



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020015625-0 A2



(22) Data do Depósito: 31/07/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 15/02/2022

(54) **Título:** DUTO FLEXÍVEL, PROCESSO DE REVESTIMENTO E USOS DE DUTO FLEXÍVEL

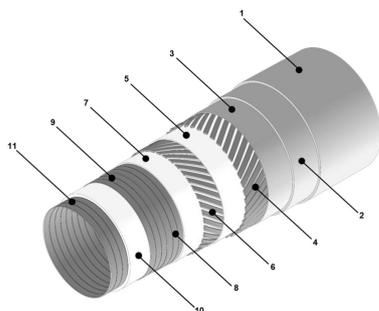
(51) **Int. Cl.:** F16L 11/08.

(52) **CPC:** F16L 11/083.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** MARIANA DOS REIS TAGLIARI; MARCELO FAVARO BORGES.

(57) **Resumo:** DUTO FLEXÍVEL, PROCESSO DE REVESTIMENTO E USOS DE DUTO FLEXÍVEL. A presente invenção descreve um duto flexível resistente à corrosão com um revestimento polimérico nas armaduras localizadas na região anular, um processo de revestimento de dutos flexíveis, e uso desses dutos flexíveis. Especificamente, esses dutos flexíveis podem ser utilizados em plataformas de petróleo em baixa, média e alta profundidade. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção**DUTO FLEXÍVEL, PROCESSO DE REVESTIMENTO E USOS DE DUTO FLEXÍVEL****Campo da Invenção**

[0001] A presente invenção descreve um duto flexível resistente à corrosão com um revestimento polimérico nas armaduras localizadas na região anular, um processo de revestimento de armaduras dutos flexíveis, e uso desses dutos flexíveis com armaduras revestidas. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia.

Antecedentes da Invenção

[0002] A exploração e produção de petróleo e gás em alto mar em águas profundas e ultraprofundas está associada à fronteira do conhecimento no que tange a integridade de estruturas dos equipamentos utilizados. Isto se dá ao fato destes operarem em condições extremas de temperatura, pressão e agressividade do ambiente, ainda, associados a dificuldade de inspeção e manutenção. Sendo assim a busca por novas tecnologias que possam elevar a capacidade de operação bem como o índice de confiabilidade é fundamental para a continuidade da expansão destes campos.

[0003] Dentre as inúmeras demandas, um dos equipamentos de maior responsabilidade no que tange o escoamento da produção, são os dutos flexíveis. Estes são responsáveis pelo transporte da produção do poço até a unidade de produção bem como pela injeção/reinjeção de alguns produtos/rejeitos. No tocante a estes equipamentos, os modos de falha mais reportados por operadores e agências regulamentadoras estão associados a condições de operação com anular alagado. Tal condição operacional já é aceita como critério de projeto nas últimas décadas e é dada como certa de ocorrência em algum momento da vida do duto. A principal característica desta condição é o ingresso de água (permeada ou vinda do ambiente externo) na região na anular

do duto, expondo as armaduras metálicas de alta resistência mecânica a um ambiente agressivo, potencializado, quando combinado com compostos químicos permeados da região do *bore*. Estes compostos dissociam-se na fase aquosa ou densa e afetam parâmetros chave como o pH do eletrólito, cuja influência é determinante no tocante à corrosão e mecanismos de falha associados.

[0004] A corrosão e seus associados mecanismos de fragilização são fenômenos largamente observados nas camadas metálicas confeccionadas em aço ao carbono, pertencentes às tubulações em questão quando retiradas de operação. A ocorrência de perda de espessura, nucleação de defeitos pontuais potencializados por frestas, mecanismos de corrosão que decorram em corrosão localizada em material não suscetível com conseqüente trincamento por sulfetos, por CO₂, CO ou por cloretos, fragilização por hidrogênio e quebra de filmes passivos, dentre outros mecanismos consolidados pela literatura e aqueles desconhecidos, serão minimizados devido ao caráter protetor do revestimento.

[0005] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0006] Os registros US 20160146380 A1, US3118223, WO2015/004597, BR11201221427, GB2163513 B resumidamente propõem a metalização dos fios de aço com alumínio utilizando processos de extrusão, aspersão por chama e/ou plasma, cobertura por lâmina fina de alumínio ou imersão do substrato em alumínio fundido, sendo ou não submetidos posteriormente a tratamentos térmicos.

[0007] O documento US 7615124 B2 descreve uma alternativa visando o aumento da resistência à corrosão através de processo de metalização dos fios da armadura de tração com ligas nobre à base de Ni, Ti ou aço inoxidável e ainda propõe o processo para sua obtenção de forma a controlar a microestrutura final do material do substrato, porém na presença de um defeito no revestimento a pequena área anódica exposta, no caso o aço, será corroído preferencialmente por apresentar maior potencial de corrosão na escala galvânica, que todos os

metais citados no documento, mais nobres do que o aço ao carbono, geralmente presente nas armaduras.

[0008] O documento WO2017025100A1 descreve a aplicação de camadas poliméricas limitada a diferentes perfis (macho-fêmea) alongados para aplicação em armadura de pressão, restringindo sua aplicação para fios confeccionados em aço ao carbono ou alumínio e utilizando HDPE, PVDF, PA e PEX como material para as camadas poliméricas.

[0009] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0010] Nenhum dos documentos encontrados faz referência quanto à resistência à abrasão, deslocamento e resistência ao risco do revestimento, cujos efeitos tornam-se importantes quando para aplicação em dutos flexíveis de camadas não aderentes que têm movimento relativo entre si, podendo ocasionar na exposição do substrato e dependendo do tamanho desta exposição, o alumínio pode não ter capacidade de proteger o substrato contra efeitos da corrosão seja por barreira ou por proteção catódica. Outro aspecto importante não identificado refere-se à adesão do revestimento com a resina de ancoragem presente nas terminações. Como as armaduras são dobradas para ancoragem, conforme descrito no documento (WO2012/126999 A1), ambos os efeitos são importantes: se o revestimento suporta as deformações impostas por este processamento e também se sua adesão à resina é suficiente para a ancoragem dos fios nas terminações.

[0011] Dessa forma, ainda existe a necessidade de novos revestimentos para armaduras de dutos flexíveis, principalmente na região anular.

Sumário da Invenção

[0012] Desta forma, a presente invenção resolve os problemas do estado de arte da técnica através da aplicação de uma barreira física de revestimento

especial que possibilita a garantia da operação segura de dutos de produção e injeção frente à condição operacional de anular alagado.

[0013] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um duto flexível compreendendo uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0014] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de revestimento de um duto flexível compreendendo uma etapa de adesão de um material polimérico nas armaduras da região anular do duto flexível, em que o duto flexível compreende uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0015] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso de um duto flexível para aplicações em altas, médias e baixas profundidades, em que o duto flexível compreende uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0016] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de um duto flexível em sistemas de exploração, produção e injeção de petróleo, gás e/ou outros fluidos associados a atividade, em que o duto flexível compreende uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0017] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0018] São apresentadas as seguintes figuras:

[0019] A Figura 1 mostra em detalhes uma construção típica de um duto flexível de camadas não aderentes.

[0020] A Figura 2 mostra em perspectiva e com vista em camadas de um fio de armadura de tração, como exemplo, com a deposição das camadas de revestimento protetor.

[0021] A Figura 3 mostra a vista em corte do mesmo fio apresentado na Figura 2.

[0022] A Figura 4 mostra em perspectiva e com vista em camadas de um fio de armadura de pressão, como exemplo, com a deposição das camadas de revestimento protetor.

[0023] A Figura 5 mostra a vista em corte do mesmo fio apresentado na Figura 4.

[0024] Figura 6 – Dispositivo de flexão a 4 pontos.

[0025] Figura 7 – Corpo de prova para ensaios de adesão arame-resina. Fio chato 14 x 6 mm, Comprimento aprox.: 220 mm.

[0026] Figura 8 – Condições das amostras para ensaios de adesão. Amostras revestidas, íntegras e lixadas para aumento de adesão e amostras não revestidas. a) Amostra 238-16-R1-15-1: Fio com revestimento de espessura 300 µm. b) Amostra 238-16-R1-16-2: Fio com revestimento de espessura 150 µm, lixado com lixa rotativa 80, no sentido longitudinal. c) Amostra 238-16-R1-17-1: Fio com revestimento de espessura 300 µm, com recartilhamento na morsa manual. d) Amostra 238-16-S-11-1: Fio sem revestimento.

[0027] Figura 9 – Curvas de força por deslocamento para todas amostras avaliadas.

[0028] Figura 10 – Ensaio de dobramento em amostra revestida mostrando o ângulo de dobramento severo.

[0029] Figura 11 – Amostra revestida após ensaio de dobramento. O revestimento permaneceu intacto após a flexão aplicada.

Descrição Detalhada da Invenção

[0030] A presente invenção apresenta um processo para tornar os componentes pertencentes à região anular de dutos flexíveis, especialmente, mas não limitados àqueles com camadas não aderentes, resistentes à corrosão através da aplicação de revestimento polimérico em suas armaduras (tração e pressão), em configuração mono ou multicamadas, visando aumentar a vida útil de dutos flexíveis, uma vez que estão sendo observados altos níveis de degradação em fios de aço de dutos retirados de operação que operaram na condição de anular alagado. Os processos corrosivos resultantes são causados majoritariamente pela presença de um eletrólito e presença, dentre outras espécies, de oxigênio, CO₂ e H₂S e cloretos. Mais precisamente esta invenção se propõe a viabilizar a utilização de armaduras metálicas com alta resistência mecânica em ambientes de exploração, coleta ou injeção, cujos fluidos contenham teores significativos de, dentre outros contaminantes, H₂S e CO₂ e explorados em ambientes marinhos.

[0031] A presente invenção insere-se na área de tecnologia de transporte de fluidos, mais especificamente de tubulações flexíveis (Figura 1) para exploração, produção de petróleo e injeção de gases em campos de petróleo em alto mar. Tais tubulações, também denominadas de *risers* e *flowlines*, são amplamente utilizadas em sistemas marítimos de exploração de petróleo e gás em todo o mundo. Tais dutos (Figura 1) são aplicados na produção, fazendo a interligação do poço produtor à unidade de produção tanto em trechos horizontais (*flowlines*) quanto verticais (*risers*), transporte de óleo e gás entre dois equipamentos submarinos (*jumpers*) e também para injeção de água e gás, fazendo a interligação do poço injetor à unidade de produção tanto em trechos horizontais (*flowlines*) quanto verticais (*risers*) em campos de produção marítimos. Devido às características de manuseio durante as etapas de fabricação e instalação e aos movimentos da unidade de produção e das correntes marinhas durante a operação, estes podem estar sujeitos a elevados gradientes de pressão,

temperatura, meio corrosivo e carregamentos externos estáticos ou dinâmicos durante sua vida.

[0032] Os dutos flexíveis (Figura 1) são tubulações compostas por diversas camadas concêntricas com finalidades distintas, podendo possuir diversas configurações estruturais que irão depender da condição de aplicação específica demandada por cada campo, seguindo as recomendações apresentadas nas normas API 17B e API 17J publicadas pela *American Petroleum Institute* sob o título “*Recommended Practice for Flexible Pipe*”, além de diversas publicações disponíveis na literatura para consulta. Estas estruturas empregam basicamente camadas metálicas e poliméricas distribuídas intercaladamente, sendo estas aderentes entre si sendo denominadas no setor como “*bonded*” ou não aderentes “*unbonded*”, no último caso podendo apresentar movimento relativo entre camadas.

[0033] Estas tubulações são designadas por “*smooth bore*” quando a camada em contato com o fluido de produção conhecida por carcaça é polimérica ou então “*rough bore*” quando esta é metálica (11), geralmente consistindo de lâminas intertravadas com baixo ângulo de assentamento e fabricadas em grande parte em aço inoxidável, servindo dentre outras coisas para prevenir do colapso o duto em questão e proteger a barreira polimérica (10) da formação de parafínicos aderentes. De uma forma geral as camadas de uma tubulação flexível distribuem-se de forma generalizada da seguinte forma iniciando na parte interna da estrutura:

[0034] Carcaça (11) cuja função principal é resistir à pressão externa devido à lâmina d’água onde será aplicada, além de contribuir para que a tubulação resista às pressões internas do fluido transportado e também às cargas radiais impostas pelas sapatas durante lançamento. Seu aspecto construtivo usualmente é helicoidal com ângulo de assentamento próximo a 90° e perfilado em forma de “S”, e usualmente fabricado em aço inoxidável.

[0035] Uma barreira de vedação (10) geralmente polimérica que seja resistente ao ataque químico do fluido interno, tendo esta, a depender da natureza do

polímero e das condições operacionais, coeficientes de permeabilidade específicos para cada condição.

[0036] Armaduras de pressão (8 e 9) cuja função principal é resistir à pressão interna do fluido transportado, além de contribuir para que a tubulação resista às pressões externas hidrostáticas e também às cargas radiais impostas pelas sapatas durante lançamento. Seu aspecto construtivo usualmente é helicoidal com ângulo de assentamento próximo a 90° e perfilado usualmente em forma de “Z”, “T”, “I”, e usualmente fabricado em aço ao carbono. Esta armadura de pressão pode ser também um duto compósito (TCP).

[0037] Armadura de tração (4 e 6) cujo a função é suportar as cargas axiais estáticas e dinâmicas resultantes principalmente do peso próprio, oscilações das marés, movimentos da unidade de produção, são empregados sempre aos pares contra helicoidais em camadas de fios geralmente de perfil chato (retangular) (Figuras 2 e 3) ou redondo (Figuras 4 e 5) ou em cordoalhas confeccionados em aço ao carbono por processos de conformação a frio, ou outro material metálico ou polimérico ou compósito com resistência mecânica equivalente, e assentados de forma contra helicoidal em ângulos que normalmente variam entre 20° e 60° com o eixo axial.

[0038] Opcionalmente as linhas flexíveis (Figura 1), no caso dos dutos não aderentes, podem empregar camadas plásticas ou fibrosas anti-atrito (5 e 7) entre as camadas metálicas objetivando mitigar seu desgaste pelo atrito gerado devido às altas pressões de contato desenvolvidas durante a operação pelo movimento relativo entre as mesmas.

[0039] Geralmente é empregada uma capa externa (1 e 2) composta por uma ou mais camadas poliméricas visando proteger a estrutura contra os efeitos da corrosão pela água do mar, formação de vida marinha e danos gerados pelo contato com o solo marinho e demais estruturas submarinas.

[0040] Adicionalmente às camadas supracitadas podem ser aplicadas na linha camadas isolantes térmicas geralmente constituídas de Poliuretano (PU), Policloreto de Vinila (PVC) e Polipropileno (PP).

[0041] Fita de alta resistência (3), como, por exemplo, Kevlar pode ser encontrado visando prevenir a expansão radial excessiva das armaduras de tração quando submetida a carregamentos de compressão ou flexão.

[0042] Sobre a composição das diferentes regiões da seção transversal do duto pode-se dividir o duto em região central, usualmente chamada de *bore*, região anular e região externa (oceano). A porção mais interna que conduz o fluido é usualmente chamada de *bore*. O espaço contido entre a barreira polimérica interna e externa configura o espaço anular de tubulações flexíveis, onde estão inseridas as armaduras de tração e pressão, geralmente, mas não limitadas a materiais metálicos, as camadas poliméricas anti-atrito (5 e 7) e as camadas de fitas e bandagens de alta resistência (3). Mesmo o fluido sendo transportado exclusivamente pelo *bore*, alguns componentes do fluido produzido ou injetado tem a capacidade de transpor as barreiras de vedação (10) e assim alcançar o espaço anular e posteriormente a região externa ao duto. Os gases encontrados em quantidades mais significativas nos fluidos de produção, coleta ou injeção como exemplo gás sulfídrico (H₂S), Dióxido de Carbono (CO₂), Metano (CH₄) e demais hidrocarbonetos, e /ou vapor d'água, permeiam através da camada interna polimérica (10) a taxas estabelecidas por modelos de permeação utilizados pelos próprios fabricantes. Além disso, devido ao vapor d'água permeado ou à presença de água do mar que pode ingressar no espaço anular devido a avarias na capa externa (1 e 2), os gases e/ou fases densas que podem estar ali presentes ao dissolverem-se na fase aquosa configuram um ambiente corrosivo que podem vir a ser extremamente deletérios às propriedades esperadas para que as armaduras (4, 6, 8 e 11) cumpram com suas funções estruturais previstas em projeto.

[0043] Quando da presença de H₂S em condição *sour* a resistência mecânica das armaduras de tração (4 e 6) fica limitada a $R_m < 850$ MPa, sendo sua faixa de operação determinada de acordo com as diretrizes da norma NACE TM 0125 (*National Association of Corrosion Engineers*). Esta limitação da resistência mecânica das armaduras incorre, prevista como premissa de projeto, da

utilização de estruturas mais pesadas, com peso próprio elevado e conseqüente emprego de estruturas como boias para aliviar as cargas de tração decorrentes do peso próprio ou pela adição de um par adicional de armaduras, elevando os custos de fabricação, instalação e operação da linha.

[0044] Esta invenção refere-se ao aumento da resistência à corrosão e seus modos de falha associados, principalmente falhas de corrosão associada a tensões, como SCC-CO₂, SSCC, HIC, corrosão fadiga, principais modos de falha associados às armaduras de tração (4 e 6) e pressão (9) de tubulações flexíveis. Aprimora-se sua utilização contra defeitos gerados por corrosão-tensão. Além disso, permitindo a aplicação de fios com propriedades mecânicas equivalentes a aços empregados (12) em ambiente doce, ou seja, isento de H₂S, com resistência mecânica superior a 850 Mpa, e ambiente ácido, contendo CO₂ ou possuindo resistência mecânica inferior a 850 MPa, através da aplicação de revestimentos protetores que sejam resistentes ao ataque de demais contaminantes e fases densas que podem estar presentes no espaço anular de dutos flexíveis.

[0045] A presente invenção prevê a aplicação de revestimento polimérico com pelo menos uma camada, contínua ou não, em fios de armaduras estruturais como as de tração ou pressão de dutos flexíveis, sendo estas estruturas atualmente fabricadas em aço ao carbono de alta resistência mecânica, propriedade obtida por conformação mecânica e/ou tratamentos térmicos. Estes revestimentos podem ser baseados em copolímero de etileno e clorotrifluoroetileno, parcialmente fluorado e semicristalino, processável no estado fundido podendo ser aplicado em mono ou multicamadas. Estes revestimentos combinam diferentes formulações que podem ser adequadas a cada aplicação específica, a depender da condição operacional do duto a ser projetado, conferindo a combinação de boas propriedades mecânicas, resistência térmica, ao ataque químico e bom acabamento superficial apresentando uniformidade.

[0046] O revestimento das armaduras apresenta resistência a gases, como

exemplo gás sulfídrico (H₂S), Dióxido de Carbono (CO₂), Monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e demais hidrocarbonetos e fluidos. Apresenta resistência ao ataque químico causado por eletrólitos contendo gases e/ou íons dissolvidos como exemplo cloretos, oxigênio, ou íons resultantes da dissociação dos gases supracitados, que podem estar dissolvidos em diversas faixas de concentrações, e expostos a uma variada gama de temperaturas e pressões (Lin, 2006) devido às condições operacionais, muitas vezes em águas ultraprofundas. Frente ao acima exposto o revestimento protege o substrato contra a corrosão, uma vez que protege o substrato do contato com água. Uma vez que o material do revestimento apresenta alta resistência à abrasão, proporciona aumento da vida útil em aplicações offshore por minimizar o surgimento de defeitos superficiais devido ao atrito, impacto ou corrosão, conseqüentemente reduz a possibilidade de exposição do substrato a eletrólitos que possam afetar sua integridade, mitigando as conhecidas causas que afetam sua condição superficial e reduzem sua resistência à fadiga. No caso de ocorrer um defeito no revestimento polimérico, a área anódica exposta do substrato metálico frente a grande área catódica representada pelo revestimento acarretaria grandes densidades de corrente de corrosão local. Considerando este fato, prevê-se a adição de agentes que promovam seu auto reparo, de forma a evitar um ataque localizado e extremamente severo, como do tipo *self healing* e/ou associação a agentes hidrofóbicos.

[0047] De forma a se propor a reduzir mecanismos de falhas desta estrutura decorrentes de processos corrosivos esta configuração de revestimento polimérico (12 e 13) sobre as armaduras metálicas favorece a aplicação de materiais (11) de resistência mecânica também superior a 1000 MPa de UTS, que na condição de emprego atual, isto é, sem revestimento, são suscetíveis a mecanismos de fragilização bem reportados na literatura como HIC (*Hydrogen Induced Cracking*) e SSCC (*Sulphide Stress Corrosion Cracking*) e também em casos em atual exploração sendo estudados, em campos com características doces, ácidas, oxigenadas ou com altas pressões hidrostáticas e/ou na presença

de fluidos densos, como exemplo o CO₂ (SCC-CO₂). Estas características viabilizariam a aplicação de aços de alta (12) resistência em configurações atualmente não permitidas por diretrizes estabelecidas em normas como a NACE MR0175, que restringe a aplicação de materiais (12) quanto a propriedades mecânicas para emprego em ambientes contendo H₂S.

[0048] A utilização do conceito proposto pode abranger uma série de evidências positivas ao desempenho das armaduras metálicas frente à ação do meio associado a tensões ou não, conforme verificado em testes realizados em laboratório, objetivando reduzir falhas decorrentes ou associadas a mecanismos envolvendo as características mecânicas e químicas severas encontradas durante operação.

[0049] O revestimento a ser aplicado sobre o substrato metálico trata-se de polímeros puros ou combinados (compósitos), desde que este apresente alta aderência ao substrato, alta resistência ao desgaste e ao ataque químico, podendo ser hidrofóbico ou não, como exemplo o copolímero etileno e clorotrifluoroetileno parcialmente fluorado e semicristalino (ECTFE). Sua forma de aplicação deve permitir boa aderência ao substrato e bom acabamento superficial, com preparação prévia da condição superficial do substrato, retirando impurezas e óxidos previamente formados. Como exemplo de processo de aplicação cita-se a pintura eletrostática ou processo de extrusão.

[0050] Após a operação de deposição é obtido um conjunto formado por substrato de aço recoberto com um polímero altamente aderido, com acabamento superficial e espessuras adequadas à operação e sem falhas no revestimento, evitando a exposição do substrato metálico ao ambiente externo corrosivo. Desta forma será viável a utilização de substrato com faixas de resistências mecânicas viáveis à operação em condições de transporte de H₂S, altas pressões de injeção de CO₂, grandes profundidades, pressões, temperaturas e em condições de operação estáticas e dinâmicas, uma vez que o desempenho em fadiga deste modelo também se provou satisfatório. Esta configuração torna as armaduras de tração utilizadas atualmente resistente ao

ataque químico das condições de operação.

[0051] A vantagem deste revestimento polimérico frente aos revestimentos metálicos, disponíveis, reside no fato de não haver formação de interfaces frágeis entre revestimento e substrato; a ductilidade do polímero é adequada uma vez que é superior à ductilidade do substrato; a resistência à permeação e ataque dos meios corrosivos é considerada alta; a porosidade deste revestimento é inferior se comparado a revestimentos metálicos aplicados por processos de aspersão térmica. A resistência ao desgaste do revestimento polimérico é tal que possibilitaria a remoção de camadas antiatrito comum em dutos flexíveis, o que representaria outra vantagem, uma vez que a disposição destas camadas induz à formação de frestas com consequente ataque localizado nas armaduras de aço.

[0052] Esta invenção também está relacionada à fabricação de linhas flexíveis para transporte de hidrocarbonetos e injeção de gases, contendo camadas metálicas e poliméricas, que incorpora à sua estrutura armaduras com revestimento polimérico que confere a esta alta resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga, o que aumentará a vida útil deste produto durante operação.

[0053] A alta aderência do revestimento ao substrato metálico viabiliza sua aplicação antes do processo de conformação dos fios no tubo durante montagem e em regiões com consideráveis dobras como, por exemplo, durante a montagem de terminações. Tais regiões são pontos críticos no que tange a fadiga devido ao alto grau de deformação imposta às armaduras durante seu processo de montagem. Ainda, do ponto de vista de corrosão, a perda de adesão entre as armaduras e a resina epóxi utilizada na sua ancoragem no conector propiciam a formação de frestas que potencializam a corrosão localizada quando estes equipamentos têm sua região anular alagada.

[0054] Baixo coeficiente de atrito, o que conferiria maior flexibilidade ao riser e reduziria seu módulo de rigidez à flexão. Uma vez que o revestimento apresenta alta resistência ao desgaste, possibilitará a remoção de camada antiatrito geralmente confeccionada em Nylon ou polímero equivalente desde que

resistente ao desgaste. Devido à configuração de montagem transcorrem problemas de corrosão localizados nas armaduras por efeitos de concentração diferencial nas frestas originadas do seu assentamento helicoidal entre as armaduras metálicas, conforme observado em diversas dissecações de dutos removidos de campo e também apresentado na literatura.

[0055] A capacidade de autorreparo de alguns polímeros pode ser vista como uma transição entre um estado de não-equilíbrio para um estado de equilíbrio, através de uma série de passos infinitesimais. Durante esse processo, dois tipos de domínios macromoleculares são gerados como resultado de danos mecânicos no revestimento polimérico: (1) duas extremidades livres resultantes da ruptura de uma cadeia; (2) terminações amarradas tendo um fim ancorado a uma rede não danificada e outro fim pendurado e reativo. Mudanças positivas de entropia do estado das cadeias poliméricas após o dano ocorrer para o estado após seu reparo são antecipadas devido ao aumento de volume próximo as interfaces criadas, o que irá levar ao aumento de número de arranjos disponíveis para determinado estado. Dirigido pelo aumento de entropia assim como o aumento da densidade de superfícies livres, as terminações regidas pela flexibilidade das armaduras.

[0056] Além das questões termodinâmicas existem alguns grupos reativos que favorecem o autorreparo. Estes incluem radicais livres $-C=C-$, $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-Si-O$, $S-S$, $-C=O$, e/ou a formação de estruturas cíclicas. Usando estas entidades, um número significativo e esforços sintéticos levam ao autorreparo de polímeros, incluindo ligações covalentes, química supramolecular, ligações de H, interações iônicas, empilhamento de ligações $\pi-\pi$ (interação entre terminações pobres em alguns elétrons com outras ricas em determinado elétron), dentre outras. Existem polímeros de autorreparo baseados em inibidores de corrosão. Nestes, os inibidores estão embebidos no polímero e enquanto as reações anódicas e catódicas acontecem no substrato exposto durante dano do revestimento, estas são suprimidas pelo efeito dos inibidores liberados pela matriz do polímero. Estes inibidores, constituídos por uma

variedade de moléculas orgânicas, retardam as reações anódicas devido à indução da precipitação dos óxidos, hidróxidos, dentre outros compostos nas regiões catódicas, e também por adsorção ou reações químicas ou complexação no substrato metálico.

[0057] A invenção viabiliza a opção de utilização de duto flexível com capa aberta, evitando o aumento de pressão de gases e fluidos no espaço anular onde estão inseridas as armaduras.

[0058] A aplicação do revestimento polimérico pode utilizar processos passíveis de aplicação em escala industrial através dos processos de pintura eletrostática, extrusão sobre o substrato.

[0059] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um duto flexível compreendendo uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0060] Em uma concretização, o material polimérico é um copolímero de polietileno e clorotrifluoretileno.

[0061] Em uma concretização, o material polimérico possui um coeficiente de atrito de 0,10 a 0,25.

[0062] Em uma concretização, o material polimérico possui uma rugosidade superficial Ra entre 0,1 e 0,5 μm e Rt entre 0,1 e 5 μm

[0063] Em uma concretização, a camada de um material polimérico possui espessura entre 0,02 mm a 3 mm.

[0064] Em uma concretização, a camada de um material polimérico possui tecnologia self-healing ou smartcoating.

[0065] Em uma concretização, os fios metálicos da armadura são de aço ao carbono (0,2% a 0,9% de carbono). Em uma concretização, os fios são de aço inoxidável.

[0066] Em uma concretização, os fios metálicos da armadura são de material compósito composto por fibra de carbono embebida em resina epóxi, fenólica ou

ainda termoplástica, por exemplo, PEEK, PTFE ou PA.

[0067] Em uma concretização, os fios metálicos da armadura possuem dimensões de 0,1 mm a 10 mm. Em uma concretização, os fios metálicos da armadura possuem resistência mecânica máxima UTS (*Ultimate Tensile Strength*) no intervalo de 300 MPa a 3000 MPa.

[0068] Em uma concretização, os fios metálicos da armadura são resistentes a ambientes agressivos contendo agentes corrosivos como, mas não limitado a cloretos gases dissolvidos como CO₂, H₂S, CH₄, CO, O₂. No presente pedido de patente, entende-se como material resistente à corrosão, um material inerte na presença desses ambientes corrosivos, em que os o pH s encontra em uma faixa de 2 a 10. Em uma concretização, esses materiais são resistentes à corrosão em uma solução salina, como por exemplo, em oceanos e mares. Em uma concretização, o pH se encontra em uma faixa de 3,5 a 7.

[0069] Em uma concretização, os fios metálicos da armadura são resistentes à permeação de fluidos do ambiente externo para o núcleo. Em uma concretização, os fios metálicos da armadura são resistentes ao desgaste, à laminação de camadas, às altas temperaturas, à fadiga e às pressões.

[0070] Em uma concretização, o duto flexível compreende uma capa externa contínua ou furada. Em uma concretização, o duto flexível não compreende uma capa.

[0071] Em uma concretização, o duto flexível, compreende uma camada anti-atrito (5 e 7) composta por fitas poliméricas ou malhas ou metal disposto que atue como anodo de sacrifício caso ocorra alagamento do espaço anular como ligas de alumínio ou zinco ou magnésio ou cádmio, estando estas fitas anti-atrito (5 e 7) dispostas helicoidalmente ou sendo uma camada extrudada contínua.

[0072] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de revestimento de um duto flexível compreendendo uma etapa de adesão de um material polimérico nas armaduras da região anular do duto flexível, em que o duto flexível compreende uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e

pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0073] Em uma concretização, a etapa de adesão é realizada por extrusão, deposição eletrostática ou aspersão. Em uma concretização, a etapa de adesão é realizada por deposição ou co-extrusão.

[0074] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta o uso de um duto flexível para aplicações em altas, médias e baixas profundidades, em que o duto flexível compreende uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0075] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de um duto flexível em sistemas de exploração, produção e injeção de petróleo, gás e/ou outros fluidos associados a atividade, em que o duto flexível compreende uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

[0076] A proposta visa aplicar às armaduras de tração (4 e 6) de tubulações flexíveis melhorias nos aspectos anticorrosivos para as aplicações em altas, médias e baixas profundidades através do uso de revestimentos poliméricos (12 e 13) aplicados por processos de extrusão, deposição eletrostática ou por processos de aspersão visando mitigar o efeito da corrosão por cloretos, oxigênio, ácidos dissolvidos em solução aquosa, associadas ou não a pressões elevadas e/ou atrito e desgaste.

[0077] Revestindo cada fio da armadura de tração ou pressão com o material de características químicas e de adesão superiores, o substrato permanecerá blindado dos efeitos que causarão sua corrosão, uma vez que não terá contato com o eletrólito.

[0078] O revestimento pode ser aplicado por meio de um equipamento de

pulverização eletrostática, ou por processos de coextrusão como alternativa. Os equipamentos de aplicação podem conter filtros separadores para garantir que o ar esteja seco e evitar a contaminação por meio de água, óleo e eventuais impurezas (particulados) que podem vir a prejudicar o revestimento. Outro fator que pode ser observado são as condições ambientais, o local onde é realizada a aplicação do revestimento preferencialmente apresenta controle da umidade relativa do ar (UR) sendo máxima de 85% e controle de temperatura mínima da superfície, preferencialmente de 3 °C acima do ponto de orvalho. Esses parâmetros interferem na qualidade e nas propriedades do revestimento.

[0079] A utilização da ideia proposta viabiliza a opção de utilização de duto flexível com capa aberta, evitando aumento de pressão de CO₂ no espaço anular onde estão inseridas as armaduras;

[0080] Possibilita a remoção da camada antiatrito, que na configuração atual gera problemas de corrosão localizada nas armaduras por efeitos de concentração diferencial;

[0081] Melhora a ancoragem do fio na resina dos end-fittings visto que a mesma é baseada em ligação química, melhorando a performance mecânica e consequentemente de corrosão na região crítica do tubo, ou seja, na terminação.

[0082] Essa ideia permite a aplicação de materiais de alta resistência mecânica (ou seja, mais de 900 MPa de UTS) em campos com condição SOUR ou com altas pressões parciais de CO₂, permitindo a instalação destes dutos em catenária livre, reduzindo gastos com boias e custos de instalação tornando a ideia ainda mais atrativa comercialmente.

Exemplo

[0083] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Processo de produção dos dutos flexíveis com armaduras revestidas

[0084] A primeira etapa do revestimento foi a aplicação do primer, a qual é

responsável pela aderência ao substrato. Inicialmente a peça foi aquecida em uma estufa linear a uma temperatura de 260-290 °C por um período suficiente para homogeneizar a temperatura em toda a superfície. Após o aquecimento, as peças foram direcionadas para a câmara de aplicação e por meio de pintura eletrostática (EPC – *Electrostatic Powder Coating*) uma camada de aproximadamente 150 µm foi aplicada. Após a aplicação, as peças passaram por outro forno para a realização da cura do primer. Após a cura e com a temperatura estabilizada, iniciou-se o processo de aplicação do ECTFE.

[0085] No caso da deposição por pulverização eletrostática tem-se o princípio de funcionamento consistindo na aplicação de uma carga eletrostática às partículas de pó, as quais são atraídas pelo fio da armadura que está aterrado. Várias seções de aplicações foram realizadas para atingir a espessura final desejada. Para cada camada aplicada o fio passou por forno para que a temperatura seja equalizada, permitindo assim a boa adesão entre as camadas.

[0086] Já no caso da coextrusão o fio da armadura já com o primer curado passou pelo centro de uma extrusora pela qual foi depositada uma, ou mais, camadas de ECTFE, para se atingir a espessura desejada, após cada camada o fio revestido passou por um forno linear de cura para homogeneização da temperatura. As câmeras e fornos de passagem onde foram realizados as aplicações do revestimento foram munidas de filtros exaustores que removem o excesso de material aplicado proporcionando uma aplicação mais uniforme e um ambiente de trabalho salubre e limpo.

[0087] Durante o processo foi verificada a resistência ao trincamento induzido por sulfetos e hidrogênio de amostras de fio de aço carbono de alta resistência mecânica (UTS 1500 MPa), revestidos conforme o conceito proposto. Para tal, amostras revestidas foram expostas sob tensão de 90% do escoamento do material em ambiente salino (NaCl 5%), saturado com 1% de H₂S em balanço com CO₂ durante 720 horas, conforme diretrizes da norma NACE TM 0177. Como resultados, o revestimento e substrato não apresentaram falhas, degradações nem trincamentos de qualquer natureza. O revestimento

permaneceu intacto, isento de deslocamentos, bolhas e defeitos superficiais. Amostras sem revestimento fraturaram após 168 horas de exposição nas mesmas condições.

[0088] Outro teste, realizado pelos inventores, visando avaliar a suscetibilidade ao trincamento por atmosferas ricas em CO₂ foi conduzido sob carregamento constante a 90% de YS do material, em solução salina de 3,5% NaCl sob temperatura de 40 °C, pressurizada com 215 bar de CO₂ de alta pureza durante 4000 horas. Nenhum ataque do revestimento pôde ser verificado durante o período de teste, enquanto as amostras isentas de revestimentos apresentaram ataque severo e trincamento com ruptura total após este período.

[0089] Em mais uma campanha de testes realizados, pelos inventores, foi verificado o desempenho em fadiga sob carregamento de flexão a quatro pontos ao ar. O resultado também apresentou comportamento satisfatório se comparado com os resultados verificados por COSER (2016), cuja resistência à fadiga reduziu consideravelmente devido ao efeito concentrador de tensões provocado pelo jateamento prévio ao revestimento produzido por Aspersão Térmica.

[0090] Em contrapartida o revestimento aqui proposto foi testado em laboratório e para os requisitos citados acima, apresentou resultados satisfatórios de adesão à resina de ancoragem e ao substrato e também ausência de deslocamento sob altas deformações impostas em flexão a três pontos. Além disso, o revestimento proposto aos fios de aço carbono apresentou boa resistência ao desgaste e ao risco com material cortante.

Ensaio de corrosão sob tensão

[0091] Foram realizados ensaios de corrosão sob tensão com carregamento estático em flexão a quatro pontos em amostras de aço de alta resistência mecânica (UTS= 1530 MPa, YS_{0,2}=1300 MPa) nas condições com e sem revestimento, cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos aços avaliados no âmbito deste

documento.

Material	YS _{0,2} (MPa)	UTS (MPa)	Alongamento à ruptura (%)
1	1055	1252	14,90
2	1280	1462	14,93

[0092] O sistema de aplicação de carga utilizado nos testes tem a configuração de flexão a quatro pontos (também citado como 4PB), conforme Figura 6.

[0093] Estas amostras foram inicialmente carregadas até sua face submetida a esforços trativos atingir uma tensão equivalente a 90% de sua tensão de escoamento. Na sequência os conjuntos amostra /dispositivos foram inseridos em uma autoclave previamente comissionada para atender a condição peculiar de cada ambiente de teste. Então a autoclave foi vedada e submetida a ciclos de vácuo+N₂ para inertizar o ambiente de ensaio. Enquanto isso em um recipiente auxiliar, o oxigênio presente em 6L de uma solução aquosa saturada com 3,5% de NaCl foi removido conforme recomendações da norma NACE TM 0177 utilizando gás inerte. Finalizado este processo, a solução foi transferida com este mesmo gás de arraste até o interior da autoclave, onde as amostras já estavam previamente dispostas. As condições das atmosferas gasosas dos ensaios encontram-se na Tabela 1, sendo mantidas constantes ao longo dos mesmos. Após finalizar o período de exposição sob tensão ao meio, as amostras foram removidas e inspecionadas por técnicas não destrutivas (Partículas Magnéticas Fluorescentes) para detecção de trincas de corrosão sob tensão ou associadas ao hidrogênio sendo subsequentemente, submetidas a avaliações metalográficas para constatação de presença ou ausência de descontinuidades.

Tabela 2. Condições dos ensaios realizados

Ensaio	Pressão (bar)	T (°C)	CO ₂ (%)	H ₂ S (%)	Tempo (dias)
1	1	40	90	10	30
2	215	40	100	0	30

[0094] Após o período de exposição, foi verificado que as amostras sem revestimento em ambos ensaios sofreram trincamento induzido por sulfetos no ensaio 1 (TIS) e Corrosão Sob Tensão (CST) no ensaio 2, enquanto em amostras não revestidas, estes mecanismos não foram verificados.

Ensaio de Adesão

[0095] Ensaio de adesão entre a resina utilizada no conector de dutos flexíveis (utilizada para ancorar os fios das armaduras de tração) foram realizados utilizando corpos de prova como mostra a Figura 7, preparados vazando a resina em um molde contendo um fio da armadura de tração centralizado em seu interior. Diversas condições da superfície dos fios foram avaliadas, como mostra a Figura 8

Figura 6 – Dispositivo de flexão a 4 pontos.

[0096] Figura 7 – Corpo de prova para ensaios de adesão arame-resina. Fio chato 14 x 6 mm, Comprimento aprox.: 220 mm.

[0097] Figura 8 – Condições das amostras para ensaios de adesão. Amostras revestidas, íntegras e lixadas para aumento de adesão e amostras não revestidas. a) Amostra 238-16-R1-15-1: Fio com revestimento de espessura 300 µm. b) Amostra 238-16-R1-16-2: Fio com revestimento de espessura 150 µm, lixado com lixa rotativa 80, no sentido longitudinal. c) Amostra 238-16-R1-17-1: Fio com revestimento de espessura 300 µm, com recartilhamento na morsa manual. d) Amostra 238-16-S-11-1: Fio sem revestimento.

[0098] Figura 9 – Curvas de força por deslocamento para todas amostras avaliadas.

[0099] Figura 10 – Ensaio de dobramento em amostra revestida mostrando o ângulo de dobramento severo.

[0100] Figura 11 – Amostra revestida após ensaio de dobramento. O revestimento permaneceu intacto após a flexão aplicada., de modo a verificar o desempenho do revestimento na capacidade de ancoragem na resina utilizada para preencher o interior destas conexões. Após a cura da resina é realizado o ensaio de *pull out* em uma máquina universal de ensaios, no esforço de tentar

remover o arame de dentro da resina curada. A força de adesão entre a resina e a superfície da amostra foi registrada e seus resultados encontram-se na Figura 9. Como é possível observar, as maiores forças de adesão foram verificadas para os arames com revestimento polimérico, indicando uma propriedade superior no quesito adesão à resina dos conectores.

Ensaio de dobramento

[0101] Visando avaliar a resistência ao dobramento, amostras revestidas foram flexionadas em três pontos com ângulos agudos para verificar a capacidade do revestimento de suportar elevadas deformações. O revestimento apresentou-se intacto após a flexão severa sofrida.

[0102] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Duto flexível **caracterizado por** compreender uma região interna, uma região anular e uma região externa, em que a região anular possui pelo menos uma armadura metálica e pelo menos uma camada de um revestimento polimérico aderida à armadura, em que o material polimérico é resistente à ambientes quimicamente agressivos.

2. Duto flexível, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** material polimérico ser um copolímero de polietileno e clorotrifluoretileno.

3. Duto flexível, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** material polimérico possuir um coeficiente de atrito de 0,10 a 0,25.

4. Duto flexível, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo** material polimérico possuir uma rugosidade superficial de Ra entre 0,1 e 0,5 μm e Rt entre 0,1 e 5 μm .

5. Duto flexível, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pela** camada de um material polimérico possuir espessura entre 0,02 mm a 3 mm.

6. Processo de revestimento de um duto flexível, conforme definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** compreender uma etapa de adesão de um material polimérico nas armaduras da região anular do duto.

7. Processo de revestimento, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pela** etapa de adesão ser por extrusão, deposição eletrostática ou aspersão.

8. Uso de um duto flexível, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** ser em aplicações de altas, médias e baixas profundidades.

9. Uso de um duto flexível, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** ser empregado em sistemas de exploração, produção e injeção de petróleo, gás e/ou outros fluidos associados.

FIGURAS

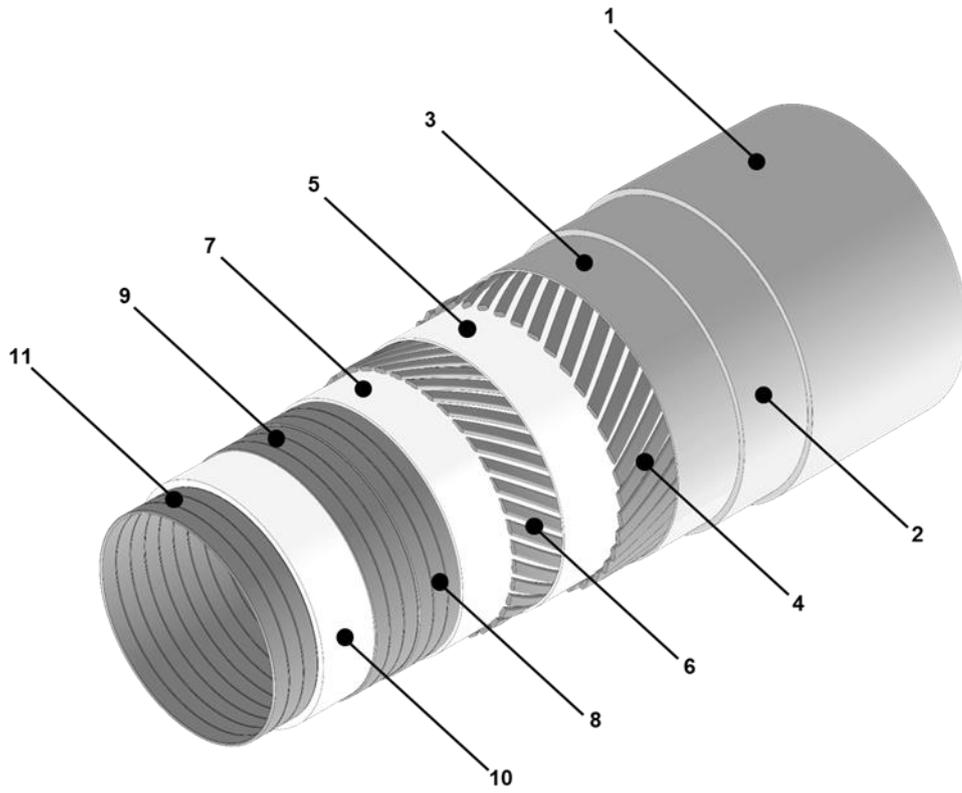


Figura 1

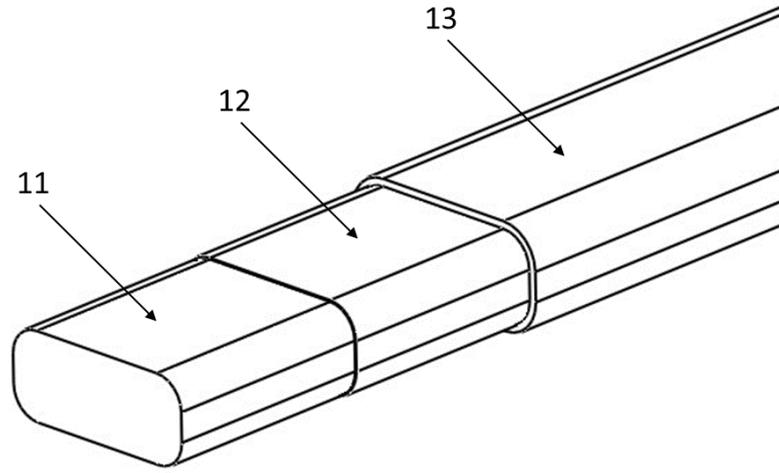


Figura 2

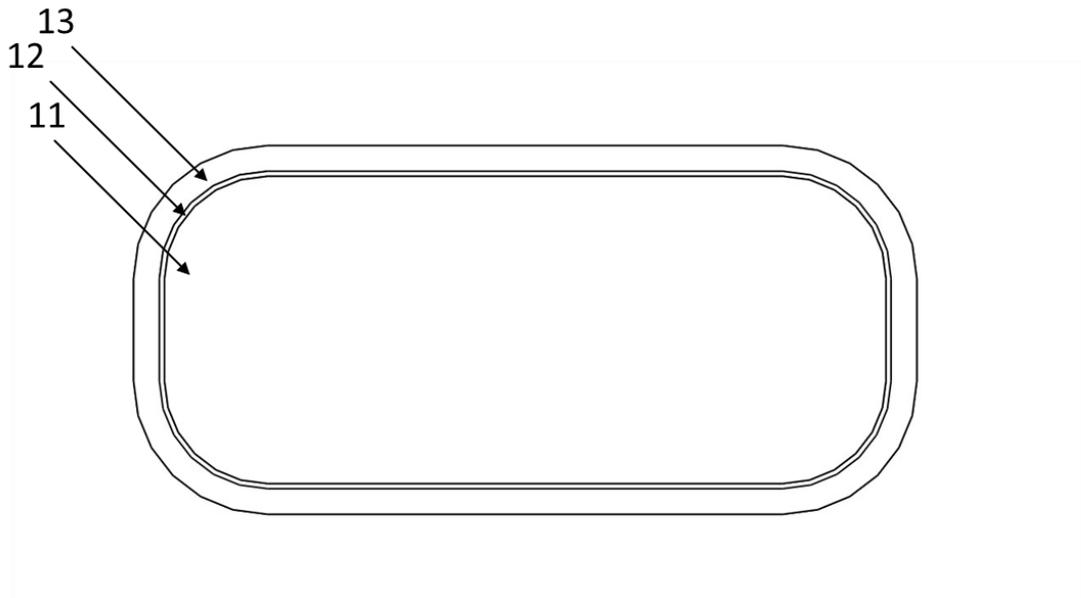


Figura 3

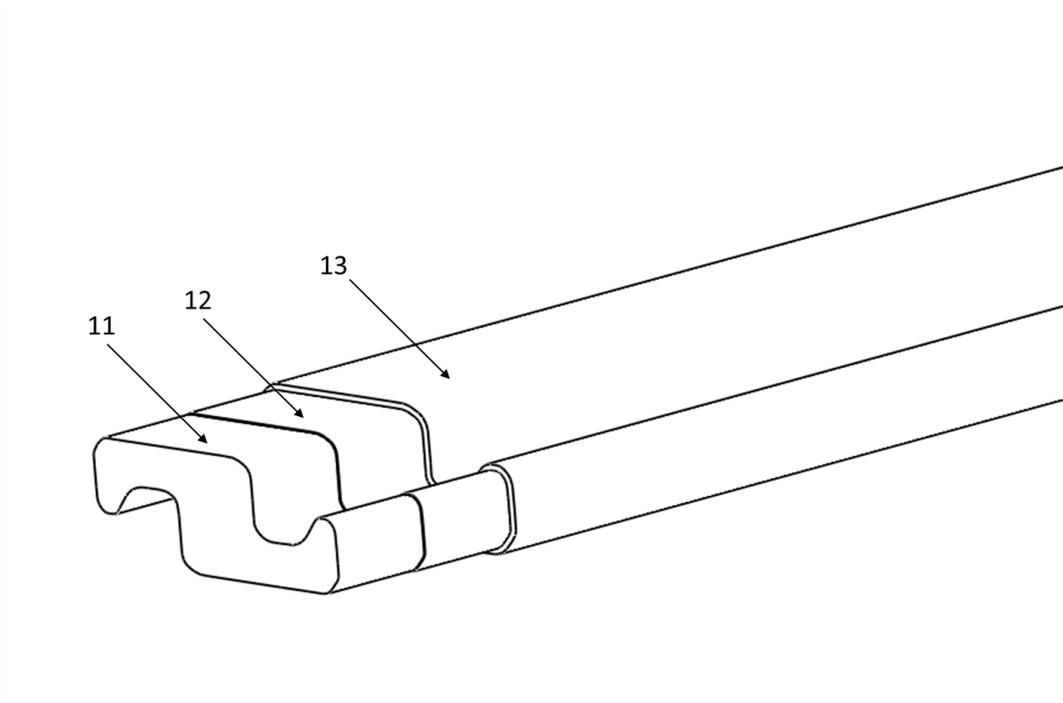


Figura 4

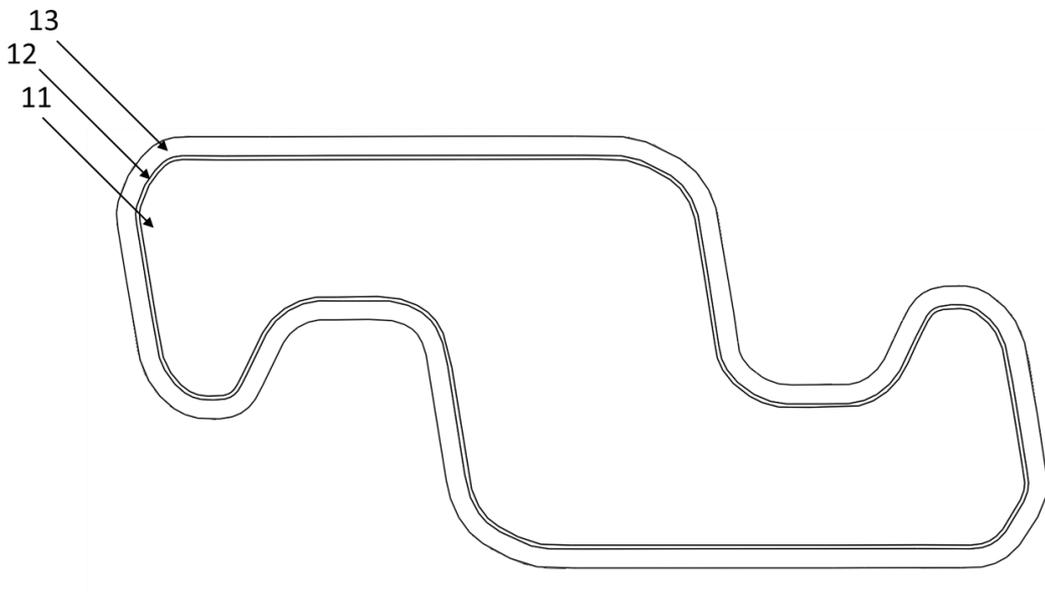


Figura 5



Figura 6

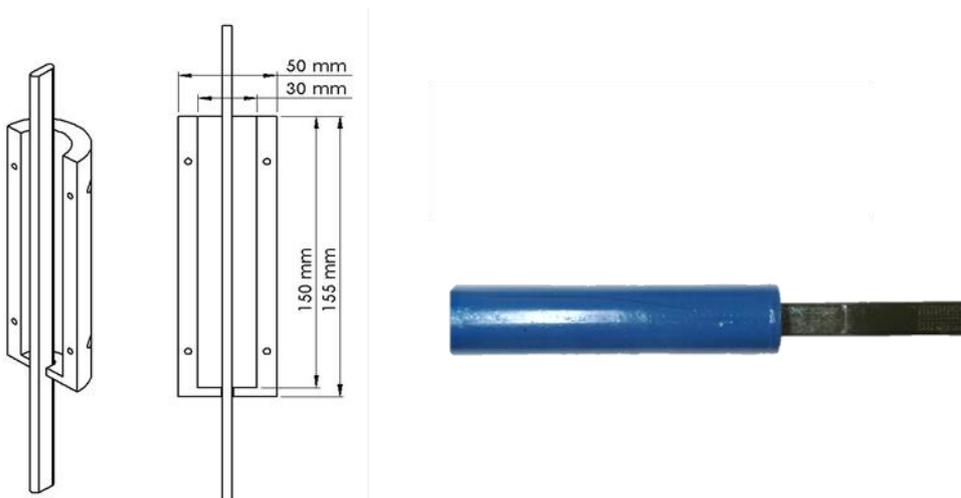


Figura 7

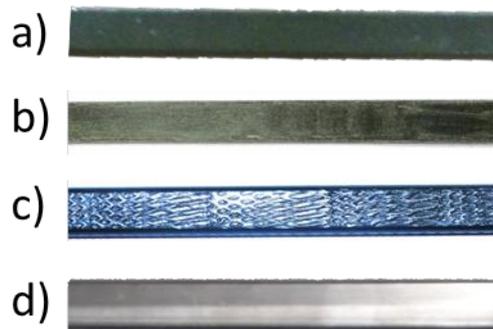


Figura 8

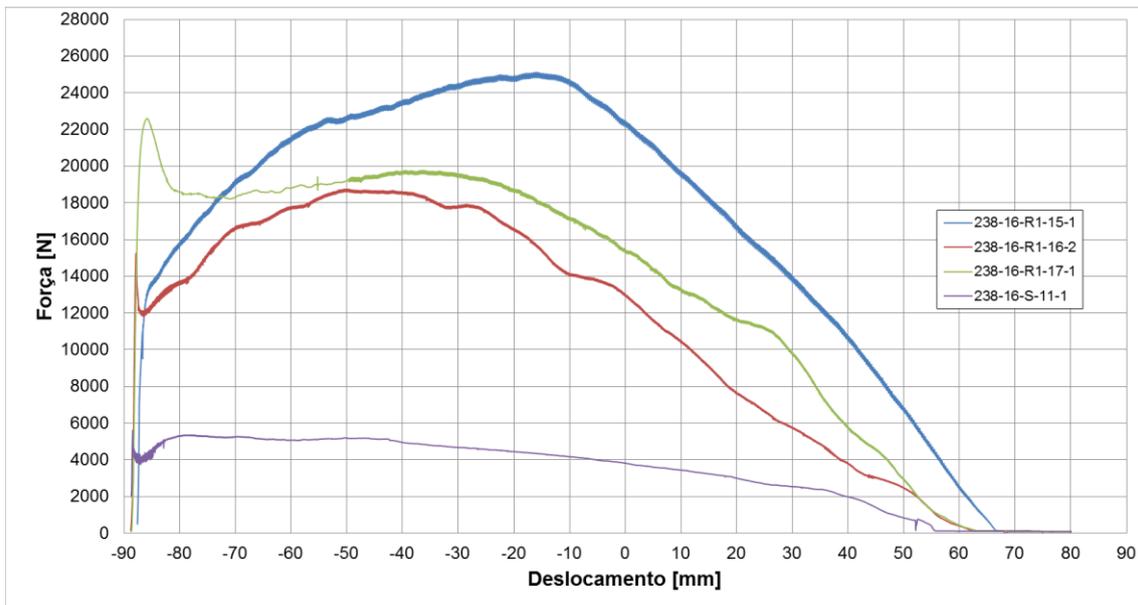


Figura 9

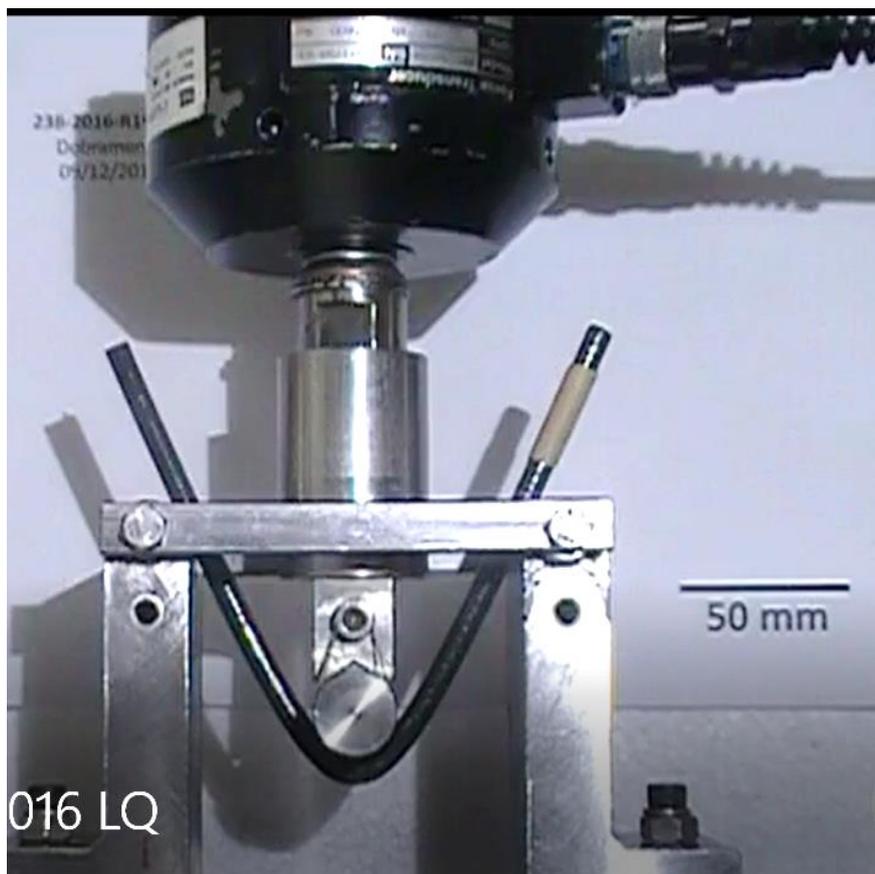


Figura 10



Figura 11

Resumo**DUTO FLEXÍVEL, PROCESSO DE REVESTIMENTO E USOS DE DUTO FLEXÍVEL**

A presente invenção descreve um duto flexível resistente à corrosão com um revestimento polimérico nas armaduras localizadas na região anular, um processo de revestimento de dutos flexíveis, e uso desses dutos flexíveis. Especificamente, esses dutos flexíveis podem ser utilizados em plataformas de petróleo em baixa, média e alta profundidade. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia.