

CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA DE UM COMPÓSITO TRIPLA CAMADA REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO E APLICADO EM TUBULAÇÕES DE PETRÓLEO

Italo Martins Gomes¹, Alex Sandro de Araújo Silva², Rodrigo Nogueira de Codes³

¹ Petróleo Brasileiro S.A. Correo electrónico: imgomes@petrobras.com.br

² Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas da UFERSA. Correo electrónico: rncodes@hotmail.com

³ Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas da UFERSA. Correo electrónico: alex.araujo@ufersa.edu.br

Recibido: Septiembre de 2020; Aceptado: Noviembre de 2020

RESUMO

A indústria do Petróleo e Gás tem constantemente se deparado com problemas de corrosão em equipamentos, devido à característica química do petróleo, do gás e dos contaminantes nos reservatórios. Em 2010, foi desenvolvido um compósito polimérico tripla camada, reforçado com fibra de vidro, para tubulações de produção terrestres de petróleo, como alternativa ao aço API 5L Grau B, comumente utilizado e mais suscetível à corrosão. No presente trabalho, coletou-se amostras de tubos desse compósito em dois poços de petróleo que operam com esse material há alguns anos. As camadas internas e externas (em contato com fluido e solo, respectivamente) das amostras dos poços foram analisadas por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTGA) e comparadas com uma amostra controle nova, a fim de avaliar se houve algum evento indesejável ou degradação das camadas e conhecer os limites de temperatura desse novo material. Os resultados mostraram que não houve alteração significativa nas amostras dos poços (se comparado a amostra controle), pois os mesmos eventos ocorreram em temperaturas similares. Também foi visto que o material está apto para trabalhar na temperatura especificada do seu desenvolvimento, pois os eventos ocorreram acima de 200°C.

Palavras-chave: análise térmica, termogravimetria, compósito, tubulação de petróleo.

ABSTRACT

The Oil and Gas industry has constantly faced problems with equipment corrosion, due to the chemical characteristics of oil, gas and contaminants in reservoirs. In 2010, a polymeric composite, reinforced with fiberglass, was developed for onshore oil production pipes, as an alternative to API 5L Grade B steel, commonly used and more susceptible to corrosion. In the present work, samples of this composite were collected in two oil wells that have been operating with this material for few years. The internal and external layers (in contact with fluid and soil, respectively) of the well samples were analyzed by thermogravimetry and compared with a new control sample, to analyze if there were any undesirable events or degradation and know the temperature limits of this new material. The results showed that there was no significant change in the samples from the wells (if compared to the control sample) and the same events occurred at similar temperatures. It was also seen that the material is able to work at the specified temperature of its development, because the events occurred above 200°C.

Keywords: thermogravimetry, composite, oil pipe, fiberglass, epoxy.

INTRODUÇÃO

A indústria de exploração de petróleo é bastante prejudicada por processos corrosivos devido às características complexas e da composição dos fluidos presentes nos reservatórios de petróleo. Os campos terrestres maduros (campos antigos com produção em declínio) têm a característica de possuir bastante água e outros agentes corrosivos junto ao petróleo, como O₂, CO₂,

H₂S e bactérias redutoras de sulfato, que tendem a atacar internamente as tubulações de aço, assim como o solo e a atmosfera, que também tendem a causar corrosão externa nesses equipamentos.

Já há alguns anos os materiais compósitos têm sido uma alternativa consolidada a ser utilizada em ambientes corrosivos, em substituição às ligas metálicas, por unirem propriedades de mais de um material [1]. Suas características estruturais promovem combinações de propriedades atrativas como baixa densidade, alta resistência específica, alto módulo de elasticidade, alta resistência química, permitem a fabricação de peças com geometrias complexas, aliadas a alta resistência à corrosão e degradação nos mais diversos ambientes industriais [2].

Os compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro (PRFV) são os mais comuns dessa categoria. As principais vantagens desses compósitos são o baixo custo, boa resistência à tração, boa resistência química e excelentes propriedades isolantes. As desvantagens são módulo de elasticidade relativamente baixo, alta densidade (entre as fibras comerciais), sensibilidade à abrasão durante o manuseio (que frequentemente diminui a resistência à tração), resistência à fadiga relativamente baixa e alta dureza (que causa desgaste excessivo em moldes e ferramentas de corte) [3].

No geral são vários os fatores que influenciam o comportamento mecânico dos compósitos. Desde o processo de fabricação utilizado, a forma com que os carregamentos são aplicados, o mecanismo de dano desenvolvido, a presença de condições adversas de umidade e temperatura, as respectivas frações de volume, as propriedades da interface, presença de vazios, além das propriedades dos elementos constituintes [4].

A análise térmica envolve técnicas que avaliam propriedades físicas ou químicas de uma amostra em função da temperatura ou tempo controlados. Polímeros e compósitos são materiais suscetíveis e sensíveis a variações de temperatura, podendo alterar suas propriedades drasticamente e prejudicar suas aplicações, por isso o uso de técnicas de análise térmica são muito comuns nos estudos desses tipos de materiais [5].

No presente trabalho, coletou-se amostras de tubos desse compósito em dois poços de petróleo que operam com esse material há alguns anos. As camadas internas e externas (em contato com fluido e solo, respectivamente) das amostras foram analisadas por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTGA), e comparadas com uma amostra controle nova, a fim de avaliar se houve algum evento indesejável ou de degradação e conhecer os limites de temperatura desse novo material. Esse estudo pode auxiliar na prevenção de falhas mecânicas desse novo material por alterações prejudiciais de suas propriedades e evitar futuros problemas com acidentes operacionais, pessoais e ambientais.

EXPERIMENTAL

Materiais

Em 2010, foi desenvolvido um compósito tripla camada (Figura 1) para tubulações de produção terrestres de petróleo, como alternativa ao aço API 5L Grau B, comumente utilizado, e mais suscetível à corrosão e falhas. Esse compósito foi fabricado pelo processo de enrolamento filamentar, que se caracteriza por elevado controle dimensional e resistência mecânica [6].

O material possui uma camada interna de matriz polimérica em epóxi reforçado com fibra de vidro, uma camada intermediária de matriz poliéster reforçado com fibra de vidro e sílica e a camada mais externa, que é revestida com poliuretano de alta densidade. O material foi especificado para tubos de 3 polegadas, pressão máxima de operação até 5,17 MPa (750 psi) e temperatura de projeto de 95°C [6].

A camada mais interna, de epóxi com fibra de vidro, é a mais importante do material, pois é a camada que estará em primeiro contato com a pressão, temperatura e características do fluido que escoa na tubulação e, por isso, precisa ter as melhores propriedades. A camada intermediária, de poliéster e sílica, é uma camada para melhorar a rigidez do compósito sem necessidade de aumentar a espessura da camada interna, economizando no custo final do material [6]. Já a camada mais externa, de poliuretano de alta densidade, tem como objetivo servir de barreira isolante, de proteção mecânica e corrosiva para agentes presentes no solo ou atmosfera [7].

Foram removidas amostras de tubos desse compósito em dois poços de petróleo em campos distintos que operam com esse material há oito anos, e também foi removida uma amostra de um tubo controle nunca usado. A Tabela 1 mostra a identificação das amostras e o ano de entrada em operação.

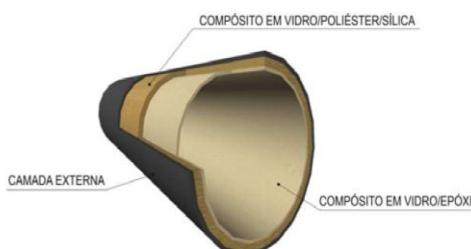


Figura 1. Compósito polimérico tripla camada [6].

Tabela 1. Amostras de linhas de produção em compósito.

<i>Identificação da amostra</i>	<i>Ano de operação</i>
Controle	–
RP-0147	2012
PL-0288	2012

Metodología

Foram retiradas três amostras das tubulações para análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTGA). As análises foram feitas no equipamento SDT Q600 da *TA Instrument* com amostra de referência de platina, onde aproximadamente 10 mg das amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 600°C em uma atmosfera de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Devido estarem em contato direto com o fluido e o solo, foram analisadas apenas as camadas internas e externas de cada amostra do compósito.

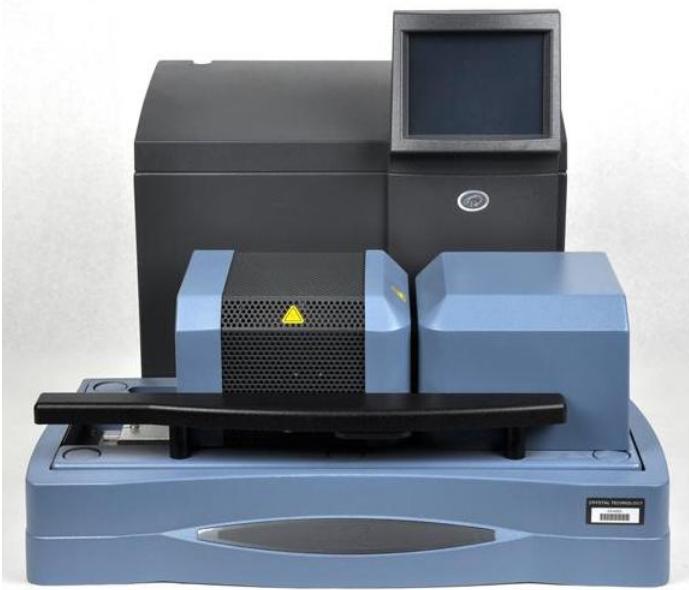


Figura 2. Equipamento Q600 da *TA Instrument* [7].

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Amostra controle. Na Figura 3 é apresentado o resultado da análise termogravimétrica da camada interna da amostra controle, onde foram identificados quatro eventos. O primeiro evento, com perda de massa de 0,6233%, que ocorre entre as temperaturas de 50 e 225°C, aproximadamente, é referente à saída de água livre. O segundo e terceiro evento, entre as temperaturas 225 e 325 e 325 e 450°C, correspondem, provavelmente, à degradação da resina em dois momentos distintos. O quarto evento, na faixa de temperaturas de 450 à 600°C, corresponde ao início da degradação das fibras de vidro que compõe esta camada. Os picos da curva derivada mostram que o segundo, terceiro e quarto evento ocorrem em intensidades máximas, aproximadamente, nas temperaturas 282, 375 e 536°C (o primeiro evento não gerou pico por ter uma curva muito sutil).

Na Figura 4 é apresentado o resultado da análise termogravimétrica da camada externa, onde observamos uma perda de massa significativa entre as temperaturas de 200 a 360°C, resultado da

deterioração do poliuretano, com intensidade máxima ocorrendo, aproximadamente, na temperatura de 350°C (curva derivada).

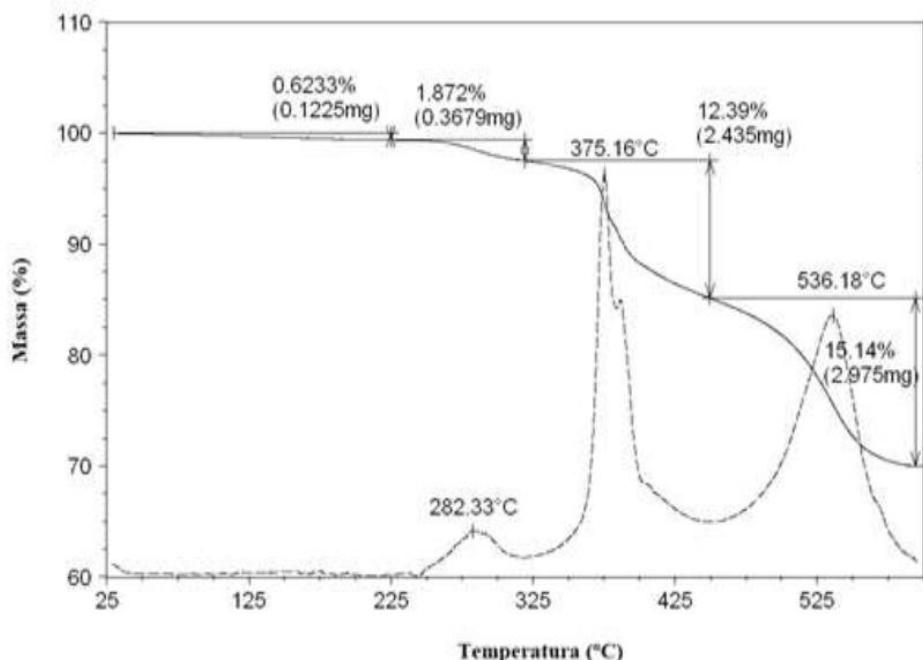


Figura 3. Gráfico TGA e DTGA da camada interna da amostra controle.

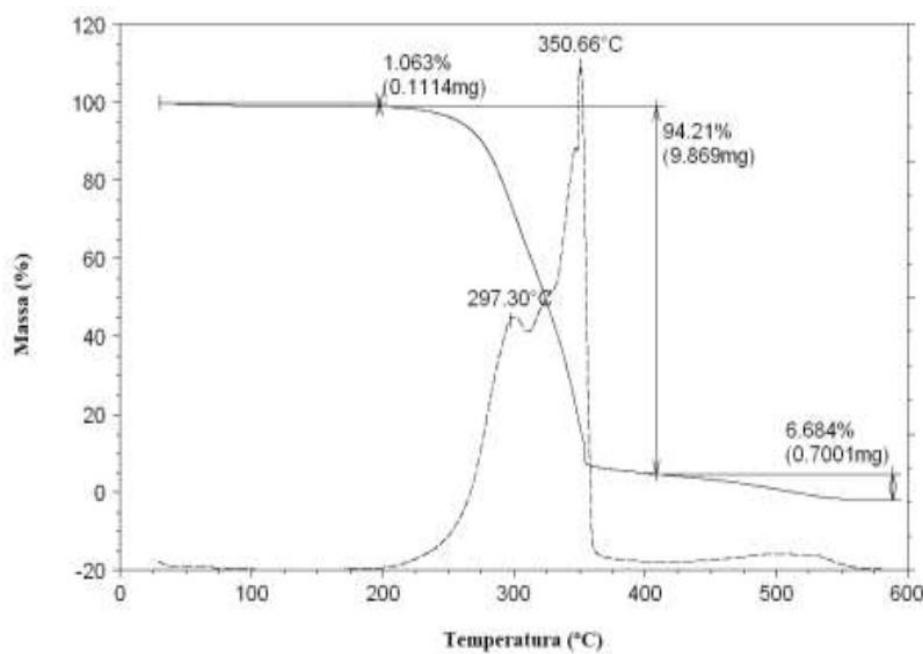


Figura 4. Gráfico TGA e DTGA da camada externa da amostra controle.

Amostra RP-147. Na Figura 5 é apresentado resultado da análise termogravimétrica da camada interna da amostra do poço RP-0147, onde foram identificados quatro eventos. O primeiro evento com perda de massa de 0,5639%, que ocorre entre as temperaturas de 50 e 210°C, aproximadamente, é referente à saída água livre. O segundo e terceiro evento, entre as temperaturas

210 e 325 e 325 e 450°C, correspondem ao início de deterioração da resina em dois momentos distintos. É possível ver os picos da curva derivada, onde os eventos ocorrem com maior intensidade nas temperaturas aproximadas de 288, 374 e 529°C (o primeiro evento também não gerou pico por ter uma curva muito sutil).

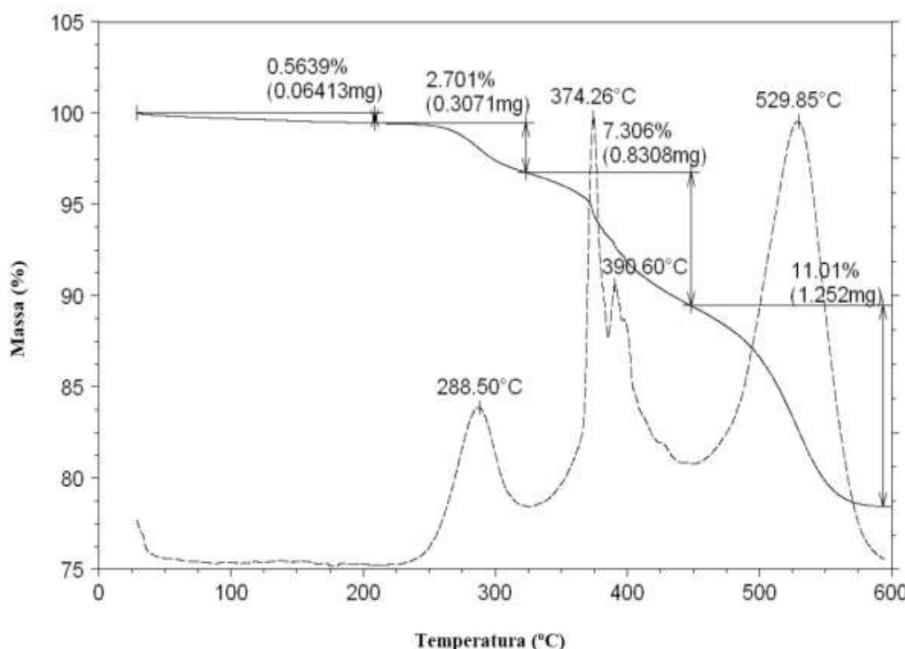


Figura 5. Gráfico TGA e DTGA da camada interna da amostra RP-0147.

Na Figura 6 é apresentado o resultado da análise termogravimétrica da camada externa da amostra do poço RP-0147, onde observamos uma perda de massa significativa entre as temperaturas de 220 a 360°C, aproximadamente, que é resultado da deterioração do poliuretano, com pico da derivada indicando intensidade maior do evento na temperatura de 349°C.

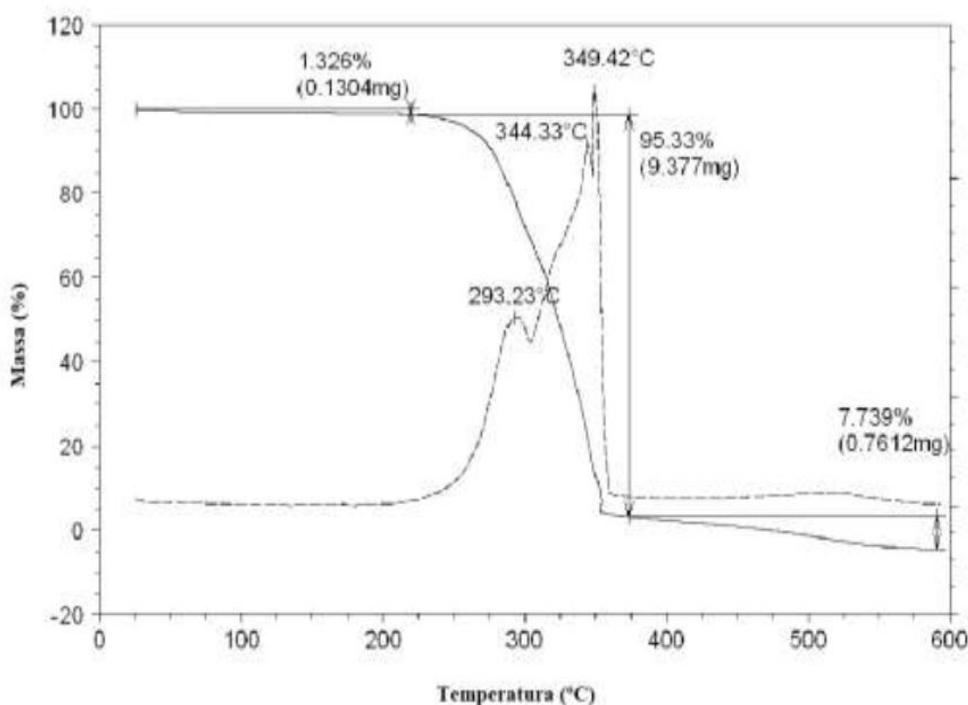


Figura 6. Gráfico TGA e DTGA da camada externa da amostra RP-0147.

Amostra PL-0288. Na Figura 7 o resultado da análise termogravimétrica da camada interna da amostra do poço PL-0288, onde foram identificados quatro eventos. O primeiro evento, com perda de massa de 0,7481%, que ocorre entre as temperaturas de 50 e 225°C, aproximadamente, é referente à saída de água livre. O segundo e terceiro evento, entre as temperaturas 225 e 325°C e 325 e 460°C, aproximadamente, correspondem ao início de deterioração da resina em dois momentos distintos. O quarto evento, na faixa de temperaturas de 460 à 600°C, corresponde à deterioração das fibras de vidro que compõe esta camada. Os picos da curva TGA derivada mostram que o segundo, terceiro e quarto evento ocorrem em intensidade máxima aproximadamente nas temperaturas 286, 376 e 541°C (o primeiro evento não gerou pico da derivada devido a curva TGA ser muito sutil).

Na Figura 8 é apresentado o resultado da análise termogravimétrica da camada externa, onde observamos uma perda de massa significativa entre as temperaturas de 200 a 360°C, resultado da deterioração do poliuretano, que pelo pico da curva derivada, ocorre em maior intensidade, aproximadamente, na temperatura 350°C.

Pelos resultados das análises térmicas das camadas individuais é possível concluir que não ocorreram discrepâncias significantes e os eventos ocorreram em temperaturas e condições similares à amostra controle. Também foi possível ver que o compósito está apto a ser aplicado na temperatura de projeto da especificação (95°C), pois todos os eventos de degradação relevantes ocorreram acima de 200°C. Um detalhe importante é que os eventos de saída de água livre das

camadas internas não foram detectados nos picos de DTGA devido às curvas TGA desses sevetos seram bastante sutis (perda de massa pequena).

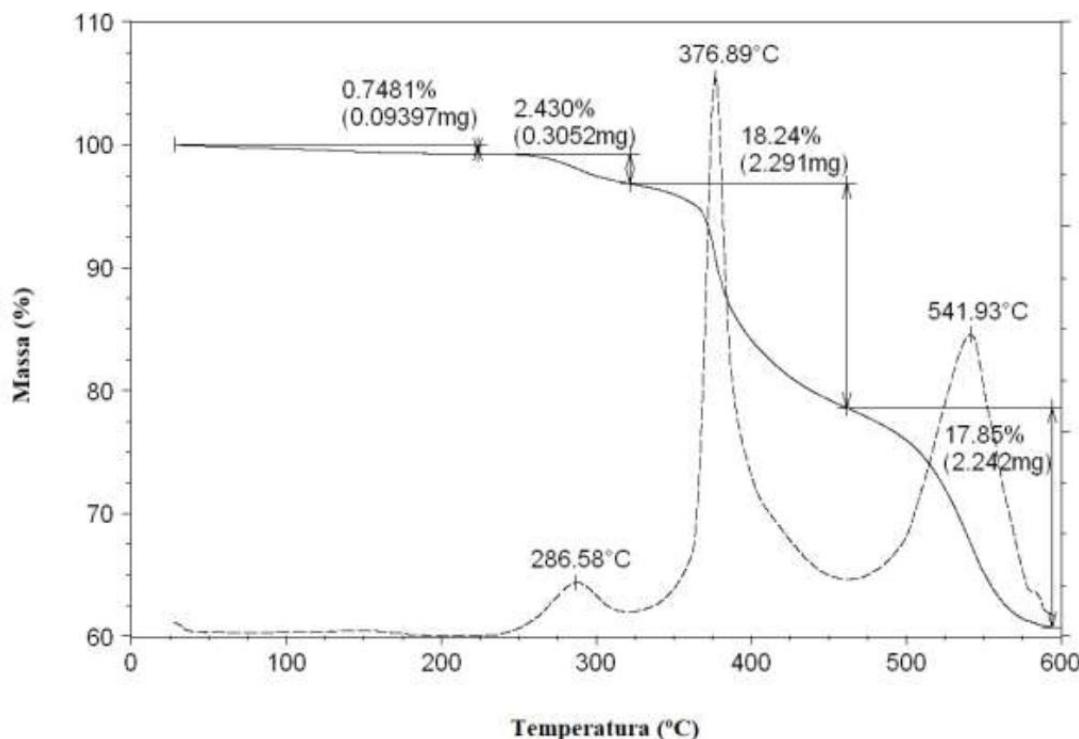


Figura 7. Gráfico TGA e DTGA da camada interna da amostra PL-0288.

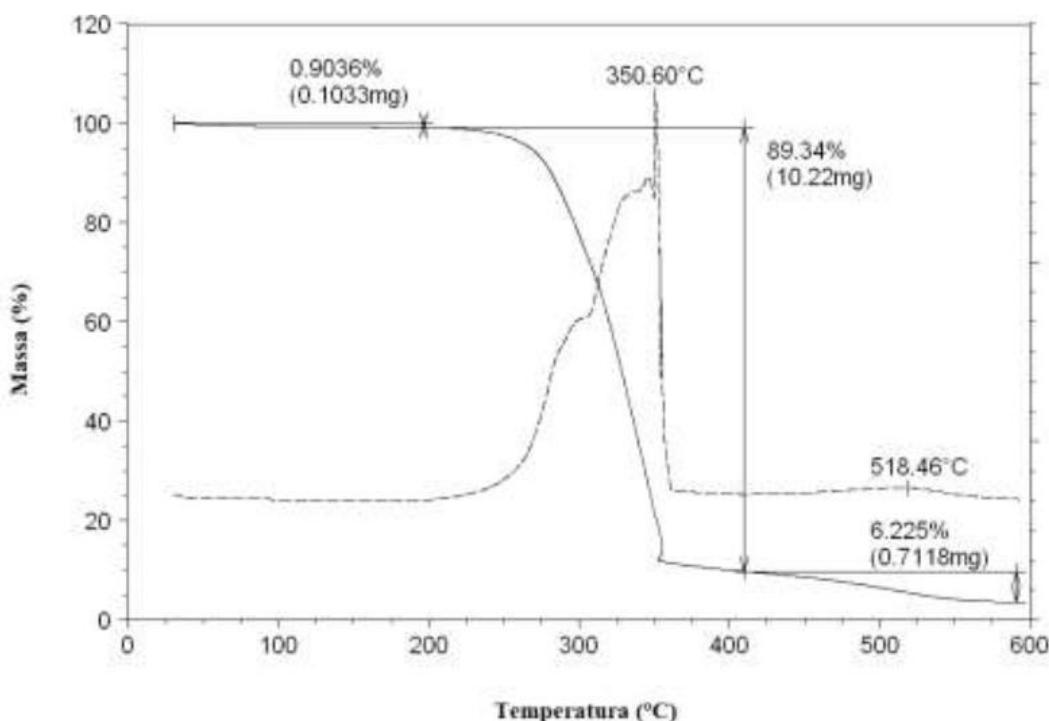


Figura 8. Gráfico TGA e DTGA da camada externa da amostra PL-0288.

Na camada interna a amostra do poço PL-0288 apresentou uma perda de massa um pouco maior que as demais amostras, mas as faixas de temperaturas que ocorrem os eventos estão bem

próximas. Na camada externa, a amostra do poço RP-0147 teve uma perda de massa levemente maior que as demais amostras, mas com faixas de temperaturas dos eventos também bem próximas.

CONCLUSÃO

Na análise térmogravimétrica individual de cada camada (interna e externa) foi visto que os eventos de degradação ocorrem em faixas de temperatura similar que vão de cerca de 200 a 500°C, bem acima da temperatura limite de projeto que é de 95°C, ou seja, material está apto para trabalhar até essa temperatura. Também não foi evidenciado discrepância nas perdas de massa nos eventos (se comparado com a amostra controle nova).

É importante estudar as propriedades térmicas de novos materiais em situação real de campo para compreender seu comportamento e se prevenir de falhas que possam causar acidentes pessoais, ambientais e operacionais (principalmente na indústria petrolífera, onde a temperatura é uma variável importante do processo). Falhas estas, muitas vezes de difícil previsão nas etapas de desenvolvimento do material.

REFERÊNCIAS

- [1] Mendonça PTR “Materiais Compostos e Estruturas–sanduíche”. Editorial Manole. Barueri, 2005
- [2] Gibson AG “*The Cost Effective Use of Fibre Reinforced Composites Offshore*”, University of Newcastle Upon Tyne
- [3] Mallick PK “Fiber–reinforced composites: materials, manufacturing, and design”. 3^a edición
- [4] Barros, Gustavo de Araújo “Tubulações de PRFV com adição de areia quartzosa visando sua aplicação na indústria do petróleo”, *Natal*, 23 (2007)
- [5] Mothé CG, Azevedo AD “*Análise Térmica de Materiais*”. São Paulo. Editorial Artliber, 2009
- [6] Oliveira EO “Desenvolvimento de tubulação de compósito polimérico revestida externamente com poliuretano de alta densidade”, *Natal*, 39 (2010)
- [7] TA Instrument. Disponível em <https://www.tainstruments.com>. Acesso em 06 de fevereiro de 2020.