,2016).

Figura 19 – Como agem os formadores de filme.



Fonte: Adaptado de (MACKAY et al, 2016).

Formadores de película estão disponíveis em formulações solúveis em óleo, solúveis em água e formas dispersíveis em água solúvel em óleo. Inibidores solúveis em óleo são usados para tratar poços produtores de óleo e gás. Inibidores solúveis em água são usados em correntes de fluxo de alto volume de água, incluindo aqueles encontrados na produção de poços, linhas de transmissão e separadores. Inibidores dispersíveis em água solúvel em óleo são usados em poços de petróleo e gás que também produzem água.

Os inibidores de formação de filme assumem várias formas químicas, mas são tipicamente compostos de cadeias de carbono longas contendo nitrogênio, ésteres de fosfato

ou anidridos. Os inibidores podem aderir ou ser adsorvidos na superfície do metal, que impede que os produtos corrosivos ataquem o metal. Os inibidores de formação de filme mais eficazes criam uma ligação molecular na superfície do metal num processo de compartilhamento de carga ou transferência de carga. Para uma inibição eficaz, a superfície do metal a ser protegido deve ser totalmente coberta e injeções adequadas das concentrações do inibidor são cruciais. Depois de interagirem com os elementos corrosivos, alguns inibidores são gradualmente removidos da superfície metálica e devem ser continuamente reabastecidos com novo inibidor.

Na indústria do petróleo, os inibidores orgânicos são frequentemente usados porque podem formar camadas protetoras mesmo na presença de hidrocarbonetos. As amidas e imidazolininas são exemplos de inibidores orgânicos formadores de película que são eficazes numa ampla gama de condições, especialmente em ambientes de corrosão de gás doce (CO_2) e azedo (H_2S). Eles podem ser solúveis em água ou óleo. As aminas, que são também inibidores orgânicos, são eficazes para a corrosão doce e azeda, mas podem apresentar toxicidade biológica e, portanto, não são tão amigáveis ao ambiente quanto as amidas.

Os inibidores orgânicos são conhecidos geralmente como inibidores de adsorção pois acredita-se que sua inibição tem como fator primordial a adsorção na superfície do material que irá proteger.

Esses inibidores são conhecidos há muito tempo e são classificados em inibidores dos tipos “O”, “S” e “N”, conforme sua atuação seja atribuída a moléculas com grupos funcionais contendo, respectivamente, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Há também alguns inibidores que contêm fósforo ou arsênio (MACKAY,2016).

Muitos agentes formadores de película adicionais são utilizados na indústria de petróleo e gás, incluindo ésteres de fosfato, ésteres quaternários, ácidos dímeros e trímeros e compostos quaternários de alquilpiridina. Os testes laboratoriais são utilizados para estabelecer concentrações ótimas, tolerâncias de fluidos, estabilidade, eficácia e persistência do filme. A seleção de inibidores pode ser um processo complicado e, tipicamente, tem de ser ajustada ao longo do tempo para satisfazer as exigências das condições de fluidos mutáveis.

Embora muito eficientes, os inibidores de corrosão são, em sua maioria, bastante tóxicos. Assim, órgãos ambientais acabaram solicitando a proibição em muitos países. Um exemplo típico são os cromatos que estão proibidos na maioria dos países desenvolvidos. Conseqüentemente, os países começaram a procurar inibidores de corrosão que não interferiam no ambiente.

O desenvolvimento na pesquisa de plantas tem ajudado a encontrar em várias espécies de vegetais algumas substâncias que possuem radicais orgânicos com a função de inibidores.

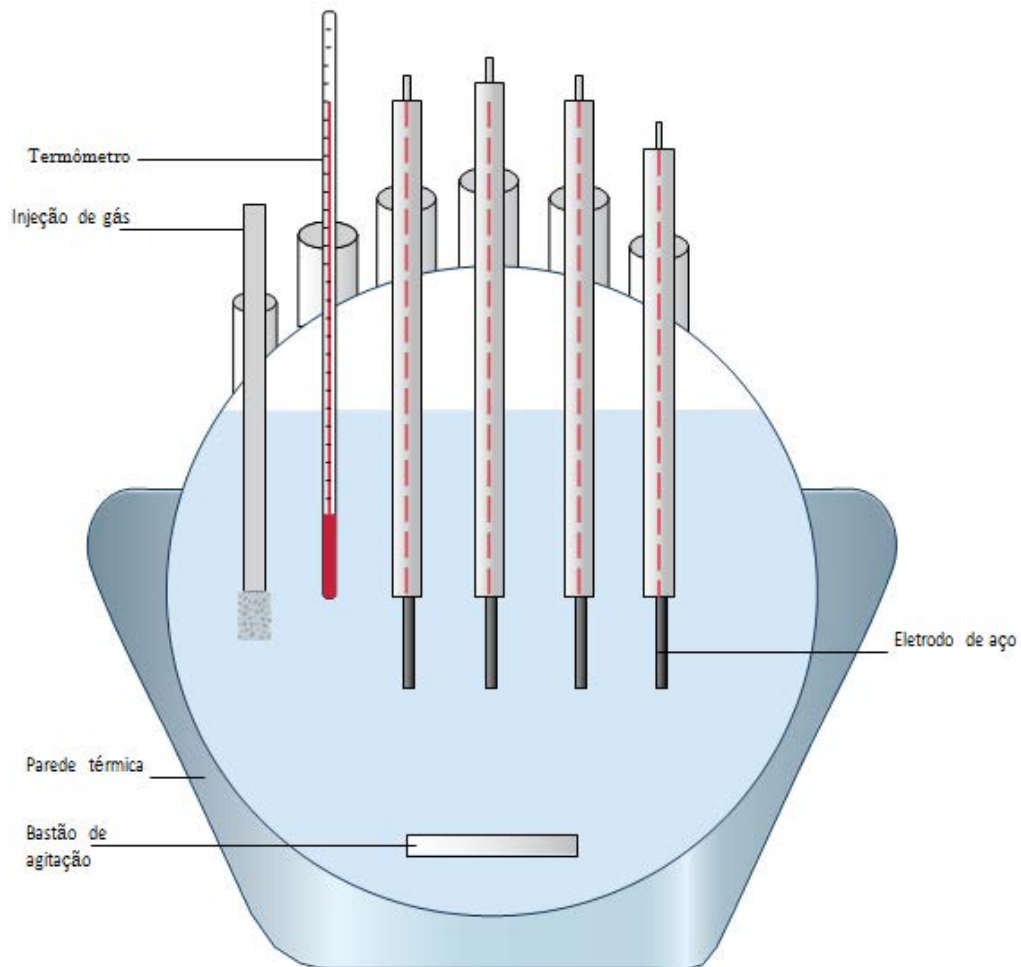
4.2.2 Seleção de inibidores

A avaliação laboratorial é a chave para o desenvolvimento de um programa eficaz na seleção de inibidores para o controle da corrosão. Os técnicos iniciam o processo usando amostras de fluidos que replicam condições de campo (os fluidos reais são melhores se estiverem disponíveis). A partir de testes laboratoriais, as taxas de corrosão podem ser medidas e as previsões podem ser feitas para operações em larga escala. Os métodos para testar inibidores de corrosão incluem os seguintes testes: roda, chaleira (também chamado testes de resistência à polarização linear), eletrodo de cilindro rotativo, autoclave, impacto de jato e circuito de fluxo.

O ensaio de roda mede a perda de metal durante um período específico de exposição a líquidos corrosivos. Os corrosivos incluem fluidos produzidos, salmouras e óleos refinados. O dispositivo de teste inclui uma roda giratória dentro de uma caixa selada que mantém o espécime, geralmente tiras de metal ou cupons, em movimento constante. A temperatura pode ser mantida a um valor constante ou variada para simular condições de campo. As amostras são testadas com e sem inibidor e os resultados são comparados.

O teste da chaleira, ou LPR, mede as taxas de corrosão eletroquimicamente. Os eletrodos metálicos são colocados no recipiente de ensaio, que é aquecido enquanto o fluido corrosivo é continuamente agitado. Há tentativas de agitação para replicar condições de campo - agitação suave é semelhante ao fluxo de duas fontes distintas, e alta agitação replica o fluxo de fluido turbulento que tem hidrocarbonetos dispersos. Para simular a presença de gases, CO₂ e H₂S podem ser borbulhados através do líquido no recipiente num processo referido como "*sparging*" (MACKAY,2016).

Figura 20 - Equipamento para realização do teste de chaleira.



Fonte: (NACE, 1996).

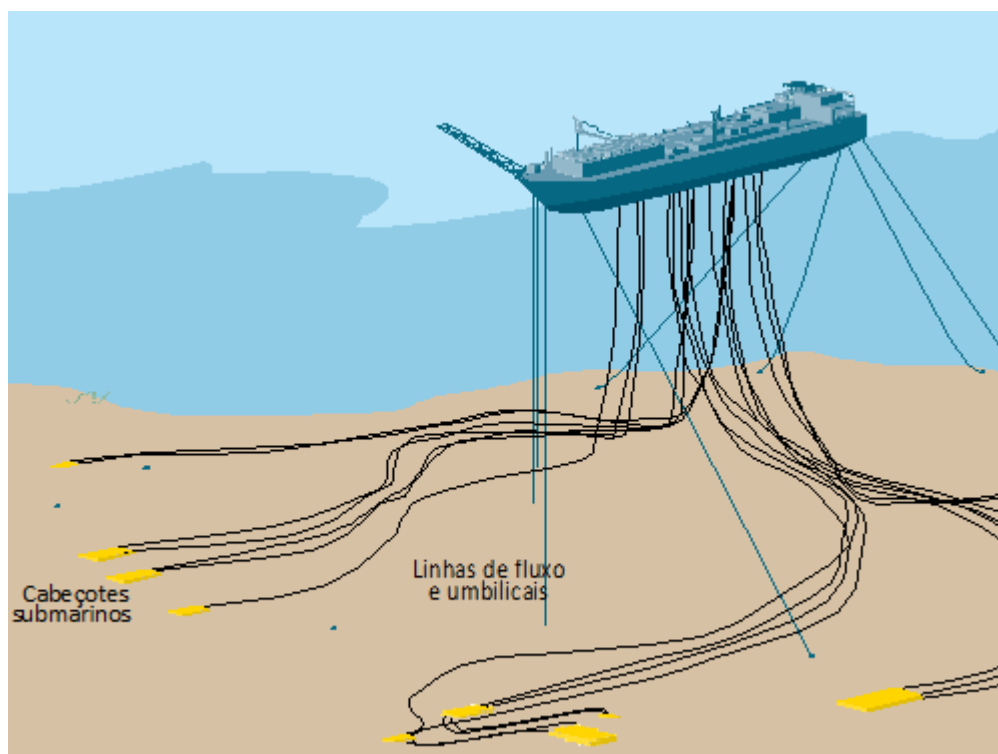
A eficácia dos inibidores depende da velocidade do fluido. Para fluidos que contenham pouca ou nenhuma partícula sólida, altas taxas de fluxo podem levar à corrosão acelerada pelo fluxo. Se a corrente de fluxo contiver partículas sólidas, a corrosão acelerada é denominada corrosão por erosão. Vários métodos de teste foram desenvolvidos para modelar a corrosão em condições de alto fluxo e determinar a persistência de um filme, especialmente onde o fluxo turbulento está presente. Métodos de aplicação devem ser avaliados também. A taxa de remoção do filme é uma preocupação fundamental ao determinar o modo de aplicação ideal.

4.2.3 Inibidores de corrosão em *Deepwater*

Projetos de águas profundas podem representar desafios únicos para o controle da corrosão, porque os locais de aplicação são geralmente localizados no fundo do mar e as linhas de fluxo devem retornar para a superfície ou para a costa.

O caminho de produção para poços de águas profundas passa através de água fria, que pode submeter os fluidos originalmente quentes na corrente de fluxo a arrefecimento rápido. Inversamente, a injeção de inibidor é muitas vezes através de umbilicais longos que são submetidos a contrastes de temperatura entre a superfície e os cabeçotes submarinos. A injeção de inibidores é ainda mais complicada pelas pressões de fluxo normalmente elevadas associadas com a produção em águas profundas.

Figura 21 - Operações subaquáticas do delta do Níger e uma embarcação flutuante de produção, armazenamento e descarga (FPSO).



Fonte: Adaptado de (FERREIRA et al, 2002).

Temperaturas extremas, extremos de pressão e umbilicais longos se combinam para afetar a estabilidade, desempenho e propriedades do inibidor. É necessário um teste minucioso dos inibidores para assegurar que as propriedades de controle da corrosão serão mantidas, que os produtos químicos injetados permanecerão estáveis e que os inibidores

poderão ser fornecidos de forma confiável através dos umbilicais para a corrente de escoamento.

4.3 MONITORAMENTO DA CORROSÃO

Com o objetivo de obter informações importantes para o controle da corrosão, suas consequências e até mesmo auxiliar a compreensão do processo corrosivo, a monitoração da corrosão é um meio sistemático de medição da corrosão ou da degradação de um determinado componente de um equipamento durante seu uso.

Os equipamentos em instalações de grande impacto e que requerem grandes responsabilidades possuem um monitoramento mais avançado e nobre devido a sua grande repercussão. Assim, o monitoramento torna-se um procedimento fundamental e necessário do programa de controle de corrosão pois consegue fornecer à equipe informações cruciais tanto sobre a evolução do processo corrosivo, como também identificar e monitorar sistematicamente os parâmetros operacionais, tais como temperatura do processo e teor de contaminantes, que são fatores críticos na atividade corrosiva.

O principal sistema de monitoramento utilizado é o online. Eles são implantados para acompanhar tanto a cinética do processo corrosivo (por exemplo, através de sondas de corrosão), quanto as principais variáveis operacionais de controle desse processo (como, por exemplo, através de medidores online de pH) (FERREIRA et al, 2002). Qualquer alteração nesses parâmetros deve ser rapidamente detectada e mantida sob controle para tratamento de dados pois podem promover alterações significativas na intensidade do processo corrosivo.

Alguns objetivos do monitoramento da corrosão são:

- Caracterizar a natureza do ataque corrosivo;
- Determinar a taxa de corrosão;
- Avaliar os procedimentos de prevenção e controle da corrosão adotados e selecionar tratamentos químicos mais adequados;
- Análisar falhas decorrentes de problemas de corrosão e diagnosticar sobre o “estado” da superfície em contato com o meio corrosivo;
- Auxiliar o desenvolvimento de novas formas de controle da corrosão e proteção;
- Executar testes e ensaios de avaliação do comportamento de materiais, inibidores, revestimentos, etc., tanto em campo como em bancada de laboratório.

4.3.1 Métodos de monitoramento

Segundo a Petrobrás (FERREIRA et al, 2002) os métodos de monitoramento podem ser classificados em:

- Não-destrutivos: ultrassom, correntes parasitas (Eddy currents), emissão acústica, radiografia, partícula magnética, líquido penetrante, exame visual, termografia, etc.;
- Analíticos: análise química, medidas de pH, do teor de oxigênio e da atividade microbológica;
- Métodos de engenharia de corrosão: abrangem os não-eletróquímicos, que são os cupons de corrosão, a resistência elétrica e os provadores de hidrogênio, bem como os eletróquímicos, ou seja, a resistência à polarização ou polarização linear, potencial de corrosão, amperimetria de resistência nula, impedância eletróquímica e ruído eletróquímico.

Os Sensores de Permeação de Hidrogênio são mais empregados nas unidades de tratamentos de gases ácidos, provenientes da planta de craqueamento catalítico. Os equipamentos utilizados estão expostos ao H_2S , o que pode ocasionar o trincamento do material.

No refino do petróleo, as unidades de tratamento de gases ácidos, provenientes da planta de craqueamento catalítico, estão expostas à ação do H_2S em meio alcalino aquoso. A exposição do aço carbono a estes meios ocasiona trincamento no material e por não estar associado a um processo corrosivo severo, o dano é difícil de ser monitorado. A técnica dos sensores é uma das mais indicadas para esse dano.

Foram desenvolvidas, no CENPES da Petrobrás (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento) (FERREIRA et al, 2002), duas células de estudo: uma célula de resposta rápida na qual o fluido corrosivo passa no interior de tubos de pequeno diâmetro, isolados eletricamente (Multiteste) e uma de resposta lenta, acoplada externamente nas paredes de tubulações e vasos. Essas células foram usadas para ensaios de permeação de hidrogênio e outros tipos de ensaios, sendo que elas possuíam capacidade de informar ao processo sobre a severidade do ataque, com pouco tempo de defasagem.

Para monitorar os locais em que as células estão instaladas, usa-se um sistema composto por microcomputador, potenciostato, multiplexador e software específico para a aquisição de dados (FERREIRA et al, 2002). De forma contínua é feita a leitura da quantidade de hidrogênio que atravessa a parede dos equipamentos.

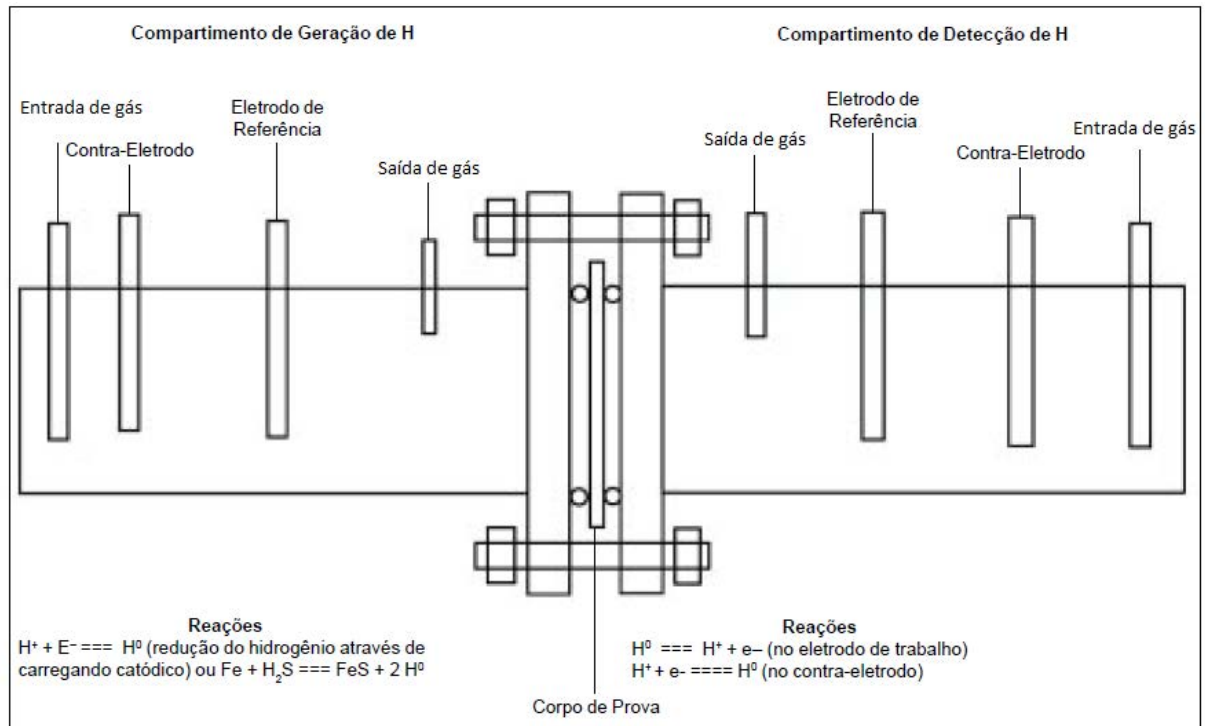
4.3.1.1 Monitoramento da corrosão por hidrogênio em unidade de craqueamento catalítico fluido

O craqueamento catalítico fluido (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*) é um processo químico que transforma moléculas orgânicas complexas em outras mais simples através da quebra de moléculas dos compostos reagentes, fazendo o uso de catalisadores.

O monitoramento da corrosão é efetuado através de injeção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e circulação de água de lavagem. Para monitorar essa unidade, as células de hidrogênio são colocadas acopladas à tubulação através do monitoramento on-line da corrosão para verificação do hidrogênio que atravessa as paredes das tubulações e dos vasos. O esquema dessas células é observado na figura 22, na qual a representação esquemática assemelha-se à célula de Devanathan.

A célula de Devanathan consegue registrar a taxa de permeação de hidrogênio pelas chapas metálicas instantaneamente e seu funcionamento baseia-se na geração de hidrogênio na interface metal/solução ácida. Essa célula é composta por duas células eletrolíticas, preenchidas com solução, separadas pelo material a ser monitorado. O hidrogênio é produzido em uma das células (compartimento catódico) sendo absorvido pela superfície do metal. Na outra célula (compartimento anódico), o hidrogênio difundido pela amostra é oxidado em potencial constante e a corrente anódica é registrada. Essa corrente medida é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio que penetra através da membrana com o tempo, sendo que cada elétron gerado corresponde a um átomo de hidrogênio que atravessa o metal.

Figura 22 – Esquema da célula de permeação.



Fonte: Adaptado de (FERREIRA et al, 2002).

Na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) da Petrobrás, são utilizados 3 sensores de hidrogênio: o de resposta rápida (Multiteste) e os outros dois de resposta lenta. O sensor de resposta rápida é instalado em uma derivação da tubulação de saída do vaso de alta pressão e a água passa para dentro do sensor (célula) de hidrogênio. Os outros dois são acoplados na parede das tubulações, como visto na figura 23. No acoplamento destas células externas, é feito um revestimento eletrolítico de níquel, de pequena espessura, após o lixamento da superfície. Células deste tipo encontram-se instaladas também na RLAM (Refinaria Landulpho Alves – Petrobrás) e REPLAN (Refinaria de Paulínia – Petrobrás). (FERREIRA et al, 2002).

Figura 23 - Célula de hidrogênio de resposta lenta – acoplada externamente.

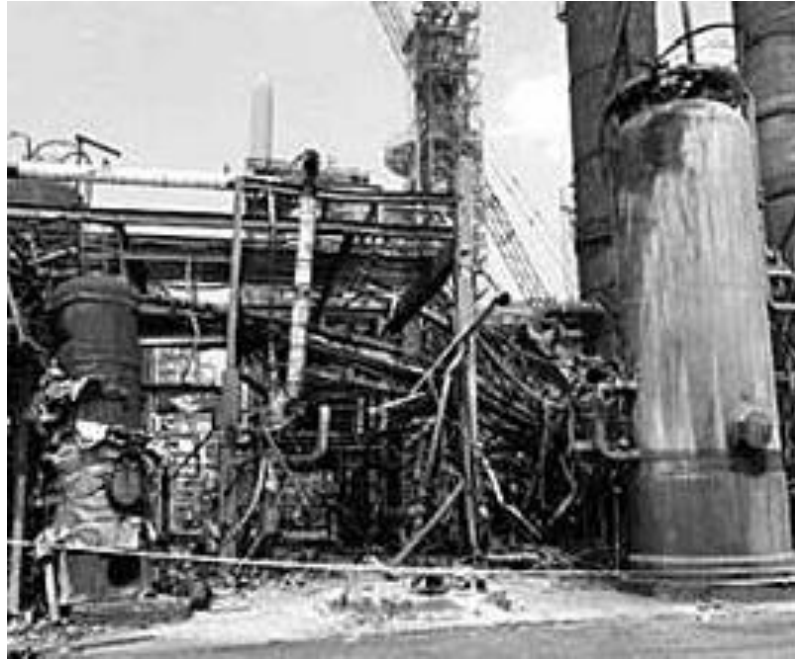


Fonte: (FERREIRA et al, 2002).

5 ESTUDO DE CASO – ROMEVILLE, ILLINOIS

Na tarde de 23 de julho de 1984, em uma refinaria de petróleo em Chicago, um operador que trabalhava no local notou que o gás escapava de uma fenda horizontal com cerca de 150 mm de comprimento, perto do fundo do navio e tentou fechar a válvula de entrada principal. Esse recipiente era um absorvente de amina e sua função era remover o sulfeto de hidrogênio da corrente de hidrocarbonetos líquidos que entram no vaso. A rachadura cresceu para 600 mm e ele iniciou a evacuação da área. À medida que os bombeiros da empresa chegaram, a torre do absorvedor abriu ainda mais e uma grande quantidade de gás foi liberada. A explosão foi sentida a mais de 20 quilômetros de distância e o incêndio que se seguiu enviou chamas a 150 metros no céu.

Figura 24 – Refinaria de Illinois após a explosão.



Fonte: (HARRY et al, 1984).

Um órgão investigativo foi solicitado pela Administração de Segurança e Saúde do Trabalho para realizar uma perícia sobre a falha no vaso de pressão que as testemunhas oculares identificaram como a fonte inicial da explosão e do fogo. O navio tinha 18,8 m de altura, 2,6 m de diâmetro, e construído a partir de placas de 25 mm de espessura do tipo aço ASTM A516 de Grau 70. A investigação foi complicada devido ao grande dano causado pela explosão e pelo fogo. A força explosiva foi suficiente para impulsionar os 14 m superiores do navio a uma distância de 1 km do local original, enquanto a base permaneceu no centro do fogo subsequente.

Conforme exigido por lei, o interior do navio era inspecionado a cada dois anos. Os inspetores eram funcionários da Union Oil em cargos gerenciais. O navio teria sido inspecionado pela última vez três meses antes da explosão e os inspetores do navio não teriam encontrado problemas (HARRY et al, 1984).

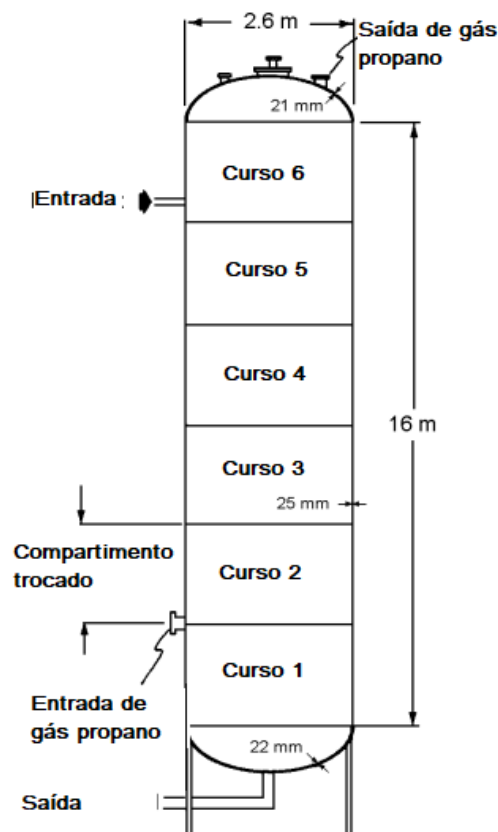
As seções do navio foram enviadas ao órgão investigativo em agosto de 1985, onde uma equipe multidisciplinar buscou a causa do problema. Depois de documentar a história do navio antes da sua ruptura, o teste dos segmentos do vaso começou com técnicas de avaliação não destrutiva. A inspeção de partículas magnéticas foi aplicada para revelar centenas de fissuras confinadas principalmente às superfícies internas ao longo das soldas entre Cursos 1 e 2 do navio e entre os Cursos 2 e 3 (figura 25). As medidas ultra-sônicas subsequentemente detectaram indícios claros de dano de delaminação confinados ao Curso 1. No entanto, as

medidas de espessura, feitas com um micrômetro, mostraram que os Cursos 1 e 2 apresentavam espessuras de parede dentro das tolerâncias predominantes para os vasos de pressão.

O testemunho de um dos engenheiros da Union Oil indicou que seus testes metalúrgicos realizados após a explosão indicaram que houve fissuras nas paredes dos vasos pelo menos quatro anos antes do acidente. A evidência estabeleceu que os inspetores de embarcações da Union Oil fizeram apenas uma inspeção visual e que esta era inadequada para detectar rachaduras dentro das paredes dos vasos. A evidência indicou que as técnicas de teste de partículas magnéticas ultra-sônicas e úmidas eram bem conhecidas e usadas na indústria do petróleo para detectar os danos nas paredes de vasos, mas a Union Oil não as usava nessa embarcação.

Medidas mais agressivas foram realizadas para examinar as características mecânicas e químicas dos componentes iniciais e os que foram substituídos. O teste mostrou que todos os componentes iniciais e de substituição satisfaziam as especificações padrão da indústria.

Figura 25 - Esquema do vaso de pressão original consistindo de uma série de seções conhecidas como Cursos.



Fonte: Adaptado de (HARRY et al, 1984).

Logo no início, após a torre de absorção de amina ser introduzida na refinaria, foram encontradas bolhas de hidrogênio nos dois cursos inferiores da casca e laminagens foram detectados no aço. O crescimento de bolhas de hidrogênio continuou e, em 1974, o segundo curso da torre foi substituído no local usando soldagem manual com arco metálico sem pré-aquecimento ou tratamento térmico pós-solda (PWHT - *post-weld heat-treatment*), um processo vital que reduz os estresses residuais formados durante a soldagem e restaura a macroestrutura do aço. As especificações de soldagem utilizadas contribuíram para a "alta dureza" do metal adjacente à solda, o que tornou mais frágil e sujeito a falhas.

5.1 CAUSAS DA FALHA

A investigação sobre a falha constatou que a torre se fraturou na solda circunferencial entre o anel de substituição e o curso inferior. Quatro grandes rachaduras na zona afetada pelo calor (HAZ- *Heat Affected Zone*) estiveram presentes antes da falha, originando-se na superfície interna da torre e estendendo-se quase pela espessura da parede. Cerca de 35% da circunferência do vaso foram afetados. A localização do primeiro vazamento observado correspondeu a uma dessas fissuras HAZ de aproximadamente 800 mm de comprimento.

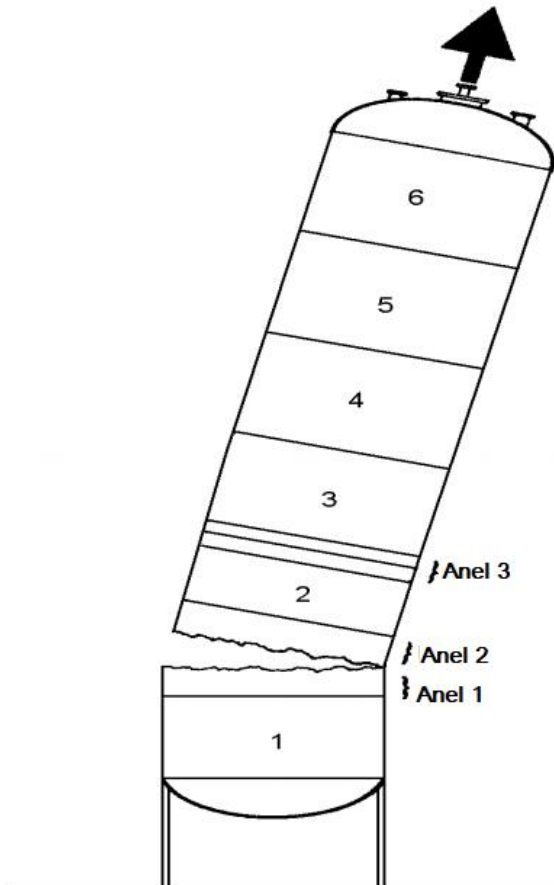
As microdurezas medidas no HAZ perto da superfície excederam 29 HRC e as durezas máximas de 40 a 48 HRC foram encontradas perto da linha de fusão. A causa do rompimento não havia ficado clara até que os resultados metalográficos tivessem sido combinados com testes de corrosão contra fragilização de hidrogênio, seguidos pela análise da mecânica da fratura. Foi constatado que uma rachadura já existente teria se estendido por mais de 90% da espessura da parede e tinha aproximadamente 800 mm de comprimento. Além disso, determinou-se que a fragilização do hidrogênio reduziu a resistência à fratura do aço em mais da metade. Os testes de acordo com um procedimento padrão NACE confirmaram que o material era suscetível ao HISC (*hydrogen induced stress cracking*).

O navio foi fraturado ao longo de um caminho que foi enfraquecido por rachaduras extensas adjacentes a uma solda de reparo unindo uma seção de substituição ao recipiente original. Estas rachaduras pré-existentes iniciaram-se em áreas de microestruturas duras conhecidas por serem suscetíveis a rachaduras pelo estresse por hidrogênio. Esta microestrutura rígida foi formada durante a soldagem de reparo da seção de substituição. As rachaduras cresceram através da parede do vaso como resultado da pressão de hidrogênio.

Quando a profundidade da maior dessas rachaduras pré-existentes excedeu 90% a 95% da espessura da parede, o ligamento fino restante de aço na seção quebrada rompeu-se e

ocorreu vazamento. Esta fenda causou uma fratura completa da circunferência do vaso no nível de esforço operacional de apenas 35 MPa (aproximadamente 10% da força nominal do aço) porque a dureza do aço do vaso havia sido reduzida por fragilização de hidrogênio.

Figura 26 - O vaso de pressão rompeu adjacente à soldagem de reparo que junta os Cursos 1 e 2.



Fonte: Adaptado de (HARRY et al, 1984).

A fratura correu em torno da HAZ da solda circunferencial em ângulo reto ao estresse axial de 35N/mm^2 . O fato do nível de tensão ser tão baixo e da fenda não mudar as direções para percorrer em uma direção perpendicular ao estresse de aro maior, indicou que o material apresentava resistência muito baixa na HAZ. Os testes de resistência à fratura que medem o deslocamento da abertura da ponta de rachadura (CTOD - *crack tip opening displacement*) no material HAZ proporcionaram valores CTOD críticos muito maiores do que o CTOD aplicado na torre no momento da falha. Os testes em espécimes carregados com hidrogênio, no entanto, revelaram valores de resistência à fratura CTOD muito reduzidos na faixa de aproximadamente 0,070 - 0,080 mm a 38°C . Uma avaliação posterior da mecânica da fratura

da torre descobriu que quando os estresses residuais foram levados em consideração, a falha foi prevista no nível de CTOD medido em espécimes não hidrogenados.

Tendo em conta todas essas descobertas, pode-se concluir que essa falha ocorreu porque o procedimento de soldagem utilizado na substituição de uma seção do vaso causou a formação de uma microestrutura rígida na HAZ da solda. Esta região dura era suscetível a fragilização por hidrogênio, resultando em crescimento de grandes fissuras no vaso. O material não fissurado na proximidade das rachaduras existentes apresentou baixa resistência devido à fragilização do hidrogênio e falhou no CTOD aplicado no vaso decorrente da pressão de operação e dos estresses residuais associados à solda.

A publicação do órgão investigativo apontou interações não reconhecidas previamente entre o aço do vaso de pressão, os ciclos térmicos que ocorrem durante as soldas de reparo e os ambientes contendo hidrogênio. A divulgação rápida desta informação foi importante porque muitos outros navios nas indústrias de processamento químico poderiam deparar-se com histórias similares.

5.2 PÓS-TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SOLDAGEM (PWHT)

O pós-tratamento térmico pós-soldagem (PWHT) reduz os estresses residuais formados durante a soldagem, restaurando também a macroestrutura do aço. É uma prática obrigatória em aplicações de alta pressão, e os construtores devem seguir rigorosamente os requisitos da PWHT para evitar falhas de componentes.

A soldagem é um dos processos mais críticos na fabricação de recipientes sob pressão, como a caldeira de uma usina termelétrica. A temperatura do conjunto de solda fundido durante o processo está na faixa de 2000°C. O aumento da temperatura é rápido e instantâneo. Quando esta pequena porção de ferro fundido esfria, resulta em tensões térmicas devido ao encolhimento que estão aprisionadas dentro do metal. Isso também pode mudar a macroestrutura do aço devido:

- Antes da solda, o aço está quase à temperatura ambiente;
- A deposição de camadas de metal de solda cria um gradiente térmico em toda a seção transversal da solda;
- Não só a área de solda, mas também a área adjacente é afetada (HAZ);
- O resfriamento súbito e a mudança de fase resultam em uma macroestrutura que não é o mesmo que o aço original, resultando em mudanças na propriedade que tornam o aço mais fraco e quebradiço.

Essas tensões residuais e mudanças na estrutura macro, combinadas com tensões operacionais, podem levar à falha catastrófica dos recipientes sob pressão.

A PWHT elimina esses efeitos por aquecimento, imersão e resfriamento da área de solda de forma controlada a temperaturas inferiores ao primeiro ponto de transformação, proporcionando à estrutura macro tempo suficiente para reajustar seu estado original e remover o estresse residual.

6 CONCLUSÃO

Nota-se que o processo de fragilização por hidrogênio é um fenômeno difícil de controlar e com tecnologias ainda hoje limitadas de prevenção. De forma geral, conclui-se que as formas de controle da corrosão não são 100% eficazes pois todas as formas possuem algum tipo de peculiaridade ou limitação. A utilização de inibidores de corrosão é hoje a forma mais utilizada de tentar contornar a fragilização por hidrogênio que, como visto, é um fenômeno ainda pouco conhecido e que causa grandes prejuízos.

Além do controle da corrosão, conclui-se que também é necessário buscar cada vez mais por materiais mais resistentes e, ao mesmo tempo, viáveis economicamente para construção dos dutos.

REFERÊNCIAS

- ASM International. **Corrosion: understanding the basics**. Ohio, 2000. 358p.
- BENTES, M. **Em 12 anos, produção de derivados de petróleo aumentou cerca de 30%**. Disponível em: <<http://jornalgggn.com.br/noticia/em-12-anos-producao-de-derivados-de-petroleo-aumentou-cerca-de-30>>. Acesso em: 02 jul. 2017
- ERNST, YOUNG. **Brasil sustentável**. Ed Abril: SP, 2014. 56p
- FERREIRA L. A.; COSTACURTA R. F.; ALBERTI S.M.; ZDEBSKY S. R. **Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada – corrosão**. Curitiba: PETROBRAS: UnicenP, 2002. 32 p.
- FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3. ed. Singapura: Mc Graw-Hill Book Company, 1987. 359-375p.
- FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system**. 2. ed. Berlim: Springer, 1993. 293p.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- HARRY I.; MCHENRY T.; SHIVES R.; READ D. T.; BRADY C. H.; PATRICK T. P. **Examination of a pressure vessel that ruptured at the chicago refinery of the union oil company on july 23, 1984**. Boulder, Colorado: National Bureau of Standards, 1986. 86-3049 p.
- HERRING, D. H. **Hydrogen embrittlement: the heat treat doctor**. Disponível em: <<http://www.heat-treat-doctor.com/documents/hydrogen%20embrittlement.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2017.
- HILL R. T. Offshore oil and gas development activities and challenges. In: MICROALLOYED STEELS FOR THE OIL AND GAS INDUSTRY SYMPOSIUM, 2007, Araxá. **Proceedings...** Araxá, MG: The Minerals, Metals, And Materials Society, 2007. p. 15-26.
- HUANG F. et al. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel. **Materials Science**, 2011. 715-722p.
- KOCH G. H. et al: **Corrosion costs and preventive strategies in the united states**. Washington: US Department of Transportation Federal Highway Administration, 2002. 425p.
- LADINO D. H.; FALLEIROS N. A. Trincamento induzido por hidrogênio em aços microligados. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 12, n. 1, jan./mar. 2015. p.82-93.
- LOSCH, W. H. P.; GATTS, C. F. N. **Gases em Metais e Ligas: segregação em contornos de grão: novos aspectos**. São Paulo: Editora Didática e Científica, 1994.
- MACKAY N. A. B. et al. Corrosion: the longest war. **Oilfield Review**. Sugar Land, Texas, USA. v. 28, n. 2. p. 34-48, may. 2016.

NACE T-1D-3. **Laboratory test methods for evaluating oilfield corrosion inhibitors**
Houston: NACE International, 1996.

PALMER A. C.; KING R. A. Subsea pipeline engineering. Tulsa: Pennwell Corporation;
2004. p. 196-208.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent.
Atmospheric Chemistry and Physics, v. 15, 2015. p. 4399–4981.

SUN, W.; NEŠIĆ, S.; YOUNG, D. Equilibrium expressions related to the solubility of the
sour corrosion product Mackinawite. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, 2008. p. 1738–1742.

TORRES, L. F. L. **Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço
2,25Cr-1Mo envelhecido**. 2011. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro
(UFRJ), Rio de Janeiro, 2011.

WINSTON, R. R. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3. ed. Ottawa, USA: John Wiley & sons
Inc., 2011. 489p.

XUE H. B. et al. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with
hydrogen induced cracking. **Materials Science**, 2011. 1201-1208p.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

DOMIZZI G.; ANTERI G.; OVEJERO G. J. **Influence of sulfur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels.** *Corrosion Science*, 2001. 325-339p.

JIN T. Y.; LIU Y. F.; CHENG Y. F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API 5L X100 steel. **International Journal of Hydrogen Energy.** 2010. 8014-8021p.

MAKISHI, L. M. M. **Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PAni) e (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio.** 2010. 96 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2010.

NOGUEIRA, J. C. **Resistência mecânica do aço ABNT – 4340, após desidrogenação em forno convencional, quando protegido com Cromo duro e Cádmio LHE.** 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2003.

TROIANO, A. R. **Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking.** Ohio, USA: American Society For Metals, Metals Park, 1995. 356p.