

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS EM MEIOS CORROSIVOS
DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DO PETRÓLEO.

EDUARDO COSTA BRAVIM

Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia
Engenharia de Inspeção de Equipamentos

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE MATERIAIS ORGÂNICOS EM MEIOS CORROSIVOS
DO PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DO PETRÓLEO.

EDUARDO COSA BRAVIM
Engenheiro Mecânico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

PORTO ALEGRE

2009

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos , e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Prof. Dr. Marcio Humberto Silva Siqueira

Prof. Dr Rogério Fonseca Dias

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann,
Coordenador do PPGEM

À minha esposa Ligia e ao meu filho Henrique, pela compreensão,
tolerância e apoio, nos períodos de minha ausência.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me abençoar com a oportunidade de me manifestar positivamente no universo.

À PETROBRAS, genitora de valores, onde o Brasil desenvolve seu potencial de talento.

Aos inúmeros amigos de trabalho, com quem sempre terei a certeza de poder contar, e que indubitavelmente contribuíram para a realização deste desafio.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VI
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE SIMBOLOS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Processamento Primário de Petróleo	3
2.1.1 Tratamento de óleo.	3
2.1.2 Tratamento de água.....	5
2.1.3 Unidade de tratamento de gás.....	7
2.2 Polímeros	9
2.2.1 Classificação dos polímeros.....	9
2.2.2 Degradação em Polímeros	10
2.2.3 Influência da temperatura	17
2.2.4 Influência do tempo em serviço.....	18
2.2.5 Propriedades gerais	18
2.2.6 Polímeros de uso geral, de engenharia e de uso especial.....	19
2.2.7 Plásticos reforçados com fibras (FRP).....	20

2.2.8	Revestimentos internos orgânicos	23
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1	Avaliação das condições de processo	27
3.1.1	Temperatura	28
3.1.2	Pressão	28
3.1.3	Mapeamento dos pontos críticos do processo.....	29
3.2	Avaliação dos agentes corrosivos	30
3.2.1	Influência da presença de CO ₂	30
3.2.2	Influência da presença de H ₂ O.....	31
3.2.3	Influência da presença de H ₂ S.	33
3.2.4	Influência da presença de cloretos.	34
3.2.5	Influência da presença de O ₂	35
3.2.6	Influência da velocidade de fluxo	35
3.3	Critérios de seleção de materiais em função do meio avaliado	36
3.3.1	Mapeamento dos pontos de possível deterioração.....	38
3.3.2	Materiais para sistemas de hidrocarbonetos líquidos multifásicos	40
3.4	Avaliação do meio para materiais orgânicos	42
3.4.1	Pressão	43
3.4.2	Temperatura	43
3.4.3	Aplicação	43
3.4.4	Aderência	43
3.4.5	Degradação	44
3.4.6	Erosão	44
3.5	Avaliação de revestimentos orgânicos especiais	46
3.5.1	Metodologia do Ensaio de imersão.....	47
3.5.2	Metodologia do ensaio de Aderência.....	48

3.5.3	Metodologia do ensaio de Corrosão-erosão.....	48
3.6	Aplicação em serviço das opções avaliadas	49
3.6.1	Pressão	49
3.6.2	Temperatura	49
3.6.3	Aplicação	49
3.6.4	Aderência	50
3.6.5	Degradação	50
3.6.6	Erosão	50
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Soluções em componentes poliméricos integrais	52
4.1.1	Degradação e estudo de vida em projeto	52
4.1.2	Aplicações usuais no E&P	52
4.1.3	Sugestões para novas aplicações.....	53
4.2	Soluções em plásticos reforçados com fibra de vidro.....	54
4.2.1	Degradação e estudo de vida em projeto	54
4.2.2	Aplicações usuais.....	54
4.2.3	Sugestões para novas aplicações.....	55
4.3	Soluções em Revestimentos Orgânicos	56
4.3.1	Degradação e estudo de vida em projeto	56
4.3.2	Aplicações usuais.....	59
4.3.3	Sugestões para novas aplicações.....	61
5.0	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
7.0	REFERÊNCIAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2 – Importância relativa do desenvolvimento dos materiais através da história (ASHBY 1987).....	2
Figura 2.1 Princípio de funcionamento básico de um Separador Trifásico. (adaptado de ARNOLD 1998).....	4
Figura 2.2 Fluxograma simplificado de um Sistema de Tratamento de Óleo.	5
Figura 2.3 Fluxograma simplificado de um Sistema de Tratamento de Água Produzida. ...	6
Figura 2.4 Fluxograma simplificado de um Sistema Tratamento de Gás.....	8
Figura 2.5 Reações típicas das etapas de degradação polimérica por auto-oxidação (PAOLI, 2008)	11
Figura 2.6 Reações de despolimerização na região terminal de uma cadeia polimérica (PAOLI, 2008).	12
Figura 2.7 Reação de despolimerização por rompimento homolítico	12
Figura 2.8 Representação de ruptura homo e heterolítica em PE (PAOLI, 2008).	13
Figura 2.9 Tipos de reações de degradação (PAOLI, 2008).....	13
Figura 2.10 Formas de auto-oxidação em cadeia polimérica (PAOLI, 2008).....	13
Figura 2.11 Hidrólise da ligação éster em poliésteres (PAOLI, 2008).....	14
Figura 2.12 Representação de cisão em agrupamento cetona por fotólise (PAOLI, 2008).14	
Figura 2.13 Degradação térmica do PVC (PAOLI, 2008).....	14
Figura 2.14 Mecanismo de rompimento de cadeias em PMMA por radiação gama (PAOLI, 2008).....	15

Figura 2.15	Esquema geral da degradação sem cisão da cadeia polimérica principal (PAOLI, 2008).	15
Figura 2.16	Mecanismo de degradação do poli(acetato de vinila) com formação de ácido acético (PAOLI, 2008).	16
Figura 2.17	Mecanismo de degradação do poli(cloreto de vinila) com formação de HCl (PAOLI, 2008).	16
Figura 2.18	Patamares de equilíbrio metaestável de polímeros termoplásticos em geral, mostrada pela transição entre os módulos de elasticidade em função da temperatura (HARPER 1999).	17
Figura 2.19	Deformação padrão na matriz circundante a uma fibra submetida a tração. (CALLISTER 2001).	21
Figura 2.20	Formas usuais disponíveis em fibras de vidro para aplicação em compósitos (POLYPLASTER, 2009).	22
Figura 2.21	Simplificação do mecanismo de funcionamento dos silanos	25
Figura 3.1	Temperatura de saída do óleo do poço avaliado no TLD de 2008 (GUISSO 2009).	28
Figura 3.2	Pressão de sugência do poço avaliado durante TLD de 2008 (GUISSO 2009).	29
Figura 3.3	a. Reação de dissociação do gás carbônico em meio aquoso. b. Reação global de corrosão do aço em presença de ácido carbônico.	30
Figura 3.4	Taxa de corrosão com formação de escama calculada pelo modelo <i>De Waard and Milliams</i> com a função de escala. Esse modelo aplica-se a sistemas gasosos sem cloretos com até 6% _{molar} de CO ₂ , pressão parcial de H ₂ S de até 0,34 kPa _(abs) , sem condensado de água, Temperatura entre 20°C e 140°C, pCO ₂₍ abs) entre 0,1 MPa e 60 MPa. (adaptado de WAARD 1991).	31
Figura 3.5	Efeito da pressão e teor de água no ponto de orvalho do gás (PETROBRAS 2007) com representação dos pontos pré e pós resfriamento de gás.	32
Figura 3.6	Concentração de água produzida (BS&W) do óleo, durante TLD de 2008 (GUISSO 2009).	33
Figura 3.7	Critério de seleção de materiais para sistemas hidrocarbonetos líquidos multifásicos COM presença de H ₂ S (adaptado de PETROBRAS 2007).	41

Figura 3.8	Classificação dos tipos de falha presentes no teste de aderência por tração conforme ISO 4624 (QUINTELA 2006).	48
Figura 4.1	Limitação da pressão máxima de trabalho admissível do PVC em função da temperatura, conforme a ET-200.03, considerando diferentes diâmetros de tubulações e componentes. As linhas tracejadas indicam as tendências para as pressões máximas admissíveis em função da temperatura pontualmente.	52
Figura 4.2	Limitação da pressão máxima de trabalho admissível do CPVC em função da temperatura e do diâmetro da tubulação, conforme a ET-200.03, representado pelas linhas contínuas. As linhas tracejadas indicam as tendências para as pressões máximas admissíveis em função da temperatura pontualmente.	53
Figura 4.3	Limitação da pressão máxima de trabalho admissível de FRP em função da temperatura conforme a ET-200.03, considerando diferentes condições de especificação.	55
Figura 4.4	Taxa de desgaste por erosão em função do ângulo de incidência. (QUINTELA 2006).....	59
Figura 4.5	Limitação da pressão máxima de trabalho admissível de sistemas de Aço-carbono revestidos com PE, em função da temperatura, conforme a ET-3000.00-1200-200-PCI-001[L], considerando diferentes classes de pressão. .	60
Figura 4.6	Limitação da pressão máxima de trabalho admissível do Aço-C com revestimento orgânico em função da temperatura, considerando diferentes classes de pressão (ET-200.03)	61
Figura 4.7	Revestimento epóxi novolac aplicado internamente em Separador de produção da P-26.....	63
Figura 4.8	Amostra do revestimento Belzona 1591 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).	63
Figura 4.9	Amostra do revestimento Belzona 1522 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).	64

Figura 4.10	Amostra do revestimento Fibrecrete 218 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).....	65
Figura 4.11	Amostra do revestimento IPC ME35 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).....	66

LISTA DE SIMBOLOS

ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno ou American Bureau of Shipping

API – American Petroleum Institute

ASME – American Society of Mechanical Engineers

ASTM – American Society for Testing of Materials

BS&W – teor de água e sedimentos (Basic Sediment and Water)

CENPES – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Landolfo Miguez de Mello

C_n – Hidrocarboneto com o número de carbonos *n*

CO₂ – Dióxido de Carbono (ou gás carbônico)

CPVC – Policloreto de Vinila Clorado

CST – Corrosão sob tensão

DEA – Dietanol-amina

E&P – Exploração e Produção

ET-200.03 – Especificação Técnica PETROBRAS: Materiais de Tubulação para Instalações de Produção e Processo. (ET-3010.00-1200-200-PPC[L])

FeCO₃ - Siderita

FeS – Sulfeto ferroso

FRP – Plástico reforçado com Fibras (Fiber Reinforced Plastic)

H₂CO₃ – Ácido carbônico

H₂S – Sulfeto de Hidrogênio (ou gás sulfídrico)

HCN – Hidrocianeto

HDPE – (ou PEAD) Polietileno de Alta Densidade (High-Density Polyethylene)

HIPS – Poli Stireno de Alto Impacto (High Impact Polystyrene)

IMO – International Maritime Organization

ISO – International Organization for Standardization

LDPE – (ou PEBD) Polietileno de baixa densidade (Low-Density Polyethylene)

LLDPE – (ou PEBDL) Polietileno de baixa densidade linear (Linear Low-Density Polyethylene)

MEA – Monoetanol-amina
NACE – “National Association of Corrosion Engineers” (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão)
NaCl – Cloreto de Sódio
NBR – Norma Brasileira da ABNT
NH₄ – Hidróxido de Amônia
PA - Poliamida
PBT – Polibutadieno Tereftalato
PC – Policarbonato
PC – Policarbonato
pCO₂ – Pressão parcial de CO₂
PEEK - Poli-Éter-Éter-Cetona
PEI – Poliéter imina
PET – Polietileno Tereftalato
pH – Potencial hidrogeniônico.
pH₂S – Pressão parcial de H₂S
POM – Polioximetileno
PP – Polipropileno
PPA – Polifenilacetileno
PPO – Polióxido de fenileno
PPS – Polissulfeto de fenileno
PS – Poli-stireno
PVC – Poli-Cloreto de Vinila
RAG – Razão água-gás.
RGO – Razão gás-óleo.
T_c – Temperatura de cristalização
TEG - Trietilenoglicol
T_f – Temperatura de distorção (ou de Fluidez)
T_g – Temperatura de Transição Vítrea
THOT – Trinca por Hidrogênio Orientada por Tensão
TIH – Trinca induzida pelo Hidrogênio
TLD – Teste de Longa Duração
T_m – Temperatura de fusão Cristalina
T_z – Temperatura de despolimerização (ou de degradação)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Energia necessária para quebra de ligações em alguns polímeros (PAOLI, 2008).....	11
Tabela 2.2	Propriedades mecânicas para materiais de engenharia (adaptado de ASM HANDBOOK, 1988).....	19
Tabela 2.3	Características de resinas termofixas usualmente empregadas em compósitos (POLYPLASTER, 2009).	21
Tabela 3.1	Relação dos pontos de processo avaliados e das condições operacionais estipuladas.	29
Tabela 3.2	Resultados das análises de água produzida coletadas em 2008 (GUISSO 2009).....	34
Tabela 3.3	Requisição de teste de resistência a fogo de tubulações em materiais não metálicos para transporte de hidrocarbonetos com ponto de fulgor < 60°C (adaptado de ABS 2009).	37
Tabela 3.4	Materiais recomendados pela ET-200.03, para instalações de produção de petróleo.....	37
Tabela 3.5	Mapeamento dos mecanismos de deterioração de ocorrência provável para as condições de processo e materiais especificados.	39
Tabela 3.6	Materiais selecionados para o sistema de tratamento de gás, segundo a ET-200.03.....	40
Tabela 3.7	Materiais selecionados para os sistemas de tratamento de óleo e de água produzida, segundo a ET-200.03.....	42
Tabela 3.8	Mapeamento das propriedades requeridas por um material orgânico em cada condição estabelecida.....	45

Tabela 3.9	Algumas propriedades de materiais não metálicos estabelecidas (PETROBRAS 2000).....	46
Tabela 3.10	Revestimentos orgânicos testados pelo CENPES (QUINTELA 2006).	47
Tabela 4.1	Campo de aplicação atual dos materiais não metálicos em sistemas de tubulação no E&P, em função da classe de pressão (adaptado de ET-200.03).	51
Tabela 4.2	Resumo dos resultados obtidos em laboratório com revestimentos orgânicos como proteção anticorrosiva da área interna de tubulações de aço carbono para sistemas de reinjeção de água produzida que operam a temperaturas de 90, 120 e 150°C (QUINTELA 2006).	56
Tabela 4.3	Resultado do ensaio de aderência por tração, conforme a norma ISO 4624 (QUINTELA 2006).....	58
Tabela 4.4	Revestimentos orgânicos especificados para sistemas de água produzida (ET-200.03).....	62
Tabela 4.5	Resumo da avaliação dos materiais pesquisados	67
Tabela 4.6	Resumo da adequação dos materiais orgânicos avaliados em função das características requeridas em cada condição do processamento primário do Petróleo.....	68

RESUMO

A exploração do petróleo em campos do Pré-Sal, iniciada em 2008, constitui um desafio para o desenvolvimento de materiais de engenharia. Estudos recentes estimam para exploração desse óleo condições de processo mais severas que as atuais, como temperatura, pressão, concentração de CO₂ e H₂S. Esse cenário pode culminar em processos de deterioração mais críticos que os atuais, principalmente taxas de corrosão críticas nos equipamentos e tubulações de processo. O presente trabalho se fundamenta na necessidade do estudo da viabilidade da aplicação de materiais alternativos aos atualmente empregados. A revisão bibliográfica aborda os principais mecanismos de deterioração esperados para os equipamentos dos sistemas de tratamento de óleo, de água produzida e de gás, além das propriedades gerais dos polímeros. A metodologia utilizada consiste na aplicação atual de FRP e PVC nos processos envolvidos e na avaliação e classificação das possíveis formas de deterioração de cada meio avaliado, considerando o uso desses materiais e de revestimentos orgânicos em aço carbono. Por fim, os materiais pesquisados serão classificados segundo as aplicações e limitações quanto às condições de processo previstas.

ABSTRACT

The exploitation of recently discovered fossil fuel in reservoirs under the salt layer became a challenging field to the development of new engineering materials. Recent studies estimates more severe process conditions that the usually known, such as temperature, pressure, CO₂ and H₂S concentrations, which may result in critical damage mechanism in equipments and process piping, especially high corrosion rates. This dissertation is based on the need of studying alternative materials to be applied at these conditions. The review presents the expected damage mechanisms to the oil, produced water and gas treatment plant. General properties of polymers have been understood by its classifications. The methodology used is based on a search of polymeric materials already applied at similar conditions. Organic resins used as internal coatings of metallic equipments and piping will be also evaluated. Finally, the studied materials will be evaluated and compared by a criteria developed in this study.

1.0 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo é historicamente uma das mais sujeitas a normas e códigos internacionais de fabricação, inspeção e manutenção, como os da API, ASME e IMO, para operação do processo dentro de condições aceitáveis de segurança, meio ambiente e saúde. Adicionalmente, empresas desse setor fazem uso de normas internas complementares visando a garantia da qualidade de produtos e processos. Todas essas diretrizes contribuem para o aumento da confiabilidade e da continuidade operacional.

Por outro lado, a rigidez dessas normas e códigos retarda o desenvolvimento de novos materiais, já que investimentos em pesquisa e desenvolvimento estão fortemente associados ao tempo de retorno financeiro dos mesmos. É nesse sentido que encontramos campo propício para o estudo da aplicação de novos materiais atualmente desenvolvidos, mas de pouco conhecimento sobre seu real comportamento em campo a longo prazo.

Tradicionalmente, as normas de fabricação equipamentos de processo designa preferencialmente a utilização de metais ferrosos. A Figura 1.2 apresenta a utilização relativas dos grupos de materiais ao longo da história da humanidade, evidenciando a supervalorização atribuída aos materiais metálicos no início do século XX. Nesse mesmo período foram consolidados os organismos de regulamentação atuais. Pode-se observar também uma tendência no aumento do emprego de materiais poliméricos e compósitos.

Assim, este trabalho fundamenta-se na avaliação e comparação de materiais frente aos mecanismos de deterioração esperados no processamento primário do petróleo em campos com produtos corrosivos. Nesta parte inicial serão explicitadas as características básicas do Processamento Primário de Petróleo, onde discutiremos os mecanismos de deterioração esperados para as condições de produção em questão. Serão abordadas também particularidades do comportamento esperado dos polímeros submetidos a este ambiente.

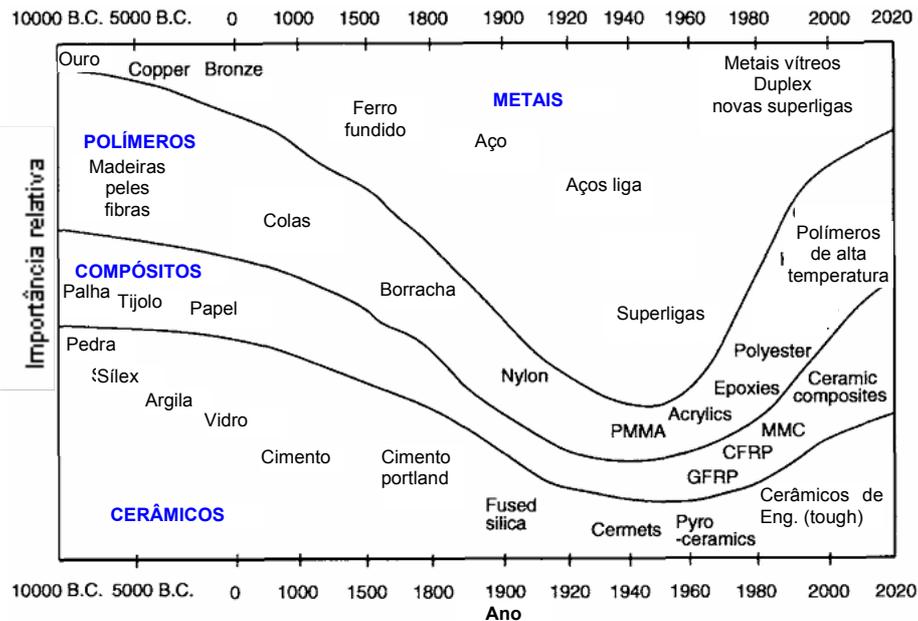


Figura 1.2 – Importância relativa do desenvolvimento dos materiais através da história (ASHBY 1987)

Pretende-se com essa revisão, fornecer subsídios para avaliar a utilização de materiais poliméricos em equipamentos e tubulações, aplicando a seguinte metodologia:

- Estudar a possibilidade da ocorrência dos mecanismos de deterioração a partir das condições de processo estabelecidas;
- Conhecer o critério de seleção de materiais atualmente utilizado em uma planta de processamento primário de petróleo;
- Avaliar os materiais não metálicos atualmente utilizados nesse setor, bem como as condições de especificação estabelecidas para os mesmos;
- Estudar ensaios realizados em revestimentos orgânicos para aplicação em condições similares. Avaliar as características de cada um quanto à estabilidade química e térmica, resistência à abrasão e erosão, resistência mecânica, comportamento em danos localizados, viabilidade de inspeção e reparos e aplicabilidade como revestimentos;
- Propor uma metodologia de seleção para os materiais avaliados neste trabalho.

Os resultados apresentam as características de cada grupo de material avaliado segundo o meio avaliado, aplicações atuais e sugestões para novas aplicações.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma avaliação coerente de um material para aplicação em um meio deve levar em consideração primeiramente as condições físico-químicas do mesmo, bem como os mecanismos de deterioração historicamente presentes nesse ambiente para os materiais anteriormente empregados. O conhecimento dessas informações possibilita selecionar materiais cujas propriedades sejam satisfatórias para a aplicação que se destina. É com esse objetivo que esta revisão bibliográfica apresenta as características ambientais presentes no Processamento Primário de Petróleo, seleciona os principais mecanismos de deterioração encontrados nesse meio, aborda propriedades gerais de polímeros e caracteriza os principais tipos de degradação para polímeros em ambientes similares.

2.1 Processamento Primário de Petróleo

O Processamento primário de petróleo consiste na separação inicial de contaminantes dos hidrocarbonetos, como água, CO₂, H₂S e sedimentos, para enquadrá-lo em condições de comercialização internacional. Esta separação se baseia na diferença de propriedades físicas entre hidrocarbonetos líquidos, gasosos e contaminantes.

Serão abordados no presente trabalho os processos de tratamento de óleo, água e gás produzidos.

2.1.1 Tratamento de óleo.

É o primeiro processo de tratamento pelo qual o petróleo proveniente do reservatório é submetido. Sua finalidade é enquadrar o óleo nas condições de comercialização e refino.

Este processo consiste basicamente na separação entre óleo, água produzida e gás em separadores trifásicos, como o representado na Figura 2.1. Esta separação ocorre basicamente

em função das diferenças de densidade entre as fases e da temperatura. Por isso o petróleo é inicialmente aquecido em trocadores de calor.

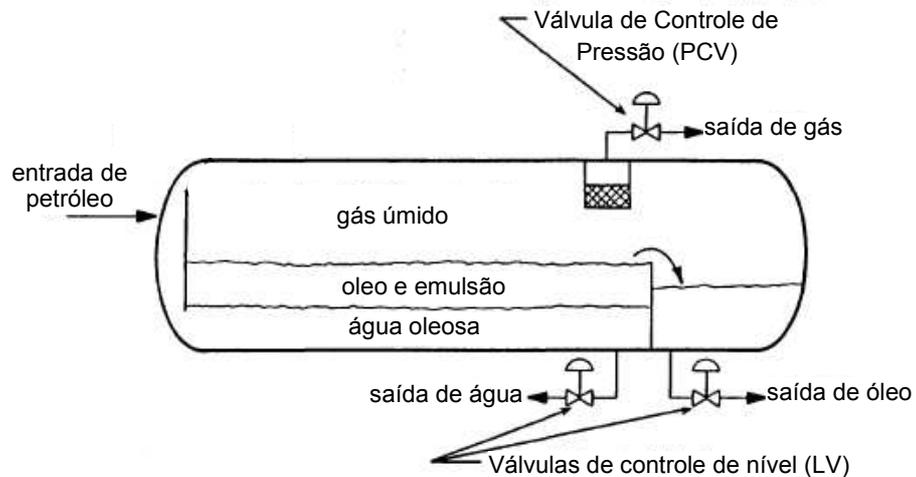


Figura 2.1 Princípio de funcionamento básico de um Separador Trifásico. (adaptado de ARNOLD 1998).

A temperatura e a pressão neste equipamento é inversamente proporcional à diferença entre a massa específica do óleo e da água, e varia conforme a origem do petróleo tratado. (ARNOLD et al. 1998). Outra função dos separadores trifásicos é atenuar as oscilações inerentes do poço. Dessa forma, o *surge*¹ de pressão a partir desse ponto é menor.

Caso o óleo processado no Separador Trifásico contenha água em emulsão fora da condição especificada, o mesmo pode seguir para uma segunda etapa de tratamento, em um Tratador de Óleo. O modelo mais usado é o do tipo eletrostático, que consiste em um vaso separador bifásico que utiliza um campo elétrico para separar e coalescer a água ainda emulsificada na corrente de óleo, enquadrando o BS&W do mesmo.

A Figura 2.2 apresenta um fluxograma simplificado de uma planta de tratamento de óleo. Este modelo será adotado para avaliação do meio. Cada trecho do processo a ser avaliado está indicado e numerado na figura. As condições para determinação dos mecanismos de deterioração associados serão definidas na metodologia. O degaseificador é o equipamento responsável pela retirada de gases ainda presentes na corrente de óleo, liberados com o aquecimento.

¹ Surges de pressão são variações na pressão de chegada do petróleo na planta de processamento primário. Ocorrem devido à instabilidade da pressão de surgência do poço. Surges de pressão podem culminar em falha catastrófica de equipamentos e tubulações a ela submetidos.

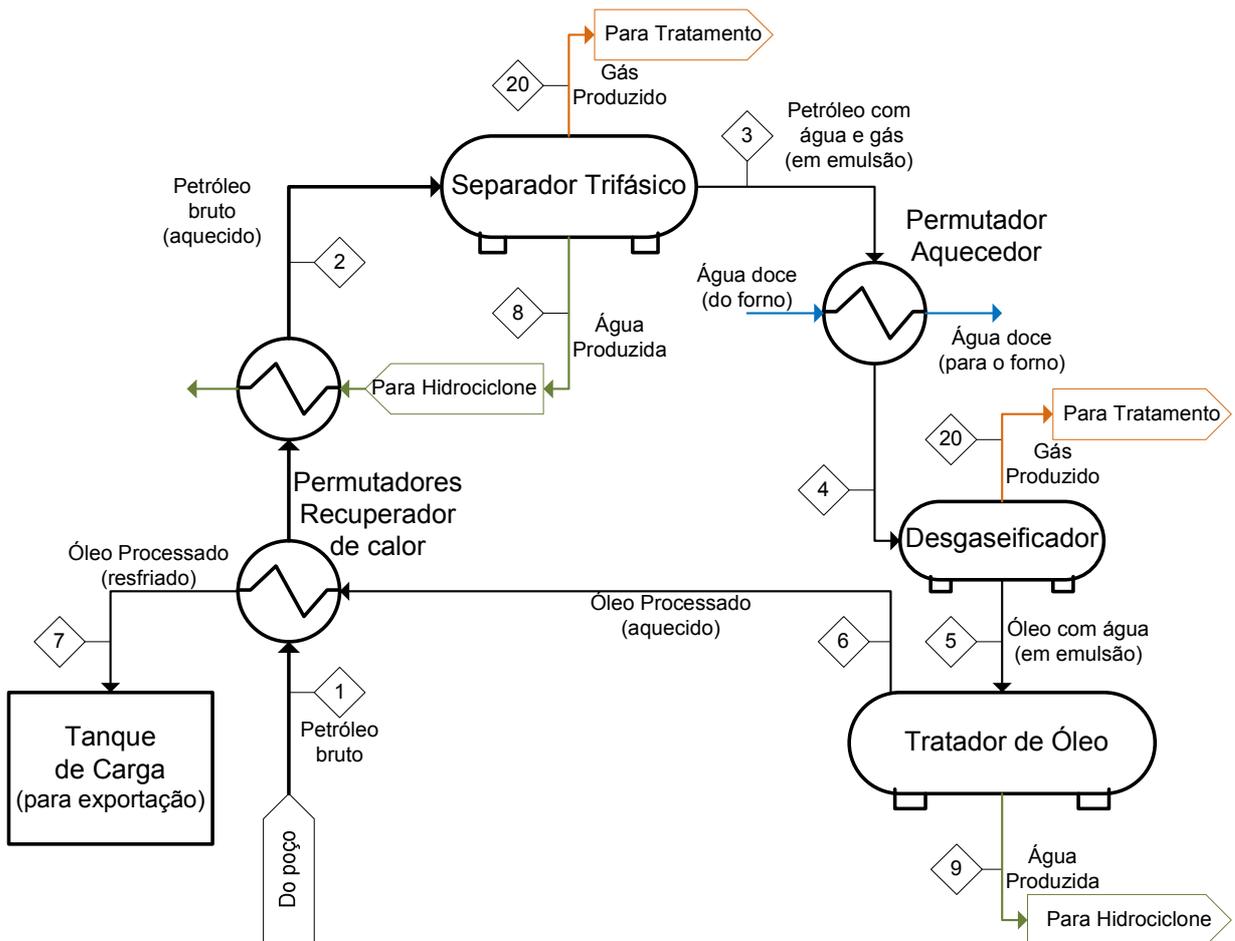


Figura 2.2 Fluxograma simplificado de um Sistema de Tratamento de Óleo.

2.1.2 Tratamento de água.

Este processo é responsável pelo enquadramento da água produzida para descarte, em condições de concentração de sais, óleo e metais pesados e temperatura de acordo com a legislação ambiental em vigor.

Para este enquadramento a água produzida no separador trifásico e no tratador de óleo passa por hidrociclones e pelo flotor, para remoção do óleo residual dessa água. Após a separação, o óleo residual recolhido é encaminhado para um tanque rejeito oleoso de onde é realimentado ao processamento primário. A água passa por outros tratamentos para o descarte em condições de temperatura, pH e teor de sais aceitáveis pela legislação ambiental.

Os hidrociclones são separadores gravitacionais que utilizam a força centrípeta gerada pelo vórtice no equipamento para separar as gotículas de óleo da água por diferença de inércia. O óleo concentra-se no centro do ciclone formado (vortex), de onde é extraído, enquanto a água escoar pela periferia até a saída da extremidade oposta (apex).

O flotor consiste em um equipamento onde uma corrente de gás é borbulhada através da emulsão de água e óleo, carreando e coalescendo as micro-gotículas de óleo ainda presentes na água, que se aglomeram na superfície, de onde são removidas.

A corrosividade presente nesta unidade de processamento se deve a presença de água, compostos ácidos ainda dissolvidos, como o H_2S e o H_2CO_3 residual da interação com o dióxido de carbono. A Figura 2.3 apresenta um fluxograma simplificado de uma planta de tratamento de água produzida. Este modelo será adotado para avaliação do meio, onde cada trecho do processo a ser avaliado está indicado e numerado na figura.

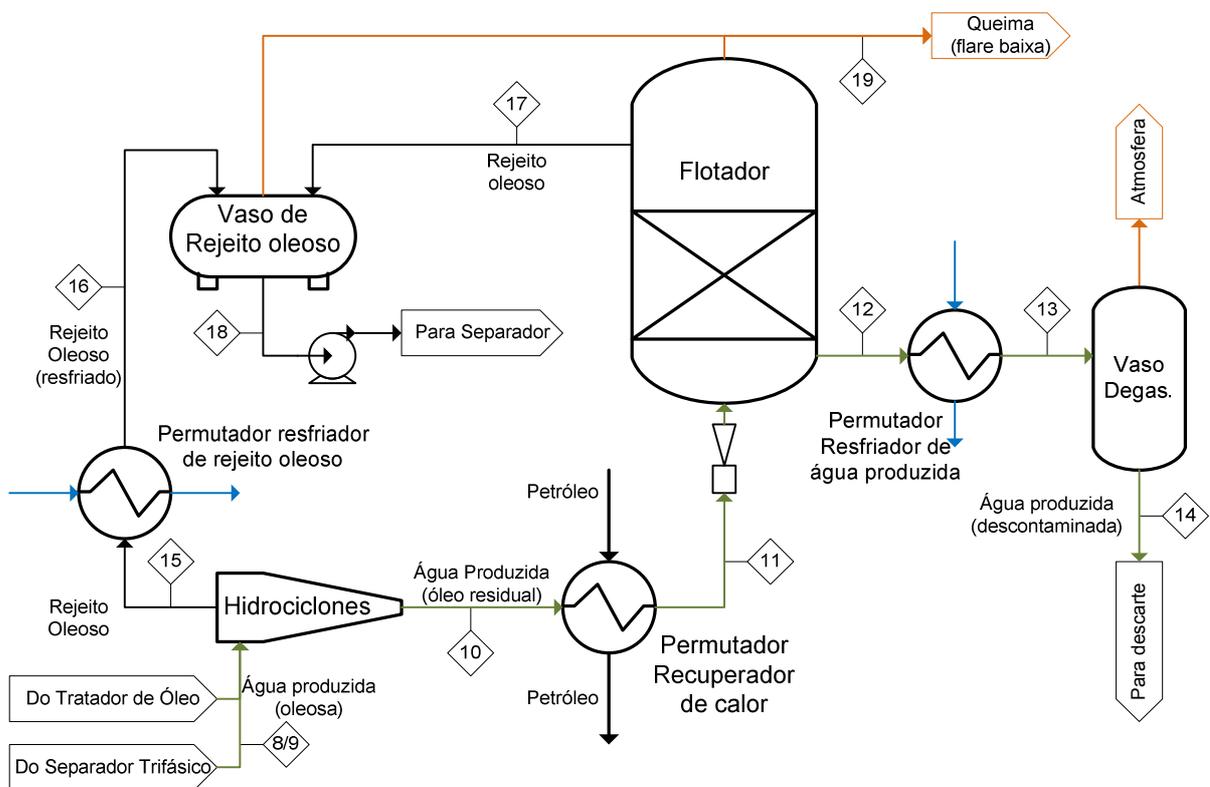


Figura 2.3 Fluxograma simplificado de um Sistema de Tratamento de Água Produzida.

2.1.3 Unidade de tratamento de gás.

A unidade de compressão de gás é responsável pelo seu envio a uma unidade de tratamento ou para reinjeção nos poços como *gas lift*. Consiste geralmente de uma seqüência de estágios de compressão, intercalados com resfriadores e vasos depuradores. Dependendo das condições de acidez e umidade do gás produzido, podem ser necessárias unidades de tratamento de gás ácido e de desidratação.

Os resfriadores têm a função de adequar o gás à temperatura ideal para o estágio de compressão seguinte.

Os vasos depuradores são responsáveis pela remoção de frações condensadas devido ao resfriamento do gás, com a finalidade de mitigar a deterioração nos estágios seguintes dos compressores.

A unidade adoçamento de gás produzido por absorção de gases ácidos utiliza alcanolaminas (DEA, MEA), é responsável pela remoção de H_2S e de CO_2 do gás, visando seu enquadramento quanto à concentração destes, evitando a deterioração das linhas e equipamentos à jusante do processo pela formação de gases ácidos.

A unidade de desidratação do gás usa o tri ou tetraetilenoglicol (TEG) que absorve a água da corrente de gás sob alta pressão, com a finalidade de evitar a deterioração das linhas e equipamentos à jusante da unidade devido à condensação.

A Figura 2.4 apresenta um fluxograma simplificado de uma planta de compressão e tratamento de gás. Este modelo será adotado para avaliação do meio, onde cada trecho do processo a ser avaliado está indicado e numerado na figura.

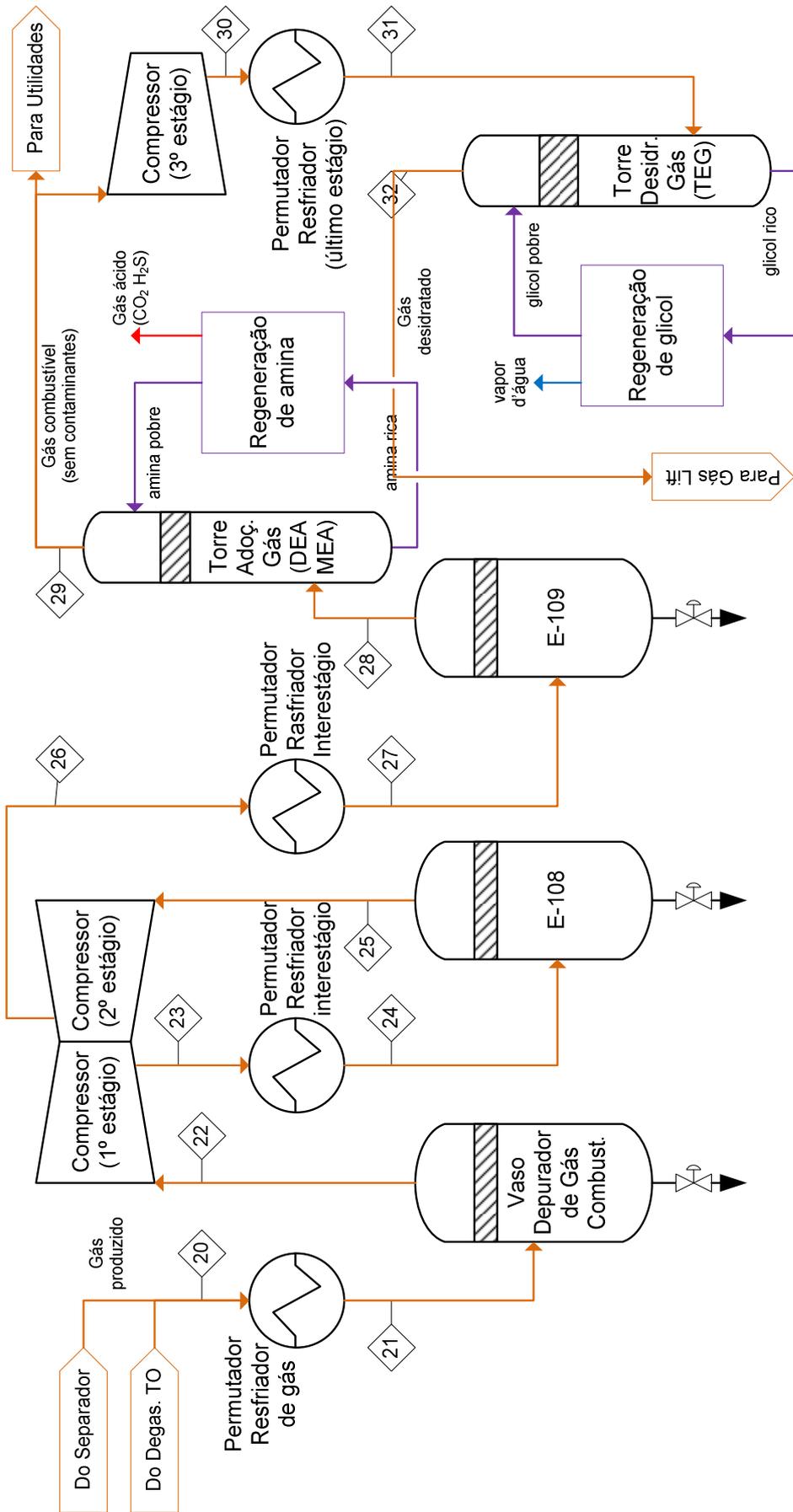


Figura 2.4 Fluxograma simplificado de um Sistema Tratamento de Gás.

2.2 Polímeros

A grande maioria dos mecanismos de deterioração em ligas ferrosas resulta em perda de espessura localizada e formação de danos que fragilizam a estrutura do equipamento. A partir do estudo dos mecanismos de degradação presentes com a aplicação das ligas metálicas atualmente empregadas, pretende-se avaliar a utilização de materiais alternativos e averiguar as opções para aplicação em equipamentos e tubulações de processo. O presente tópico apresenta as características gerais dessa classe de materiais.

2.2.1 Classificação dos polímeros

Polímeros podem apresentar-se sob formas variadas, como plásticos rígidos, flexíveis, filmes, fluidos, borrachas ou fibras. A variedade de produtos e de propriedades associadas é tamanha que existem diversas classificações possíveis para esses materiais, conforme apresentaremos a seguir.

Quanto à origem

A forma de ocorrência da matéria prima do polímero permite classificá-los como **naturais**, como as borrachas processadas a partir do látex da seringueira e **sintéticos**, como os processados a partir de derivados de petróleo, como as poliolefinas.

Quanto ao comportamento mecânico

A Solicitação mecânica em serviço é fator fundamental para a seleção de qualquer material, de tal forma que os polímeros foram primeiramente classificados de acordo com sua resposta a esse estímulo. Os polímeros **elásticos** (de alta elasticidade) são mais conhecidos como borrachas (elastômeros). As moléculas, após vulcanização, formam entre si ligações cruzadas, que restringem seu movimento, não podendo ser reprocessadas. Apresentam grande resiliência e resistência à abrasão. Já os **plásticos** são em geral maleáveis. Representam a grande maioria dos polímeros. Podem ser processados por moldagem, extrusão ou pultrusão.

Quanto ao processamento

Essa é a classificação mais usual dos polímeros, pois agrupa materiais de propriedades semelhantes. A capacidade de reprocessamento dos **termoplásticos** torna essa classe de polímeros bastante atrativa, seja do ponto de vista econômico ou ecológico. É possível obter grande variedade de materiais, pois são também maleáveis (acima de T_m) e fundem-se quando aquecidos. Os termoplásticos podem ser subclassificados como **amorfos** (moléculas desordenadas, materiais transparentes) ou **semicristalinos** (moléculas mais ordenadas e

compactadas, com regiões cristalinas e amorfas distintas. Podem ser translúcidos ou opacos, em função do grau de cristalinidade). Os **termorrígidos** (ou **termofixos**) por sua vez são rígidos e frágeis, porém mais estáveis a variações de temperatura. Uma vez polimerizados (curados, com ligações cruzadas), não mais se fundem. Não são, portanto, reprocessáveis. Podem ser aplicados como matriz em compósitos. Oferecem baixo custo e facilidade de aplicação com fibras. Já as **fibras** apresentam estrutura molecular linear alongada de grande comprimento. Encontram-se na forma de fios. Sua resistência mecânica é elevada na direção longitudinal às cadeias alongadas.

Quanto ao tipo de monômero

A estrutura molecular de um polímero pode ser entendida como uma sucessão de monômeros ligados em uma seqüência conhecida. Os **homopolímeros** são formados por monômeros de mesma classe. Os **copolímeros** são formados a partir de associações de monômeros de classes distintas.

Quanto à estrutura molecular

A maneira como estão agrupadas as cadeias poliméricas é crucial para a determinação das propriedades macroscópicas desse material. Os polímeros ligados em cadeia **linear** apresentam cadeias lineares de grande comprimento geralmente emaranhadas, sem ramificações ou ligações cruzadas. Os de cadeia **ramificada** apresentam derivações em suas moléculas lineares. As moléculas não são ligadas entre si. Os de cadeia **em rede** (vinculada) apresentam ligações cruzadas entre as macromoléculas, o que confere elevada rigidez a essa classe de polímeros.

Quanto ao método de fabricação

Os polímeros **de adição** são formados a partir de sucessivas adições de monômeros, com duplas ligações quebradas durante o processo, enquanto os polímeros **de condensação**: são formados, geralmente, pela reação entre dois monômeros diferentes, com a eliminação de moléculas pequenas, por exemplo, a água. Nesse tipo de polimerização, os monômeros não precisam apresentar dupla ligação entre carbonos, mas é necessária a existência de dois tipos de grupos funcionais nos dois monômeros diferentes.

2.2.2 Degradação em Polímeros

A estrutura química do polímero, associada à presença de defeitos na cadeia ou na sua extremidade influenciam no tipo de reação de degradação. A degradação pode ocorrer por

quebra aleatória de ligações, despolimerização, oxidação ou reticulação. Os tipos de reações de degradação podem ser por cisão de aleatória de ligações na cadeia principal, por reticulação, por degradação sem quebra da cadeia principal ou por auto-oxidação. Os tipos de ligações químicas influem na temperatura na qual a reação de inicia (referência). Esses processos podem ter origem térmica, mecânica, fotoquímica, radiação de alta energia ou ataque químico, através da quebra de energia de ligações, como as apresentadas na Tabela 2.1. A Figura 2.5 apresenta as etapas de reações de degradação mais comuns.

Tabela 2.1 Energia necessária para quebra de ligações em alguns polímeros (PAOLI, 2008)

Energia [Kcal.mol]	ligação
75 a 85	C-C
108	C-F
65	C-Cl

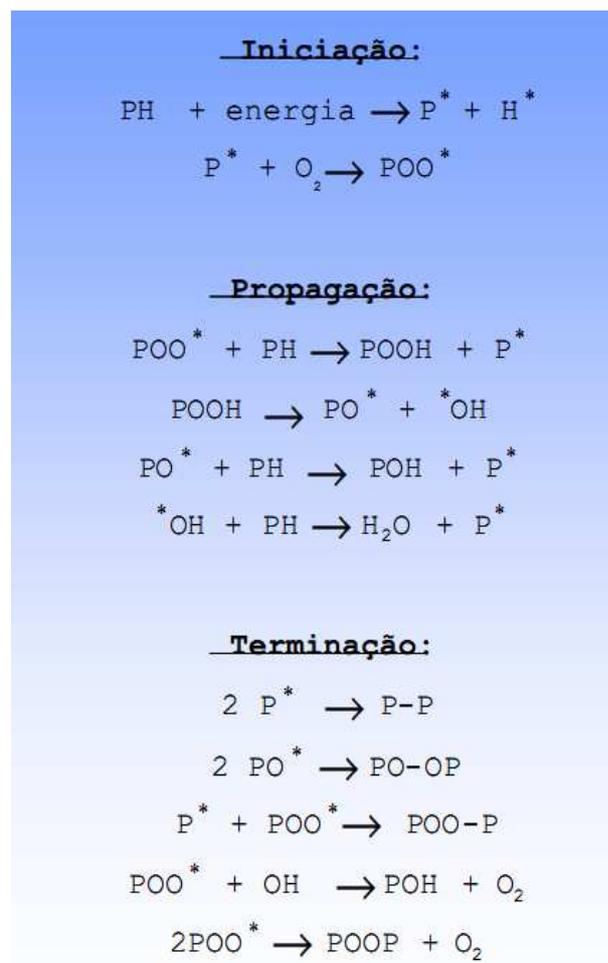


Figura 2.5 Reações típicas das etapas de degradação polimérica por auto-oxidação (PAOLI, 2008)

Polímeros de polimerização em massa são mais estáveis termicamente que polímeros de polimerização em suspensão. Os polímeros de emulsão são os que apresentam menor estabilidade térmica, devido à quantidade de impurezas presentes no polímero final. (TITOW 1984)

Os homopolímeros, quando comparados aos copolímeros, são mais resistentes à degradação, assim como os polímeros de maior massa molar quando comparados aos polímeros de baixa massa molar.

Despolimerização

É o processo reverso da polimerização, com a regeneração dos monômeros de origem. A Figura 2.6 ilustra de forma geral um processo típico de despolimerização.

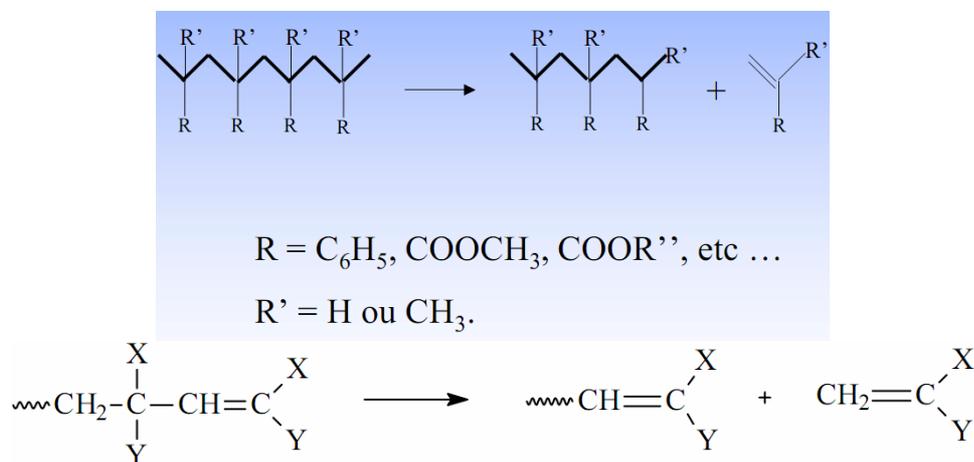


Figura 2.6 Reações de despolimerização na região terminal de uma cadeia polimérica (PAOLI, 2008).

A iniciação ocorre nos extremos das cadeias e depende dos grupos X e Y ligados ao $\text{C}_{\text{terminal}}$. É favorecida quando o radical formado é estável. Esta reação também pode ocorrer no meio da cadeia polimérica, por rompimento homolítico C-C, gerando dois radicais livres, conforme ilustrado na Figura 2.7.

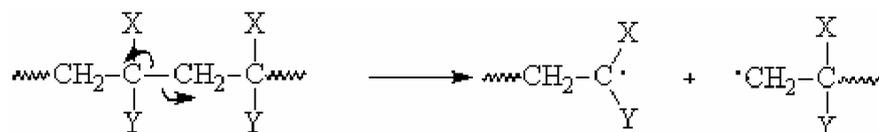


Figura 2.7 Reação de despolimerização por rompimento homolítico

A cisão aleatória de ligações na cadeia principal pode ser de dois tipos: homolítica, que gera radicais livres ou heterolítica, que gera íons. Podem ser causadas por hidrólise, fotólise, termólise ou radiólise.

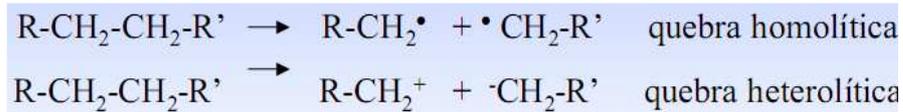


Figura 2.8 Representação de ruptura homo e heterolítica em PE (PAOLI, 2008).

A Figura 2.9 apresenta algumas formas de cisão da cadeia polimérica e degradação.

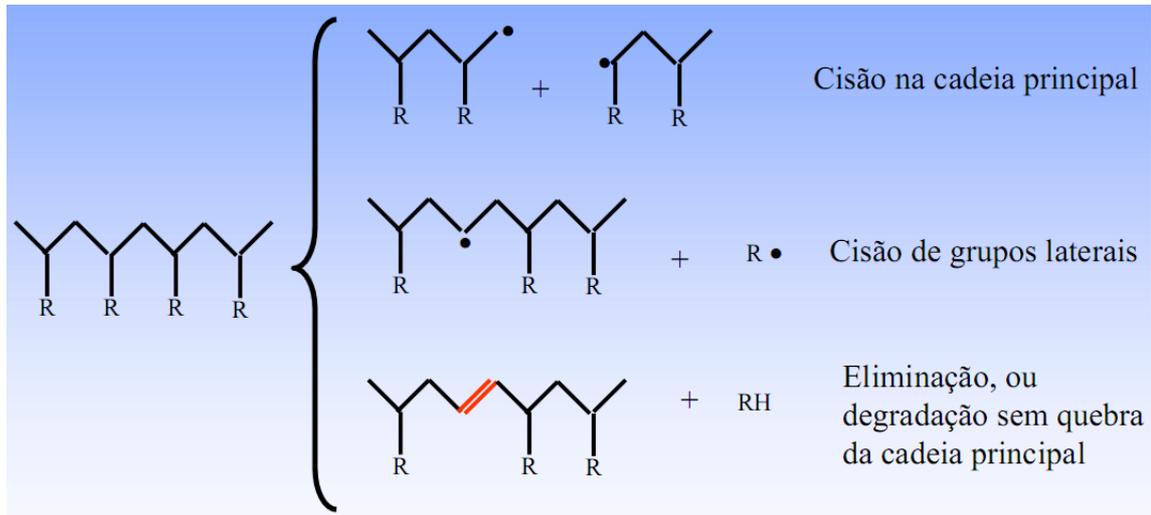


Figura 2.9 Tipos de reações de degradação (PAOLI, 2008).

A propagação (unzipping) ocorre na presença de radical estável. A despropagação ocorre com abstração de H de outra molécula e depende da presença de H ativos (ligados a C_{terciário}). A terminação acontece com a recombinação de radicais livres.

A auto-oxidação ocorre depois da geração do primeiro par de radicais livres. A estabilidade dos radicais livres formados determinará se ocorrerá auto-oxidação, numa pequena ou grande escala, ou a despolimerização. A Figura 2.10 ilustra o processo de auto-oxidação.

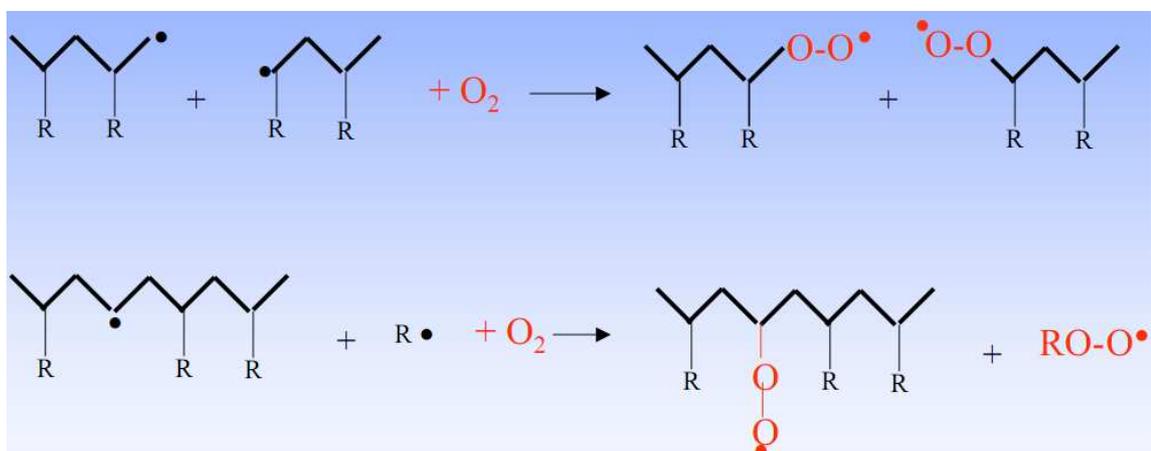


Figura 2.10 Formas de auto-oxidação em cadeia polimérica (PAOLI, 2008).

A hidrólise pode ocorrer por adição de H₂O num determinado grupo químico e acelerada em meio ácido, sem formar radicais livres.

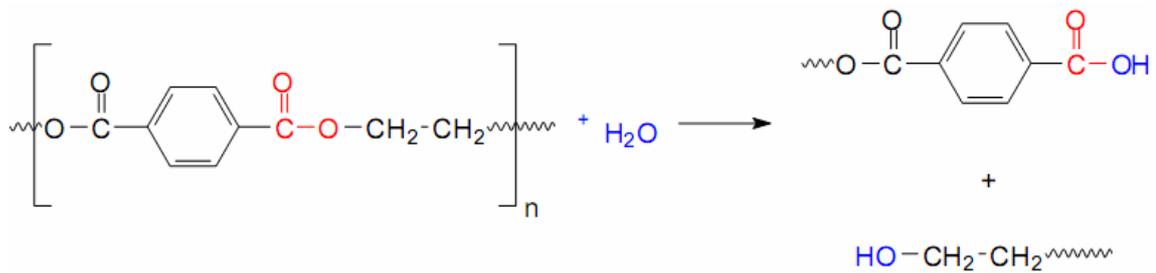


Figura 2.11 Hidrólise da ligação éster em poliésteres (PAOLI, 2008).

A Fotólise é a quebra de uma ligação química por absorção de energia gerando um estado excitado ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado. São exemplos os grupos cetona (Figura 2.12), que apresentam alto coeficiente de extinção, com estados excitados de vida longa e com excesso de energia inicia reações químicas.

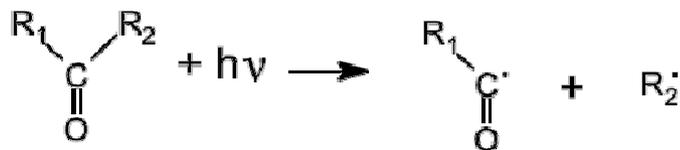


Figura 2.12 Representação de cisão em agrupamento cetona por fotólise (PAOLI, 2008).

A Termólise é a quebra de uma ligação química por concentração de energia térmica em uma ligação. Está relacionada com a presença de defeitos na cadeia polimérica. A Figura 2.13 mostra a seqüência de termólise em PVC.

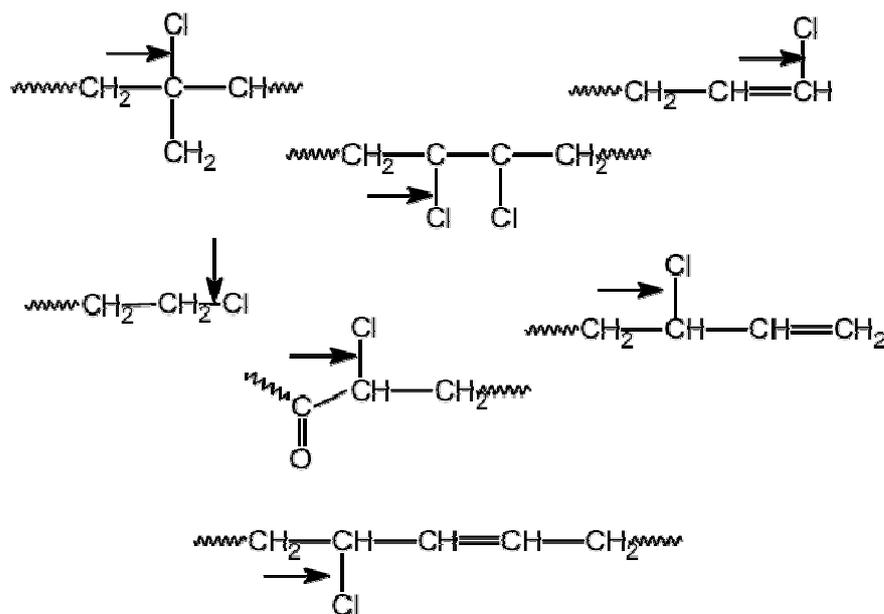


Figura 2.13 Degradação térmica do PVC (PAOLI, 2008).

A Radiólise é a quebra de uma ligação química com radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma aleatória. Provoca a reticulação.

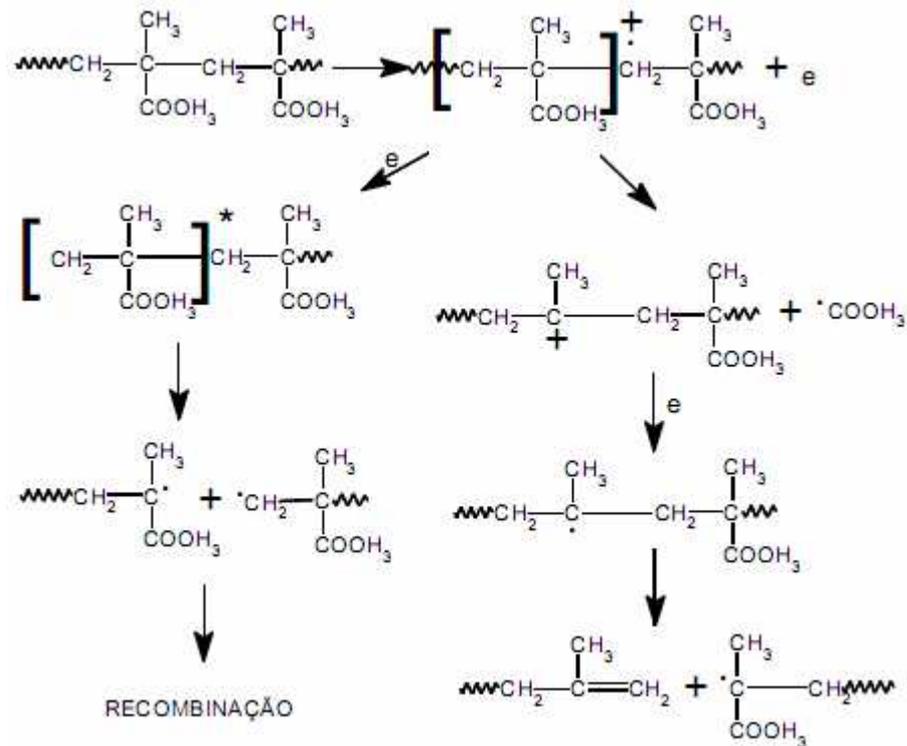


Figura 2.14 Mecanismo de rompimento de cadeias em PMMA por radiação gama (PAOLI, 2008).

Rompimento mecânico é a quebra de ligação química por ação do esforço mecânico combinado com calor. Ocorre durante o processamento. Não é específica e ocorre de forma aleatória. Pode provocar reticulação

Na degradação sem cisão da cadeia principal a massa molar média permanece constante. Ocorrem mudanças de propriedades químicas e físicas, como cor e viscosidade. Nas reações intramoleculares ocorre a formação de ligações duplas C=C. Ocorre também deslocamento da absorção de luz: quanto mais longa a seqüência C=C, mais vermelho o material

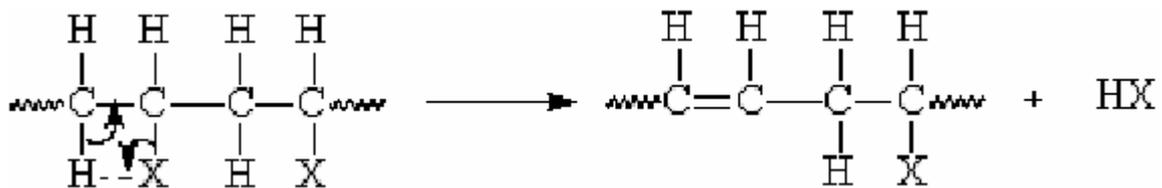


Figura 2.15 Esquema geral da degradação sem cisão da cadeia polimérica principal (PAOLI, 2008).

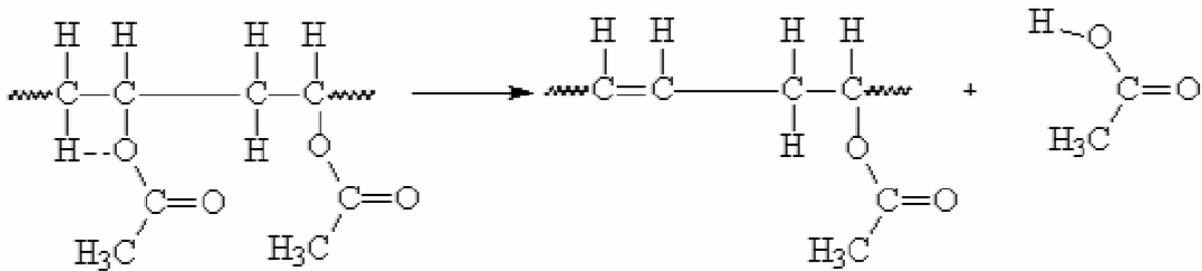


Figura 2.16 Mecanismo de degradação do poli(acetato de vinila) com formação de ácido acético (PAOLI, 2008).

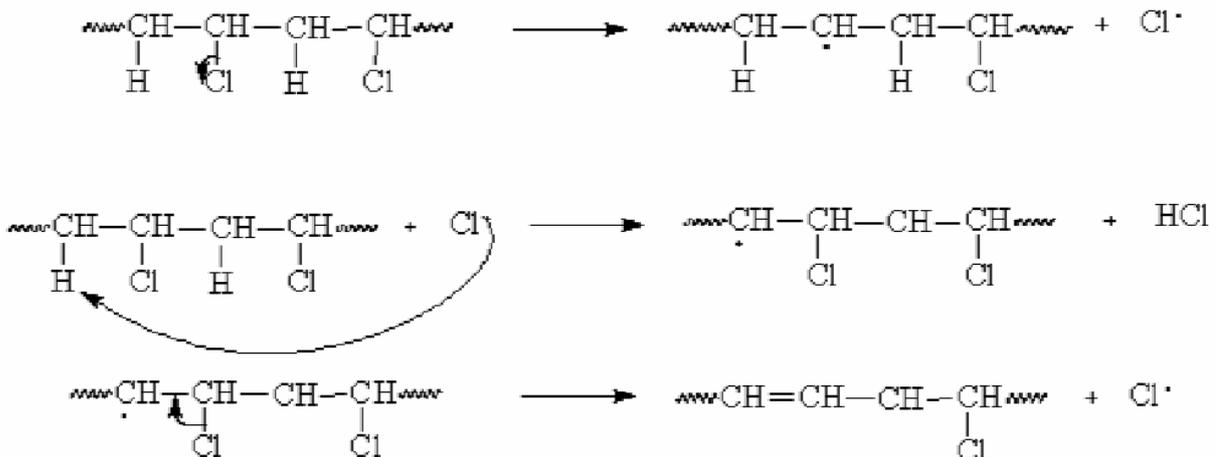


Figura 2.17 Mecanismo de degradação do poli(cloreto de vinila) com formação de HCl (PAOLI, 2008).

A estabilidade dos polímeros é afetada por: Presença de co-mônômeros, Blendas, Estereoregularidade, Morfologia, Cristalinidade (início pela fase amorfa), Difusividade, Histórico mecânico, Contaminantes ou defeitos, etc.

Em poliamidas pode ocorrer a reação chamada “back-biting reaction” com formação de produtos cíclicos (ao invés dos monômeros iniciais), porém o mecanismo é o mesmo da despolimerização.

Degradação do PVC

O Poli Cloreto de Vinila foi tomado como exemplo neste capítulo por ser um dos poucos plásticos não integralmente originários do petróleo. O PVC é constituído por 57% de cloro e 43% de eteno em peso. É o segundo termoplástico mais consumido no mundo. Sua estabilidade térmica em temperatura ambiente (abaixo de 60°C), baixo custo e peso relativo, facilidade de instalação e manutenção fizeram do PVC o material mais usado em sistemas de tubulação de água e esgoto no mundo (RODOLFO 2007)

A exposição do PVC sem adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou à radiação gama, pode causar a liberação de HCl, formando seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente

pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração.

2.2.3 Influência da temperatura

Os polímeros termoplásticos apresentam grande variação de suas propriedades com a temperatura. Isso ocorre devido a mudanças significativas em sua microestrutura molecular conforme a temperatura em que operam. As principais transformações ocorrem em faixas de temperaturas definidas por pontos médios, definidas por:

Temperatura de transição vítrea – T_g

É a temperatura na qual se observa uma mudança significativa no comportamento dútil-frágil de um polímero. T_g pode ser mais claramente definida pela avaliação de uma relação clássica entre o módulo de elasticidade e Temperatura apresentada na Figura 2.18.

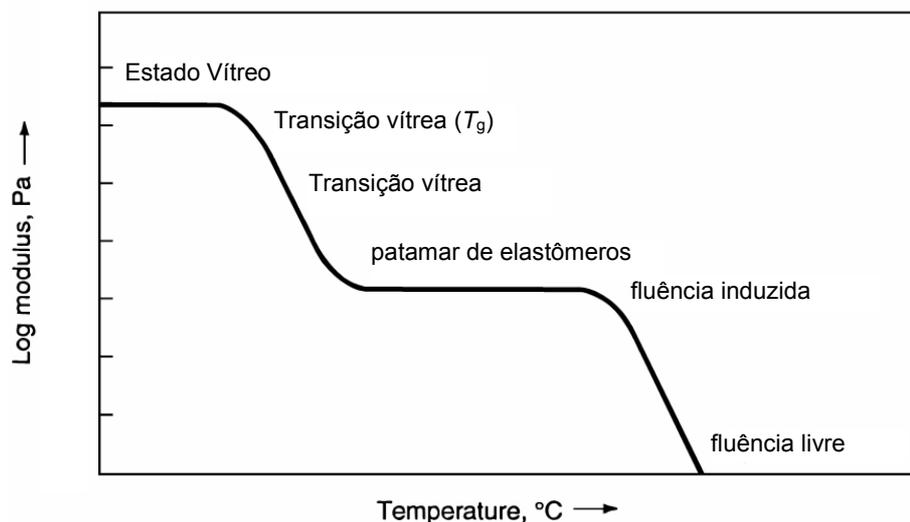


Figura 2.18 Patamares de equilíbrio metaestável de polímeros termoplásticos em geral, mostrada pela transição entre os módulos de elasticidade em função da temperatura (HARPER 1999).

O policarbonato, por exemplo, não apresenta deformação plástica considerável à temperatura ambiente, pois se encontra nessa condição abaixo de sua T_g . Em contraparte, o polietileno, por exemplo, é maleável à temperatura ambiente, pois sua T_g é baixa.

Temperatura de Cristalização – T_c

E a temperatura em que abaixo da qual um polímero semicristalino apresenta predominância de regiões cristalinas em relação às regiões amorfas.

Temperatura de Fusão cristalina – T_m

E a temperatura em que acima da qual um polímero semicristalino torna-se viscoso.

Temperatura de distorção (ou de fluidez) – T_f

É a temperatura em que acima da qual o polímero é capaz de se deformar sob a ação do seu próprio peso, tornando-se fluido.

Temperatura de despolimerização (ou degradação) – T_z

É a temperatura em que acima da qual ocorrem as reações de despolimerização (nos termoplásticos) ou de degradação (nos termorrígidos). Os revestimentos orgânicos avaliados neste trabalho são à base de resinas epóxi novolac, que incrementam significativamente esta faixa de temperatura.

2.2.4 Influência do tempo em serviço

Os polímeros em geral, em especial os termoplásticos, apresentam fluência em temperaturas críticas do processamento primário de petróleo (acima de 93°C). Isso se deve à morfologia de sua estrutura molecular, onde as longas cadeias lineares estão emaranhadas. Quando submetidos a um carregamento por longo período de tempo e em temperaturas acima de T_g , essas cadeias apresentam escorregamento e alinham-se na direção do carregamento. Cessado o carregamento, pode ocorrer a longo prazo uma recuperação parcial da forma anterior emaranhada. Essa propriedade é conhecida como comportamento recuperativo ou “memória” do plástico. As ligações cruzadas dificultam essa movimentação.

A aplicação bem sucedida de um material depende, além da resistência mecânica, do seu comportamento à fluência, ao impacto, à fadiga e à abrasão. Sob ação de esforços contínuos de longa duração, os plásticos estão sujeitos tanto a deformações plásticas como viscosas. Portanto, um bom projeto de aplicação de material polimérico deve considerar a variação de suas propriedades em relação ao tempo e à temperatura.

2.2.5 Propriedades gerais

Características intrínsecas dos polímeros mais difundidas são o baixo peso específico (0,9 a 2,3 g/cm³), resistividade elétrica, térmica (1,15 a 0,5 W/m.K) e a estabilidade química em determinados meios, onde os metais sofrem corrosão. Entretanto há ainda outra barreira a ser transposta: a cultural. Alguns desses materiais foram mal aplicados no passado e acarretaram em conseqüências desastrosas, devido à falta de conhecimento das limitações dos polímeros até então desenvolvidos. A degradação química de elastômeros em meios solventes, ressecamento de resinas epóxi submetidas a raios UV solares e degradação térmica de revestimentos devido a descontrolado operacional são alguns dos inúmeros exemplos que podemos citar para justificar o receio da aplicação de materiais dessa classe.

Contudo, alguns polímeros aplicados em determinadas condições de escoamento apresentam características tribológicas superiores à dos metais, como resistência a abrasão, à erosão e baixo coeficiente de atrito. Plásticos como os Náilons, acetais, PVC e polietileno apresentam boa resistência à abrasão, assim como elastômeros como o poliuretano. Essas características tornam esses materiais bastante atraentes no emprego em equipamentos de fluxo. A soldabilidade de termoplásticos com técnicas de inspeção confiáveis é outra característica favorável à aplicação desses materiais.

A Tabela 2.2 apresenta um comparativo entre materiais de diferentes origens. Podemos observar a baixa resistência mecânica e alta ductilidade dos polímeros com relação a outros materiais. Entretanto sua resistência mecânica específica (resistência/densidade) torna atraente a aplicação desses materiais em instalações offshore onde o fator peso é fundamental para a viabilidade econômica de um projeto.

Tabela 2.2 Propriedades mecânicas para materiais de engenharia (adaptado de ASM HANDBOOK, 1988)

Material	Mód. de elast. [GPa]	Resistência à tração [MPa]	Máxima razão Resist./Dens. [km/s ²]	Def. até a fratura (%)
Aços dúteis	200	350-800	0,1	0,2-0,5
Ligas de Al	65-72	130-300	0,1	0,01-0,14
Polímeros	0,1-21	5-190	0,05	0-0,8
Vidros	40-140	10-140	0,05	0
Ligas de Cu	100-117	300-1400	0,17	0,02-0,65
Compósitos polímero-vidro	11-17	55-440	0,2	0,003-0,015

2.2.6 Polímeros de uso geral, de engenharia e de uso especial

Os **polímeros de uso geral** ou de *commodities* são caracterizados pelo baixo custo da resina, facilidade no processamento e emprego em aplicações que não requerem um alto desempenho mecânico. Enquadram-se nesse grupo resinas como LDPE, HDPE, LLDPE, PP, PVC, PS, HIPS e ABS. Já os que se destacam por seu desempenho em serviço são classificados como **polímeros de engenharia**. São utilizados, por exemplo, na substituição de peças metálicas, onde a resistência específica (razão entre o peso e a resistência mecânica) é um fator importante no desenvolvimento de um produto. São resistentes, flexíveis, duros, possuem excelente resistência química, como quando submetidos à ação de reagentes e solventes, e resistentes a intempéries. Estas propriedades específicas dos polímeros de engenharia estão relacionadas com as forças intermoleculares inerentes à estrutura destes materiais (EBEWELE 2000). Dentre os polímeros de engenharia mais utilizados, destacam-se os PET, PBT, POM, PC, PPO e PA.

Os **polímeros de uso especial** ou de alto desempenho estão em crescente desenvolvimento com o objetivo de melhorar as propriedades dos plásticos de engenharia. Caracterizam-se pelo elevado custo da resina, dificuldades no processamento, e disponíveis num limitado número de faixas de temperaturas de trabalho apresentando por essa razão um baixo consumo. Esses compostos distinguem-se dos polímeros de engenharia convencionais por serem constituídos, em sua maioria, por cadeias compostas de anéis aromáticos ligados a pelo menos uma estrutura não-parafínica, além de poucas ramificações. Possuem também elevada estabilidade da ordenação molecular. Essa característica aromática recorrente nos plásticos de uso especial lhes confere elevada resistência mecânica e térmica, grande inércia química, retardância à chama e alta estabilidade dimensional (AZEVEDO 2008). Enquadram-se nesse grupo resinas como PPS, PPA, PEI e PEEK.

Podemos citar como exemplo, o PEEK. Temperatura de fusão de 340°C e Tg de 143°C. Uso contínuo possível até os 260°C. Resistência à tração pode chegar a 110 MPa. Material inerentemente antichama. Resistência química excelente em diversos ambientes, incluindo hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, álcoois, graxas e óleos. Preço alto. Aplicação bem sucedida em componentes de permutadores de processo.

2.2.7 Plásticos reforçados com fibras (FRP)

Basicamente, compósitos são materiais multifásicos, feitos através de processos artificiais, que tem como principal característica a combinação das propriedades distintas dos materiais de base que são constituídos. Assim sendo, materiais como algumas ligas metálicas e cerâmicas não se enquadram nesse contexto, pois suas múltiplas fases são formadas por consequência de fenômenos naturais. (SOUSA 2007).

A combinação de materiais com propriedades distintas e complementares é uma técnica utilizada pela humanidade desde os tempos remotos, desde tijolos com palha no Egito antigo até o concreto armado nos dias atuais. Os constituintes de um compósito estão geralmente dispostos em uma fase contínua denominada matriz envolvendo uma ou mais fases dispersas, denominadas reforços. (STAAB 1999) As matrizes mais empregadas são as de base plásticas. Os reforços mais comuns são aplicados em forma de partículas, fibras e perfis estruturais. Dentre esses, os compósitos reforçados com fibras são os mais importantes, pois o objetivo de seus projetos é a obtenção de características de alta resistência mecânica e módulos específicos, devido à baixa densidade dos seus constituintes (GIBSON 1994). As propriedades mecânicas do compósito dependem das propriedades das fibras e da transmissão da carga pela matriz às fibras, conforme ilustrado na Figura 2.19.

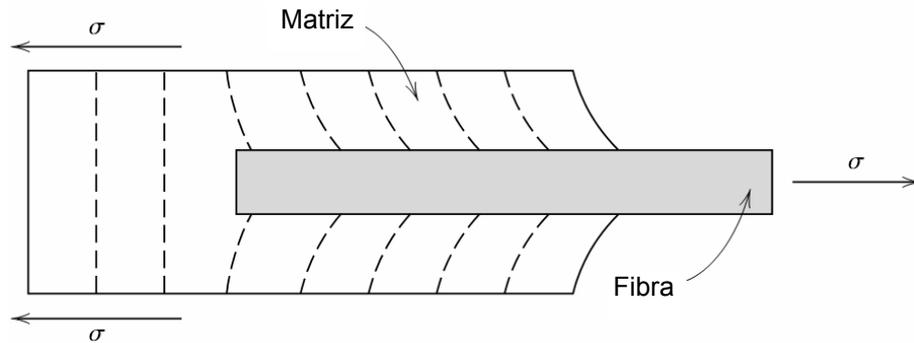


Figura 2.19 Deformação padrão na matriz circundante a uma fibra submetida a tração. (CALLISTER 2001).

Propriedades conferidas pela matriz polimérica (resina) epóxi

A matriz é responsável por fazer a ligação entre as fibras, e atua como meio de distribuição das tensões para as fibras, pois apenas parte da carga é suportada pela matriz. Uma outra função da matriz é de proteger as fibras contra agressões superficiais, pois podem provocar defeitos como trincas, levando a falhas (GIBSON 1994).

As resinas estudadas neste trabalho são compostos orgânicos derivados do petróleo, que se transformam em plásticos termofixos a partir de uma reação de polimerização com um agente de cura (catalisador). Resinas epóxi apresentam excelente estabilidade química, sendo largamente empregadas em tintas e revestimentos, massa plástica e como matriz em compósitos com fibra de vidro e para reparos em tubulações. A contribuição da resina epóxi no compósito está associada à alta resistência dielétrica, estabilidade química e dimensional e bom acabamento superficial, quando as fibras são completamente envolvidas. A Tabela 2.3 apresenta algumas resinas empregadas em plantas industriais.

Tabela 2.3 Características de resinas termofixas usualmente empregadas em compósitos (POLYPLASTER, 2009).

Tipo	Resistência química	Alongamento máximo	Aplicações
Vinil éster	Elevada	4,0%	Corrosão/Estruturas
Bisfenólica	Elevada	1,5%	Corrosão
Isoftálica	Moderada	2,0%	Baixa corrosão
Tereftálica	Moderada	2,1%	Solventes
Ortoftálica	Baixa	2,7%	Lazer/Utilidades

Propriedades conferidas pelo reforço em fibra

A contribuição da fibra está associada à resistência mecânica em direções orientadas do componente, como em todo compósito. A fibra de vidro é o reforço mais usado, devido à facilidade no processamento e por conferir importantes propriedades ao produto final, como

baixo coeficiente de dilatação térmica, alta estabilidade térmica e alto alongamento até a ruptura. A adição de pequenas quantidades de fibra na matriz pode apresentar sensível aumento de tenacidade em materiais tipicamente frágeis. (MENICONI 2002). O E-Glass é a forma de vidro mais usualmente estirado em fibras. Os diâmetros das fibras variam entre 3 a 20 μm (FOLKES 1982).



Figura 2.20 Formas usuais disponíveis em fibras de vidro para aplicação em compósitos (POLYPLASTER, 2009).

Propriedades combinadas

O conjunto matriz-fibra torna-se um material de alta resistência mecânica específica, porém com flexibilidade de conformação relativa, estabilidade dimensional e resistência mecânica com tenacidade e menor tendência à propagação de descontinuidades, devido ao entrelaçamento das fibras envoltas na resina, conforme se observa na Figura 2.19.

Na falha de um compósito, as fibras não fraturam ao mesmo tempo, devido à variação de resistência entre as fibras. Após as fraturas das fibras, elas continuam a resistir a cargas inferiores, à medida que ainda estão inseridas na matriz. Entretanto, aplicações de cargas de tração transversais podem ocasionar falha prematura do compósito, pois a resistência à tração da fibra em geral é menor que a da matriz nessa condição, uma vez que as fibras orientadas perpendicularmente à direção de carregamento comportam-se como concentradores de tensão na matriz e na interface (HULL 1981).

Reforço em fibra de vidro:

Em geral, os reforços mais comuns são formados por fibras de vidro ou de carbono. Defeitos de superfícies devido ao atrito entre superfície e material duro, assim como exposição de partes de vidro à atmosfera, afetam as propriedades relativas à tração (AGARWAL 1990).

Reforço em fibra de carbono

Fibras de carbono são fibras de alto desempenho e representam o reforço mais utilizado em compósitos avançados. Os diâmetros das fibras variam de 4 a 10 μm . Dentre os materiais de fibras de reforços são os que possuem os maiores módulos e resistências específicas. Além disso, mesmo em temperaturas elevadas as suas propriedades mecânicas são mantidas. (SOUSA 2007).

Reforços híbridos

Esses compósitos são formados por combinações de fibras de materiais diferentes para uma só matriz. As fibras podem ser combinadas de forma a obter um produto final com propriedades específicas em função dos materiais empregados. Um compósito híbrido vidro-carbono é mais rígido, mais resistente ao impacto, e de menor custo do que aqueles fabricados somente em fibra de vidro ou carbono. (SOUSA 2007).

Para tornar seu custo mais competitivo, o corpo do componente compósito pode ser uma estrutura híbrida composta de fibra de carbono e fibra de vidro numa matriz de epóxi. Dutos podem ser fabricados através do processo de Enrolamento de Filamentos (SOUZA 2007), no qual as fibras reforçadas são impregnadas por uma resina de epóxi e aplicadas num mandril girante com precisão nas orientações e espessuras.

2.2.8 Revestimentos internos orgânicos

Os equipamentos metálicos estão sujeitos a deteriorações de diversas naturezas, como perda de espessura por corrosão ou erosão, fragilização ou empolamento por difusão de hidrogênio e incrustação por depósitos. A aplicação de revestimentos internos tem por objetivo adequar a superfície dos equipamentos e tubulações às condições do meio, melhorando as seguintes propriedades:

- Isolamento por barreira entre o fluido e o metal de base, impedindo a transferência de íons ou elétrons e, conseqüentemente, eliminando o processo corrosivo de natureza eletroquímica.
- Redução na rugosidade superficial, melhorando o escoamento e, conseqüentemente, reduzindo as turbulências e perdas de carga responsáveis pelo processo erosivo.

A pintura é a técnica de proteção contra a corrosão mais difundida por se tratar de um processo de fácil execução e acessível na maioria dos casos. Essa aparente facilidade de execução muitas vezes faz com que esta técnica não seja encarada como uma tecnologia

complexa, cuja performance é fortemente influenciada pelos requisitos de qualidade mínimos que devem ser obtidos em todas as etapas que compõem o processo (QUINTELA 2003). São elas:

a) *limpeza da superfície para eliminação de substâncias que a contaminam como, por exemplo, pó, gordura, produtos de corrosão, sais solúveis, etc.*

b) *preparação da superfície para conferir rugosidade, de forma a aumentar a área de contato entre superfície metálica e o revestimento e favorecer a aderência deste último.*

c) *qualidade do revestimento em relação aos seus constituintes básicos, formulação e resistência química ao meio corrosivo onde irá atuar.*

d) *qualidade da aplicação, através de métodos que possibilitem a obtenção de películas isentas de falhas.*

e) *inspeção durante todo processo para cumprimento de procedimento que estabeleça os requisitos de qualidade indispensáveis ao bom desempenho do revestimento.*

No caso de revestimentos orgânicos especiais, as etapas acima são condição fundamental para o sucesso do desempenho em serviço desses materiais. A preparação de superfície é tarefa bastante trabalhosa, mesmo para superfícies externas. Para revestimentos internos, a aplicação e inspeção constituem verdadeiro desafio, pois os obstáculos são maiores face ao acesso limitado, sobretudo para tratamento superficial e inspeção. Dois fatores fundamentais devem ser considerados: a preparação da superfície e a aplicação da tinta. Caso estes fatores sejam adequadamente cumpridos e o revestimento a ser aplicado bem selecionado, a chance de sucesso desta técnica aumenta consideravelmente (QUINTELA 2003).

Tubulações operando entre -30 e 80°C, onde o diâmetro interno permite, podem ser revestidas internamente por tinta epóxi bi-componente com 450 µm de espessura mínima (KOEBSH 2009). O grande inconveniente dessa técnica é a dificuldade em conferir proteção nas regiões das juntas soldadas. Uma das soluções em desenvolvimento consiste em revestir internamente as juntas soldadas com o auxílio de robôs. Outra solução seria a instalação de uma luva interna entre as tubulações antes da soldagem definitiva, que cobriria o revestimento danificado pela soldagem.

As principais propriedades requeridas por um revestimento são:

Inércia química

Durante sua vida útil, um bom revestimento deve ser inerte quimicamente ao meio em que se encontra imerso, mantendo sua aderência e resistência mecânica. Para que essas características sejam avaliadas, os revestimentos podem ser submetidos a ensaios de imersão

para avaliar o comportamento de materiais frente a processos de deterioração de um determinado meio.

Aderência

Um revestimento ideal seria aquele aderido ao substrato de tal forma que poderia ser considerado com parte integrante da estrutura do material. A aderência é crítica quando o revestimento é sujeito a meios erosivos ou corrosivos. Segundo (MUNGER 1984), falhas em revestimentos orgânicos são diretamente proporcionais à falta de aderência. Quando a aderência é fraca o revestimento gradualmente apresentará falhas por empolamento, descolamento, delaminação por dilatação diferencial e corrosão sob o filme. De forma oposta, revestimentos com aderência elevada podem resistir melhor aos ambientes que poderiam afetar a sua integridade. A resistência ao impacto, abrasão, umidade, corrosão, produtos químicos, permeabilidade e flexibilidade são sabidamente influenciadas pela aderência.

A aderência pode ser classificada em três tipos distintos: química, polar e mecânica. A aderência química obtida pela reação química entre o substrato e o revestimento é considerada a ligação mais eficiente. A aderência polar é originada pela atração magnética entre cargas opostas do substrato e do revestimento, principalmente os revestimentos orgânicos. A aderência mecânica está relacionada com a rugosidade da superfície e o perfil de ancoragem.

Pesquisas recentes apontam o uso de materiais intermediários entre o substrato e o revestimento, com o objetivo de proporcionar uma forte interação entre superfícies. Os **Silanos** vem sendo aplicados com sucesso em risers flexíveis, para aumentar a aderência entre a malha metálica e o revestimento polimérico (MUDRY 2009). Suas moléculas agem como elos entre materiais orgânicos e inorgânicos, conforme ilustrado na Figura 2.21.



Figura 2.21 Simplificação do mecanismo de funcionamento dos silanos (Adaptado de MUDRY 2009)

Os silanos possuem moléculas bifuncionais, onde um extremo está desenhado para reagir com a fase orgânica (a resina polimérica) e o outro extremo com a fase inorgânica (o substrato metálico). Assim, as moléculas de silanos apresentam reatividade química tanto orgânica como inorgânica dentro da mesma molécula.

Além de melhorar a adesão, os silanos auxiliam a interface na proteção contra o meio, como, como umidade, ambiente salino e Proteção contra alguns agentes corrosivos.

Resistência à erosão

A resistência de um filme de revestimento ao escoamento de um fluido erosivo pode ser avaliada através de ensaios de erosão. Esses ensaios consistem basicamente em impelir um fluido contra uma superfície, controlando o tempo, a velocidade e o ângulo de impacto. Os resultados são obtidos através da relação entre a perda de massa da superfície e a massa total de fluido incidente.

O tratamento superficial inadequado é historicamente a principal causa das falhas em revestimentos. Segundo o apêndice 13 da ET-200.03, o revestimento de polietileno deve ser aplicado em superfície metálica tratada no mínimo ao metal quase-branco (grau SA 2½).

O trincamento em serviço da película de revestimento ocorre geralmente devido à sua baixa espessura ou por fluxo inadequado. Recomenda-se espessura mínima de 1,2 mm com distribuição homogênea, estendendo-se por toda a face de contato utilizada para vedação dos flanges, bem como velocidades de fluxo limitadas a 5 m/s, quando houver sólidos em suspensão na água.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Os equipamentos de superfície do processamento primário de petróleo estão submetidos a solicitações de diversas naturezas, como pressões da ordem de até 15000 kPa e escoamentos multifásicos e turbulentos. Com a exploração de campos do pré-sal, mais um agravante deve ser considerado para avaliar a integridade dos equipamentos: fluidos com concentrações consideráveis de gases dissolvidos como o CO₂ e H₂S, formadores de compostos ácidos. A avaliação da corrosividade dos produtos de processo e a conseqüente seleção dos materiais adequados depende fundamentalmente da análise desses fatores.

3.1 Avaliação das condições de processo

Foram avaliados os aspectos de processamento de óleo e gás (incluindo a injeção de *gás lift* nos poços), bem como o índice de corrosividade nos materiais que constituem a planta de processo e facilidades. Com base nesse estudo, foram adotadas as seguintes condições de processo para o presente trabalho:

- Temperatura na árvore de natal molhada em torno de 133°C;
- Temperatura de chegada do óleo na plataforma: 90°C;
- Densidade: 29 °API;
- BS&W máximo: 27 %;
- Salinidade: 280 g/L;
- RGO máximo: 240 m³/m³;
- Concentração máxima de CO₂: 3,7 %;
- Concentração máxima de H₂S: 80 ppm;

3.1.1 Temperatura

A temperatura de chegada do óleo mais elevada que as existentes atualmente poderia até dispensar o seu aquecimento primário antes da separação das fases no Separador trifásico, que opera em torno de 90°C. A temperatura máxima de operação necessária em um sistema de tratamento de óleo ocorre no Tratador eletrostático, onde o mecanismo de separação da água em emulsão no óleo é função da temperatura e da densidade do óleo. O tratador eletrostático estudado foi projetado para operar em 140°C para tratar óleo pesado (17°API). No entanto, uma menor densidade esperada para o óleo (29°API) permitiria operar o sistema com temperatura máxima inferior à estabelecida para as condições definidas atualmente. A temperatura máxima de operação do sistema proposto será então estabelecida para 150°C. A Figura 3.1 mostra a temperatura de chegada do óleo ao longo do ano.

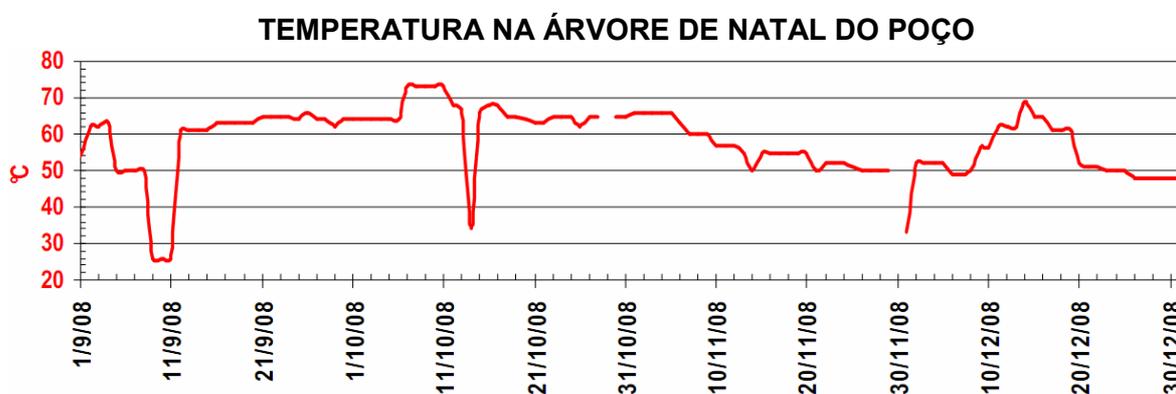


Figura 3.1 Temperatura de saída do óleo do poço avaliado no TLD de 2008 (GUISO 2009).

3.1.2 Pressão

O poço avaliado é surgente, ou seja, a própria pressão do reservatório realiza a elevação do petróleo até a plataforma. A pressão de surgência de um poço de petróleo tende a cair durante sua vida útil, tornando necessário o emprego de métodos auxiliares de elevação como a utilização de *gás lift* e de bombas centrífugas submersas após certo tempo de produção. Pode-se observar na Figura 3.2 essa característica. As variações bruscas entre os patamares de queda gradativa observados são devidas a intervenções operacionais no controle da pressão e na intervenção do poço.

Os Vasos separadores e permutadores são dimensionados para pressões máximas da ordem de 1,5 MPa. A pressão de chegada do óleo atualmente em torno de 9,5 MPa, necessita ser reduzida para então ser processado. Caso essa operação seja realizada de forma descontrolada, pode levar a um aumento de velocidade de fluxo e redução súbita da temperatura. Os dispositivos dessa região devem ser projetados para resistir à erosão e à fragilização sob condições criogênicas.



Figura 3.2 Pressão de sugência do poço avaliado durante TLD de 2008 (GUISO 2009).

3.1.3 Mapeamento dos pontos críticos do processo

As condições de processo estabelecidas, foram delimitados pontos para avaliação dos sistemas de tratamento de óleo (Figura 2.2), água produzida (Figura 2.3) e gás (Figura 2.4). Os valores de pressão e temperatura em cada ponto foi estimado conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Relação dos pontos de processo avaliados e das condições operacionais estipuladas.

#	De (origem)	Para (destino)	SERVIÇO (fluido)	PRESSÃO	TEMPERA-	ÁGUA [%]	pH ₂ S [kPa]	pCO ₂ [kPa]	
				[kPa]	TURA [°C]				
tratamento de óleo	1	manifold	recuperador de calor	óleo/água/gás	1500	90	27	12,0	55,7
	2	recuperador de calor	Separador Trifásico	óleo/água/gás	1500	120	27	12,0	55,7
	3	Separador Trifásico	Aquecedor de Óleo	óleo/água/gás	1000	120	15	8,0	37,1
	4	Aquecedor de Óleo	Desgaseificador de Óleo	óleo/água/gás	900	150	5	7,2	33,4
	5	Desgaseificador de Óleo	Tratador Eletrostático de Óleo	óleo/água	900	150	5	7,2	33,4
	6	Tratador Eletrostático de Óleo	Recuperador de Calor	óleo	900	140	2	7,2	33,4
	7	Recuperador de Calor	Tanque de carga (exportação)	óleo	900	90	2	7,2	33,4
tratamento de água produzida	8	Separador Trifásico	Hidrociclone	água produzida	800	90	95	6,4	29,7
	9	Tratador eletrostático de Óleo	Hidrociclone	água produzida	800	140	95	6,4	29,7
	10	Hidrociclone	Recup. Calor água produzida	água produzida	1300	140	98	10,4	48,2
	11	Recup. Calor água produzida	Flotador	água produzida	1300	105	98	10,4	48,2
	12	Flotador	resfriador de água produzida	água descartada	300	105	100	2,4	11,1
	13	resfriador de água produzida	Desg. água produzida	água descartada	10	40	100	0,1	0,4
	14	Desg. água produzida	Descarte água produzida	água descartada	0	40	100	0,0	0,0
	15	Hidrociclone	resfriador de rejeito oleoso	óleo/água	1300	150	30	10,4	48,2
	16	resfriador de rejeito oleoso	Vaso de rejeito oleoso	óleo/água	350	120	30	2,8	13,0
	17	Flotador	Vaso de rejeito oleoso	óleo/água	350	105	30	2,8	13,0
	18	Vaso de rejeito oleoso	Separador Trifásico	óleo/água	1500	120	30	12,0	55,7
tratamento de gás	19	Flotador/Vaso de rejeito oleoso	Queima (flare)	gás ácido úmido	343	105	2	2,7	12,7
	20	Sep. Trifásico/Desgaseificador	Resfriador de Gás	gás ácido úmido	839	90	2	6,7	31,1
	21	Resfriador de gás	Vaso de Gás Combustível	gás ácido úmido	804	40	2	6,4	29,8
	22	Vaso de Gás Combustível	Compressor (1º estágio)	gás ácido úmido	785	39	0	6,3	29,1
	23	Compressor (1º estágio)	resfriador interestágio	gás ácido úmido	2697	150	0	21,6	100,1
	24	resfriador interestágio	Depurador interestágio	gás ácido úmido	2648	40	1	21,2	98,2
	25	Depurador interestágio	Compressor (2º estágio)	gás ácido úmido	2648	40	0	21,2	98,2
	26	Compressor (2º estágio)	resfriador interestágio	gás ácido úmido	6590	145	0	52,7	244,5
	27	resfriador interestágio	Depurador interestágio	gás ácido úmido	6541	40	1	52,3	242,7
	28	Depurador interestágio	Adoçamento de gás	gás ácido úmido	6541	40	0	52,3	242,7
	29	Adoçamento de gás	Comp.3º estágio/distribuição	gás doce úmido	6541	40	0	0,0	0,0
	30	Comp.3º estágio/distribuição	resfriador interestágio	gás doce úmido	14857	140	0	0,0	0,0
	31	resfriador interestágio	Desidratação de gás	gás doce úmido	14808	40	1	0,0	0,0
	32	Desidratação de gás	injeção nos poços	gás doce seco	14839	42	0	0,0	0,0

3.2 Avaliação dos agentes corrosivos

Com o objetivo de determinar as causas das taxas de corrosão, serão avaliados a seguir os processos de deterioração mais comuns esperados para os materiais atualmente empregados, considerando as condições de contorno estabelecidas.

3.2.1 Influência da presença de CO₂

O CO₂ por si só, independentemente da quantidade, não é corrosivo. Entretanto, se dissolve em contato com a água sobre uma determinada pressão. O equilíbrio formado produz ácido carbônico, representado na reação indicada na Figura 3.3a. O ácido carbônico sim é um forte agente corrosivo para o aço-carbono. Uma das reações possíveis pode ser representada Figura 3.3b.

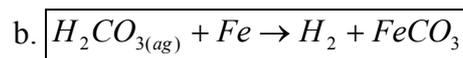
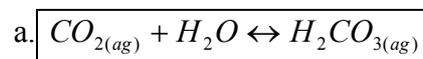


Figura 3.3 a. Reação de dissociação do gás carbônico em meio aquoso. b. Reação global de corrosão do aço em presença de ácido carbônico.

A solubilidade do CO₂ na água é diretamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura. O aumento da temperatura também tende a aumentar a cinética da reação do ácido com a superfície do aço, causando um aumento na corrosividade. Assim, o meio contendo CO₂ produz taxas de corrosão maiores em função da temperatura. Deve-se avaliar também a diminuição da solubilidade do dióxido de carbono na água com o aumento da temperatura e também a estabilidade dos produtos de corrosão.

Para sistemas gasosos, foram desenvolvidos alguns modelos para previsão da corrosão por CO₂ em aço carbono. Um modelo simples e amplamente aplicado para uma avaliação de ordem de grandeza da taxa de corrosão é o de *De Waard and Milliams* (WAARD 1991) que explana o aumento da taxa de corrosão em função da pressão parcial de dióxido de carbono. A Figura 3.4 mostra o comportamento da taxa de corrosão por CO₂ calculada pelo modelo em função da temperatura.

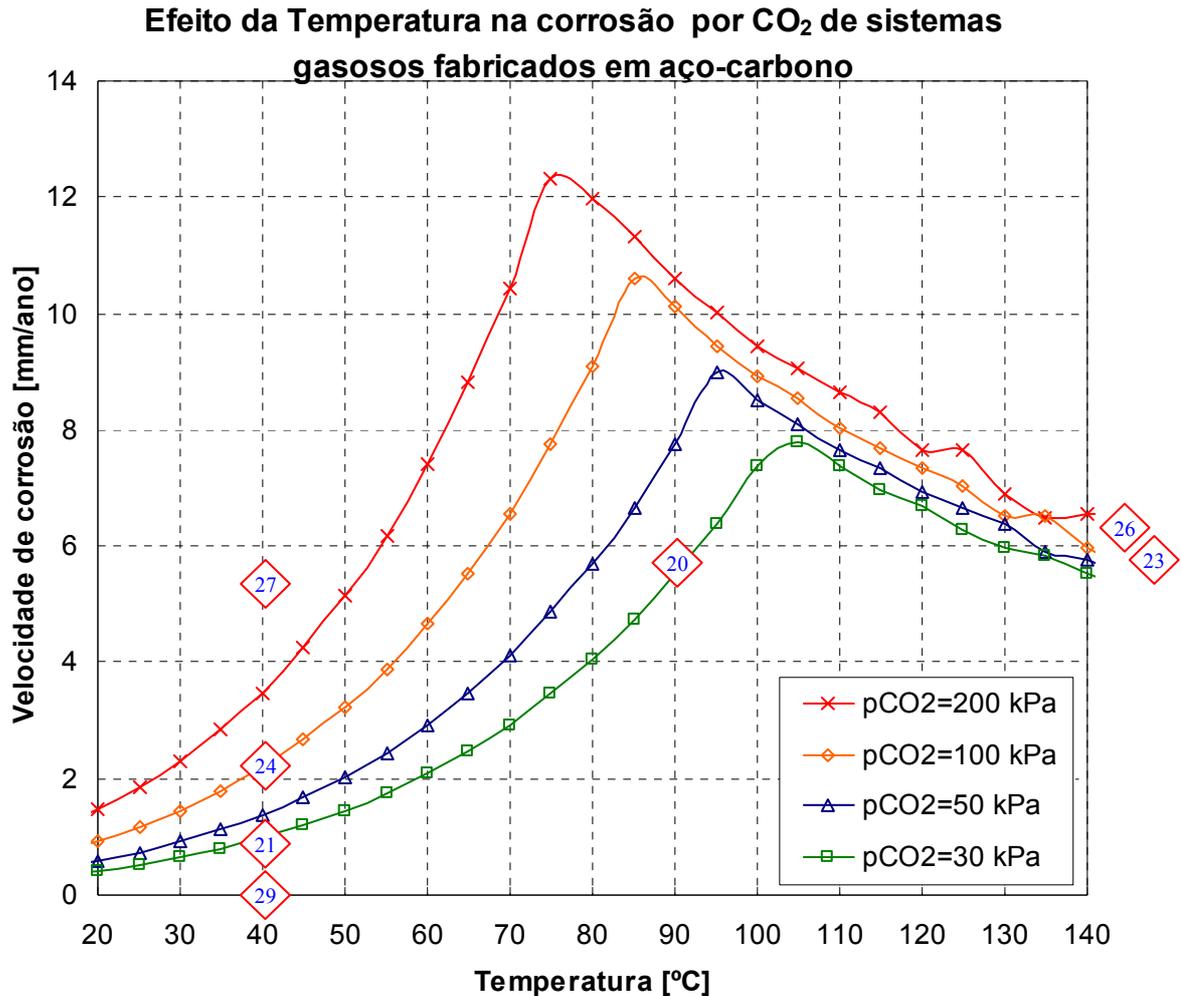


Figura 3.4 Taxa de corrosão com formação de escama calculada pelo modelo *De Waard and Milliams* com a função de escala. Esse modelo aplica-se a sistemas gasosos sem cloretos com até 6%_{molar} de CO₂, pressão parcial de H₂S de até 0,34 kPa_(abs), sem condensado de água, Temperatura entre 20°C e 140°C, pCO₂₍abs) entre 0,1 MPa e 60 MPa. (adaptado de WAARD 1991)

Pode-se notar que, após um limiar de temperatura, chamado de temperatura de escala, existe uma redução da taxa de corrosão, contrariando o efeito esperado pela cinética de reação. Este efeito é considerado no modelo devido ao início de uma região de formação de produtos de corrosão estáveis, diminuindo a taxa de corrosão calculada. O mecanismo é explicado pela diminuição da solubilidade do ácido carbônico e, conseqüentemente, do íon CO³⁻, que tende a precipitar em forma de um carbonato de ferro (YIN 2007). Os pontos críticos do processo avaliado são: 20 devido à temperaturas críticas; 23 e 26, por serem pontos com pressão parcial e temperaturas elevadas e 27, por apresentar pressão parcial elevada.

3.2.2 Influência da presença de H₂O

A presença de umidade em quantidade capaz de provocar condensação permite a formação do meio eletrólito necessário para a ocorrência das reações de corrosão

eletroquímica. A Figura 3.5 indica o teor máximo de água no gás em função da temperatura e da pressão para determinar a condensação de água.

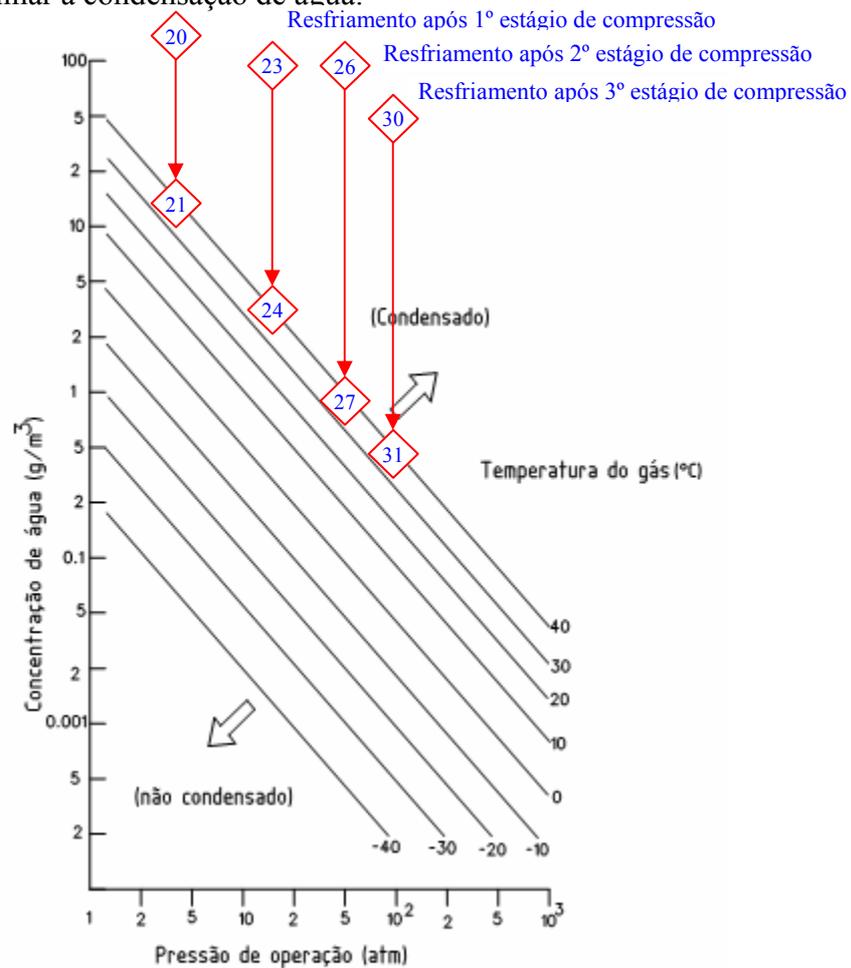


Figura 3.5 Efeito da pressão e teor de água no ponto de orvalho do gás (PETROBRAS 2007) com representação dos pontos pré e pós resfriamento de gás.

Pontos críticos

Os pontos a montante e a jusante dos permutadores resfriadores de gás em cada estágio de compressão estão indicados neste diagrama. A purga de condensado antes da compressão não isenta o sistema. Pode-se observar que, para a temperatura de resfriamento dos gases, estipulada em 40°C, a concentração de água admissível para estes equipamentos diminui conforme o estágio de compressão, podendo gerar condensado em todos os estágios. Assim, os pontos críticos do sistema de tratamento de Gás ocorrem à jusante dos permutadores resfriadores, onde o condensado formado pode dar origem ao ácido carbônico, potencializando a corrosão ácida nos vasos depuradores.

No sistema de tratamento de óleo, as paredes dos equipamentos podem ser protegidas por um filme de óleo mais aderente à superfície do que a água. Contudo teores de água livre

acima de 35% podem romper essa barreira, impedindo que o óleo exerça uma ação eficiente na prevenção da corrosão.

Importância da proporção de gás, óleo e água.

Os equipamentos de processo geralmente são projetados para uma vida em serviço de vinte anos. Durante esse período, as características do óleo processado e os parâmetros de processo variam conforme o amadurecimento do campo. O BS&W tende a aumentar com o tempo, conforme pode ser observado na Figura 3.6.

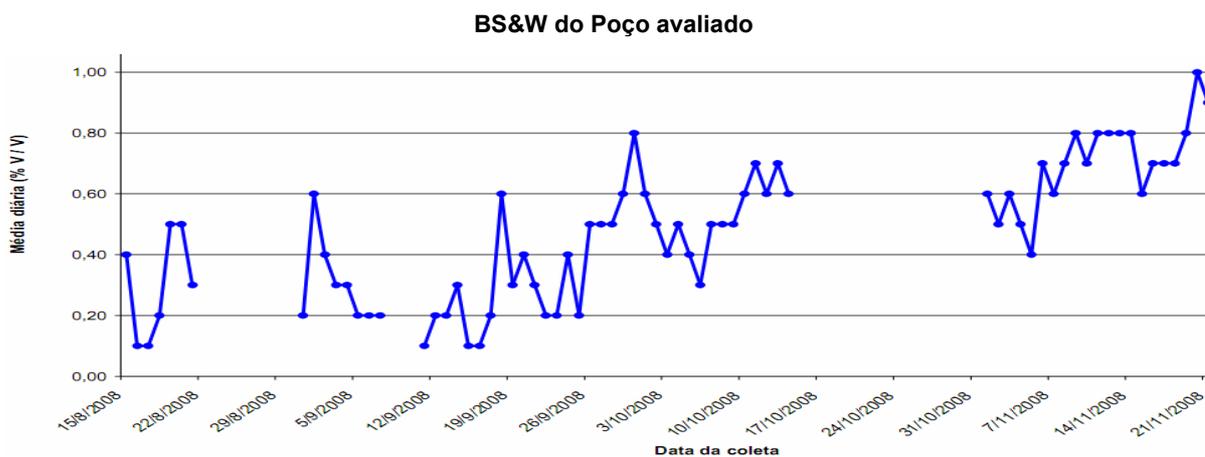


Figura 3.6 Concentração de água produzida (BS&W) do óleo, durante TLD de 2008 (GUISO 2009).

Em uma produção com razão gás-óleo menor que $890\text{m}^3/\text{m}^3$ já se pode observar reduções da taxa de corrosão, mas outros fatores também alteram este comportamento. A mesma tendência é observada em gases com razão gás-água menores que $11,3\text{ m}^3/\text{Mm}^3$ (SRINIVASAN 1996) A mitigação da corrosão nos sistemas de tratamento de óleo está intimamente ligada à característica da fase oleosa. A coesão desta fase aumenta as propriedades protetivas do óleo. Srinivasan define que a variação entre um óleo persistente, meio persistente ou não persistente pode afetar a taxa de corrosão em até quatro vezes. Uma inibição total é atingida em óleos persistentes com BS&W menores que 35% existe uma inibição, devido à formação de um filme estável de óleo na superfície.

3.2.3 Influência da presença de H₂S.

O H₂S é solúvel em água, formando um ácido fraco, porém de alto potencial corrosivo. Sua diluição libera hidrogênio atômico, que pode difundir-se pela parede metálica dos equipamentos. O sulfeto ferroso produzido geralmente adere à superfície do aço como pó preto ou incrustação. Esta incrustação de FeS atua como cátodo para o aço, podendo originar corrosão por pites. O gás é considerado corrosivo quando a concentração de H₂S é maior que 20 ppm. Esse critério é utilizado com bons resultados por muitas companhias distribuidoras

de gás dos EUA. Outro critério, considerado como corrosivo um gás cuja pressão parcial seja superior a 0,05 PSIA. (NACE 2005)

O H₂S interage com as condições do meio de diferentes formas; o aumento de temperatura eleva a taxa de corrosão até certo limiar, entre cerca de 60 e 100°C, após o qual ajuda na formação de película protetora, diminuindo a taxa de corrosão.

Os pontos críticos do processo avaliado para presença de H₂S são o Separador, para tratamento de óleo e o adoçamento de gás.

3.2.4 Influência da presença de cloretos.

Meios contendo sais de cloreto são comumente encontrados na produção de petróleo. A concentração de sais na água produzida é superior à encontrada na água do mar, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Resultados das análises de água produzida coletadas em 2008 (GUISO 2009)

Ensaio	Resultado (14/08/2008)	Resultado (15/08/2008)	Resultado (01/12/2008)	Unidade
Bicarbonato	15	27	75	mg/L
Bário	186	209	*	mg/L
Carbonato	0,0	0,0	0,0	mg/L
Cloreto	89260	91023	90662	mg/L
Cálcio	5310	5290	*	mg/L
Estrôncio	475	466	*	mg/L
Ferro	20	19	*	mg/L
Magnésio	824	803	*	mg/L
pH	5,43	5,84	6,39	Não aplicável
Potássio	366	372	*	mg/L
Salinidade	147091	149996	*	mg NaCl/L
Sulfato	3,1	3,7	*	mg/L
Sódio	49000	48600	*	mg/L
Acetato	*	*	16	mg/L
Butirato	*	*	<1,0	mg/L
Propionato	*	*	5,9	mg/L
Formiato	*	*	<1,0	mg/L
Lactato	*	*	<1,0	mg/L

A presença dos sais de cloretos solubilizados na água, em qualquer concentração, altera a formação de produtos de corrosão. Em concentrações de cloreto variando entre 1% e 10% existe um aumento considerável na taxa de corrosão, principalmente em temperaturas acima de 60°C. Este efeito ocorre devido à incorporação dos cloretos na estrutura dos produtos de corrosão e à desestabilização destes na superfície dos aços. A elevada concentração presente também pode gerar cristais de sais saturados, que em conjunto com

sedimentos carreados da formação do reservatório, podem vir a causar problemas de corrosão-erosão para metais e desgaste erosivo para não metais e revestimentos metálicos.

Os pontos críticos do processo com relação à presença de cloreto é o sistema de água produzida aquecida (8, 9 e 10).

3.2.5 Influência da presença de O₂.

O oxigênio presente no meio corrosivo participa na reação anódica facilitando a cinética de reação, conseqüentemente aumentando a taxa de corrosão em função da disponibilidade de oxigênio no meio. (SRINIVASSAN 1996) diz que influência do oxigênio na taxa de corrosão é expandida com o aumento da temperatura, devido à alteração da cinética da reação, e com o aumento do fluxo de massa, devido ao aumento da disponibilidade de O₂ para corrosão.

Os pontos críticos do processo com relação à presença de O² são 14 (água produzida no vaso com respiro aberto), 29 (gás combustível) e amina ou glicol contaminados com O² (30, 31 ou 32).

3.2.6 Influência da velocidade de fluxo

A velocidade de fluxo é função do tempo de residência do fluido nos equipamentos e do diâmetro das tubulações. É um fator importante na corrosividade do meio contendo CO₂ e H₂S devido à fragilidade dos filmes formados como produtos de corrosão. Esta importância ocorre devido à influência da velocidade no perfil de escoamento (laminar, turbulento), na característica do escoamento bifásico (anular, estratificado, borbulhante) e na tensão cisalhante aplicada sobre os filmes (SRINIVASAN 1996). Srinivasan define quatro limites da velocidade. Em velocidades menores que 1 m/s o escoamento pode ser considerado estático e não altera a taxa de corrosão. Em velocidades entre 1 m/s e 3 m/s o escoamento é predominantemente laminar e influencia pouco na taxa de corrosão. Em velocidades acima de 5m/s o escoamento é turbulento e provoca uma taxa de corrosão alta sem a presença de inibidores. Em velocidades acima de 10 m/s o escoamento é turbulento e pode provocar uma taxa de corrosão alta, mesmo em meios com a presença de inibidores.

Os pontos críticos do processo com relação à velocidade do fluxo são: 1, 2, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 30, 31 e 32.

No presente trabalho, não foram feitas considerações sobre o arraste ou acúmulo de sedimentos. Entretanto, durante o Teste de Longa Duração realizado em 2008, foram observados nos equipamentos em operação, indícios de sedimentos sólidos carreados com o

óleo bruto produzido. Esses sedimentos podem potencializar os processos de deterioração por erosão.

3.3 Critérios de seleção de materiais em função do meio avaliado

A seleção de materiais para aplicação em equipamentos de processo deve considerar diversos fatores em todas as etapas de sua vida em serviço (fabricação operação, inspeção e manutenção) de modo a garantir a segurança industrial e ambiental a custos viáveis. Essa avaliação envolve tanto o conhecimento do comportamento do material em aplicações semelhantes quanto estudos e ensaios realizados para novas aplicações. Avalia-se, além das propriedades mecânicas, a resistência à corrosão, erosão, fluência, fadiga, degradação química e outras específicas à aplicação de destino.

Devem ser consideradas também as variações operacionais e de processo de forma a avaliar o risco econômico e ambiental envolvido. Nesse sentido, as Sociedades Classificadoras de instalações off-shore exigem o cumprimento de várias normas, como a IMO A 753 (18) – *Guidelines for the Application of Plastic Pipes on Ships* – como condição para aprovação dessas embarcações junto à organização seguradora. Esta norma apresenta algumas limitações quanto ao uso de materiais não metálicos, como por exemplo, em sistemas de combate a incêndio, semelhante ao exigido pela ABS, ilustrado na Tabela 4.3.

Tabela 3.3 Requisição de teste de resistência a fogo de tubulações em materiais não metálicos para transporte de hidrocarbonetos com ponto de fulgor < 60°C (adaptado de ABS 2009).

	Praça de máquinas e sala de caldeiras	Casa de bombas de carga	Tanques de carga	Tanques de óleo combustível	Tanques de lastro	Cofferdams	Casario, acomodações e salas de controle	Convés aberto
Linhas de tanques de carga	NA	L1	0	NA	0	0	NA	L1(2)
Linhas de lavagem	NA	L1	0	NA	0	0	NA	L1(2)
Linhas de Respiro (vent)	NA	NA	0	NA	0	0	NA	X
Linhas de Processo	NA	NA	0	NA	0	0	NA	L1(2)
Linhas de Água produzida	NA	NA	0	NA	0	0	NA	L3(10)

Legenda:

- NA Não aplicável (material não metálico não aceito)
- L1 60 minutos de teste de resistência a fogo sob condições secas;
- 0 Teste de resistência a fogo não requerido
- 2 tanques de carga e hidrocarbonetos líquidos ou gás devem ser providos de válvulas operadas à distância, quando aplicável.
- X Materiais metálicos com Temperatura de fusão maior que 925°C
- L3 30 minutos de teste de resistência a fogo sob condições secas;
- 10 Válvulas metálicas ESD com detecção de fogo, flash e shut down deverão ser instaladas.

O critério de seleção de materiais padronizados para instalações offshore foi baseado nestas limitações. A Petrobras, por exemplo, as inclui em suas especificações técnicas próprias, como a ET-200.03, em conformidade com códigos das principais organizações internacionais de construção, como a ASME e API e de segurança marítima, como a IMO. Os materiais usados nessa especificação estão listados na Tabela 3.4. A aplicação de materiais não metálicos atualmente limita-se a PVC, FRP e revestimentos orgânicos internos em aço-carbono.

Tabela 3.4 Materiais recomendados pela ET-200.03, para instalações de produção de petróleo.

FAMÍLIA	MATERIAL
3 ^{1,2}	Aço inox ASTM A312 Gr. TP 321 (B,C,E,F) ou ASTM A358 Gr. 321Cl 1 ou 3(G,H)
4	Aço-carbono API 5L Gr. B PSL1 (ASTM A105) (sobreespessura 1,6 mm)
5	Aço-carbono API 5L Gr. B PSL1 (ASTM A105) (sobreespessura 3,2mm)
6 ¹	Aço carbono ASTM A333 Gr. 6 (sobreespessura de 1,6mm)
7	Cu-Ni (Somente sistema naval para geradores e selo de gás inerte)
8	Aço-carbono API 5L Gr. B PSL1 (ASTM A105) galvanizado
9 ¹	Aço-carbono API 5L Gr. B PSL1 (ASTM A105) (sobreespessura 3,2 mm)
10 ^{1,2}	Aço-carbono API 5L Gr. B PSL1 (ASTM A105) (sobreespessura 1,6 mm)

FAMÍLIA	MATERIAL
11 ²	Aço-carbono API 5L Gr. B PSL1 (ASTM A105) com revestimento orgânico interno
12	Aço super duplex ASTM A790/A928 (UNS 32760)
13	Aço super duplex ASTM A928 (UNS 32750)
14	Aço-carbono API 5L Gr. B (ASTM A105) revestido internamente com PE
15	Aço carbono Mariloy S-400 para sistema naval - sobre espessura 1,6 mm
20	PVC - Policloreto de vinila rígido Tubo: ASTM D1785 PVC 1120. Conexões: ASTM D1784 classe 12454
21	CPVC - Policloreto de vinila clorado Tubos: ASTM F441 CPVC 4120. Conexões: ASTM D1784 classe 23447
22	FRP - (resina termofixa reforçada com fibra de vidro) Tubos, conexões e acessórios: ASTM F1173-01 Flanges: ASTM D4024-00(RTR-a;b c) (T=90°C a 110PSIG ou T=60°C a 145PSIG)
23	FRP - (resina termofixa reforçada com fibra de vidro) Tubos, conexões e acessórios: ASTM F1173-01 Flanges: ASTM D4024-00 (RTR-a;b c) T=90°C a 150PSIG ou T=60°C a 230PSIG
24	FRP - (resina termofixa reforçada com fibra de vidro) Tubos, conexões e acessórios: ASTM F1173-01 Flanges: ASTM D4024-00 (RTR-a;b c) T=120°C a 150PSIG ou T=90°C a 125PSIG
25 ²	RPVC – PVC extrudado reforçado ext.c/ resina poliéster e fibra de vidro (apenas para instalações terrestres)

¹ material recomendado para sistemas de hidrocarbonetos gasosos;

² material recomendado para sistemas de hidrocarbonetos multifásicos.

3.3.1 Mapeamento dos pontos de possível deterioração

Conhecidas as condições de processo, foram mapeados na Tabela 3.5 a possibilidade de ocorrência de cada um dos 10 mecanismos de deterioração estudados na revisão bibliográfica, em função das avaliações e ponderações expostas no item 3.2 para aço-carbono. Nota-se que essas avaliações foram realizadas em caráter qualitativo, pois não foram realizados ensaios nem simulações para quantificar a resistência requerida pelo material em cada etapa do processo.

Tabela 3.5 Mapeamento dos mecanismos de deterioração de ocorrência provável para as condições de processo e materiais especificados.

#	CONDIÇÕES DE PROJETO						MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO (ver 2.2)										
	SERVIÇO (fluido)	PRESSÃO [kPa]	TEMPERATURA [°C]	ÁGUA [%]	pH ₂ S [kPa]	pCO ₂ [kPa]	1. Corrosão por-H ₂ S	2. Corr. Águas Ácidas	3. Corrosão-erosão	4. CST por Cloreto	5. HIC	6. Cavitação	7. CST por amina	8. Corrosão por Amina	9. Corrosão por CO ₂	10. Corrosão Microb.	
tratamento de óleo	1	óleo/água/gás	1500	90	27	12,0	55,7	x		x	x	x	x			x	
	2	óleo/água/gás	1500	120	27	12,0	55,7	x		x	x	x	x			x	
	3	óleo/água/gás	1000	120	15	8,0	37,1	x			x	x				x	
	4	óleo/água/gás	900	140	5	7,2	33,4	x			x	x				x	
	5	óleo/água	900	140	5	7,2	33,4				x	x				x	
	6	óleo	900	140	2	7,2	33,4										
	7	óleo	900	90	2	7,2	33,4										
tratamento de água produzida	8	água produzida	800	90	95	6,4	29,7	x	x		x	x				x	x
	9	água produzida	800	140	95	6,4	29,7	x	x		x	x				x	x
	10	água produzida	1300	140	98	10,4	48,2	x	x	x	x	x				x	x
	11	água produzida	1300	105	98	10,4	48,2	x	x	x	x		x			x	x
	12	água descartada	300	105	100	2,4	11,1		x	x	x						x
	13	água descartada	10	45	100	0,1	0,4		x	x	x						x
	14	água descartada	0	45	100	0,0	0,0		x		x						x
	15	óleo/água	1300	145	30	10,4	48,2	x	x	x			x				x
	16	óleo/água	350	120	30	2,8	13,0	x		x							x
	17	óleo/água	350	105	30	2,8	13,0	x									x
18	óleo/água	1500	120	30	12,0	55,7	x					x				x	x
tratamento de gás	19	gás ácido úmido	343	105	2	2,7	12,7	x									x
	20	gás ácido úmido	839	90	2	6,7	31,1	x		x	x						x
	21	gás ácido úmido	804	40	2	6,4	29,8	x		x							x
	22	gás ácido úmido	785	39	0	6,3	29,1	x					x				x
	23	gás ácido úmido	2697	150	0	21,6	100,1	x		x							x
	24	gás ácido úmido	2648	40	1	21,2	98,2	x		x							x
	25	gás ácido úmido	2648	40	0	21,2	98,2	x									x
	26	gás ácido úmido	6590	145	0	52,7	244,5	x		x			x				x
	27	gás ácido úmido	6541	40	1	52,3	242,7	x		x							x
	28	gás ácido úmido	6541	40	0	52,3	242,7	x									x
	29	gás doce úmido	6541	40	0	0,0	0,0						x	x	x		
	30	gás doce úmido	14857	140	0	0,0	0,0			x							
	31	gás doce úmido	14808	40	1	0,0	0,0			x							
	32	gás doce seco	14839	42	0	0,0	0,0			x							

O critério de seleção normatizado no apêndice 5 da ET-200.03 é estabelecido em função da presença de CO₂, H₂S, cloretos, umidade, temperatura e taxa de corrosão estimada por modelos numéricos, com o objetivo de mitigar os mecanismos de deterioração mencionados acima. Esse critério encontra-se sintetizado na Figura 3.7, para hidrocarbonetos líquidos multifásicos com presença de H₂S.

A Tabela 3.6 apresenta os materiais selecionados para as condições de processo definidas no Sistema de Tratamento de Gás. Esse critério não contempla opção por emprego de materiais poliméricos. Polímeros integrais apresentam pressão de trabalho limitada. Quanto ao uso de revestimentos, a principal restrição deve-se ao risco de desprendimento do mesmo, expondo o substrato metálico e podendo comprometer a integridade dos compressores.

Tabela 3.6 Materiais selecionados para o sistema de tratamento de gás, segundo a ET-200.03.

#	De (origem)	Para (destino)	SERVIÇO (fluido)	CONDIÇÕES DE PROJETO					Material especificado segundo a ET-200.03 (Apêndice 5)	
				PRESSÃO [kPa]	TEMPERATURA [°C]	ÁGUA [%]	pH ₂ S [kPa]	pCO ₂ [kPa]		
tratamento de gás	19	Flotador/Vaso de rejeito oleoso	Queima (flare)	gás ácido úmido	343	105	2	2,7	12,7	inox. austenítico
	20	Sep. Trifásico/Desgaseificador	Resfriador de Gás	gás ácido úmido	839	90	2	6,7	31,1	Aço-carbono
	21	Resfriador de gás	Vaso de Gás Combustível	gás ácido úmido	804	40	2	6,4	29,8	inox. austenítico
	22	Vaso de Gás Combustível	Compressor (1º estágio)	gás ácido úmido	785	39	0	6,3	29,1	Aço-carbono
	23	Compressor (1º estágio)	resfriador interestágio	gás ácido úmido	2697	150	0	21,6	100,1	Aço-carbono
	24	resfriador interestágio	Depurador interestágio	gás ácido úmido	2648	40	1	21,2	98,2	Aço-carbono
	25	Depurador interestágio	Compressor (2º estágio)	gás ácido úmido	2648	40	0	21,2	98,2	Aço-carbono
	26	Compressor (2º estágio)	resfriador interestágio	gás ácido úmido	6590	145	0	52,7	244,5	Aço-carbono
	27	resfriador interestágio	Depurador interestágio	gás ácido úmido	6541	40	1	52,3	242,7	Aço-carbono
	28	Depurador interestágio	Adoçamento de gás	gás ácido úmido	6541	40	0	52,3	242,7	Aço-carbono
	29	Adoçamento de gás	Comp.3º estágio/distribuição	gás doce úmido	6541	40	0	0,0	0,0	Aço-carbono
	30	Comp.3º estágio/distribuição	resfriador interestágio	gás doce úmido	14857	140	0	0,0	0,0	Aço-carbono
	31	resfriador interestágio	Desidratação de gás	gás doce úmido	14808	40	1	0,0	0,0	Aço-carbono
	32	Desidratação de gás	injeção nos poços	gás doce seco	14839	42	0	0,0	0,0	Aço-carbono

3.3.2 Materiais para sistemas de hidrocarbonetos líquidos multifásicos

A seleção de materiais para sistemas de hidrocarbonetos líquidos multifásicos partiu do critério de seleção estabelecido pela ET-200.03, sintetizada na Figura 3.7. A partir do entendimento da necessidade da especificação dos materiais atuais, foram estudadas as possibilidade do uso de materiais alternativos.

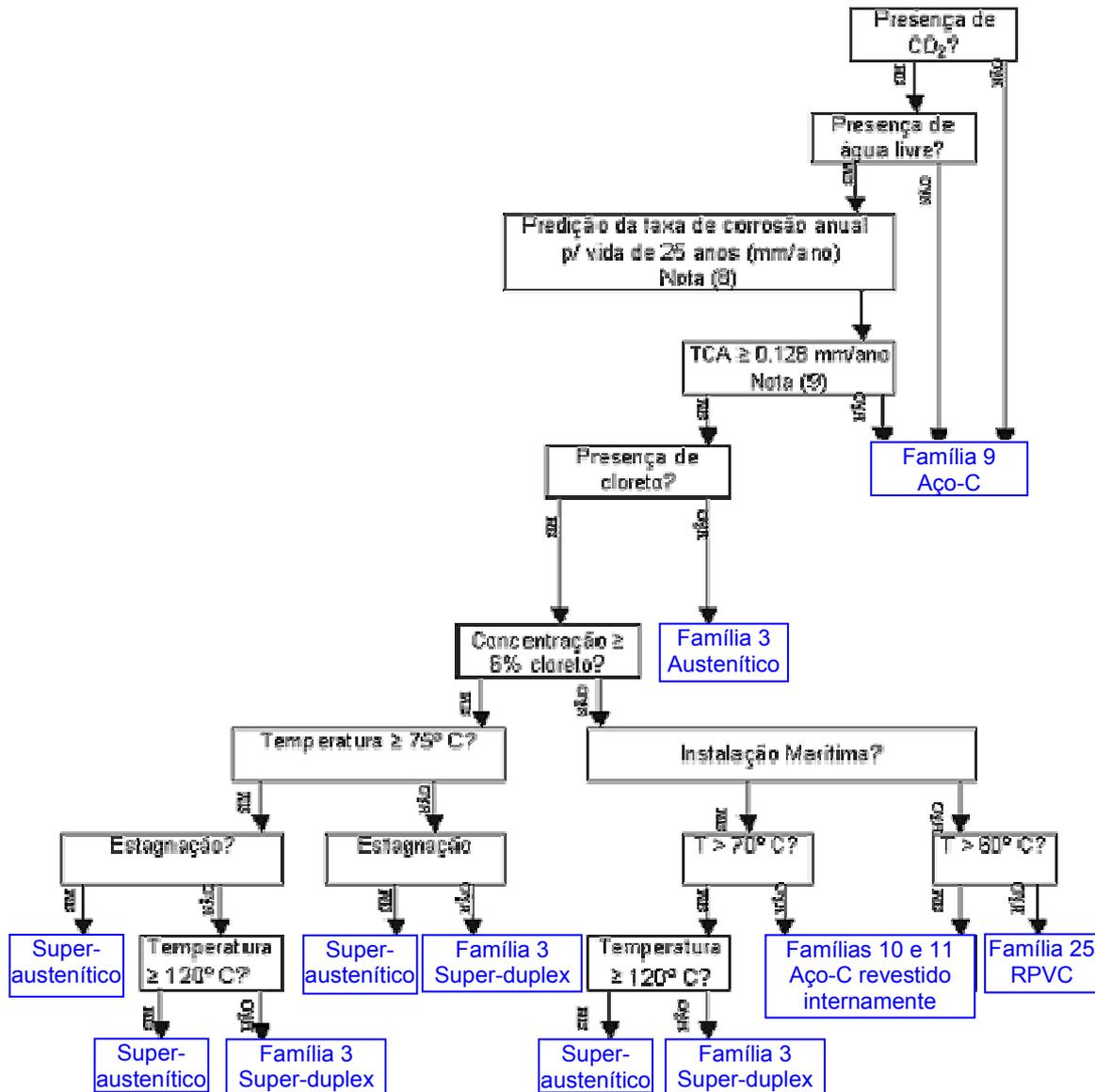


Figura 3.7 Critério de seleção de materiais para sistemas hidrocarbonetos líquidos multifásicos COM presença de H₂S (adaptado de PETROBRAS 2007).

A Tabela 3.7 apresenta os materiais selecionados para as condições de processo definidas, conforme o critério estabelecido na Tabela 3.7

Tabela 3.7 Materiais selecionados para os sistemas de tratamento de óleo e de água produzida, segundo a ET-200.03.

#	De (origem)	Para (destino)	SERVIÇO (fluido)	CONDIÇÕES DE PROJETO					Material especificado segundo a ET-200.03 (Apêndice 5)	
				PRESSÃO [kPa]	TEMPERATURA [°C]	ÁGUA [%]	pH ₂ S [kPa]	pCO ₂ [kPa]		
tratamento de óleo	1	manifold	recuperador de calor	óleo/água/gás	1500	90	27	12,0	55,7	Aço-carbono
	2	recuperador de calor	Separador Trifásico	óleo/água/gás	1500	120	27	12,0	55,7	Aço-carbono
	3	Separador Trifásico	Aquecedor de Óleo	óleo/água/gás	1000	120	15	8,0	37,1	Aço-carbono
	4	Aquecedor de Óleo	Desgaseificador de Óleo	óleo/água/gás	900	140	5	7,2	33,4	Aço-carbono
	5	Desgaseificador de Óleo	Tratador Eletrostático de Óleo	óleo/água	900	140	5	7,2	33,4	Aço-carbono
	6	Tratador Eletrostático de Óleo	Recuperador de Calor	óleo	900	140	2	7,2	33,4	Aço-carbono
	7	Recuperador de Calor	Tanque de carga (exportação)	óleo	900	90	2	7,2	33,4	Aço-carbono
tratamento de água produzida	8	Separador Trifásico	Hidrociclone	água produzida	800	90	95	6,4	29,7	Super Duplex
	9	Tratador eletrostático de Óleo	Hidrociclone	água produzida	800	140	95	6,4	29,7	Super Austenítico
	10	Hidrociclone	Recup. Calor água produzida	água produzida	1300	140	98	10,4	48,2	Super Austenítico
	11	Recup. Calor água produzida	Flotador	água produzida	1300	105	98	10,4	48,2	Super Duplex
	12	Flotador	resfriador de água produzida	água descartada	300	105	100	2,4	11,1	Super Duplex
	13	resfriador de água produzida	Desg. água produzida	água descartada	10	45	100	0,1	0,4	Super Duplex
	14	Desg. água produzida	Descarte água produzida	água descartada	0	45	100	0,0	0,0	Super Duplex
	15	Hidrociclone	resfriador de rejeito oleoso	óleo/água	1300	145	30	10,4	48,2	Super Duplex
	16	resfriador de rejeito oleoso	Vaso de rejeito oleoso	óleo/água	350	120	30	2,8	13,0	Super Austenítico
	17	Flotador	Vaso de rejeito oleoso	óleo/água	350	105	30	2,8	13,0	Super Duplex
	18	Vaso de rejeito oleoso	Separador Trifásico	óleo/água	1500	120	30	12,0	55,7	Super Austenítico

O sistema de água produzida trabalha com salinidade de quase 30% (quase saturado). Assim, o aço Super Duplex (UNS S32760) não atende às especificações, pois apresenta notada deficiência sob ação de cloretos.

3.4 Avaliação do meio para materiais orgânicos

O aço-carbono-manganês (API-5L Gr. B, ASTM A-105) é o material mais comumente adotado em sistemas de escoamento de hidrocarbonetos, em função do seu baixo custo e versatilidade em relação a outras opções disponíveis no mercado (QUINTELA 2006). Entretanto, a presença de água livre junto com o fluido a ser transportado pode levar esse material a sérios problemas de corrosão interna, dependendo das condições operacionais e da presença de contaminantes como o CO₂, H₂S, enxofre elementar, cloretos ou oxigênio.

Os polímeros, por outro lado, por pertencerem a outra classe de materiais, com propriedades particulares e distintas dos metais, apresentam outros mecanismos de deterioração. Enquanto a corrosão é o principal fator considerado na seleção de metais, os polímeros em geral têm como principal limitação sua estabilidade físico-química em função da temperatura. Dessa forma, seria incoerente avaliar essas duas classes de materiais segundo os mesmos critérios. Portanto, a avaliação de cada meio para trabalhos com materiais poliméricos levará em consideração os seguintes critérios:

3.4.1 Pressão

A pressão máxima de trabalho admissível é definida em função do processo, visando otimizar o desempenho do processo, maximizando a deparação de fluidos, estabilidade operacional e a eficiência energética do sistema. Devem ser consideradas as sobrepressões oriundas da instabilidade operacional, como golpes de aríete ou pressões sub-atmosféricas (vácuo).

3.4.2 Temperatura

A faixa de temperatura de trabalho é definida considerando os mesmos critérios mencionados para a definição da pressão. Devem ser considerados os picos de temperatura intrínsecos do processo, no caso de descontrole operacional.

3.4.3 Aplicação

Este critério avalia de forma subjetiva a necessidade de rapidez e disponibilidade de recursos e tecnologia para instalação, montagem/aplicação e manutenção. Os níveis de exigência estão definidos da seguinte forma

0 (não é importante): Falhas nesse desse nível não causam prejuízos relevantes pessoais financeiros ou ambientais. Pode ser reparado em campanha.;

1 (propriedade requerida em condições satisfatórias): Falhas nesse nível causam apenas prejuízos financeiros. Pára a produção. Reparo pode ser demorado, mas é possível sua execução à bordo.

2 (propriedade requerida para condições severas): Falhas nesse nível causam prejuízos pessoais ou ambientais. Requer reparo rápido.

3.4.4 Aderência

A aderência ao substrato metálico (para revestimentos) ou da fibra à matriz polimérica (para compósitos) é um parâmetro importante para avaliar os pontos do processo com fluxo multifásico turbulento ou com grandes variações de pressão. Falhas por aderência podem expor o substrato (ou a fibra) ao meio corrosivo, potencializando a falha na região desprotegida. Os níveis de exigência para esta propriedade estão definidos da seguinte forma:

0 (não é importante): Falhas por aderência nesse desse nível não causam prejuízos relevantes pessoais financeiros ou ambientais. Pontos do processo sem variações de fluxo e pressão consideráveis. Falhas no revestimento não comprometem a integridade do sistema.

1 (propriedade requerida em condições satisfatórias): Falhas por aderência nesse nível causam apenas prejuízos financeiros. Pára a produção. Reparo pode ser demorado, mas é possível sua execução a bordo.

2 (propriedade requerida para condições severas): Falhas por aderência nesse nível podem levar à falhas em curto prazo, com risco pessoal ou ambiental de vazamento.

3.4.5 Degradação

O parâmetro resistência à degradação química e térmica avalia qualitativamente o potencial de reação do fluido processado em contato com os equipamentos, nas condições críticas de temperatura e pressão. Os níveis de exigência para esta propriedade estão definidos da seguinte forma:

0 (não é importante): Meio não provoca degradação no material capaz de causar prejuízos relevantes pessoais financeiros ou ambientais.

1 (propriedade requerida em condições satisfatórias): Degradação físico-química nesse nível causam apenas prejuízos financeiros.

2 (propriedade requerida para condições severas): Degradação no material nesse nível podem levar à falhas em curto prazo, com risco pessoal ou ambiental de vazamento.

3.4.6 Erosão

O parâmetro resistência à erosão avalia qualitativamente o potencial de resistência da superfície ao impacto do fluido de processo. Depende fundamentalmente da natureza do fluxo, como fluidos multifásicos em velocidade superior a 1m/s apresentam maior tendência a este tipo de deterioração. Os níveis de exigência para esta propriedade estão definidos da seguinte forma:

0 (não é importante): Falhas por erosão nesse desse nível não causam prejuízos relevantes pessoais financeiros ou ambientais. Pontos do processo sem vazões ou fluidos que comprometam a integridade da superfície de contato. Exposição do substrato não compromete a integridade do sistema. Enquadram-se nesse nível fluidos unifásicos es escoamentos laminares ou estagnados, escoamentos unidirecionais ou laminares, velocidades inferiores a 1 m/s.

1 (propriedade requerida em condições satisfatórias): Falhas por erosão nesse nível causam apenas prejuízos financeiros. Pára a produção. Enquadram-se nesse nível fluidos unifásicos com velocidades superiores a 1 m/s em escoamentos pouco turbulentos.

2 (propriedade requerida para condições severas): Falhas por erosão nesse nível podem levar à falhas em curto prazo, com risco pessoal ou ambiental de vazamento. Enquadram-se nesse nível fluidos com sólidos em suspensão como sedimentos ou cristais de sais saturados, gases com líquidos condensados em velocidades superiores a 1 m/s em regimes turbulentos com mudanças bruscas de direção.

A Tabela 3.8 sintetiza o resultado da avaliação do meio para os materiais orgânicos estudados neste trabalho. Pode-se notar que as avaliações são de caráter qualitativo, pois não foram realizados ensaios para quantificar a resistência requerida pelo material em cada etapa do processo.

Tabela 3.8 Mapeamento das propriedades requeridas por um material orgânico em cada condição estabelecida.

#	De (origem)	Para (destino)	SERVIÇO (fluido)	CONDIÇÕES DE PROJETO		Prop. REQUERIDAS				
				PRESSÃO [kPa]	TEMPERATURA [°C]	INSTALAÇÃO	ADERÊNCIA	RES. DEGRADAÇÃO	RES. EROÇÃO	
tratamento de óleo	1	manifold	recuperador de calor	óleo/água/gás	1500	90	2	2	2	2
	2	recuperador de calor	Separador Trifásico	óleo/água/gás	1500	120	2	2	2	2
	3	Separador Trifásico	Aquecedor de Óleo	óleo/água/gás	1000	120	2		2	
	4	Aquecedor de Óleo	Desgaseificador de Óleo	óleo/água/gás	900	140	2		2	
	5	Desgaseificador de Óleo	Tratador Eletrostático de Óleo	óleo/água	900	140	2		2	
	6	Tratador Eletrostático de Óleo	Recuperador de Calor	óleo	900	140	2		2	
	7	Recuperador de Calor	Tanque de carga (exportação)	óleo	900	90	2		2	
tratamento de água produzida	8	Separador Trifásico	Hidrociclone	água produzida	800	90	1		1	
	9	Tratador eletrostático de Óleo	Hidrociclone	água produzida	800	140	1		1	
	10	Hidrociclone	Recup. Calor água produzida	água produzida	1300	140	1		1	1
	11	Recup. Calor água produzida	Flotador	água produzida	1300	105	1	2	1	1
	12	Flotador	resfriador de água produzida	água descartada	300	105	1		1	1
	13	resfriador de água produzida	Desg. água produzida	água descartada	10	45	1		1	1
	14	Desg. água produzida	Descarte água produzida	água descartada	0	45	1		1	
	15	Hidrociclone	resfriador de rejeito oleoso	óleo/água	1300	145	1	1	2	1
	16	resfriador de rejeito oleoso	Vaso de rejeito oleoso	óleo/água	350	120	1		2	1
	17	Flotador	Vaso de rejeito oleoso	óleo/água	350	105	1		2	
	18	Vaso de rejeito oleoso	Separador Trifásico	óleo/água	1500	120	1	1	2	
tratamento de gás	19	Flotador/Vaso de rejeito oleoso	Queima (flare)	gás ácido úmido	343	105	2	2	2	
	20	Sep. Trifásico/Desgaseificador	Resfriador de Gás	gás ácido úmido	839	90	2	1	1	1
	21	Resfriador de gás	Vaso de Gás Combustível	gás ácido úmido	804	40	2	1	1	1
	22	Vaso de Gás Combustível	Compressor (1º estágio)	gás ácido úmido	785	39	2	2	1	
	23	Compressor (1º estágio)	resfriador interestágio	gás ácido úmido	2697	150	2	1	1	1
	24	resfriador interestágio	Depurador interestágio	gás ácido úmido	2648	40	2	1	1	1
	25	Depurador interestágio	Compressor (2º estágio)	gás ácido úmido	2648	40	2	2	1	1
	26	Compressor (2º estágio)	resfriador interestágio	gás ácido úmido	6590	145	2	2	1	1
	27	resfriador interestágio	Depurador interestágio	gás ácido úmido	6541	40	2		1	1
	28	Depurador interestágio	Adoçamento de gás	gás ácido úmido	6541	40	2		1	
	29	Adoçamento de gás	Comp.3º estágio/distribuição	gás doce úmido	6541	40	2	2		
	30	Comp.3º estágio/distribuição	resfriador interestágio	gás doce úmido	14857	140	2			2
	31	resfriador interestágio	Desidratação de gás	gás doce úmido	14808	40	2			2
	32	Desidratação de gás	injeção nos poços	gás doce seco	14839	42	2			1

Outra opção para especificar materiais não metálicos em ambientes mais agressivos que os admitidos na ET-200.03 é utilizar os critérios estabelecidos em PETROBRAS 2000).

Estão incluídas nessa especificação técnica os polímeros reforçados com fibra de vidro flangeadas, conforme ANSI B 16.5, de classe de pressão até 1500# (10 MPa), diâmetros nominais até 48" e temperatura de projeto de -20°C até 93°C. Também estão incluídos alguns termoplásticos conforme ISO 3663, como polipropileno, polietilenos, Cloreto de Polivinila, Poliamida e Politetrafluoretileno.

Tabela 3.9 Algumas propriedades de materiais não metálicos estabelecidas (PETROBRAS 2000)

Material	Módulo de elasticidade	Massa específica	Velocidade do som
PVC	0,23 MPa	1439 kg/m ³	399 m/s
PP	0,15 MPa	913 kg/m ³	405 m/s
HDPE	0,069 Mpa	941 kg/m ³	270 m/s
FRP	3,52 Mpa	1938 kg/m ³	1347 m/s
NYLON	0,35 Mpa	1536 kg/m ³	477 m/s

3.5 Avaliação de revestimentos orgânicos especiais

Existem atualmente no mercado soluções em revestimentos orgânicos de alto desempenho para ambientes corrosivos. Os produtos da Tabela 3.10 foram ensaiados por imersão, aderência e erosão, em pesquisa realizada pelo CENPES/TMEC. Os resultados desse trabalho encontram-se no relatório CT 20/2006. Esta pesquisa norteia o estudos dos revestimentos apresentados a seguir (QUINTELA 2006).

Tabela 3.10 Revestimentos orgânicos testados pelo CENPES (QUINTELA 2006).

Fabricante	Produto	Resina	Agente de cura	Extensores
Belzona	1391	Epóxi Fenol Novolac	-	Ferro silício + Carbetos de silício
Belzona	1591	Epóxi Fenol Novolac	-	Carbetos de silício
Belzona	1522	Epóxi Fenol Novolac	Poliamina	Carbetos de silício
Chesterton	ARC 855 HT	Epóxi modificado de peso molecular ≤ 700	Amina cicloalifática	Carbetos de silício + Grafite
Resinar	Flake Glass 500 N	Éster vinílico Novolac	Peróxido de MEC ⁽¹⁾	Flocos de vidro
Resinar	Flake Glass 500 EN	Epóxi Novolac	Aduto de poliamina alifática	Flocos de vidro
Sauereisen	Fibrecrete 218	Epóxi Novolac	-	Fibra de vidro
Nova Coating	IPC ME 35 ⁽¹⁾	Epóxi modificado	X	Pigmentos
Nova Coating	IPC MAGNA ⁽¹⁾	Fluoropolímero	X	Pigmentos
Sumaré	Dura Plate NF BR	Epóxi Novolac	Poliamina	Pigmentos
Petropasy	E-195E (amarelo)	PTMEG ⁽²⁾	TDI ⁽³⁾	Pigmentos
Petropasy	E-290 (laranja)	Poliéter	TDI ⁽³⁾	Pigmentos
Petropasy	E-295 (verde)	Poliéter	TDI ⁽³⁾	Pigmentos
Petropasy	E-585A1 (vermelho)	PTMEG ⁽¹⁾	MDI ⁽⁴⁾	Pigmentos

⁽¹⁾ Tinta em pó, com aplicação eletrostática.

⁽¹⁾ Metil-etil-cetona

⁽²⁾ Politetrametilenoéterglicol

⁽³⁾ Toluenodisocianato

⁽⁴⁾ Difenilmetanodisocianato

Foram realizados por (QUINTELA 2006), ensaios de imersão, aderência e erosão. A metodologia para execução destes ensaios são descritas a seguir.

3.5.1 Metodologia do Ensaio de imersão

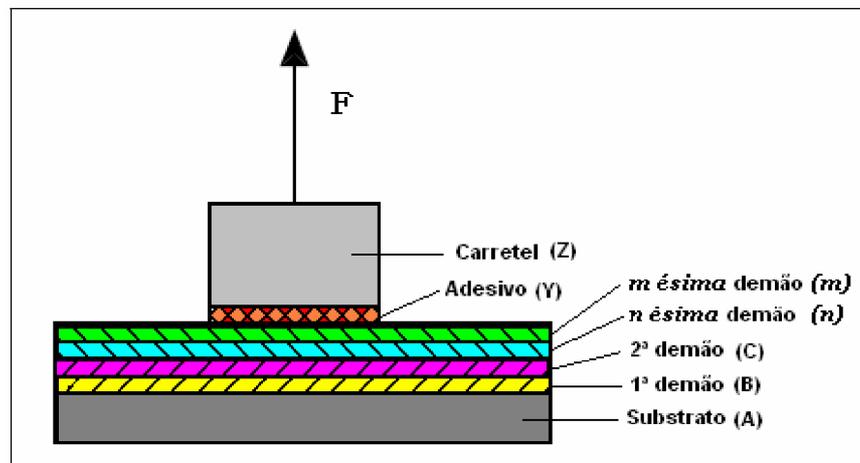
Os ensaios de imersão dos revestimentos foram realizados em autoclave, nas temperaturas de 90, 120 e 150 °C, com duração de 720 e 2.000 horas, em solução, cuja composição encontra-se especificada abaixo:

- Teor de cloretos: 7%;
- Teor de acetato de sódio tri-hidratado: 21 g/L;
- pH inicial: 5;

O gás utilizado foi uma composição de H₂S (4%) e CO₂ (96%), com ausência de O₂. Essas condições são até mais severas que as estabelecidas no escopo do presente trabalho, exceto pela ausência de hidrocarbonetos. Assim, os resultados destes ensaios podem ser aplicáveis ao objetivo proposto, exceto no que diz respeito à degradação química na presença de solventes, como glicol e amina.

3.5.2 Metodologia do ensaio de Aderência

Os ensaios de aderência por tração foram realizados antes e após os ensaios de imersão, segundo a ASTM D4541 e ISO 4624. A metodologia consiste, basicamente, em determinar a resistência do revestimento a um esforço de tração (força de ruptura). Com essa finalidade, carretéis de alumínio são fixados à película orgânica por meio de um adesivo apropriado. Após a cura do adesivo, o corpo de prova é submetido a um esforço de tração. Os resultados são expressos em MPa e, além dos valores da tensão de ruptura, avalia-se também a natureza da falha de aderência (ISO 4624), conforme o esquema ilustrado na Figura 3.8.



A - Falha coesiva do substrato

A/B - Falha adesiva entre o substrato e a 1ª demão

B - Falha coesiva da 1ª demão

B/C - Falha adesiva entre a 1ª e 2ª demãos

n - Falha coesiva da *n*ésima demão do esquema de pintura

n/m - Falha adesiva entre a *n*ésima e a *m*ésima demãos de um esquema de pintura

-/Y - Falha adesiva entre a última demão e o adesivo

Y - Falha coesiva do adesivo

Y/Z - Falha adesiva entre o adesivo e o carretel

Figura 3.8 Classificação dos tipos de falha presentes no teste de aderência por tração conforme ISO 4624 (QUINTELA 2006).

3.5.3 Metodologia do ensaio de Corrosão-erosão

Os ensaios de corrosão-erosão foram realizados em equipamento do tipo jato de areia molhada. Foram utilizados ângulos de incidência de abrasivo iguais a 45° e 90°, com velocidade de impacto de $6,0 \pm 0,2$ m/s. O abrasivo utilizado foi areia normal brasileira de diâmetro médio igual a 0,6 mm com concentração de 5,2% em peso em água da torneira. Os ensaios tiveram duração de 30 minutos, com medições da perda de massa, realizadas em

períodos de 10 minutos. Para cada ângulo de incidência, foram testadas duas amostras de cada revestimento. As taxas de erosão foram determinadas para cada amostra individualmente, através da perda de massa acumulada em função da massa de abrasivo projetado contra a superfície de teste, expressa em gramas de revestimento perdido por gramas de abrasivo impactado contra a amostra. A perda de massa da amostra de revestimento, devido à erosão, foi determinada através da pesagem das amostras antes e após os ensaios. A taxa de desgaste por erosão foi avaliada em corpos de prova novos e após os ensaios de imersão.

3.6 Aplicação em serviço das opções avaliadas

3.6.1 Pressão

A pressão máxima de trabalho admissível é determinada por norma em função do material, da espessura da alma e da forma do componente. Por exemplo, tubulações de pequeno diâmetro permitem pressões mais elevadas que equipamentos de grande porte fabricados com o mesmo material. Dessa forma, os revestimentos não influenciam nesse aspecto.

3.6.2 Temperatura

A temperatura máxima de trabalho admissível é aquela que o material pode operar em regime permanente, mantendo sua estabilidade físico-química. Serão adotadas as temperaturas determinadas por norma de fabricação, que apresentam um coeficiente de segurança associado. Para os termoplásticos é inferior à T_m . Para os termofixos, inferior à T_z .

3.6.3 Aplicação

Este critério avalia de forma subjetiva a adequação do material quanto a sua instalação, montagem/aplicação e manutenção. Os materiais avaliados foram classificados segundo os seguintes níveis de exigência:

0 (material não atende): Reparo a bordo inviável. Equipamentos com severas restrições de instalação e montagem. Impossibilidade de revestir internamente juntas soldadas.

1 (material atende em condições satisfatórias): Instalação e reparo a bordo possível, mas com tecnologia de domínio restrito.

2 (material atende em condições severas): Instalação e reparo a bordo viável e com tecnologia de domínio público. Conexões flangeadas de fácil acesso para substituição e tempo de compra adequado.

3.6.4 Aderência

Os materiais avaliados foram classificados segundo os seguintes níveis de exigência:

0 (material não atende): Materiais termoplásticos. Revestimentos com aderência inferior a 5 MPa;

1 (material atende em condições satisfatórias): plásticos reforçados com fibras. Revestimentos com aderência entre 5 e 10 MPa;

2 (material atende em condições severas): Revestimentos com aderência superior a 10 MPa;

3.6.5 Degradação

Os materiais avaliados foram classificados segundo os seguintes níveis de exigência:

0 (material não atende): Material não resistente à radiação ultravioleta e à degradação atmosférica. Material combustível ou não resistente à chama. Material instável quimicamente hidrocarbonetos

1 (material atende em condições satisfatórias): Material resistente à chama, ação da radiação ultravioleta e atmosférica, Estável em hidrocarbonetos mas instável em ácidos ou álcoois.

2 (material atende em condições severas): Resistente a todos os mecanismos de deterioração apresentados nos níveis anteriores.

3.6.6 Erosão

Os materiais avaliados foram classificados segundo os seguintes níveis de exigência:

0 (material não atende): perda de massa em ensaio de erosão superior a 300 g/g.

1 (material atende em condições satisfatórias): perda de massa em ensaio de erosão entre 150 e 300 g/g.

2 (material atende em condições severas): perda de massa em ensaio de erosão inferior a 150 g/g.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Materiais não metálicos, resistentes a esses mecanismo de deterioração vem sendo empregados em diversos setores. Entretanto, a especificação desses materiais estabelecida pelo E&P resume-se às seguintes especificações, resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Campo de aplicação atual dos materiais não metálicos em sistemas de tubulação no E&P, em função da classe de pressão (adaptado de ET-200.03).

Classe	125	150	300	600	900	1500	2500
Família	A	B	C	E	F	G	H
11		B11 (0°C/170°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. orgânico)				G11 (0°C/90°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. orgânico)	H11 (0°C/70°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. orgânico)
14		B14 (0°C/70°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. polietileno)	C14 (0°C/70°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. polietileno)	E14 (0°C/70°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. polietileno)	F14 (0°C/70°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. polietileno)	G14 (0°C/70°C) Aço carbono API 5L Gr B PSL 1 (revest. polietileno)	
Não-metálicos	20	B20 (0°C/40°C) PVC ASTM D1785 PVC 1120					
	21	B21 (0°C/80°C) CPVC ASTM F441 CPVC 4120					
	22	B22 (90°C/110PSIG) (60° - 230 PSIG) FRP ASTM F1173 Condutivo 150 PSIG					
	23	B23 (90°C/150PSIG) (60° - 230 PSIG) FRP ASTM F1173 Condutivo 225 PSIG					
	24	B24 (0°C/120°C) FRP ASTM F1173 Resina fenólica Condutivo 150 PSIG					
	25	B25 (0°C/80°C) RPVC – PVC extrudado reforçado ext.c/ resina poliéster e fibra de vidro					

Como se pode observar, a aplicação atual de materiais não metálicos integrais em sistemas de tubulações do E&P se resume a PVC e FRP. Apesar da evolução tecnológica que essa classe de materiais apresentou nos últimos anos, está normatizada apenas sua aplicação em classe de pressão de até 150 #, limitando assim a pressão máxima de operação em 1600 kPa para FRP e 5847 kPa para PVC. Essa limitação de classe de pressão não ocorre com

aplicação de revestimentos em tubulações metálicas, pois a carga é suportada pela parede metálica. A função do revestimento é a de proteção anticorrosiva.

4.1 Soluções em componentes poliméricos integrais

4.1.1 Degradação e estudo de vida em projeto

Os equipamentos estudados nesse trabalho operam numa faixa de temperatura entre 0°C e 140°C, condição impeditiva para a utilização da grande maioria dos termoplásticos, devido à fluência ou até mesmo degradação térmica dos mesmos em condições acima de T_g . É o caso, por exemplo, PVC e do CPVC, especificados nas famílias 20 e 21 da ET-200.03, respectivamente.

4.1.2 Aplicações usuais no E&P

PVC – Poli Cloreto de Vinila Rígido (ASTM D1784 classe 12454 e ASTM D1785 PVC 1120) (NBR-5688)

Aplicado em sistemas de água gelada, água industrial (doce e não corrosiva ou salgada e desaerada), dreno sanitário, água potável, esgoto sanitário e injeção química corrosiva (hipoclorito de sódio) na Petrobras sob a especificação B20, atendendo as condições estabelecidas pela Figura 4.1.

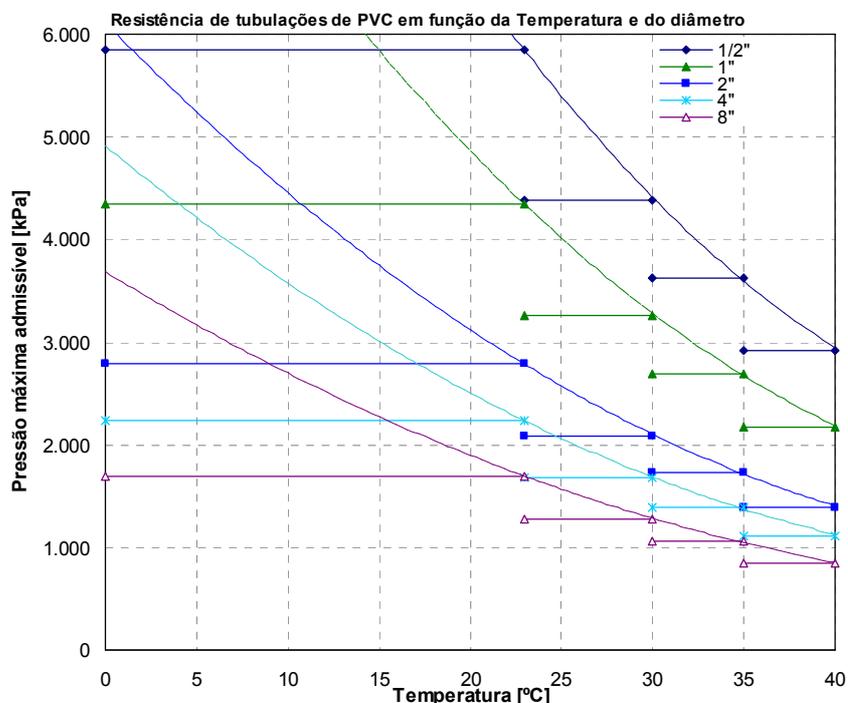


Figura 4.1 Limitação da pressão máxima de trabalho admissível do PVC em função da temperatura, conforme a ET-200.03, considerando diferentes diâmetros de tubulações e componentes. As linhas tracejadas indicam as tendências para as pressões máximas admissíveis em função da temperatura pontualmente.

Esta especificação limita a aplicação desse material a 8" de diâmetro. Também fixa a máxima pressão de trabalho em faixas de temperatura pela temperatura máxima admissível, conforme ilustrado pelas linhas horizontais na figura. A mesma limitação de redução da pressão com o aumento da temperatura pode ser observada nos demais materiais apresentados.

CPVC – Poli Cloreto de Vinila Clorado (ASTM F441 CPVC 4120)

Aplicado em sistemas de água potável quente e água de aquecimento de utilidades na Petrobras sob a especificação B21. Esta especificação apresenta as mesmas restrições como as definidas para o PVC, atendendo as condições estabelecidas pela Figura 4.2.

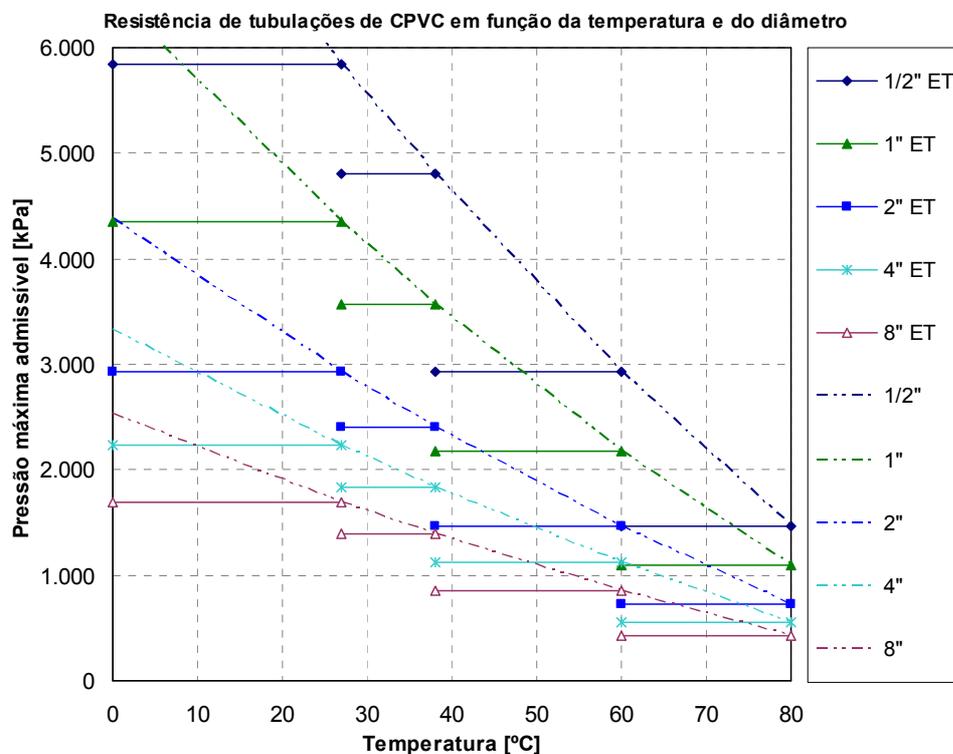


Figura 4.2 Limitação da pressão máxima de trabalho admissível do CPVC em função da temperatura e do diâmetro da tubulação, conforme a ET-200.03, representado pelas linhas contínuas. As linhas tracejadas indicam as tendências para as pressões máximas admissíveis em função da temperatura pontualmente.

4.1.3 Sugestões para novas aplicações

Equipamentos construídos integralmente em materiais poliméricos raramente são especificados para trabalhos com as pressões acima de 1 MPa. Tubulações em polietileno, por exemplo, são utilizadas para distribuição de gás natural residencial com pressão de 700 kPa e

temperatura de 25°C, condições muito abaixo das requeridas para as condições do E&P, inviabilizando seu emprego devido a diversos fatores, como degradação térmica, fluência e permeabilidade à H₂S. Contudo o PVC e o CPVC atualmente utilizados podem ser otimizados para operar condições propostas pela Figura 4.1 e Figura 4.2. Pode-se observar que, em temperaturas inferiores à máxima de cada faixa de trabalho, o material resistiria a pressões superiores à máxima estabelecida.

4.2 Soluções em plásticos reforçados com fibra de vidro

Os materiais compósitos tem um grande potencial de redução de custos, principalmente pela redução de peso nas plataformas, possibilitando uma menor unidade flutuante ou casco além da redução de manutenção e inspeção no revestimento, redução nos custos de instalação, dispensando pintura e proteção catódica, aumento da eficiência térmica e economia com revestimento térmico dispensado e performance semelhante aos de aço.

4.2.1 Degradação e estudo de vida em projeto

Existem disponíveis no mercado compósitos de resina epóxi reforçada com fibra de vidro, com aplicações de sucesso em sistemas de óleo, gás e água produzida, em pressões da ordem de 27 MPa (4000PSI_g) e temperaturas da ordem de 93 °C (200 °F).

Entretanto, a especificação API 5LR permite aplicação desses materiais pressões de até 1000 PSI_g (6800 kPa). Portanto, sua aplicação deve estar precedida de ensaios realizados segundo as normas de fabricação, quanto a variações de pressões, vazões e temperaturas e resistência a impacto. Deve-se verificar também sua estabilidade à atmosfera marinha e raios UV. Atualmente, limita-se a pressão de projeto em 1,6 MPa (PETROBRAS 2007)

4.2.2 Aplicações usuais

É comum a armazenagem de produtos químicos em tanques atmosféricos construídos em fibra de vidro, devido à sua estabilidade química. O FRP também é aplicado em sistemas de tubulações de água do mar e de água produzida, devido à sua estabilidade a cloretos. Contudo, seu uso está atualmente limitado pela temperatura máxima de trabalho admitida por norma.

FRP – Plástico Reforçado com Fibra de Vidro (ASTM F1173-01) (API 15 LR):

Especificado para instalações offshore. Na Petrobras, é aplicado em sistemas de lastro, dreno aberto, água de injeção salgada aerada e água salgada aerada para resfriamento, sob as especificações B22, B23 e B24, atendendo as condições estabelecidas pela Figura 4.3.

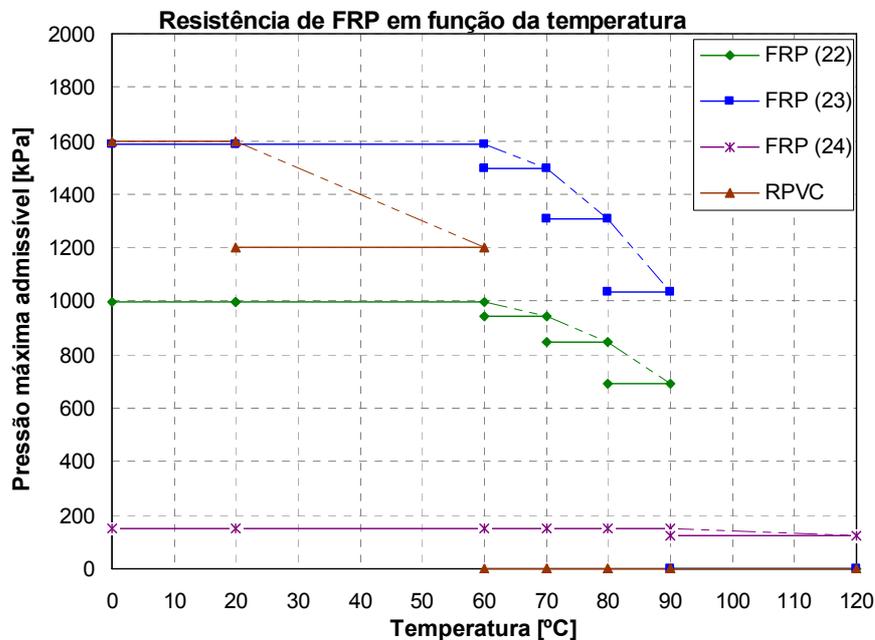


Figura 4.3 Limitação da pressão máxima de trabalho admissível de FRP em função da temperatura conforme a ET-200.03, considerando diferentes condições de especificação.

Pode-se observar que o FRP é mais susceptível a variações de temperatura, a partir de 60°C. As pressões de operação também são inferiores aos PVCs. O RPVC não foi estudado neste trabalho, pois é especificado atualmente apenas para instalações terrestres de água produzida.

4.2.3 Sugestões para novas aplicações

Para instalações de superfície off-shore e para baixa pressão, o FRP é uma boa alternativa, pois reduz o peso da instalação e os custos de manutenção. É conhecido que a degradação da resina pela radiação UV e pelo tempo limita-se ao aspecto estético superficial. Essa característica fez do epóxi reforçado com fibra de vidro uma opção comum para aplicação em grades de pisos e guarda-corpos, expostos diariamente ao tempo. Portanto, recomenda-se este material para sistemas de água salgada e água produzida que operem em temperaturas de até 90°C. Sob pressões próximas à atmosférica, o uso desse material é permitido em plataformas fixas e desabitadas, para temperaturas de até 120°C,

4.3 Soluções em Revestimentos Orgânicos

A especificação de revestimentos poliméricos de cura a frio para uso em sistemas de tratamento primário de petróleo offshore tem sido limitada pela sua degradação química às temperaturas e pressões em condições de imersão contínua. Os revestimentos poliméricos de cura a frio para proteger equipamentos sujeitos a corrosão foram baseados em tecnologias relativamente simples envolvendo poliésteres instaurados ou resinas epóxi. Essas resinas, historicamente, apresentam limitações das tecnologias tradicionais para proteger equipamentos operando em condições de serviço agressivas. Essas limitações vem sendo superadas com o desenvolvimento de resinas utilizando modificações de fenol epóxi novolac para produzir sistemas que resistem a temperaturas de até 130°C em imersão em soluções aquosas e hidrocarbonetos e também seu posterior desenvolvimento utilizando cargas que se ligam quimicamente com o sistema para aumentar a resistência térmica até 185°C. Este desenvolvimento talvez seja uma das maiores quebras de paradigma na tecnologia de revestimentos dos últimos tempos (GASKIN 2001).

4.3.1 Degradação e estudo de vida em projeto

O estudo dessa classe de materiais foi baseado nos ensaios descritos no item 3.5. A Tabela 4.2 apresenta o resumo geral dos resultados obtidos nos ensaios realizados com revestimentos para tubulações de sistemas de reinjeção de água produzida.

Tabela 4.2 Resumo dos resultados obtidos em laboratório com revestimentos orgânicos como proteção anticorrosiva da área interna de tubulações de aço carbono para sistemas de reinjeção de água produzida que operam a temperaturas de 90, 120 e 150°C (QUINTELA 2006).

Revestimentos	Ensaio de imersão			Aderência inicial	Aderência após ensaio de imersão			Resistência à erosão
	90 °C	120 °C	150 °C		90 °C	120 °C	150 °C	
Belzona 1522	E	E	S	E	E	E	E	S
Belzona 1591	S	S	S	E	E	E	E	S
Belzona 1391	S	S	R	E	S	S	NA	S
Chesterton - ARC 855 HT	S	S	S	E	E	E	E	S
Resinar - Flake Glass 500 N	E	S	R	S	S	S	NA	S
Resinar - Flake Glass 500 EN	E	E	S	S	S	S	S	S
Sauereisen - Fibrecrete 218	E	E	E	S	S	S	S	S
Nova Coating - IPC ME 35	S	S	S	E	E	E	E	E
Nova Coating - IPC MAGNA	S	S	R	NA	NA	NA	NA	E
Sherwin-Williams/Sumaré - Dura Plate NF BR	R	R	R	E	NA	NA	NA	NA
Petropasy - E 585 A1	R	R	R	NA	NA	NA	NA	NA
Petropasy - E 295	R	R	R	NA	NA	NA	NA	NA
Petropasy - E 290	R	R	R	NA	NA	NA	NA	NA
Petropasy - E195	R	R	R	NA	NA	NA	NA	NA

LEGENDA:			
E = Excelente	S = Satisfatório	R = Reprovado	NA = Não Aplicável

O resultado das avaliações dos revestimentos ensaiados é apresentado a seguir.

Estabilidade Térmica e Química avaliada

O tipo de falha observado nos revestimentos após os ensaios de imersão foi, de forma predominante, o trincamento. Poucas amostras apresentaram empolamento. Entretanto, a inspeção em MEV da seção transversal dos corpos de prova, revelou evidências de delaminação do revestimento, muitas vezes, em corpos de prova que não apresentavam falhas visíveis na superfície da película. A ocorrência dessas falhas aumentou de forma diretamente proporcional com o aumento da temperatura dos ensaios de imersão. O Fibrecrete 218 (Sauereisen) foi o único revestimento que se apresentou totalmente isento de falhas (trincas, empolamento ou delaminação) após 2.000 horas de imersão a 150 °C. No entanto, os revestimentos Flake Glass 500 EN (Resinar), Belzona 1591, Belzona 1522, ARC 855 HT (Chesterton) e IPC ME 35 (Nova Coating) apresentaram aspecto visual e aderência ao substrato em condições satisfatórias para serem empregados em sistemas de água produzida que operam nesta temperatura (QUINTELA 2006), condição esta mais corrosiva que a apresentada no presente trabalho.

Aderência avaliada

Em relação às propriedades de aderência, foi verificado maior tendência de ocorrência de falha do tipo A/B (com exposição do substrato), mesmo com preparação de superfície das amostras controlada em laboratório e realizada com jateamento abrasivo com grau Sa 2½. Esse resultado evidencia a importância da preparação de superfície na ancoragem do revestimento. Os resultados apresentados pelos revestimentos ensaiados estão registrados na Tabela 4.3.

Resistência à erosão avaliada

Na Figura 4.4 são apresentadas as taxas de desgaste erosivo dos materiais (para os ângulos de incidência de 45 e 90°), obtidas antes e após a submissão dos corpos de prova aos ensaios de imersão.

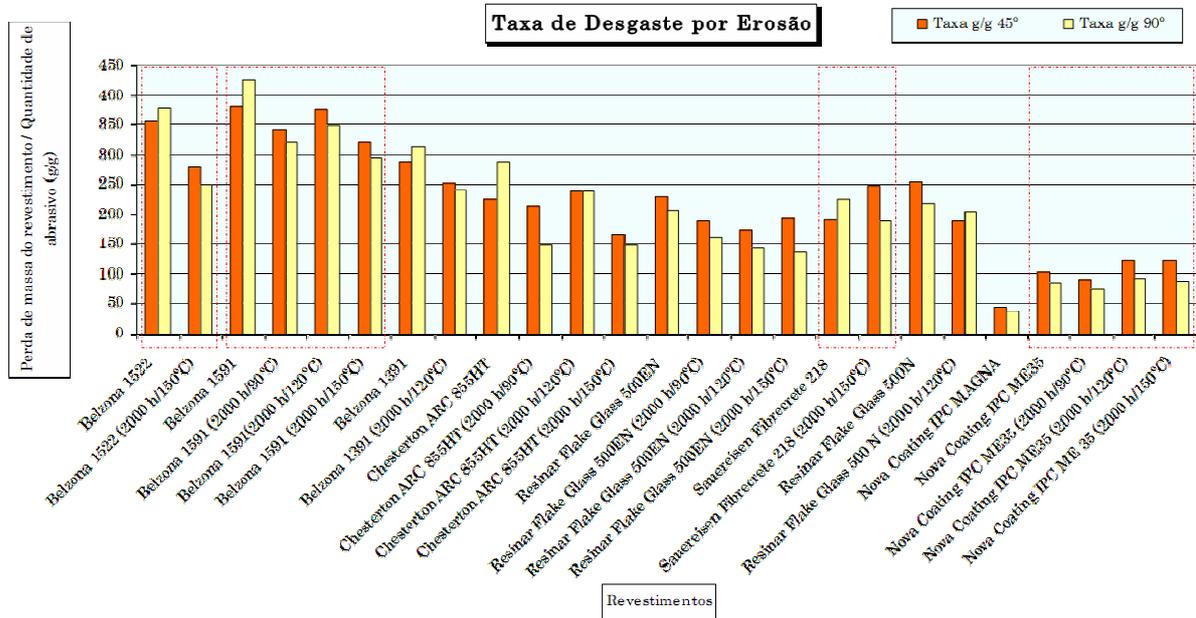


Figura 4.4 Taxa de desgaste por erosão em função do ângulo de incidência. (QUINTELA 2006)

Segundo (FINNIE 1995), materiais que apresentam taxas de erosão crescentes com a diminuição do ângulo de incidência apresentam comportamento dútil.

4.3.2 Aplicações usuais

Aço-C revestido com Polietileno – PE (ASTM D1525)

O PE é aplicado à superfície interna por termofusão. O processo de fusão do polietileno exige adequada inspeção de recebimento, preparação preliminar da superfície e qualidade do acabamento da solda, internamente aos tubos e aspectos geométricos das peças. A especificação ASTM D1525 define a temperatura de fusão do PE em 110°C e de amolecimento de 85°C. O aquecimento da peça deve ser feito de forma homogênea, a uma temperatura pré-estabelecida de no mínimo de 180°C para aplicação do polietileno em forma de pó, por sistema de rotomoldagem ou similar, seguido de resfriamento ao ar livre ou com água. Na Petrobras, tubulações de aço-carbono com PE flangeadas são utilizadas em sistemas de lastro, injeção química corrosiva (hipoclorito de sódio), água de injeção doce ou salgada desaerada, água de injeção salgada e aerada, água salgada aerada sob a especificação 14, atendendo às condições definidas pela Figura 4.5 (PEROBRAS 2007).

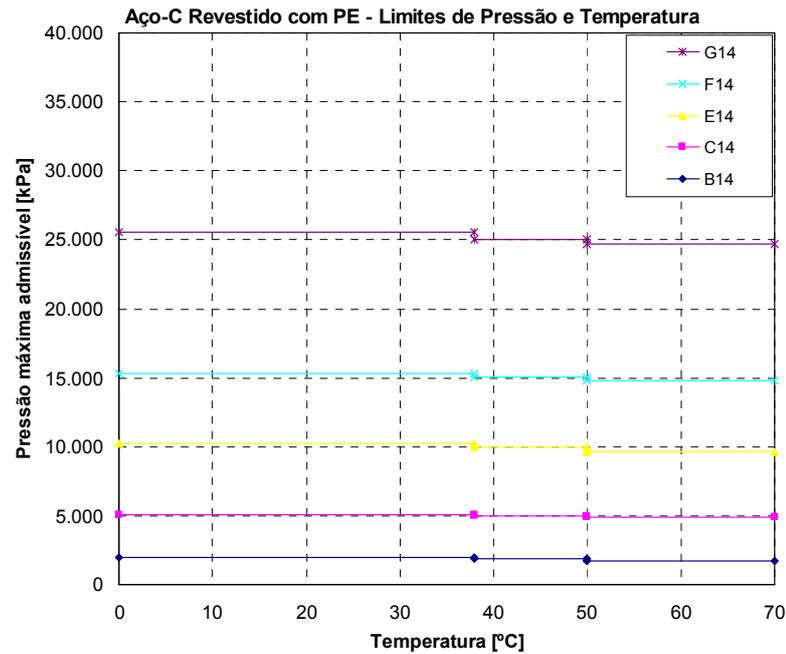


Figura 4.5 Limitação da pressão máxima de trabalho admissível de sistemas de Aço-carbono revestidos com PE, em função da temperatura, conforme a ET-3000.00-1200-200-PCI-001[L], considerando diferentes classes de pressão.

Pode-se observar que essa especificação limita a temperatura de operação em 70°C, inviabilizando assim seu emprego para as condições de contorno mais críticas estabelecidas nesse trabalho. O limitante quanto à pressão é estabelecido conforme a espessurada parede metálica (Schedule) do tubo.

Aço-C com revestimento orgânico interno

O revestimento em FBE interno segundo o API RP 5L7 – Recommended Practices for Unprimed Internal Fusion Bonded Epoxy Coating of Line Pipe – é utilizado em sistemas de água produzida. Pode ser aplicado em pressões elevadas, pois a resistência mecânica é conferida pelo metal. A limitação dessa técnica anticorrosiva deve-se à dificuldade de aplicação do revestimento em espaços restritos internos e especialmente em juntas soldadas de tubulações. A Figura 4.6 apresenta a pressão máxima admissível dessa especificação em função da temperatura. Classes de pressão 2500# são limitadas a 70°C. Classes de pressão 1500# são limitadas a 90°C, enquanto a classe de pressão 150# pode operar até 170°C.

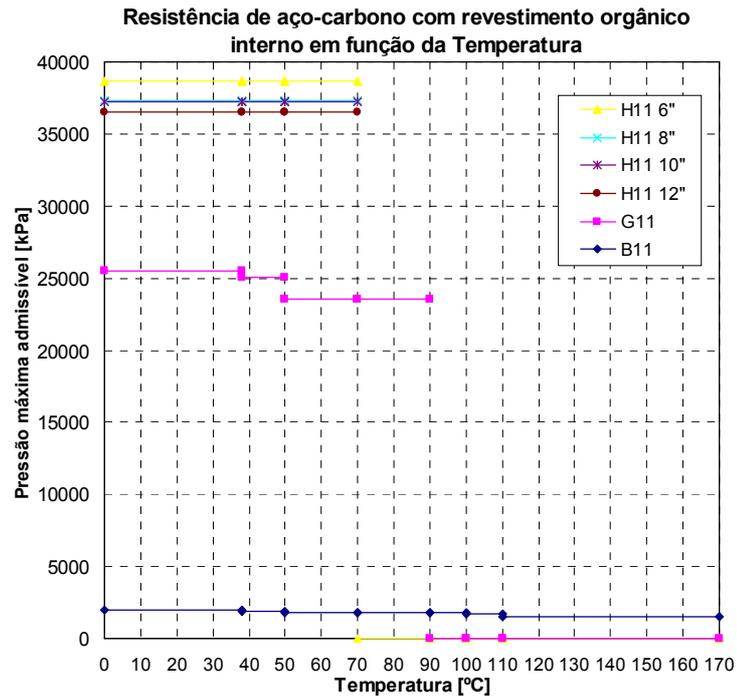


Figura 4.6 Limitação da pressão máxima de trabalho admissível do Aço-C com revestimento orgânico em função da temperatura, considerando diferentes classes de pressão (ET-200.03)

4.3.3 Sugestões para novas aplicações

O Apêndice 18 da ET-200.03 define requisitos técnicos de revestimento orgânico para aplicação em sistemas de água produzida, onde estabelece critérios de preparação de superfície e aplicação de revestimentos comerciais específicos aprovados conforme a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Revestimentos orgânicos especificados para sistemas de água produzida (ET-200.03)

Revestimentos	Temperatura				Formas de Aplicação	Tubulações			Válvulas	Reparo em campo
	65°C	90°C	120°C	150°C		ID Mín	ID Máx	L Máx		
Belzona 1522	—	A	A	A	Air less	3 in	x	12 m	—	Utiliza-se o mesmo revestimento
Belzona 1391	—	A	A	R	Rolo Trincha ou centrifugação	3 in	x	12 m	—	Utiliza-se o mesmo revestimento
Belzona 1321	A	—	—	—	Rolo Trincha ou centrifugação	3 in	x	12 m	—	Utiliza-se o mesmo revestimento
Belzona 5891	A	—	—	—	Air less	3 in	x	12 m	—	Utiliza-se o mesmo revestimento
Chesterton - ARC 855 HT	—	A	A	A	Pig espuma	0,5 in	0,75 in	0,3 m	A	Utiliza-se o mesmo revestimento
						1 in	1,5 in	2 m		
						2 in	3 in	3 m		
						4 in	x	6 m		
Resinar - Flake Glass 500N	—	A	A	—	Air less	4 in	x	6 m	—	Utiliza-se o mesmo revestimento
Resina - Flake Glass 500 EN	—	A	A	A	Air less	4 in	x	6 m	—	Utiliza-se o mesmo revestimento
Nova Coating - IPC ME 35	—	A	A	A	Eletrostática	0,5 in	1,5 in	1,5 m	A	Utiliza-se revestimento líquido à base de resina epóxi novolac.
						1,5 in	14 in	12 m		

Dentre os revestimentos contemplados nesta especificação técnica, apenas o Belzona 1321 e 5891 foram excluídos previamente da avaliação realizada pelo CENPES para 150°C. Foram selecionados quatro produtos deste trabalho que apresentaram excelente desempenho em todos os aspectos: resistência química, térmica, a adesão e a erosão: Belzona 1522 e Nova Coating IPC ME 35, já especificados pela ET-200, além do Fibrecrete nº 218 e do Belzona 1591.

Belzona® 1591

Esta resina epóxi novolac reforçada com carbetto de silício é aplicada por espalhamento manual. Esse método demanda muito tempo de trabalho e a espessura obtida não é uniforme. Citando como exemplo prático, esta resina foi aplicada em Junho de 2006 no Separador de produção da plataforma P-26, como proteção anticorrosiva na zona de água produzida, conforme pode ser observado na Figura 4.7. Este equipamento opera sob pressão de 1 MPa e temperatura entre 90 e 120 °C até a presente data sem descontinuidade aparente. Sua parada para inspeção interna está prevista para Setembro de 2009.



Figura 4.7 Revestimento epóxi novolac aplicado internamente em Separador de produção da P-26.

Resultado: apresentou após os ensaios realizados aspecto visual e aderência ao substrato em condições satisfatórias. Foi identificada em MEV delaminação das películas orgânicas após todos os ensaios de imersão de longa duração, como mostrado na Figura 4.8. Apresentou também falha de aderência do tipo A/B (com exposição do substrato) após ensaio a 150°C por 720 h.



Figura 4.8 Amostra do revestimento Belzona 1591 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).

Discussão: ensaios realizados pelo fabricante indicaram resistência satisfatória em até 180°C de operação contínua. Contudo, seu uso como revestimento interno em tubulações não é viável, devido à sua metodologia de aplicação limitada em locais de difícil acesso. Portanto, essa opção pode ser adequada para equipamentos revestidos de fábrica com superfície a proteger acessível à aplicação manual, operando em até 150°C.

Belzona® 1522

Esta resina epóxi fenol novolac bi-componente reforçada com carvão de silício pode ser aplicada por airless, com camada única (na versão 1521 atual) com tempo de secagem em 4 horas e cura total com poliamina em 1 dia.

Resultados: apresentou aspecto visual e aderência ao substrato em condições satisfatórias, isento de trincas, empolamento ou delaminação em todos os ensaios, exceto a 150°C quando apresentou delaminação das películas orgânicas detectadas por MEV, conforme pode ser observado na Figura 4.9.



Figura 4.9 Amostra do revestimento Belzona 1522 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).

Discussão: é indicado para vasos de pressão em geral e tubulações acima de 36” de diâmetro. Apresenta resistência química satisfatória para as condições estabelecidas, exceto para trabalhos com Metanol e ácidos (HITA 2001), o que pode inviabilizar seu emprego em presença de ácido carbônico gerado pelo CO₂, bem como no sistema de desidratação de gás, devido a presença de glicol.

Fibrecrete® 218

É um revestimento epóxi novolac reforçado com microfibras de vidro. Pode ser aplicado por airless entre 15 e 30°C. O tempo de cura é de 48 h a 26°C. É resistente a choques térmicos e a exposição a hidrocarbonetos.

Resultados: esse revestimento foi o único revestimento que se apresentou totalmente isento de falhas (trincas, empolamento ou delaminação) após 2.000 horas de imersão a 150 °C, como pode ser observado na Figura 4.10. No entanto, com relação à adesão ao substrato, foi verificada maior tendência de ocorrência de pontos com falha do tipo A/B (com exposição do substrato).

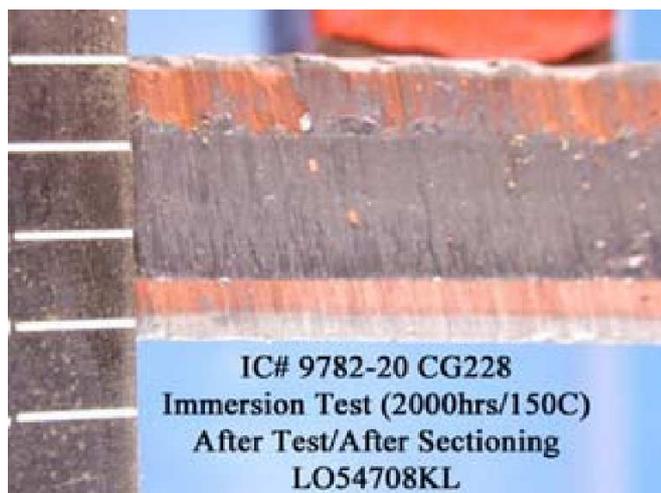


Figura 4.10 Amostra do revestimento Fibrecrete 218 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).

Discussão: o Fibrecrete 218 é indicado para ambientes agressivos, especialmente em altas concentrações de ácido sulfúrico. Recomendado também para aplicações onde perturbações no processo podem levar a resfriamento criogênico. Devido ao seu baixo desempenho nos ensaios de aderência, sua aplicação não é recomendada para sistemas de transporte, onde a velocidade do fluido multifásico e as variações de pressão são elevadas. Regiões de estagnação de fluxo e de regimes permanentes, como vasos de pressão com tempo de residência considerável são as condições mais indicadas para aplicação desse tipo de revestimento.

IPC ME35[®]

É um revestimento epóxi novolac modificado mono-componente de cura rápida reforçado com pigmentos. É aplicado eletrostaticamente em forma de pó seco, sobre a superfície metálica aquecida a cerca de 200°C, que funde e cura o pó, formando uma camada uniforme de revestimento. Os reparos necessários em campo são realizados por meio de aplicação de revestimento líquido bi-componente à base de resina epóxi novolac, curado com poliamina.

Resultado: nos ensaios realizados, apresentou aspecto visual e aderência ao substrato em condições satisfatórias para aplicação. Apresentou delaminação das películas orgânicas, detectadas por MEV, nos ensaios de longa duração (2000 h) e nos ensaios a 150°C, como pode se observado na Figura 4.11.

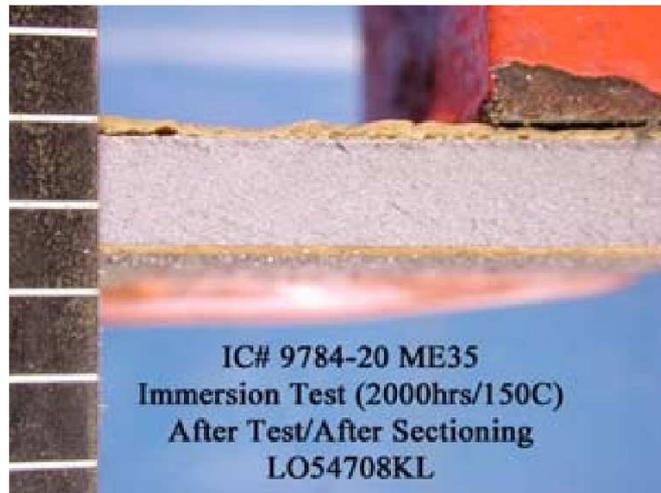


Figura 4.11 Amostra do revestimento IPC ME35 em corte transversal, submetido a exame visual por MEV, após ensaio por imersão em 150°C por 2000h (QUINTELA 2006).

Com relação aos ensaios de erosão, foi o revestimento que apresentou a menor perda de massa.

Discussão: dessa forma, o IPC ME35 pode ser indicado para revestimento antierosivo em pontos críticos do sistema, com fluidos com presença de areia, cristais de sais saturados e resíduos da formação, desde que este revestimento seja aplicado sobre primer fenólico, melhorando a aderência ao substrato e reduzindo a possibilidade de delaminação do revestimento em serviço, evidenciada pelos ensaios. A dificuldade da aplicação em campo, associado com a heterogeneidade entre o revestimento base e eventuais reparos depreciam essa opção para revestimento interno de equipamentos.

O desempenho em serviço dos materiais avaliados estão resumidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Resumo da avaliação dos materiais pesquisados

	NORMA DE FABRICAÇÃO	MATERIAL AVALIADO	Critérios de avaliação considerados						INDICAÇÕES	CONTRA-INDICAÇÕES
			PRESSÃO ADMISSÍVEL [MPa]	TEMPERATURA MÁX. TRABALHO [°C]	INSTALAÇÃO	ADERÊNCIA AO SUBSTRATO	DEGRADAÇÃO EM SERVIÇO	RESISTÊNCIA À EROSIÃO		
MATERIAS NÃO METÁLICOS INTEGRAIS	ASTM D1784 classe 12454 e ASTM D1785 PVC 1120) (NBR-5688)	PVC	848	40	1	1	0	0	Sistemas de água em geral não aquecida: gelada, industrial, potável, esgoto sanitário e linhas de injeção química corrosiva (hipoclorito de sódio)	Temperaturas superiores a 40°C Fluidos Combustíveis
	ASTM F439	CPVC	427	80	1	1	1	0	Sistemas de água potável quente e de água de aquecimento para utilidades (quando permitido pela classificadora)	Temperaturas superiores a 80°C Fluidos Combustíveis
		RPVC	1200	60	1	1	1	0	Sistemas de água produzida em instalações terrestres de produção de petróleo	Temperaturas superiores a 60°C Fluidos Combustíveis
	ASTM F1173	FRP	125	120	2	1	1	0	Tubulações de água de resfriamento e de água produzida resfriada	Temperaturas superiores a 90°C
REVESTIMENTOS ORGÂNICOS INTERNOS ANTICORROSIVOS	ASTM D1525	PEAD	1751	70	1	1	1	0	Sistemas de injeção química corrosiva (hipoclorito de sódio) e águas de injeção em poços de produção marítimos, caso a classificadora exija material metálico.	Temperaturas superiores a 70°C
	API RP 5L7	Belzona® 1591	1517	150	1	2	2	0	equipamentos novos com superfície a proteger acessível à aplicação manual, operando em até 150°C.	revestimento interno em tubulações, devido à sua metodologia de aplicação.
		Belzona® 1522	1517	150	2	1	1	1	vasos de pressão em geral e tubulações acima de 36" de diâmetro.	Instável em meios com Metanol e ácidos. inviabiliza seu emprego em presença de ácido carbônico gerado pelo CO2, bem como no sistema de desidratação de gás, devido a presença de glicol.
		Fibrecrete® nº 218	1517	150	2	2	2	1	Ambientes agressivos, especialmente em altas concentrações de ácido sulfúrico. Variações bruscas de temperatura. Regiões de estagnação de fluxo e de regimes permanentes, como vasos de pressão com tempo de residência considerável.	Devido ao seu baixo desempenho nos ensaios de aderência, sua aplicação não foi indicada para sistemas de transporte de fluidos multifásicos, com variações de pressão elevadas.
	IPC ME35®	1517	150	1	1	1	2	Revestimento antierosivo em pontos estratégicos, com como fluidos com presença de areia, cristais de sais saturados e resíduos da formação	A dificuldade da aplicação em campo, associado com a heterogeneidade entre o revestimento base e eventuais reparos inviabilizam essa opção para revestimento interno de equipamentos.	

LEGENDA

0: Não atende

1: Atende em condições satisfatórias

2: Atende em condições severas

A adequação dos materiais às aplicações propostas encontra-se resumida na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Resumo da adequação dos materiais orgânicos avaliados em função das características requeridas em cada condição do processamento primário do Petróleo.

#	PVC	CPVC	RPVC	FRP	PE	B 1591	B 1522	F 218	IPC ME35
	AVALIAÇÃO FINAL								
tratamento de óleo	1	Não atende							
	2	Não atende							
	3	Não atende	Atende						
	4	Não atende	Atende						
	5	Não atende	Atende						
	6	Não atende	Atende						
	7	Não atende	Atende						
	8	Não atende	Não atende	Não atende	Ver. PxT	Não atende	Atende	Atende	Atende
	9	Não atende	Atende	Atende	Atende				
	10	Não atende	Atende	Atende					
	11	Não atende	Atende						
	12	Não atende	Atende	Atende					
	13	Não atende	Atende	Atende					
	14	Não atende	Atende	Atende	Atende	Atende	Atende	Atende	Atende
	15	Não atende	Atende						
	16	Não atende	Atende						
	17	Não atende	Atende	Não atende	Atende				
	18	Não atende	Atende	Não atende	Atende				
tratamento de gás	19	Não atende	Atende						
	20	Não atende	Atende	Atende					
	21	Não atende	Atende	Atende					
	22	Não atende	Atende						
	23	Não atende	Ver. PxT	Ver. PxT					
	24	Não atende	Ver. PxT	Ver. PxT					
	25	Não atende	Ver. PxT						
	26	Não atende	Ver. PxT						
	27	Não atende	Ver. PxT	Ver. PxT					
	28	Não atende	Não atende	Não atende	Ver. PxT	Não atende	Não atende	Ver. PxT	Ver. PxT
	29	Não atende	Ver. PxT						
	30	Não atende							
	31	Não atende							
	32	Não atende	Ver. PxT	Ver. PxT					

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação das condições de processo esperadas e dos processos de deterioração associados para os materiais especificados atualmente e propostos mostrou que os materiais apresentaram características próprias, com adequações e limitações em condições específicas. Seguem as conclusões obtidas:

- Os materiais poliméricos integrais em PVC e o revestimento em polietileno apresentam limitação quanto à sua exposição às temperaturas e pressões esperadas, não sendo recomendados para nenhuma das aplicações propostas;
- Os materiais compósitos (RPVC e FRP) mostraram ser opções satisfatórias para sistemas de água produzida tratada e resfriada para descarte. As Sociedades Classificadoras marítimas restringem o uso desse tipo de material para fluidos combustíveis;
- Os revestimentos termofixos à base de resina epóxi novolac apresentaram desempenho satisfatório para proteção de aço-carbono contra os processos de deterioração.
 - O Belzona[®] 1591 apresentou-se mais indicado para equipamentos com grandes áreas planas, sem detalhes internos, e onde o tempo requerido para aplicação deste revestimento não é importante;
 - O Belzona[®] 1522 apresentou-se mais indicado para sistemas de tratamento de óleo com variações de pressão e temperatura, exceto para os Sistemas de coleta de Óleo e de Desidratação de Gás.
 - O Fibrecrete[®] n°218 mostrou-se o revestimento interno mais versátil, com facilidade de aplicação, manutenção e resistência ao meio avaliado.
 - O Nova Coating[®] IPC ME35 mostrou-se mais indicado para sistemas que exijam elevada resistência à erosão, porem sem grandes variações de pressão e temperatura

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a pesquisa e desenvolvimento deste trabalho, foram encontrados campos de pesquisa promissores para o desenvolvimento desta nova era para o setor petrolífero brasileiro, para as seguintes áreas:

Os materiais dos risers atualmente em operação não apresentam resistência à corrosão adequada para trabalhos com o óleo do pré-sal. Essa deficiência faz com que seja necessária a injeção química de inibidores de corrosão até a árvore de natal (cabeça do poço). Eventuais interrupções nessa injeção poderiam comprometer a integridade estrutural de toda a linha de produção. O desenvolvimento de materiais para elevação e escoamento resistentes a essas intempéries permitiria produção com maior confiabilidade e disponibilidade.

A condição de chegada do óleo na plataforma (com alta temperatura e pressão) traz consigo grande potencial energético. O desenvolvimento de equipamentos projetados para operação nessas condições poderia aumentar o potencial energético do sistema. Deve-se considerar também condições de temperaturas criogênicas no momento de partida do poço.

O mapeamento dos pontos de processo e dos mecanismos de deterioração apresentados foi baseado em um modelo acadêmico simplificado, e não contemplou o interior dos equipamentos. A continuidade deste mapeamento pode vir a constituir uma ferramenta de análise de mecanismos de dano em instalações de processamento primário de petróleo, análogo ao que representa o API RP571 para a indústria do refino.

O mapeamento de modelos de plantas de processo personalizados para plantas de processo reais, retroalimentados com histórico de mecanismos de deterioração detectados, certamente aumentarão a probabilidade de previsão de falhas, contribuindo para melhoria da segurança e continuidade operacional.

Os revestimentos orgânicos avaliados são à base de resina epóxi novolac mono ou bi-componente. Equipamentos entregues com esses revestimentos previamente aplicados reduziriam o tempo de montagem e possibilidade de falhas, já que todo o processo de aplicação do revestimento seria executado sob condições controladas. Portanto, o desenvolvimento de processos de aplicação em série desse revestimento se faz necessário.

O critério de avaliação de materiais poliméricos em função do meio apresentado neste trabalho foi baseado em parâmetros qualitativos. Os materiais não foram avaliados quanto à estabilidade química a hidrocarbonetos. Estudos para quantificar esses parâmetros contribuirão significativamente no sucesso da seleção dos materiais mais adequados.

7.0 REFERÊNCIAS

- ABS Guide For Building And Classing Facilities On Offshore Installations**, American Bureau of Shipping. Houston, 2009.
- ASHBY, M. F. “**Technology in the 1990s: Advanced Materials and Predictive Design**” Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A322 (1987): 393-407.
- ASM International **METALS HANDBOOK Volume 2 Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials** 1988.
- API 5L Specification for Line Pipe** 44th ed. October 2007.
- API 15 LR Low Pressure Fiberglass Line Pipe and Fittings** 7th ed. August 2001.
- API 571. Damage mechanisms affecting fixed equipments in the refining industries.** Washiongton, D.C., December 2003.
- ARNOLD, K.; STEWART, M. **Surface production operations Volume 1: Designing of oil handling facilities.** 2^a edição. Butterworth-Heinemann, 1998.
- ASTM D1784 classe 12454 **Standard Specification for Rigid Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Compounds and Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC) Compounds** 8th ed. November 2008.
- ASTM D1785 PVC 1120 **Standard Specification for Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Plastic Pipe, Schedules 40, 80, and 120** 6th ed. May 2006.
- ASTM F439 **Standard Specification for Chlorinated Poly (Vinyl Chloride) (CPVC) Plastic Pipe Fittings, Schedule 80** 6th ed. March, 2006.
- ASTM F1173 **Standard Specification for Thermosetting Resin Fiberglass Pipe Systems to Be Used for Marine Applications** 1st ed. February, 2006.
- AZEVEDO, M. **Plásticos Especiais** Revista Plástico Moderno ed. 402 Abril 2008.
- CALLISTER, W.D. Jr. **Materials Science And Engineering - An Introduction** New York,1991. 2001.
- EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology.** CRC Press, 2000.
- Engineered Materials Handbook Vol. 2: Engineering Plastics Handbook: ASM Publication, 1988.
- FINNIE, I., “**Some Reflections on the Past and Future of Erosion**”, Wear, 1995.
- GASKIN A.D. “**The use of coatings to Prevent Corrosion In Process Vessels Operating at Elevated Temperatures an Pressures**”, Corrosion Management, London, 20-23 (September/October) 2001.

- GIBSON, R. F. **Principles of Composite Material Mechanics**. McGraw Hill, 1994.
- GUISSO, R.M. **Monitoração da Corrosão FPSO P-34**. Relatório Petrobras 140000131840. Vitória, 2009.
- HARPER, C. A.; **Modern Plastics Handbook**. McGraw Hill, 1999.
- HUTCHINGS, I.M.A. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 1st ed. London, 1999
- IMO A 753 **Guideline for the Application of Plastic Pipes on Ships** International Maritime Organization,
- ISO 8501.1 Preparation of steel substrates before application of paints and related products – Visual assessment of surface clean lines. Part 1: rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after over all removal of previous coatings. 2000
- KOEBISH A. **Noções de Revestimentos Anticorrosivos para Dutos**, Apresentação CEINSP 2009
- MENICONI, L.C.M.; **Uso de materiais compostos no sistema Petrobras – Apresentação**, 2002.
- MUDRY, G.A. **Melhora da Resistência da Adesão em Arames de Risers Flexíveis**. Apresentação LAMEF UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- MUNGER C.G., **Corrosion Prevention by Protective Coatings**, pag. 205- 210, NACE, 1984
- NACE Standard MR0175/ISO 15156. **Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Material for Oil Field Equipment**. Part 1. General principles for selection of cracking resistant materials. 2005.
- NAJARI, A.; LACAZE, P.P.; MAULER, D. **A new organofunctional methoxysilane bilayer system for promoting adhesion of epoxidized rubber to zinc** Part 1: Optimization of practical adhesion. *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 392–404, 2008.
- NORSOK M506 - **CO₂ Corrosion Rate Calculation Model** Rev.2 March, 2005.
- PAOLI, M. A. - **Estabilização e Degradação de Polímeros**. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- PETROBRAS ET-3000.00-1200-200-PCI-001 **Materiais de Tubulação para Instalações de Produção e Processo**, Revisão L, 2007.
- PETROBRAS I-ET-3000.00-5000-200-PPC-001 **Requirements For Nonmetallic Pipes**, Revisão C, 2000.
- POLYPLASTER, **Plástico Reforçado com Fibra de Vidro** <http://www.polyplaster.com.br> 2009
- POTS, B.F.M. et al. **Improvements on De Waard-Milliams corrosion prediction and applications to the corrosion management**. *Corrosion '02*, paper 02235, 2002.
- QUINTELA J.P. **Reabilitação de Dutos Corroídos, com Revestimento Interno – Solução ou Problema?** COTEQ165 2003
- QUINTELA J.P. **Avaliação de Revestimentos Para Sistemas de Tratamento e Injeção de Água Produzida** CT TMEC nº 020 /2006
- RODOLFO Jr., A.; Mei, L. H. I. - **Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 3, p. 263-275, 2007

SRINIVASAN, Sridhar; KANE, Russell D. **Prediction of corrosivity of CO₂/H₂S Production Environments**. Corrosion '93, paper 93011, 1993.

STAAB G.H. **Laminar Composites**, Ohio State University, 1999

SOUSA, S.R.M.; PINA FILHO A.C.F.; DUTRA M.S. **Estudo de Falhas em Risers Fabricados em Material Compósito** 4º PDPETRO, 21-24 de Outubro de 2007, Campinas-SP p.2, 2007

THOMÉ, J.O. **Soluções em Não Metálicos para o E&P on-shore na UN-ES** Apresentação, 2008.

TITOW, W. V. - **Stabilizers: General aspects in PVC**. technology, 4. ed, W. V. Titow (ed.), Elsevier Applied Science Publisher, Londres, 1984.

WAARD, C.; LOTZ, U.; MILLIAMS, D.E. **Predictive Model For CO₂ Corrosion Engeneering in Wet Natural Gas Gas Pipelines**. National Association of Corrosion Engineers. Corrosion-Vol. 47 No. 12, 1991.

YIN, Z.F.; ZHAO, W.Z.; BAI, Z.Q.; FENG, Y.R.; ZHOU, W.J. **Corrosion Behavior of SM 80SS Tube Steel in Stimulant Solution Containing H₂S and CO₂**. Electrochemical Acta 53 p3690-3700 2008.