

ESTUDO DE VIABILIDADE NANOREVESTIMENTOS

15kV

X30,000

100nm

nanocoating01_13

**ESTUDO DE VIABILIDADE
DE NANOREVESTIMENTOS APLICADOS A PREVENÇÃO DA CORROSÃO
NO AMBIENTE PRÉ-SAL**

Coordenação

Ronaldo Pedro da Silva

Rio de Janeiro

2013

© 2013 – NanoBusiness® Informação e Inovação Ltda.

Estudo de viabilidade de nanorevestimentos aplicados a prevenção da corrosão no ambiente pré-sal

Qualquer parte desta obra pode ser reproduzida, desde que citada a fonte.

NanoBusiness® Informação e Inovação Ltda.

Coordenação

Ronaldo Pedro da Silva

Equipe

Daniel Giacometti Amaral	Natalie Waissmann Szyfman
Lorenzo do Canto Visentin	Maria Simone de Menezes Alencar
Adriana Forero Ballasteros	Mateus Felipe Schuchter Ambrósio
Mayara Guilherme Marzano	Bruno Antunes Chrysóstomo de Avillez

Colaboração

Sonia Maria Coelho de Souza	Alan Labes
Javier Alejandro Carreno Velasco	Camila Farias
Mourad Chekchaki	

Design Gráfico

Raphael Martins	Agradecimentos
	Roberto Ribeiro de Avillez Ivani de Souza Bott

Apoio

Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Laboratório de H2S, CO2 e Corrosividade (LAH2S) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

Núcleo de Nanotecnologia do Centro de Tecnologia da FMC Technologies

Ficha Catalográfica

NanoBusiness® Informação e Inovação Ltda.

Estudo de viabilidade de nanorevestimentos aplicados a prevenção da corrosão no ambiente pré-sal

NanoBusiness® Informação e Inovação Ltda – Rio de Janeiro: NanoBusiness®, 2013. 172 p.

1. Nanorevestimento. 2. Corrosão. 3. Pré-sal I. Título. II. NanoBusiness® Informação e Inovação

NanoBusiness Informação e Inovação Ltda

Av Padre Leonel Franca, 150/602 – Gávea
22451-000 – Rio de Janeiro/RJ
Tel.: (21) 3685-5714
www.nanobusiness.com.br

República Federativa do Brasil

Dilma Rousseff

Presidenta

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC)

Fernando Damata Pimentel

Ministro

Secretaria de Inovação do MDIC

Nelson Akio Fujimoto

Secretario de Inovação

Rafael de Sá Marques

Diretor do Departamento de Tecnologias Inovadoras

Priscila dos Santos

Assessor Técnico

Agradecimentos

Adalberto Fazzio

João Lanari Bó

Flavio Plentz

Alfredo Mendes

Francine Barbosa

Daisy Rebelatto

Priscila dos Santos

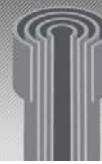
Denise Barbosa

Thiago Ribeiro

Sumário

MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA	7
MOTIVAÇÃO.....	7
JUSTIFICATIVA.....	7
1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1 NANOTECNOLOGIA APLICADA À CORROSÃO	12
1.2 NANOMATERIAIS NA PREVENÇÃO DE CORROSÃO	14
1.3 CONCLUSÃO	21
2. PROSPECÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE POTENCIAIS FORNECEDORES DE TECNOLOGIAS.....	23
2.1 INTRODUÇÃO	23
2.2 METODOLOGIA.....	23
2.3 ÁREAS DE ALPLICAÇÃO.....	27
2.4 INDICADOR DE PROTEÇÃO GEOGRÁFICA	31
2.5 ANÁLISE DOS REQUERENTES	33
2.6 IDENTIFICAÇÃO DE OUTRAS EMPRESAS RELEVANTES.....	45
2.7 MICROPROSPECÇÃO E VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS	52
2.8 CONCLUSÕES DOS RESULTADOS DA PRIMEIRA FASE DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	54
2.9 SEGUNDA FASE DA MICROPROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	57
2.9.1 <i>Plataforma Lattes/CNPq</i>	57
2.9.2 <i>Artigos científicos</i>	60
3. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DAS NANOTECNOLOGIAS IDENTIFICADAS.....	65
3.1 INTRODUÇÃO	65
3.2 METODOLOGIA.....	66
3.2.1 <i>Material como recebido</i>	66
3.2.2 <i>Ensaios de Caracterização físico-química e Morfológica</i>	68
3.2.3 <i>Ensaios Mecânicos</i>	70
3.2.4 <i>Ensaios Eletroquímicos</i>	73
3.3 RESULTADOS	76
3.3.1. <i>Ensaios de Caracterização físico-química e Morfológica</i>	76
<i>Ensaios Mecânicos</i>	102
3.3.3 <i>Ensaios Eletroquímicos</i>	114
3.3 CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES	132
4. ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA/FINANCEIRA DAS NANOTECNOLOGIAS SELECIONADAS	136
4.1 O MERCADO DE OCTG	136
4.2 MERCADO DE PRODUÇÃO OCTG NO MUNDO	138

4.3	MERCADO DE PRODUÇÃO OCTG NA AMÉRICA LATINA E BRASIL	141
4.4	PRINCIPAIS FABRICANTES NO MUNDO E NO BRASIL.....	142
4.5	ANÁLISE DA INDÚSTRIA DE OCTG.....	145
4.6	ANÁLISE DA DEMANDA DE REVESTIMENTOS.....	148
4.6.1	<i>Mecado mundial de revestimentos</i>	148
4.6.2	<i>Principais fornecedores de revestimentos no mundo.....</i>	150
4.6.3	<i>Análise da indústria de revestimentos</i>	152
4.6.4	<i>Estimativa da Demanda de Revestimento OCTG no Brasil</i>	154
4.6.5	<i>Entendendo o processo de revestimento da tubulação de perfuração.....</i>	156
4.7	INVESTIMENTO NECESSÁRIO	160
4.7.1	<i>Capex e Opex.....</i>	160
5.	DIFÍCULDADES PARA ADOÇÃO DE NANOTECNOLOGIAS E PROPOSTAS DE AÇÃO	163



Motivação e justificativa

Motivação

Os objetivos estratégicos do Plano Brasil Maior nos quais o presente Estudo se baseia são os seguintes: (i) Adensamento produtivo e tecnológico das cadeias de valor; e (ii) criação e fortalecimento de competências críticas. As tecnologias de escala nanométrica - nanotecnologias - agregam diferencial inovador e competitivo de alto valor nessas cadeias, contribuindo para a sustentabilidade das indústrias.

Justificativa

São atribuições da Secretaria de Inovação (SI) a promoção, incentivo e fomento ao investimento privado em inovação e desenvolvimento tecnológico, em particular na área energética. A Secretaria coordena o Fórum de Competitividade de Nanotecnologia, criado em dezembro de 2009, que reúne empresas, centros de pesquisa e governo para debater e formular diagnósticos e propostas de ações, com vistas à disseminação de nanotecnologias no setor produtivo.

O setor acima foi definido segundo proposições emanadas em workshops do Fórum de Competitividade de Nanotecnologia. Além disso, sublinhe-se: (i) está incluído entre os 19 setores competitivos do PBM; (ii) é área onde a aplicação de tecnologias de escala nanométricas poderá produzir impacto significativo de agregação de valor, redução de custos e eficiência energética.

A cadeia produtiva do setor acima é geradora de empregos e impulsionadora de distribuição regional de renda. O uso da nanotecnologia nessa cadeia pode representar melhoria de qualidade e redução de custos nos produtos finais, o que conduzirá a ganho de competitividade para a indústria nacional.

Por outro lado, não existem informações sistematizadas que permitam a disseminação da inovação e do uso de novas tecnologias (nanotecnologias) nos respectivos setores produtivos. A ausência dessas informações restringe o desenvolvimento dos setores.



Pretende-se, com o presente Estudo, nortear a capacidade e estimular o interesse dos empreendedores brasileiros ou estrangeiros no investimento de novas tecnologias com vistas à produção de insumos nanométricos, prestação de serviços e/ou aperfeiçoamento de equipamentos.



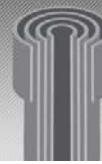
1. Introdução

Em termos globais, a nanotecnologia tem atraído nas últimas duas décadas mais investimentos públicos do que qualquer outra área isolada de tecnologia, com cifras da ordem de U\$10 bilhões em 2011 para investimentos públicos em pesquisa. Saliente-se, ainda, que nos países líderes nestes investimentos, como Estados Unidos, Europa, e Japão, os investimentos privados superam os investimentos públicos^[1].

Os investimentos em nanotecnologia vêm apresentando mudança de perfil ao longo dos anos. Os investimentos iniciais na área foram estimulados, através de iniciativas governamentais nos Estados Unidos e Europa, induzidos por expectativa de oportunidades tecnológicas revolucionárias nas áreas de computadores. Até recentemente, as nanotecnologias concentravam-se em eletrônica, computadores, telecomunicações e novos materiais. Atualmente a principal fronteira de desenvolvimento das nanotecnologias é a área Biomédica (diagnóstico, terapêutica, biologia molecular e bioengenharia), embora permaneçam amplas as oportunidades tecnológicas nos mais diferentes ramos da atividade econômica.

O panorama atual dos investimentos em nanotecnologia é bem diverso do observado no início da década passada, época na qual a nanotecnologia era vista como área de oportunidades ilimitadas em praticamente todos os setores. O maior desafio era, então, entender o que exatamente eram as nanotecnologias e tentar mapear suas potenciais aplicações. Atualmente, o foco mudou das oportunidades tecnológicas para as oportunidades de mercado, com projeções otimistas^[2].

Tecnologias emergentes baseadas nos avanços da nanotecnologia irão moldar o futuro de alguns setores e transformar muitos outros. Essas tecnologias determinarão o surgimento e a reestruturação de algumas indústrias em um ritmo sem precedentes, criaráo a necessidade de revisão de marcos regulatórios e de novos modelos de negócios. As novas descobertas deverão estar focadas na busca por soluções inovadoras radicais que gerarão novos negócios ou em avanços incrementais, voltados para o aperfeiçoamento de tecnologias e negócios já existentes.

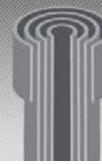


Na indústria do petróleo e gás, aplicações de nanotecnologia não são completamente novas e as nanopartículas têm sido utilizadas com sucesso na área de perfuração ao longo dos últimos 50 anos. No entanto, só recentemente outras áreas-chave da indústria do petróleo, tais como exploração, produção primária e assistida, monitoramento, refino e distribuição, estão se aproximando das nanotecnologias como o possível solução para enfrentar questões críticas relacionadas, por exemplo, com locais remotos (como águas ultra-profundas), condições severas (formações de alta temperatura e de alta pressão) e reservatórios não convencionais (óleos pesados, gás preso, areias betuminosas)^[3]. De modo geral, as descobertas em nanotecnologia na indústria de petróleo e gás deverão estar focadas na procura de materiais nanoestruturados ou “nanomateriais”.

Apesar de um grande número de aplicações de nanomateriais se encontrar ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, existem atualmente várias aplicações industriais baseadas em nanomateriais, principalmente na forma de revestimentos nanoestruturados. Estudos estimam que o mercado global dos revestimentos nanoestruturados teria atingido o valor de US\$1.3 bilhão em 2010, com previsões para 2017 de US\$ 5,9 biliões^[4]. Dentre as principais aplicações destes revestimentos, destacam-se: a proteção antienvelhecimento de superfícies externas na construção civil; a proteção anticorrosiva de equipamentos e veículos nas indústrias militar e da defesa, aeronáutica e de automóveis; aplicação na produção de energia; proteção contra o desgaste, riscos, calor e propagação de incêndio.

Por outro lado, apesar dos avanços recentes na ciência e tecnologia e das aplicações industriais da nanotecnologia, a prevenção e controle de corrosão representa ainda uma grande preocupação para diversos setores industriais. Segundo dados da *World Corrosion Organization*^[5], os custos diretos e indiretos da corrosão no mundo seriam estimados em US\$ 2.2 trilhões, representando mais de 3% do PIB mundial.

Considerando que se convém estimar os custos diretos e indiretos relacionados à corrosão no Brasil em 3,5% do PIB^[6], tais custos teriam alcançado em 2011 aproximadamente US\$ 87 bilhões no país. Apenas no setor de Exploração e Produção de Petróleo, os custos diretos da corrosão estariam próximos de US\$ 440 milhões anuais, representando 8% do total associado às atividades



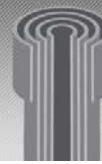
de Produção e Manufatura (US\$ 5,5 bilhões). No entanto, boa parte dessa perda poderia ser evitada pelo controle e monitoramento adequados da corrosão.

De modo geral, a corrosão pode ser evitada por meio da seleção de materiais mais resistentes, pela adição de inibidores de corrosão, pela aplicação de proteção catódica ou anódica, ou ainda por meio da aplicação de revestimentos nas superfícies dos materiais. Embora possuam propriedades superiores, materiais com alta resistência à corrosão estão associados a um fator de custo elevado, além de estarem sujeitos a degradação em ambientes de severo *stress*. Assim sendo, o uso de materiais de custo mais baixo associados à estratégias adequadas de controle da corrosão mostra-se, em muitos casos, uma alternativa economicamente mais interessante^[7].

A utilização de revestimentos para proteção contra corrosão pode ser passiva (criando apenas uma barreira eficaz), ativa (incorporando inibidores de corrosão ao revestimento), ou ainda uma combinação de ambos. Revestimentos passivos criam uma película composta de material resistente à corrosão interposta entre o ambiente corrosivo e o material que se pretende proteger.

Por outro lado, os sistemas de revestimentos industriais tradicionais e atualmente disponíveis no mercado não atendem demandas técnicas e econômicas específicas de determinados ambientes industriais. Esse é o caso do ambiente pré-sal, que segundo Ferreira (2011)^[8] “em virtude da alta concentração de H₂S e CO₂, alta pressão do reservatório, bem como a presença de carbonatos oriundos da formação produtora, fez-se necessário um estudo aprofundado para seleção de materiais mais adequados para compor as colunas de produção/injeção neste cenário de produção.”

Assim sendo, o escopo geral do presente estudo de viabilidade caracteriza-se pela avaliação técnica de inovações de produtos ou protótipos baseados em nanotecnologia com aplicações para proteção contra corrosão, sobretudo no ambiente pré-sal. Desse modo, os objetivos específicos do projeto são: (1) identificar potenciais fornecedores de nanorevestimentos entre empresas e/ou centros de pesquisa; (2) selecionar e realizar a validação técnica das inovações baseadas em nanotecnologias propostas; (3) realizar a análise de viabilidade



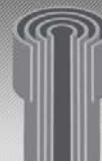
econômica/financeira das soluções baseadas em nanotecnologia; e (4) identificar as dificuldades para adoção dos nanorevestimentos pela indústria de produção e exploração de petróleo no ambiente pré-sal.

1.1 Nanotecnologia aplicada à corrosão

A utilização de nanomateriais para o controle de corrosão deve envolver duas considerações principais. Em primeiro lugar, faz-se necessário compreender o fenômeno de corrosão dos materiais nanoestruturados, identificando se possuem ou não melhor resistência à corrosão (ex.: resistência à corrosão/oxidação/quebra de um revestimento/substrato de aço nanoestruturado) quando comparado com sua contraparte microestruturada. O segundo aspecto diz respeito ao modo como materiais nanodimensionados podem ser eficazmente empregados nas estratégias de prevenção da corrosão em ambientes específicos. No caso de poços de petróleo, são características comuns desses ambientes a presença de CO₂ e H₂S, corrosão ácida, erosão, cavitação, fragilização produzida pelo H, entre outros.

De fato, o aumento da resistência à corrosão pode trazer grandes dividendos tendo em vista que materiais nanoestruturados são também superiores em propriedades mecânicas e eletrônicas. Atualmente, os esforços na área estão concentrados na comercialização de ligas nanoestruturadas (aço, ligas de cobalto, etc.), bem como em metais nanoestruturados na forma sólida *bulk* (Cu, Ni, Zr, Ti, Al, Si, etc.). Dentre os aspectos negativos associados à resistência mecânica e à dureza de metais nanoestruturados, deve-se destacar a relativa perda de ductilidade.

No que se refere à fabricação de materiais nanoestruturados, as técnicas de eletroforese e sol-gel mostram-se particularmente interessantes por serem mais simples e econômicas. A eletroforese talvez seja a estratégia de menor custo para produção de metais nanocrisalinos, ligas e matriz de compósitos metálicos, tanto na forma *bulk* quanto como revestimentos. Ligas de cobalto nanoestruturadas e eletrodepositadas são potenciais substitutas para o cromo duro em aplicações de desgaste e corrosão. Do mesmo modo, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas

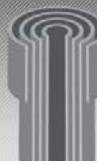


com sílicas, zircônio, titânio e seus compósitos de filmes finos sol-gel para aplicação na proteção à corrosão.

O avanço da nanotecnologia tem levado ao desenvolvimento de tintas e materiais de acabamento com propriedades de auto-regeneração, autolimpeza e resistência à descoloração, além da alta resistência à fissuração e desgaste. A nanotecnologia também tem possibilitado a exploração de alternativas aos revestimentos de conversão de cromatos, os quais são perigosos devido à presença de cromo hexavalente tóxico. Seguindo essa tendência, as nanopartículas/nanoestruturas transportadoras tem se tornado uma área de grande interesse no desenvolvimento de revestimentos inteligentes com liberação controlada de inibidores de corrosão ou biocidas.

Atualmente, a tecnologia de nanocompósitos já é comercializada em determinadas áreas por possuírem melhores propriedades para aplicações que vão desde componentes aeroespaciais até bioimplantes. Um revestimento de nanocompósito polímero (ex.: nanoargila) pode combinar efetivamente os benefícios de polímeros orgânicos, tais como elasticidade e resistência à água, com aqueles associados a materiais inorgânicos avançados, como dureza. Cerâmicos nanoestruturados (diamante nanoestruturado, metalcerâmicas, hidroxipatita, etc.) e revestimentos compósitos aumentam a resistência à corrosão de bioimplantes e melhoram as propriedades de bioatividade e resistência ao desgaste. Nanopartículas de diamante e outros compostos químicos utilizados para revestimentos duros (SiC , ZrO_2 e Al_2O_3) já estão comercialmente disponíveis, com tamanhos de partícula que variam entre 4-300 nm.

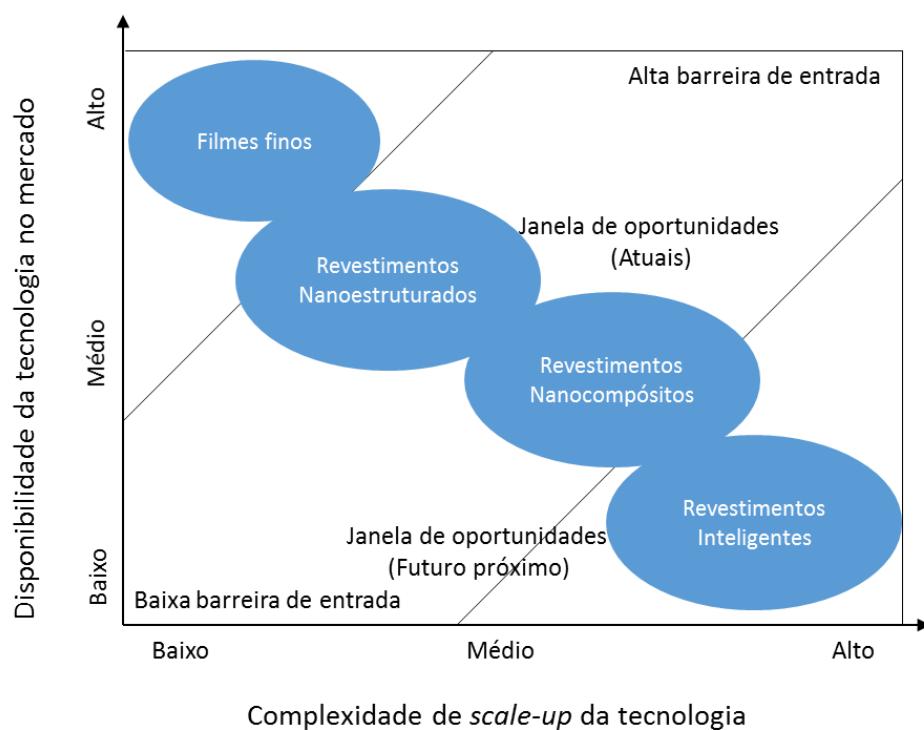
Estudos recentes sugerem que revestimentos nanocristalinos de liga leve e revestimentos cerâmicos de compósito apresentam maior resistência à oxidação em altas temperaturas. No entanto, a viabilidade de um material nanocristalino dependerá, em última análise, da resistência à corrosão/oxidação durante longos períodos de exposição. Deve-se ressaltar que as pesquisas na área de materiais nanoestruturados (como por exemplo aço nanoestruturado) encontram-se ainda incipientes e diversos avanços promissores são esperados para o futuro próximo.



1.2 Nanomateriais na prevenção de corrosão

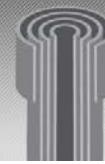
No âmbito das diferentes estratégias de prevenção de corrosão, a utilização dos nanomateriais beneficia sensivelmente os revestimentos, tanto passivos quanto ativos. Um nanorevestimento pode ser definido em função da escala nanométrica característica da espessura do revestimento, das partículas de segunda fase na faixa nanométrica dispersas na matriz ou dos grãos/fases nanométricos presentes no revestimento. Revestimentos de filme fino tem sido utilizados há anos e já estão relativamente consolidados no mercado (Gráfico 1).

Gráfico 1 – Modelos de caracterização do nível tecnológico e de identificação de janelas de oportunidade



Fonte: NanoBusiness (2013)

De modo geral, nanorevestimentos podem ser divididos em revestimentos nanoestruturados (com tamanhos de grão na ordem de 100nm), revestimentos de nanocompósitos e revestimentos inteligentes (Tabela 1). Esses revestimentos podem ser depositados com base em diversos métodos, à vácuo ou não, como deposição física em fase vapor (PDV), deposição química

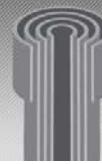


em fase vapor (CVD), sol-gel, eletrodeposição, pulverização catódica por Magnetron, deposição por micro soldagem, pulverização térmica por chama de alta velocidade, tratamento superficial por laser, entre outros.

Tabela 1 – Características gerais dos nanorevestimentos

Revestimentos	Tipos	Vantagens	Desvantagens
Nanoestruturado	Cerâmica Metálicos Compósitos	Difusão mais rápida do elemento de liga; Passivação da superfície mais eficiente; Maior resistência elétrica; Melhor resistência ao desgaste	Mais locais ativos possíveis (limites de grão)
Nanocompósito	Polímero-cerâmico Metálico-cerâmico Polímero-metálico	Melhor resistência ao desgaste; Melhores propriedades de barreira; Hidrofobicidade; Melhor desempenho na proteção UV	Distribuição não uniforme de nano componentes; Nano toxicidade;
Inteligente	Nano reservatórios Nano contêiner	Liberação controlada de biocida / Inibidor Proteção ativa prolongada Auto-Regenerativos	Agregação de nanomateriais; Nanotoxicidade

Fonte: NanoBusiness (2013) adaptado de Sajand Cook (2012)



Importantes pesquisas tem sido feitas em relação à aplicação de nanocompósitos bulk/revestimentos para vários fins, incluindo a prevenção de corrosão^[7].

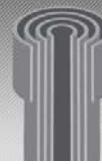
No que diz respeito à funcionalização das tintas e revestimentos, a incorporação de aditivos em nanopartículas permite atribuir uma multiplicidade de propriedades conferindo-lhes uma maior versatilidade de aplicação^[9]. As superfícies revestidas poderão assim adquirir propriedades de: auto-limpeza, despoluição, anticorrosivo, isolamento térmico, entre outras. A incorporação de nanopartículas em tintas para melhoria de propriedades mecânicas, resistência ao desgaste, proteção ultravioleta, repelência à água e propriedade de barreira à gases já se caracteriza como uma prática difundida no mercado. Exemplo disso é o aumento da resistência a risco de tintas pela incorporação de nanopartículas de alumina ou de sílica.

A adição de nanopartículas super hidrofílicas de TiO₂ confere propriedades de auto-limpeza às superfícies revestidas. As características fotocatalíticas do TiO₂, a uma escala nanométrica, permite ainda que este aditivo seja responsável pela capacidade de atuar como agente de despoluição, quando adicionado a um revestimento ou a uma tinta.

Os revestimentos constituídos por nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂), prata (Ag) ou óxido de zinco (ZnO) são utilizados para superfícies de fácil degradação à radiação UV, como é o caso das superfícies plásticas ou de madeira. Além desta aplicação, são também utilizadas como revestimentos anticorrosivos para vários metais^[10].

As tintas e os revestimentos cujas formulações são constituídas por nanoaditivos, tais como a silica amorfia, silicatos de cálcio e de sódio ou o óxido de cério (CeO₂) permitem manter a flexibilidade, durabilidade, eficiência e aderência nas superfícies revestidas.^[11]

Existem ainda nanoaditivos que funcionalizam os revestimentos e tintas atribuindo-lhes propriedades de isolamento térmico, aumentando assim a eficiência energética das mesmas. Estes aditivos consistem, por exemplo, em filmes de nanocompósitos com espessuras reduzidas. Estes nanomateriais, por apresentarem uma rede sólida tridimensional complexa, e por terem associados valores de condutividade térmica extremamente baixos, dificultam a condução térmica.

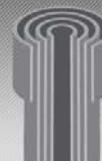


Do mesmo modo, o comportamento como barreira de revestimentos epóxi pode ser melhorado pela incorporação de fases nanométricas diminuindo de modo eficaz a porosidade e os meios de difusão (ex.: a incorporação de argila em nanocompósitos de matriz polimérica aumenta as propriedades de barreira à água e gases). A combinação de nanomateriais permite o preenchimento de espaços, o bloqueio da entrada de água e ar, além de preencher pequenas falhas, proporcionando uma proteção passiva mais eficaz.

Extensas pesquisas tem sido realizadas com revestimentos baseados em compósitos de nanoargila, incluindo sua aplicação em peças automotivas. O maior comprimento do caminho de difusão molecular proporcionado pela natureza lamelar dos materiais de argila melhora as propriedades de barreira e de resistência à corrosão. Esses nanocompósitos são úteis em fissuras, trincas por deflexão e trincas por curvamento, reduzindo a tendência à formação de bolhas ou delaminação do revestimento. Nanocompósitos de polipirrol com argila montmorilonita apresentaram melhor proteção contra corrosão quando comparados com polipirrol comum. Estudos eletroquímicos indicam um efeito benéfico de nanopartículas de Fe_2O_3 , SiO_4 e argila haloisita, melhorando significativamente a resistência à corrosão de aços revestidos com epóxi^[7].

Além disso, nanopartículas de sílica podem contribuir com a melhoria da microestrutura da matriz do revestimento, melhorando também o desempenho do revestimento anticorrosivo^[7]. A desagregação do epóxi durante o tempo de cura pode ser prevenida com a utilização de nanopartículas, o que resulta em um revestimento mais homogêneo. Durante o processo de aplicação, nanopartículas de cerâmica podem flutuar livremente em meio à tinta líquida. Quando o material a ser revestido é submetido à altas temperaturas, as nanopartículas de cerâmica interligam-se em uma densa rede, ao invés de longas cadeias moleculares características da tinta convencional. Tal fato permite que o verniz forneça uma resistência ao desgaste e à tensão mais eficaz, além de permitir que a tinta mantenha seu brilho.

Atualmente, o desenvolvimento de tintas autolimpantes envolve a utilização de nanopartículas de TiO_2 e Al_2O_3 , tendo em vista suas propriedades hidrofóbicas que fazem com que gotas de água escorram da superfície revestida levando consigo a sujeira e outros contaminantes. Tal propriedade impede de modo eficaz o contato da água com a superfície do substrato e apresenta



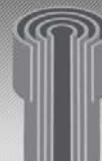
excelente resistência à corrosão em ambientes molhados^[7]. Assim sendo, revestimentos incorporados com nanopartículas apresentam um aumento significativo na resistência à corrosão do substrato devido às propriedades melhoradas de hidrofilia, anti-desgaste, anti-fricção e autolimpeza.

A co-deposição de nanopartículas de cerâmica (ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , ferrite, etc.) durante o processo de galvanoplastia e eletro-galvanoplastia podem levar a melhorias de propriedades técnicas dos revestimentos. No entanto, a alta energia superficial e uma tendência de aglomeração das nanopartículas em eletrolitos de metais altamente condutores, pode impedir a distribuição uniforme das partículas. A aglomeração de partículas leva a uma difusão acelerada de íons agressivos ao longo das interfaces entre as partículas incorporadas, o que pode reduzir a resistência à corrosão do revestimento. Portanto, o processamento requer extremo cuidado e novas estratégias de deposição devem ser desenvolvidas para mitigar o problema.

Por outro lado, a adição de aditivos orgânicos como a sacarina durante o processo de eletrodeposição pode aumentar o desempenho à corrosão ao agir como um refinador de grãos. O efeito benéfico de tal microestrutura fina do grão está relacionado à passivação mais eficaz da superfície, decorrente da estrutura nanocristalina mais homogênea.

Avanços recentes mostram que argamassas de cimento com nanocompósitos possuem melhor resistência à penetração de cloreto. A incorporação de nanopartículas de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 , nanoargilas (montmorilonita), sílica ativa e materiais pozolânicos aumentam significativamente a resistência ao transporte iônico e diminuem a capacidade elétrica da argamassa, sendo a nanosílica e as nanoargilas as opções mais interessantes. A mistura de nanomateriais não apenas pode levar a uma argamassa de cimento mais densa, mas também pode mudar a morfologia dos produtos de hidratação do cimento. Ao considerarmos o baixo custo das nanoargilas, seu uso em concreto para reduzir a permeabilidade de cloreto mostra-se promissor, principalmente em cimentos aplicados a cimentação de poços de petróleo.

Esforços significativos também tem sido direcionados para a busca de alternativas aos revestimentos de conversão de cromato por meio da nanotecnologia, sendo a nanosílica uma

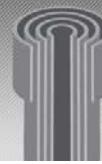


potencial alternativa para tal fim. O método de formação de nanopartículas de sílica funcionalizadas em um processo sol-gel aquoso e seu cross-linking para formação de um filme fino caracteriza-se como um interessante exemplo da abordagem da nanociência aos revestimentos. Esse tratamento de superfície de partículas nanométricas automontado, baseado em silanos hidrolisados contendo agentes de reticulação (livres de solventes orgânicos e compostos contento Cr), promove a adesão das camadas sobrepostas de modo mais efetivo.

Atualmente, uma das áreas de maior interesse no âmbito da nanotecnologia aplicada à revestimento são os chamados revestimentos inteligentes, ou seja, revestimentos ativos que podem responder a um estímulo externo (pH, mudanças de umidade, radiação eletromagnética, deformação no revestimento, etc.) e prevenir o avanço da corrosão por meio da liberação de substâncias (biocidas, inibidores de corrosão, etc.) que são armazenadas em nanoreservatórios/nanoportadores dispersos em uma matriz.

Revestimentos inteligentes possuem a propriedade de auto regenerar-se e são considerados potenciais substitutos para os revestimentos de conversão de cromato. Os pigmentos livres de cromato para tintas e revestimentos hoje disponíveis (fosfatos, silicatos, boratos, molibdatos ou cianamidas de Zn, Ca, Sr, Al, Ba, Mg ou Ce) não são eficazes para muitas aplicações, tais como em revestimentos finos orgânicos com funcionalidade de barreira limitada. Inibidores orgânicos ou são muito solúveis em água ou são voláteis e, por isso, geralmente não são os mais indicados. A adição de inibidores a revestimentos de sol-gel (que são propostos como substitutos para os revestimentos de conversão de cromato) muitas vezes resulta em propriedades prejudiciais. Os inibidores incorporados diretamente à matriz sol-gel podem perder sua atividade rapidamente.

No Brasil, o projeto Nanomar caracteriza-se como uma das principais iniciativas para o desenvolvimento de revestimentos inteligentes. Esse projeto, liderado pela Dra. Dra Zehbour Panossian do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), é uma iniciativa internacional para a formulação de uma nova geração de revestimentos orgânicos que combinem a capacidade anticorrosiva de auto-regeneração com propriedades anti-incrustantes para aplicações *offshore*. O objetivo do projeto Nanomar é desenvolver revestimentos que façam a liberação controlada de inibidores de corrosão e de agentes biocidas a partir de recipientes nanoestruturados, os



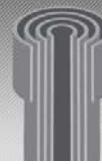
chamados nanocontainers, em zonas danificadas de estruturas como plataformas de petróleo e moinhos de vento.

A coordenação geral do projeto de pesquisa e desenvolvimento em rede é de responsabilidade da Universidade de Aveiro (UAVR) em Portugal. Essa rede internacional de pesquisa conta com a participação, além do Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), do Instituto Max Planck Society (MPIKG/Alemanha) e do Instituto de Cristalografia Russo (IC RAS/Rússia). O projeto Nanomar, com duração de 24 meses, recebe recursos não reembolsáveis do *Seventh Framework Programme for Research FP7*, que é o principal programa de financiamento da União Europeia para iniciativas de P&D.

Além da coordenação geral do projeto Nanomar, a Universidade de Aveiro responde pela caracterização das nanopartículas e execução de ensaios eletroquímicos, enquanto o Max Planck na Alemanha é responsável pela síntese de componentes nanoestruturados. O Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) responderá pelas atividades de incorporação das nanopartículas em tintas, aplicação nos corpos de provas e ensaios de desempenho em campo no laboratório flutuante instalado na cidade de São Sebastião em São Paulo.

O laboratório flutuante ancorado no litoral norte do Estado de São Paulo pode realizar testes em condições de exposição em atmosfera marinha e em imersão total ou parcial em água de mar, além de ensaios na zona de variação de marés e arrebentação de marolas. A estrutura em aço é dotada de plataformas que permitem a sua flutuação e quatro flutuadores para aplicação dos revestimentos a serem analisados, além de racks para fixação dos corpos de prova em diferentes alturas – isso permitirá aos pesquisadores analisar a influência somente da maresia, da maresia combinada com as oscilações advindas das marés e da água do mar nos corpos de prova submersos integralmente.

Apesar do grande potencial das iniciativas do projeto Nanomar, as condições ambientais do laboratório de ensaios de desempenho em campo do IPT não atendem atualmente as especificações ambientais do pré-sal. Por outro lado, essa restrição poderá ser mitigada por meio



de acordos de cooperação com outros laboratórios nacionais e com a indústria de exploração e produção de petróleo no Brasil.

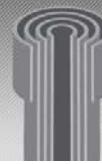
No que se refere às externalidades positivas do projeto Nanomar, bem como do presente estudo de viabilidade e de outros projetos de P&D similares, destaca-se a possibilidade de aceleração do desenvolvimento de soluções adequadas às demandas do ambiente pré-sal, tendo em vista a previsão de realização do primeiro leilão de exploração de petróleo na camada previsto para ao final de outubro de 2013. A aceleração da introdução de inovações tecnológicas no setor de petróleo e gás poderá contar com o Plano Inova Empresa e particularmente o Embrapii, que objetiva fomentar projetos de cooperação entre empresas nacionais e instituições de pesquisa e desenvolvimento para a geração de produtos e processos inovadores.

1.3 Conclusão

A manipulação de materiais em escala nanométrica está atraindo grande interesse devido ao seu potencial de aplicação em diversos campos. De fato, a nanotecnologia tem se mostrado uma das possíveis soluções que poderá ajudar a diminuir ou até mesmo solucionar muitos problemas relacionados com a degradação de materiais atualmente existentes. Por esta razão, mostra-se de grande importância a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos que sejam competitivos e viáveis para serem integrados no mercado internacional. Além disso, faz-se necessário ainda estabelecer um sistema que identifique materiais sustentáveis e de baixo impacto ambiental integrando a nanotecnologia sem causar impactos nocivos futuros.

Embora a aplicabilidade dos nanomateriais esteja relativamente estabelecida em algumas áreas, a potencial utilização prática de diferentes materiais nanoestruturados na prevenção de corrosão encontra-se ainda em seu início e muitos desafios precisam ser superados.

Estudos sugerem que o comportamento da corrosão em materiais nanoestruturados é sensível e depende dos elementos constituintes (composição) e da natureza do ambiente, além de estar estreitamente relacionado à redução do tamanho de grão. Um material nanoestruturado pode apresentar grandes benefícios para o aumento da resistência à corrosão/oxidação para



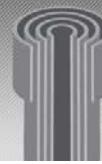
aplicações industriais específicas, desde que as medidas apropriadas sejam tomadas no projeto, composição e refino de grão. Embora sejam esperados avanços promissores para o futuro próximo, muitos desafios ainda persistem no processamento de diversas ligas/compostos nanoestruturados de interesse.

Dentre as áreas que podem ser significativamente beneficiadas por esse avanço, destacam-se os materiais resistentes a oxidação em altas temperaturas. Ao empregar materiais nanoestruturados, pode-se reduzir o teor de elementos mais caros e tóxicos na composição de ligas, gerando ganhos com a potencial redução do custo dos materiais utilizados.

Deve-se destacar que, no que tange à aplicação industrial de revestimentos, a melhoria de desempenho é um fator correlacionado à aspectos como impermeabilidade, resistência ao desgaste/risco e características mecânicas do revestimento, propriedades essas reconhecidamente melhoradas pelos nanomateriais. Tendo em vista a importância da questão da disponibilidade dos nanomateriais, mostra-se necessário o desenvolvimento de novas estratégias de deposição que sejam mais economicamente viáveis, tais como aquelas baseadas em eletrodeposição e química sol-gel.

Nesse contexto, os atuais esforços para redução do tamanho de grão abaixo de 10 nm podem trazer vantagens inesperadas de ligas/metais eletrodepositados. Além de diferentes formas de revestimento nas quais os nanomateriais já mostraram proporcionar uma melhor (ou pelo menos não inferior) resistência à corrosão, o avanço de outras estratégias de prevenção de corrosão pode também trazer grandes benefícios. Dentre os principais avanços, destacam-se os revestimentos inteligentes com inibidores de corrosão liberáveis sob demanda, uma das áreas mais promissoras no que se refere à nanotecnologia aplicada a revestimentos.

De fato, o uso da nanotecnologia no monitoramento e inspeção de corrosão possui um grande potencial para aplicações industriais. No entanto, avanços ainda são necessários na avaliação da resistência à corrosão de materiais e revestimentos nanoestruturados, além do estabelecimento de padrões e normas que assegurem a qualidade e a segurança dessas novas soluções.



2. Prospecção e identificação de potenciais fornecedores de tecnologias

2.1 Introdução

O presente estudo de prospecção tecnológica visa oferecer informações que permitam a identificação de potenciais fornecedores de soluções baseadas em nanotecnologia entre empresas e/ou centros de pesquisas, preferencialmente localizadas no Brasil. Além do foco supracitado, foram considerados que os potenciais produtos ou tecnologias identificadas deveriam oferecer uma maturidade de mercado satisfazendo simultaneamente os seguintes quesitos:

1. Existência de testes pilotos, privados ou não, que projetem a viabilidade técnica do empreendimento;
2. Não necessitem de estudos adicionais, exceção de sua otimização e melhorias naturais de desenvolvimento, para que sua implantação seja efetivada no setor de Óleo & Gás.

2.2 Metodologia

A metodologia para identificação dos potenciais fornecedores de soluções baseadas em nanotecnologia foi realizada em duas fases. A primeira fase de macro prospecção foi realizada com base em métodos e softwares de text mining associados à base de dados e fontes de informação de patentes, artigos científicos e relatórios de mercado.

Os resultados primários gerados pela fase de macro prospecção foram analisados e validados por especialistas em corrosão e análise bibliométrica com experiência no setor de petróleo e gás e na área de nanotecnologia. Em função do baixo volume de patentes de origem nacional, a segunda fase de micro prospecção foi realizada com base na extração de dados da Plataforma Lattes do CNPq e realização de text mining em artigos científicos de pesquisadores brasileiros.



O ponto de partida da fase de macro prospecção baseou-se em conceitos chave como, por exemplo:

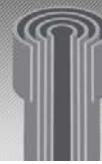
- concrete, cement, steel, pipe, pipeline, surface casing, conductor casing, oil and gas,
- corrosion, degradation, fouling crevice, pitting, biocorrosion, microbial induced corrosion, sulphate reducing bacteria or SRB, stress corrosion cracking or SCC
- coating, covering, corrosion resistant layer, nanocoating, surface nanotechnology, nanostructured metal coating,
- pozzolan, pozzolan concrete, silica, silica fume, metakaolin, geopolymer or microsilica, nanocomposite, nano silica or nano SiO₂, nano Fe₂O₃, carbon nanotubes, sea, seawater, marine, offshore.

Nas pesquisas realizadas foram consideradas as classificações CIP (Classificação Internacional de Patentes) Tabela 2 e *Derwent Class Code* Tabela 3.

Tabela 2 - Classificação Internacional de Patentes (CIP)

B82B	Nano-structures formed by manipulation of individual atoms, molecules, or limited collections of atoms or molecules as discrete units; manufacture or treatment thereof
C04B 24/00	Use of organic materials as active ingredients for mortars, concrete or artificial stone, e.g. plasticisers
C04B 28/00	Compositions of mortars, concrete or artificial stone, containing inorganic binders or the reaction product of an inorganic and an organic binder, e.g. polycarboxylate cements
C09D 5/00	Coating compositions, e.g. paints, varnishes or lacquers, characterised by their physical nature or the effects produced; Filling pastes
C09D 7/00	Features of coating compositions, not provided for in group C09D 5/00 (driers C09F 9/00)

Fonte: CIP (2013)

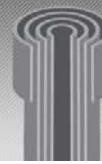


A Tabela 3 baseada na classificação *Derwent Class Code* apresenta os códigos por atividades associadas a indústria de Óleo & Gás.

Tabela 3 - Derwent Class Code indústria de petróleo e gás

H01	Obtaining crude oil and natural gas - including exploration, drilling, well completion, production and treatment. General off-shore platform and drilling technology is included together with the treatment of tar sands and oil shales
H02	Unit operations - including distillation, sorption and solvent extraction
H03	Transportation and storage - only large scale systems are included. Road tankers and retail petrol station-type applications are excluded. Treatment of pollution from marine oil tankers is included
H04	Petroleum processing - including treating, cracking, reforming, gasoline preparation - biosynthesis based on hydrocarbon feedstocks is included
H05	Refinery engineering
H06	Gaseous and liquid fuels – including pollution control. Chemical aspects of catalytic exhaust systems for cars are included as well as liquid or gaseous fuels of non-petroleum origin e.g. methanol or ethanol-based fuels. Combustion improvement additives for liquid fuels are included
H07	Lubricants and lubrication - this excludes self-lubricating surfaces e.g. PTFE coated surfaces and lubrication systems in general. The section includes lubricants of non-petroleum origin e.g. silicone oils
H08	Petroleum products, other than fuels and lubricants - this includes hydraulic fluids and electrical oils even when of non-petroleum origin
H09	Fuel products not of petroleum origin - excluding coal handling, preparation or mining, but including coking, briquetting, peat processing , synthesis gas production, coal gasification. Combustion improvement additives for coal, peat and other non-hydrocarbon based fuels are included together with coal liquefaction and desulphurisation

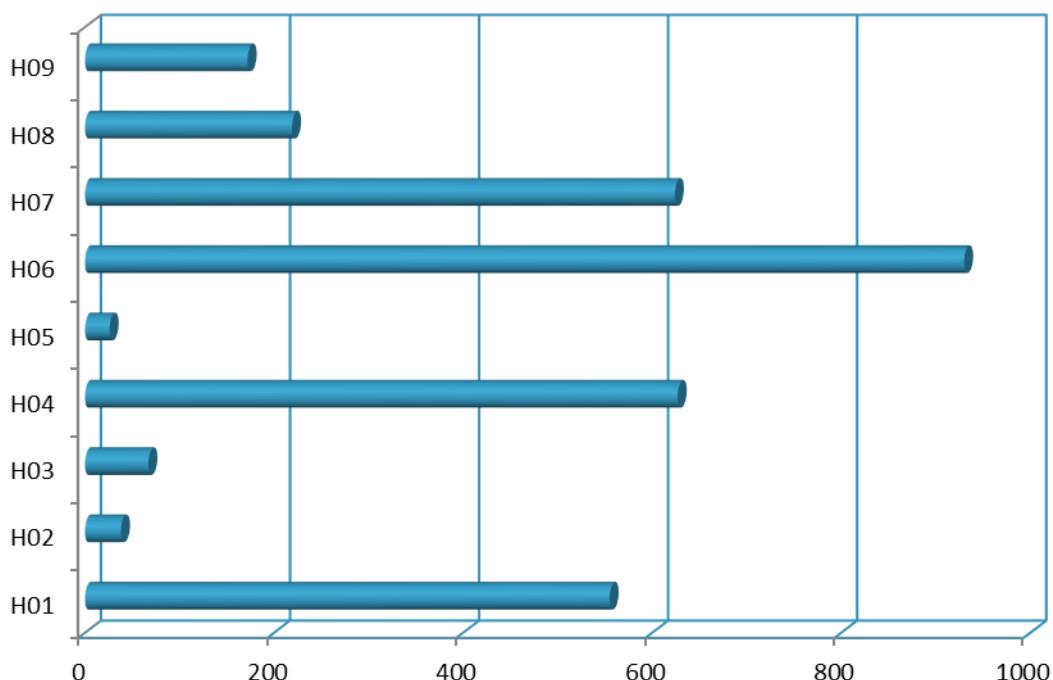
Fonte: Derwent Class Code (2013)



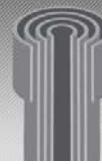
A pesquisa de patentes foi elaborada por meio da combinação dos critérios anteriormente definidos e com foco na classificação Derwent Class Code H01 (Obtaining crude oil and natural gas - including exploration, drilling, well completion, production and treatment. General off-shore platform and drilling technology is included together with the treatment of tar sands and oil shales).

Nesse sentido, foram encontrados 177 documentos (correspondentes a 148 famílias de patentes) entre os 550 documentos de patentes com nanotecnologias aplicadas as atividades estabelecidas na classificação H01 Derwent Class Code – Gráfico #. Esses 177 documentos foram considerados de interesse para o presente trabalho por serem diretamente relevantes para o estudo destas tecnologias ou pelas abordagens tangenciais, mas ainda assim relevante.

Gráfico 2 - Derwent Class Code indústria de petróleo e gás



Fonte: NanoBusiness (2013)

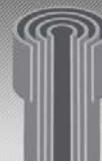


2.3 Áreas de aplicação

Com o objetivo de identificar os diferentes campos de aplicação e tecnologias descritas nos 177 documentos de patente selecionados, foi feita uma análise dos resultados tendo em consideração as classificações de cada patente e a interpretação dos vários conteúdos das mesmas, como Novidade, Descrição, Uso, Vantagens e Reivindicações.

As patentes analisadas foram agrupadas segundo seis categorias distintas, tendo em conta as seguintes considerações:

- **Revestimentos com materiais pozolânicos:** correspondem a documentos de patente divulgando revestimentos com melhorada resistência à corrosão e contendo materiais pozolânicos, com determinados teores de SiO₂, Fe₂O₃ e outros óxidos metálicos; ou materiais contendo ativadores artificiais de pozolana, como o metacaulim ou a sílica ativa;
- **Revestimentos para a Indústria do Óleo e Gás:** correspondem a documentos de patente divulgando revestimentos desenvolvidos especificamente para esta indústria, nomeadamente para oleodutos e cimento para poço petrolíferos, apresentando propriedades e características com melhor resposta às condições específicas a que estes componentes e materiais estão sujeitos;
- **Cimentos geopoliméricos:** correspondem a documentos de patente divulgando cimentos especiais, com propriedades distintas das do cimento Portland, nomeadamente superior resistência à corrosão;
- **Nanorevestimentos:** correspondem a documentos de patente divulgando nanorevestimentos ou revestimentos contendo partículas nanométricas, como nanosilica, nanoprata ou nanotubos de carbono, para aplicações em indústrias diversas, como as indústrias de construção, automóvel e aeroespacial;
- **Nanorevestimentos para a Indústria do Óleo e Gás:** correspondem a documentos de patente divulgando nanorevestimentos ou revestimentos contendo partículas nanométricas e apresentando propriedades e características com melhor resposta às

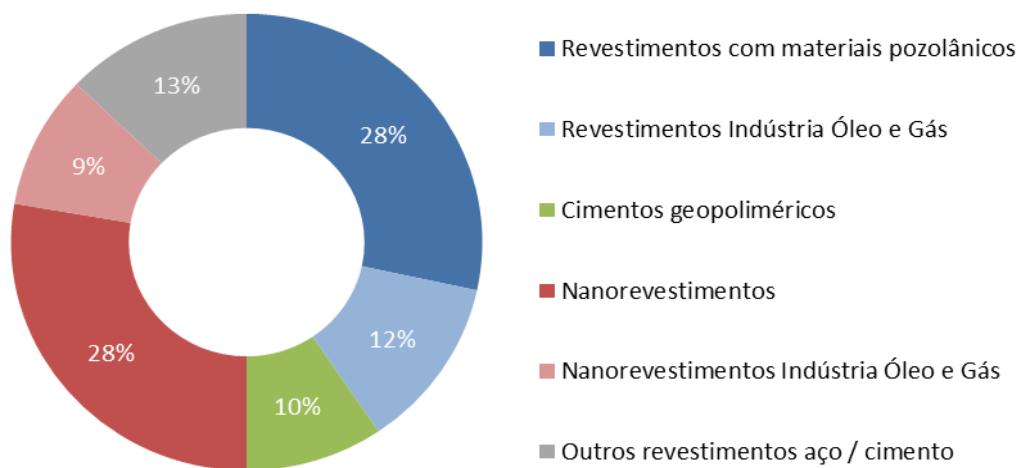


condições específicas a que os componentes desta indústria estão sujeitos, nomeadamente superior resistência à corrosão, à incrustação e a agentes microbianos e

- **Outros revestimentos aço/cimento:** correspondem a documentos de patente divulgando tecnologias para proteção contra a corrosão, ou sua inibição, com aplicações não diretamente relacionadas com as tecnologias em estudo, mas cujos desenvolvimentos e requerentes foram considerados de interesse para o objetivo da presente análise.

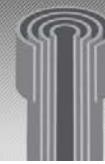
De modo a melhor perceber o interesse e o nível de investimento realizado no desenvolvimento e proteção destas tecnologias, foi analisada a proporção relativa de cada uma delas, no universo de patentes selecionadas.

Gráfico 3 - Proporção das diferentes tecnologias e campos de aplicação



Fonte: NanoBusiness (2013)

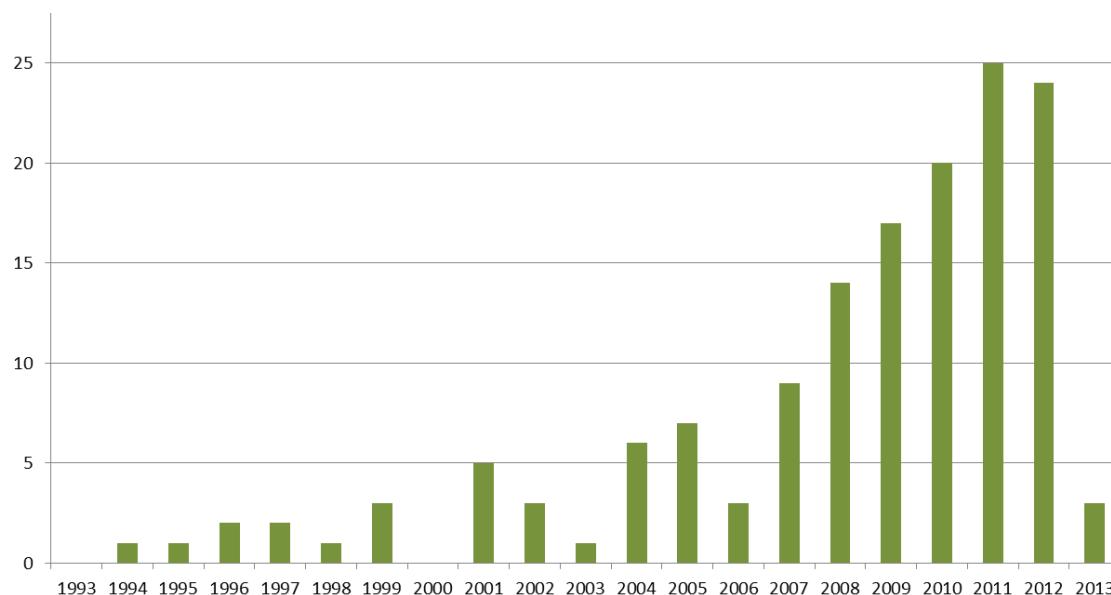
As duas maiores áreas correspondem às dos Revestimentos contendo materiais pozolânicos e dos Nanorevestimentos, ambos para aplicações relacionadas com indústrias diversas, como Indústria da Construção, Automóvel, Aeroespacial, entre outras.



Com relação as áreas Revestimentos e Nanorevestimentos para a Indústria Óleo e Gás, é importante destacar que estas tecnologias consideram diferentes tipos de proteção ou inibição da corrosão resultante da agressividade do ambiente a que os materiais e componentes desta Indústria se encontram expostos. As proporções de ambas as áreas identificadas (9 e 12% respectivamente) são muito semelhantes, o que pode ser explicado pela crescente preocupação desta indústria relativamente aos efeitos severos da corrosão em ambientes marinhos.

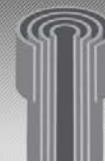
A área de “Outros revestimentos” também se verifica de considerável importância, embora os documentos analisados neste contexto tenham tido em consideração aplicações e mecanismos um pouco diferentes daqueles que são objeto de estudo no presente documento.

Gráfico 4 - Evolução Tecnológica Global



Fonte: NanoBusiness (2013)

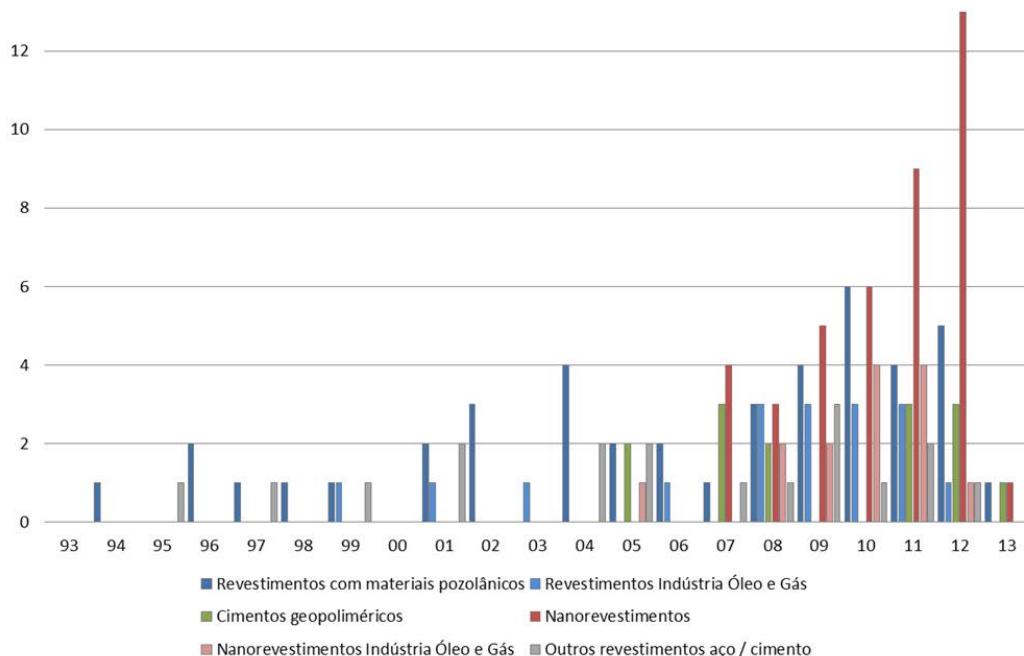
A análise do Gráfico 4 mostra que os desenvolvimentos realizados no âmbito das tecnologias desenvolvidas nesta área apresentam, claramente, um comportamento crescente, com ligeiras oscilações.



A maior intensidade no desenvolvimento e proteção destas tecnologias verificou-se nos últimos cinco anos, sendo que foi observado nas últimas pesquisas para o presente relatório, 21 de Fevereiro de 2013, a publicação de três novos pedidos de patente. Este fato denota e intensifica a percepção do interesse, que estas áreas tecnológicas e soluções associadas têm suscitado e, por conseguinte, o potencial de desenvolvimento e crescimento que a mesma apresenta.

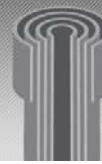
Com o objetivo de perceber a evolução e o nível de maturidade de cada uma das diferentes tecnologias e campos tecnológicos classificados e identificados, o Gráfico 5 apresenta o número de patentes publicadas por área, ao longo do período de tempo considerado.

Gráfico 5 - Evolução Tecnológica Global Área de Aplicação



Fonte: NanoBusiness (2013)

Todas as áreas tecnológicas consideradas apresentam um crescimento relevante, mais ou menos acentuado, no período de tempo em análise. A área dos Nanorevestimentos é aquela que mais se destaca, apresentando uma evolução crescente muito acentuada desde 2007, com um pico de publicações verificado no ano passado, 2012. Esse fato denota o elevado interesse atual nesta área e tecnologias, bem como o grau de investimento em P&D e subsequente proteção dos



avanços realizados. Ainda na área da Nanotecnologia, verifica-se uma maior intensidade no desenvolvimento de Nanorevestimentos específicos para indústria do Óleo e Gás, a partir de 2005.

Cabe também notar que, embora a área dos Revestimentos para a indústria Óleo e Gás tenha registado maior número de publicações no final da década passada, a sua evolução tem sido crescente, com um maior número de invenções protegidas a partir de 2008.

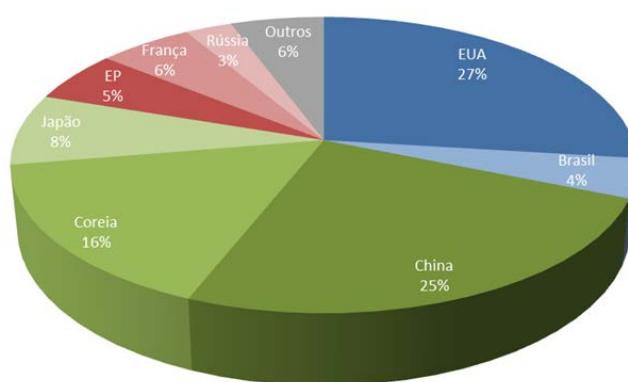
2.4 Indicador de proteção geográfica

O indicador de Proteção Geográfica foi desenvolvido tendo em consideração, por um lado, os países nos quais se verificou um maior número de registo de patente, intitulado como Países de Prioridade (países onde as tecnologias identificadas foram desenvolvidas) e, por outro, os países nos quais os requerentes desses pedidos de patente optaram por estender a sua proteção, intitulado como Países de Extensão.

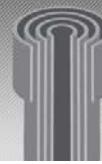
■ Países de prioridade

Identifica quais os países que mais contribuíram para os avanços tecnológicos nas áreas consideradas e, consequentemente, que foram os mais importantes para atividades de P&D realizadas.

Gráfico 6 - Países de Prioridade



Fonte: NanoBusiness (2013)



A criação de novas soluções tecnológicas nas áreas em estudo está, geograficamente, muito concentrada na Ásia, sendo a China líder nos avanços tecnológicos neste continente (25% dos documentos de patente analisados), seguida da Coreia do Sul (16%) e do Japão (8%).

No continente Americano, verifica-se a grande relevância dos Estados Unidos, sendo inclusivamente este o país apresentando o maior número de desenvolvimentos protegidos (cerca de 27% do total de documentos de patente analisados). A Europa e a Eurásia apresentam um número de publicações mais discreto, detendo em conjunto aproximadamente 14% dos avanços protegidos nestas áreas.

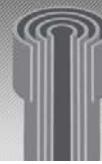
■ Países de extensão

São países ou regiões que, no período de tempo considerado, foram os mais designados pelos detentores das tecnologias desenvolvidas, para estender a proteção das mesmas pelo direito de patente. Esta informação poderá ser indicadora do potencial deste mercado, em nível mundial.

Gráfico 7 - Países de extensão da proteção



Fonte: NanoBusiness (2013)



Analizando o Gráfico 7 e partindo do princípio que a escolha dos países designados correspondem aos mercados mais interessantes para comercialização das tecnologias desenvolvidas, podemos verificar que também aqui a sua proteção se encontra concentrada na Ásia e na América.

A China apesenta-se como líder em termos de proteção de desenvolvimentos nestas áreas, com cerca de 25% das patentes analisadas no presente estudo, protegidas neste país. Também a Coreia do Sul e o Japão apresentam uma parcela relevante no período de tempo considerado, com 14 e 10%, respectivamente.

Deve-se destacar o grande peso da área WO, cerca de 29%, que representa patentes protegidas a nível internacional, que podem estar ainda numa fase em que abrangem todos os países contratantes do PCT (Patent Cooperation Treaty).

A análise deste indicador vem confirmar o elevado interesse nestas áreas tecnológicas, nomeadamente nos produtos e processos resultantes das mesmas, a nível mundial.

2.5 Análise dos requerentes

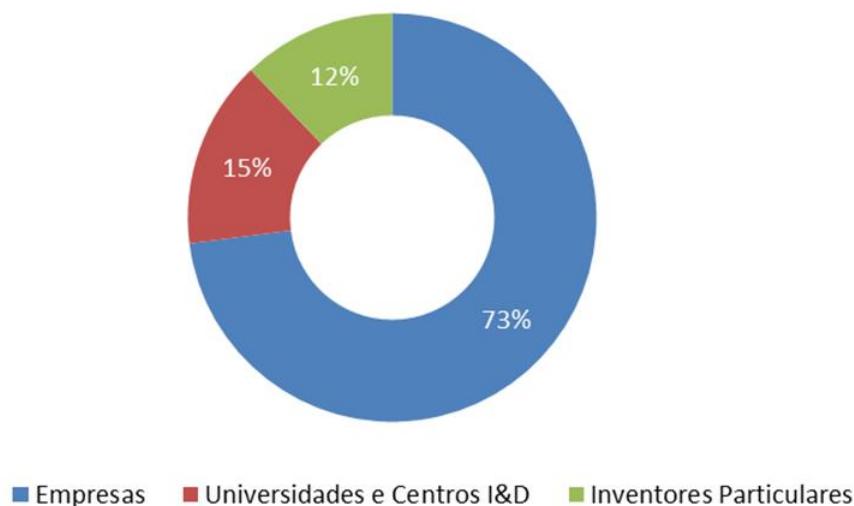
O presente subcapítulo pretende proporcionar informação relevante acerca dos requerentes e tipos de requerentes que mais patentes protegeram nestas áreas, permitindo esta análise uma indicação do estado de maturidade das mesmas.

▪ Natureza dos principais requerentes

Mostra-se interessante estudar a natureza dos requerentes de patentes nas áreas tecnológicas em análise, uma vez que esta pode oferecer informações inerentes a quem lidera o desenvolvimento da tecnologia.



Gráfico 8 - Natureza dos principais requerentes



Fonte: NanoBusiness (2013)

Verifica-se no Gráfico 8 que grande parte da pesquisa nestas áreas é conduzida por empresas (cerca de 73% dos documentos analisados), o que denota que o nível de maturidade das mesmas já se encontra traduzido em produtos totalmente desenvolvidos, testados e disponíveis no mercado internacional.

Observa-se, ainda, uma porcentagem considerável de pesquisadores particulares e instituições de pesquisa, como Universidades e Institutos de P&D, com esforços de proteção nestas áreas, particularmente nos campos tecnológicos dos Nanorevestimentos e dos Nanorevestimentos para a indústria Óleo e Gás e na síntese de Geopolímeros.

▪ **Distribuição dos requerentes por número de patentes submetidas**

A distribuição dos requerentes por número de patentes indica a percentagem de entidades com mais de uma patente publicada nas áreas em estudo e, portanto, com maior grau de investimento realizado relativamente a P&D e proteção de soluções inovadoras, nestas áreas.

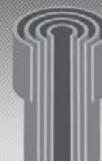
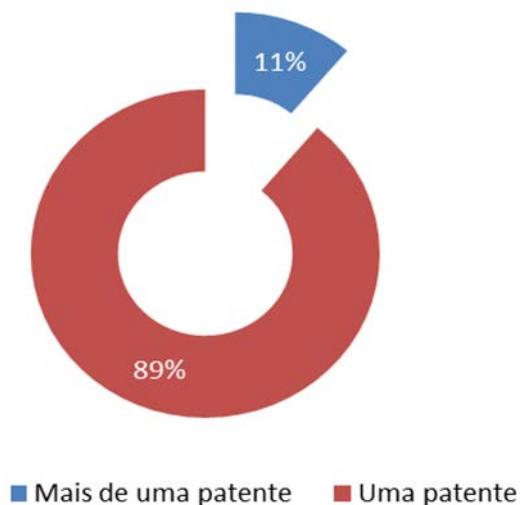


Gráfico 9 - Distribuição dos requerentes por número de patentes submetidas



Fonte: NanoBusiness (2013)

Apesar das áreas tecnológicas analisadas apresentarem já algum grau de maturidade, nomeadamente as áreas de Revestimentos com materiais pozolânicos e de Revestimentos para a indústria Óleo e Gás, verifica-se que não existe uma grande proporção de entidades com mais de uma patente publicada, o que denota uma liderança tecnológica ainda pouco intensa, com algum grau de desagregação.

Tendo em consideração a evolução da área analisada, segundo a qual nos últimos anos se tem intensificado os desenvolvimentos nestas áreas, a tendência será para as entidades requerentes continuarem ou reforçarem as suas atividades de pesquisa nestes campos, procedendo na sua generalidade à proteção das invenções resultantes, por pedido de patente.

▪ Liderança tecnológica

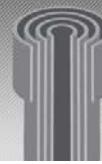
O indicador Liderança Tecnológica pretende caracterizar as áreas tecnológicas analisadas, em termos dos requerentes que publicaram maior número de documentos no período de tempo considerado, identificando as entidades que apresentam maior impacto tecnológico ou maior grau de avanço e evolução tecnológica, no período de tempo considerado.



Tabela 4 - Principais requerentes na área

Requerentes	Nº Patentes
HALLIBURTON ENERGY SERVICES	12
W. R. GRACE & CO	11
INFRAMAT CORP	8
DENKI KAGAKU KOGYO KK	7
TAIHEIYO CEMENT CORP	6
CHINA NAT PETROLEUM CORP	6
SUB-ONE TECHNOLOGY INC	6
PETROBRAS PETROLEO BRASIL SA	4

Sendo a identificação de entidades relevantes nestas áreas um objetivo importante do presente trabalho, uma descrição detalhada de cada entidade, com informação comercial e financeira específica é apresentada a seguir.



HALLIBURTON ENERGY SERVICES



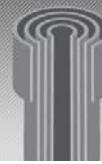
www.halliburton.com

Halliburton Energy Services é um dos maiores fornecedores mundiais de serviços de campos petrolíferos para o setor da energia. A empresa está envolvida em atividades várias relacionadas com a produção de petróleo e indústria do gás, em todo o ciclo de vida do reservatório - desde a localização de hidrocarbonetos e gestão de dados geológicos, a perfuração e avaliação de formação, a construção e conclusão de poços, e a optimização da produção durante a vida do campo petrolífero. A empresa, com operações em cerca de 80 países, tem sede dual em Houston, Texas e no Dubai, Emirados Árabes Unidos; e emprega cerca de 68.000 pessoas.

A empresa registou receitas de \$ 24.829 milhões durante o exercício encerrado em Dezembro de 2011, um aumento de 38,1% sobre o ano fiscal de 2010. O lucro operacional da empresa foi de \$ 4.737 milhões no ano fiscal de 2011, um aumento de 57,4% em relação ao ano fiscal de 2010. O lucro líquido foi de \$ 2.839 milhões no ano fiscal de 2011, um aumento de 54,7% em relação ao ano fiscal de 2010.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

EP1384703A2	<i>Well cementing compositions</i>
CA2553892C	<i>Contained micro-particles for use in well bore operations</i>
WO2012156663A1	<i>Settable compositions containing metakaolin having reduced Portland cement content</i>
US7044224B2	<i>Permeable cement and methods of fracturing utilizing permeable cement in subterranean well bores</i>
EP1805392B1	<i>Casing strings and methods of using such strings in subterranean cementing operations</i>
WO2004101953A1	<i>Methods of cementing in subterranean zones penetrated by well bores using biodegradable dispersants</i>
WO2008139140A1	<i>Well treatment compositions and methods utilizing nano-particles</i>



W. R. GRACE & CO

GRACE
Enriching Lives, Everywhere.

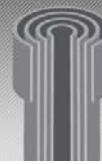
www.grace.com

W.R. Grace & Co está envolvida na indústria dos produtos químicos e materiais especiais. A empresa opera nas Américas, Ásia-Pacífico, Europa, Oriente Médio e África e está sediada em Columbia, Maryland, empregando cerca de 6.300 pessoas.

A empresa registrou receitas de \$ 3.211 milhões durante o exercício encerrado em Dezembro de 2011, um aumento de 20,1% sobre o ano fiscal de 2010. O lucro operacional da companhia foi de \$ 426,8 milhões durante o ano fiscal de 2011, um aumento de 51,8% sobre o ano fiscal de 2010. O lucro líquido foi de 269,4 milhões dólares no ano fiscal de 2011, um aumento de 30,1% sobre o ano fiscal de 2010.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

CA2181518	Nitrite-based corrosion inhibitors with improved anodic and cathodic inhibiting performance
JP03224249B	Concrete and the corrosion suppression method
KR1997006221	Cement anodic and cathodic corrosion inhibitor comprises nitrite of alkali or alkaline earth metal, glycol to enhance nitrite and superplasticiser
MX225216	Hydraulic cement compsn. for corrosion protection of steel reinforcing bars comprises cement, alkali or alkaline earth metal nitrite, cathodic corrosion inhibitor i.e. organic acid, salt and ester(s), zinc salts or iron phosphate
CA2023830	Corrosion inhibiting hydraulic cement additives and compositions containing same
WO1997015535	Nitrogenous strength enhancers for portland cement
WO1996022951	Improved corrosion inhibiting formulations with calcium nitrite
JP03782472	The corrosion suppression composition for reinforcement concrete, and construction



DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

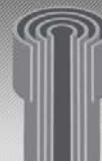
DENKA

www.denka.co.jp

Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha foi criada em 1915 para a produção de carboneto de cálcio e adubos químicos, utilizando recursos de pedra calcária nas suas instalações de energia elétrica internas. Desde então, cresceu e se tornou um fabricante de produtos químicos únicos envolvidos na produção e distribuição de uma ampla gama de produtos químicos, desde materiais inorgânicos e orgânicos até materiais electrónicos e produtos de resina processada.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

WO2011108159	<i>Calcium ferroaluminate compound, cement admixture and process for producing same, and cement composition</i>
JP04593383	<i>The corrosion resistance composite body</i>
JP2005132682	<i>Polymer cement composition</i>
JP04233627	<i>A sea-water-resistive-cement mixing material and a cement composition using the same</i>



TAIHEIYO CEMENT CORPORATION



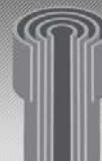
www.taiheiyo-cement.co.jp

Taiheiyo Cement Corporation fabrica uma gama de produtos cimentícios e está também envolvida em vários negócios incluindo a fabricação de materiais industriais (incluindo calcário), tratamento e gestão de resíduos e imobiliário. A empresa atua principalmente no Japão e sediada em Tóquio, no Japão, empregando cerca de 15.872 pessoas.

A companhia registrou receitas de JPY 726.476 milhões durante o exercício encerrado em Março de 2011, um decréscimo de 0,3% em relação ano fiscal de 2010. O lucro operacional da empresa foi JPY 16.433 milhões no ano fiscal de 2011, comparado a um lucro operacional de JPY 3.573 milhões no ano fiscal de 2010. O lucro líquido foi JPY 5.162 milhões no exercício de 2011, comparado a um prejuízo líquido de JPY 37.042 milhões em ano fiscal de 2010.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

JP04861565	<i>Weight mortar</i>
JP04356853	<i>Reinforced concrete</i>
JP04167787	<i>Composite member</i>
JP2001253745	<i>Fiber-reinforced concrete</i>



CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION



www.cnpc.com.cn

China National Petroleum Corporation (CNPC) é uma empresa de energia integrada. Está envolvida em operações de petróleo e gás, a montante e a jusante, produtos químicos, engenharia e construção, e fabricação de equipamentos de petróleo. A CNPC opera principalmente na China, e tem interesses em cerca de 33 países. A empresa está sediada em Pequim, na China.

A companhia registrou receitas de US \$ 369.002 milhões durante o exercício encerrado em Dezembro de 2011, um aumento de 38,4% sobre o ano fiscal de 2010. O lucro operacional da empresa foi 28.155 milhões no ano fiscal de 2011, um decréscimo de 0,3% em relação ao ano fiscal de 2010. O lucro líquido foi US \$16,346.8 milhões no ano fiscal de 2011, um aumento de 8,5% sobre o ano fiscal de 2010.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

CN101328382	<i>Nano sulfate reducing bacteria corrosion preventive coating for gathering and transferring pipeline and manufacturing method thereof</i>
CN201218362	<i>Oil field gathering and transportation pipeline with nano anti-scaling and anti-corrosion coating</i>
CN100582187	<i>Nanometer antiscaling anticorrosive paint for conduit gathering pipeline and manufacturing method thereof</i>



PETROLEO BRASILEIRO S.A



www.petrobras.com.br

Petróleo Brasileiro SA (Petrobras) é uma empresa integrada de petróleo e gás. Está envolvida na exploração, produção, refino, transporte e distribuição de petróleo, gás e produtos relacionados. A empresa atua principalmente no Brasil. A Petrobras tem sede no Rio de Janeiro, Brasil e emprega cerca de 81.918 pessoas.

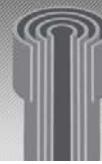
A empresa registrou receitas de \$ 145.915 milhões no exercício encerrado em Dezembro de 2011, um aumento de 21,1% sobre o ano fiscal de 2010. O lucro operacional da empresa foi de \$ 27.285 milhões durante o ano fiscal de 2011, um aumento de 3,5% sobre o ano fiscal de 2010. O lucro líquido foi de \$ 20121 milhões no exercício de 2011 um aumento de 0,3% sobre o ano fiscal de 2010.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

BR200600543 | *Pasta cimentante geopolimerizada e método de preparação*

BR200400424 | *Método para a proteção externa de fundo de tanque de armazenamento assentado em base de concreto*

BR200600622 | *Pasta cimentante geopolimerizada em soluções alcalinas de koh e ca (oh) 2 e método de preparação*



INFRAMAT ADVANCED MATERIALS

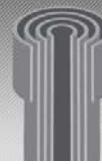
Inframat®

www.inframat.com

Inframat Advanced Materials é um fabricante e distribuidor de materiais nanoestruturados que oferece nanorevestimentos e uma ampla gama de materiais avançados para a indústria aeroespacial, de defesa, eletrônica, cerâmica e de máquinas e para aplicações na fronteira da tecnologia de catalisadores, tecnologia nano-magnética, galvanoplastia, tratamento de água, bioengenharia, revestimentos de nanohidroxiapatita e biosensores.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

WO9910120	<i>Incorporating grain growth inhibitor into nanostructure material</i>
WO9910121	<i>Incorporating grain growth inhibitor into superfine material</i>
US6277774	<i>Grain growth inhibitor incorporation into superfine material for bulk and coating applications, involves forming superfine material/inhibitor precursor composite which is treated to convert precursor into inhibitor</i>
US6287714	<i>Incorporation of grain inhibitor into nanostructured material involves incorporating and treating grain growth inhibitor polymeric precursor into nanostructured material or nanostructured intermediate material</i>
US2001034296	<i>Superfine material for bulk and coating applications, comprises grain growth inhibitor polymeric precursor</i>
US2005081680	<i>Superfine alloy used as feedstocks for bulk and superfine coating applications, comprises titanium carbide as grain growth inhibitor</i>
US2008166493	<i>Coating composition for coating a solid surface e.g. as a painting formulation comprises ceramic nanoparticles that are capable of inhibiting contaminants from adhering to a solid surface</i>
US2008311306	<i>Thermal spray feedstock composition useful for coating surface of land-based gas turbines, comprises superfine ceramic material comprising grains having average longest dimension in specified range, and grain growth inhibitor</i>



SUB-ONE TECHNOLOGY INC

sub|one
Sub-One Technology

www.sub-one.com

A **Sub-One Technology** fabrica e distribui soluções para tratamento de superfícies internas. Por meio de sua tecnologia patenteada InnerArmor, a empresa atende clientes grandes dos setores de petróleo e gás/energia, processamento químico, indústria e gases especiais, automotivo, processamento de alimentos, papel e celulose, semicondutores, aeroespacial, geotérmica e indústrias metalúrgicas.

Famílias de patentes identificadas no presente estudo

WO2009006178	<i>Method for formation of diamond-like carbon coatings by plasma enhanced chemical vapor deposition on internal surface of hollow component (claimed).</i>
US2009017222	<i>A method of coating an interior surface of a workpiece. Uses include but are not limited to pipes, valves and pumps exposed to corrosive environment in the oil, chemical or semiconductor industries.</i>
US2009017230	<i>Method of coating an interior surface of a metallic workpiece (claimed) e.g. conductive pipe for a tubing system.</i>
WO2009006179	<i>For forming a diamond-like carbon coating by plasma enhanced chemical vapor deposition useful for preparing a coated product (claimed).</i>
US2009035483	<i>Method for coating surface of workpiece such as valve, pressure regulator and tube.</i>
WO2009140417	<i>For coating at least one exterior surface of workpiece (claimed) e.g. pipe, piston rings; for thermal solar and other applications e.g. anti-corrosion applications.</i>



2.6 Identificação de outras empresas relevantes

Nesta seção são identificadas outras entidades que, apesar de não apresentarem ainda uma quantidade relevante de documentos de patente publicados, são consideradas de interesse para o presente trabalho, quer pelo tipo de investigação realizado, quer por produtos desenvolvidos, já disponíveis no mercado.

■ **Cortec Corporation | EUA**

A Cortec é um fabricante de revestimentos cujas formulações fornecem proteção multimetálica. A empresa disponibiliza uma gama completa de inibidores de corrosão para proteger os metais ferrosos e não ferrosos, incluindo formulações que protegem as combinações de metais, para proteção, a curto e longo prazo.

www.cortecvci.com

■ **Chemical Containment Systems | EUA**

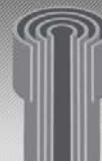
Fabricante e distribuidor tendo desenvolvido uma formulação selante projetada especificamente para penetrar superfícies de concreto para maior resistência à corrosão, resistência à permeação resistência aos raios UV e hidrofobicidade aumentada. As aplicações deste produto incluem contenção secundária, concreto, mármore, trabalho em pedra, tijoleira e pavimentos de polímeros.

www.chemicalcontainment.com

■ **CTC Nanotechnology GmbH | Alemanha**

A Nanotechnology CTC GmbH produz atualmente mais de 76 produtos nano-biológicos diferentes para o tratamento de superfícies diversas. A gama é dividida em três graus de qualidade: consumo, comercial e industrial. Os produtos são particularmente valiosos para a refinação de superfícies industriais tais como fachadas ou vidro, e tratamentos de fácil limpeza ou de autolimpeza para para-brisas de veículos, pintura, jantes ou superfícies de cozinha feitas de aço inox, etc.

www.ctc-nanotechnology.com



■ **DuraSeal Pipe Coating | EUA**

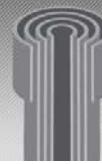
A DuraSeal Pipe Coating desenvolveu um processo de revestimento que retarda a corrosão e fortalece o material ao qual é aplicado. A empresa tem aplicado com sucesso o seu revestimento DuraSil para perfuração e tubulação de óleo com resultados positivos. Seu produto de revestimento nano-molecular DuraSil possui a capacidade de penetrar profundamente no substrato, ou na superfície dos materiais aos quais é aplicado, e ligar-se quimicamente com os íons livres no interior do material, bem como sobre o substrato. Isso permite ao DuraSil tornar-se uma parte permanente e integrante do substrato, devido à formação de novas moléculas dirigidas para a conclusão da reação. A empresa está sediada em Kansas City, EUA.

www.duraseal.com

■ **Hardide Coatings | Reino Unido**

A Hardide Coatings desenvolve revestimentos de carboneto de tungsténio com base de metal para superfícies interiores e exteriores. A empresa comercializa os seus produtos para as indústrias do Petróleo e Gás, Aeroespacial, Farmacêutica, Papel e Transformação Alimentar. Os revestimentos possuem uma combinação única de propriedades que as tornam resistentes à erosão, abrasão e a elementos químico, sendo ao mesmo tempo tenazes, dúcteis e resistentes ao impacto. Eles são aplicados por CVD a baixa temperatura o que permite um revestimento mais flexível, que pode revestir superfícies internas e formas complexas.

www.hardide.com



■ **Industrial Hard Carbon | EUA**

Fabricante de acabamentos e revestimentos especializados, constituídos por diamante nano cristalino e carboneto de silício nano-cristalino. As temperaturas de funcionamento dos revestimentos de película fina de carbono rígido da Industrial Hard Carbon variam de -200°C e 600°C e permitem suportar tensões de tracção/compressão superiores a 4000 psi. As propriedades destes revestimentos de película fina de carbono rígido incluem isolamento eléctrico, condutividade térmica, lubricidade à resistência ao desgaste e resistência à corrosão

www.industrialhardcarbon.com

■ **MBI Coatings | EUA**

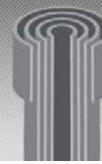
Empresa especializada em engenharia de superfície e serviços de revestimento. Os revestimentos aplicados incluem revestimentos HVOF, revestimentos spray de plasma, revestimentos de arame de arco duplo, revestimentos antiaderentes, revestimentos cerâmicos, revestimentos de metais duros, revestimentos do tipo amorfos ultraduros, revestimentos de polímeros de liberação extremas, revestimentos de baixa fricção e revestimentos de metal e ligas. Estão também disponíveis serviços de revestimento no local, como pulverização térmica portátil, pulverização de chama & revestimento de polímero e cumprem as especificações industriais, comerciais, militares e da aeronáutica.

www.mbicoatings.com

■ **MesoCoat, Inc. | EUA**

A MesoCoat desenvolve e fornece soluções para combater o desgaste e a corrosão, usando tecnologias avançadas de engenharia de superfície. A empresa vende seus produtos para empresas com atividade na Indústria do Óleo e Gás, Aeroespacial e Defesa, Infraestruturas, Energia, entre outros mercados.

www.mesocoat.com



■ **Modumetal | EUA**

A Modumetal criou uma liga de produtos nano-laminados revolucionária, mais fortes e mais leves que o aço que poderão substituir metais convencionais e compósitos em muitas aplicações, começando por armaduras militares e, eventualmente, sendo aplicada em carros, aviões, edifícios e outros setores do transporte e da construção.

www.modumetal.com

■ **Nanolab, Inc. | EUA**

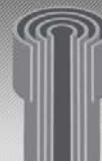
Fabricante de nanotubos de carbono e outros nanomateriais e processamento dos mesmos em composições de revestimento. A empresa desenvolve revestimentos especializados, de acordo com os requisitos dos clientes, podendo estes apresentarem características melhoradas como elevada resistência, elevada condutividade elétrica e térmica, entre outras.

www.nano-lab.com

■ **Nanovere Technologies, LLC | EUA**

Fabricante de nanorevestimentos para a indústria automóvel, industrial e marítima. Os revestimentos apresentam cor, brilho e restauração de dureza, resistência aos raios UV, resistência química, resistência aos riscos, autolimpeza de óleo e água, afastamento de algas, sujidade, óleo, fuligem, gelo e outros contaminantes da superfície.

www.nanocoatings.com



■ **NanMat Technology | Taiwan**

Fabricante de nano-revestimentos, incluindo revestimentos nanocerâmicos. Os tipos de revestimentos incluem revestimentos nanocerâmicos baseados em sol-gel antirreflexo, à temperatura ambiente. Os revestimentos podem ser aplicados por imersão, pulverização, ou rolete em materiais tais como metais, cerâmicos, pedra, cimento, vidro e plásticos. A espessura do revestimento pode variar de menos de um micrómetro a algumas dezenas de deidades de interesse, micrômetros.

www.nanmat.com.tw

■ **Nanto Protective Coating | Itália**

A Nanto Protective Coating desenvolve e comercializa tintas e revestimentos que servem como um dos principais métodos para proteção de superfícies metálicas contra a corrosão. A empresa desenvolve duas famílias de revestimentos protetores contendo nanopartículas. O primeiro, da série NPC-100 consiste num conjunto de revestimentos anticorrosão de elevada eficiência para a indústria naval, indústria pesada e de construção. O segundo, da série NPC-200 consiste num conjunto de revestimentos à prova de fogo e de elevada resistência térmica, visando instalações de gasodutos em terra para o setor de petróleo e energia e de condutas para água.

Os produtos oferecidos pela N.P.C. são os únicos que combinam as características de revestimentos anticorrosão de ponta e os benefícios adicionais de nanoargilas como elementos de barreira. A empresa está sediada em Padova, na Itália.

www.nantopaint.com



▪ **Nantogate | Alemanha**

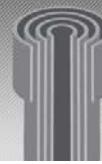
A Nanogate é o principal fornecedor internacional integrado de sistemas de superfícies de elevado desempenho. A tecnologia desenvolvida pela Nanogate permite melhorar produtos através do uso de nanotecnologia, dotando as superfícies com funções e propriedades específicas. A Nanogate abrange toda a cadeia de valor, desde a seleção de matérias-primas até à produção de superfícies e oferece uma competência única tanto em termos de materiais como de integração de processos. A empresa fecha a lacuna entre os fabricantes de matérias-primas e de implementação industrial em produtos, tornando a interface decisiva para a comercialização de nanotecnologia química. A empresa está sediada em Quierschied-Göttelborn, na Alemanha.

www.nanogate.com

▪ **ODB-Tec | Alemanha**

Com base em pesquisa científica extensa, a ODB-Tec desenvolveu uma série de revestimentos originais nano-estruturados para uma ampla variedade de aplicações comerciais.

www.odb-tec.com



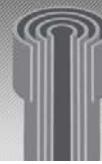
- **Tesla NanoCoatings Inc. | EUA**

A Tesla Nanocoatings Inc. desenvolve camadas protetoras (pinturas) e distribui o produto Teslan Carbon Nanocoating, que consiste num sistema de dois-revestimentos que pretende substituir o tradicional sistema de três-revestimentos, usado extensivamente na proteção contra a corrosão em aços. O revestimento da Tesla utiliza nanotubos de carbono que se auto-organizam em estruturas de corda, tornando o revestimento altamente condutor, resistente e flexível. Esse revestimento permite um controle de corrosão superior e estende o ciclo de vida do revestimento, proporcionando uma redução de custos significativa e aumentando a segurança. O Exército dos EUA identificou como revolucionária esta tecnologia da Tesla contra a corrosão, e os editores da R&D Magazine selecionaram-na como um dos "produtos tecnicamente mais significativos em 2011", atribuindo-lhe o prémio R&D 100. A empresa está sediada em North Canton, nos EUA.

www.teslanano.com

Apesar das barreiras associadas aos idiomas praticados por outras entidades de interesse para o âmbito do presente projeto, sendo essas essencialmente asiáticas, apresentamos, contudo, às referências das seguintes instituições:

- **Kelamayi Keneng Corrosion Resistant Technology | China;**
- **Nnyang Technological University | Singapura;**
- **National University of Singapore | Singapura;**
- **Kunsul Chemical Industrial Co Ltd | Coreia do Sul;**
- **Shanghai George Fischer Yada Plastic Pipe Fittings Product Co Ltd | China;**
- **Shengli Oilfield Company | China;**
- **Nanjing University | China;**
- **Institute Metal Research Chinese Academy | China;**
- **China University of Petroleum | China;**
- **Jiangsu CUMT Dazheng Surface Engineering | China;**
- **Daqing Petroleum Institute | China;**
- **Beiyou Venture Science & Technology Co. | China;**
- **Hunan Nanofilm New Material Technology | China.**

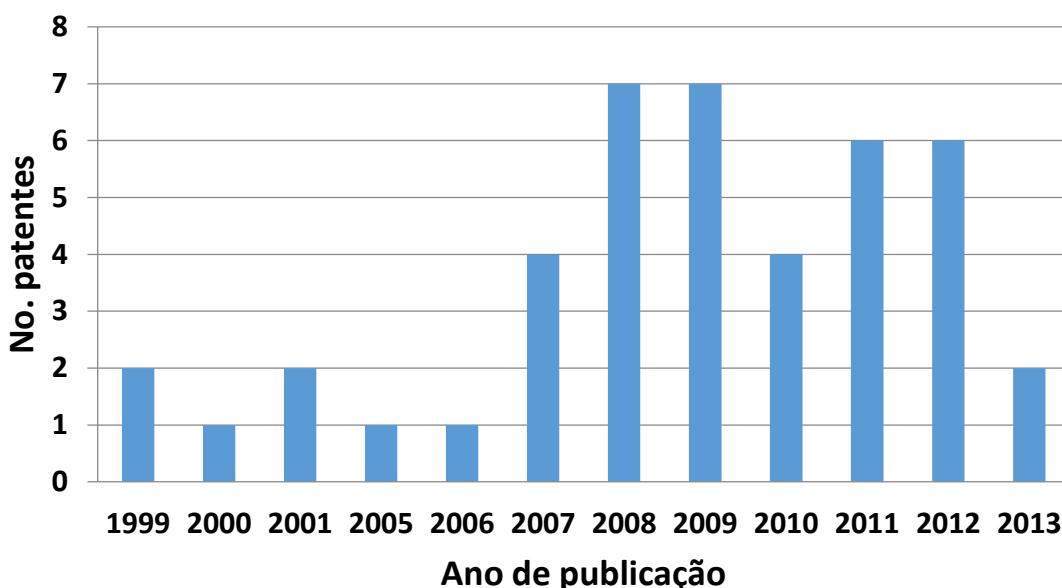


2.7 Microprospecção e validação dos resultados

Com base nas patentes e tecnologias identificadas na primeira fase de macro prospecção, os resultados primários gerados foram analisados por um grupo de especialistas em corrosão e análise bibliométrica com experiência no setor de Óleo & Gás e na área de nanotecnologia. Após validação das informações obtidas na fase de micro prospecção, foram selecionadas 43 patentes do conjunto de 177 anteriormente identificado.

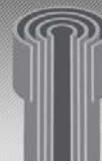
O Gráfico 10 apresenta a evolução do patenteamento por ano de publicação dos 43 documentos selecionados. Assim como o indicador de Evolução Tecnológica apresentado na macro prospecção, percebe-se um comportamento crescente com ligeiras oscilações, com maior intensidade no desenvolvimento e proteção destas tecnologias nos últimos cinco anos.

Gráfico 10 - Evolução do número de patentes por ano de publicação



Fonte: NanoBusiness (2013)

O indicador Liderança Tecnológica elaborado a partir da micro prospecção é apresentado na Tabela 5. Entre as entidades que apresentam maior impacto tecnológico ou maior grau de avanço



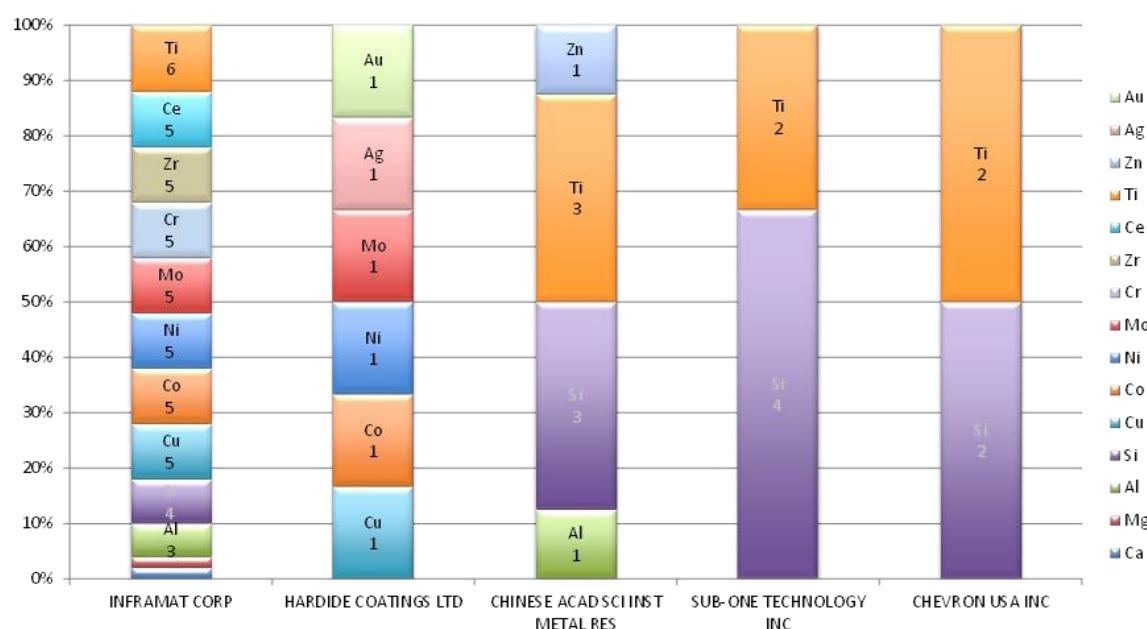
e evolução tecnológica no período de tempo considerado, destacam-se Inframmat Advanced Materials e Sub-One Technology, com 8 e 6 patentes depositadas respectivamente.

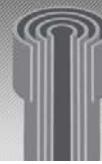
Tabela 5 - Indicador de liderança tecnológica da microprospecção

Requerentes	Nº Patentes
INFRAMAT CORP	8
SUB-ONE TECHNOLOGY INC	6
CHINESE ACAD SCI INST METAL RES	3
CHEVRON USA INC	2
HARDIDE COATINGS LTD	2

O Gráfico 11 apresenta os elementos que caracterizam as tecnologias utilizadas por essas empresas no desenvolvimento de suas soluções. Como demonstrado, os nanorevestimentos baseados em sílica e titânio possuem maior participação, sendo utilizados por quatro das cinco empresas identificadas no indicador de liderança tecnológica.

Gráfico 11 – Partículas citadas em patentes por empresa





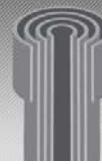
2.8 Conclusões dos resultados da primeira fase de prospecção tecnológica

Embora o estudo de prospecção tecnológica objetivasse identificar potenciais fornecedores de soluções baseadas em nanotecnologia para revestimentos localizados no Brasil, não foram identificadas empresas ou centros de pesquisa no país que possuam produtos ou tecnologias com maturidade de mercado suficiente e que satisfizessem simultaneamente os seguintes quesitos anteriormente apresentados:

1. Existência de testes pilotos, privados ou não, que projetem a viabilidade técnica do empreendimento;
2. Não necessitem de estudos adicionais, exceção de sua otimização e melhorias naturais de desenvolvimento, para que sua implantação seja efetivada no setor de Óleo & Gás.

Além disso, deve-se destacar que dentre as 43 patentes analisadas no estudo de micro prospecção tecnológica, apenas uma possui extensão de depósito no Brasil. As informações acerca dessa patente depositada pela empresa Hardide são apresentadas abaixo.

Nº da patente	WO 200047796 / BR 9917267
Titulo	Tungsten carbide coating for machine components and instruments is doped with fluorine
Resumo	NOVELTY - The coating is made from tungsten monocarbide (WC), polycarbide (W ₂ C), or subcarbide (W ₃ C, W ₁₂ C) doped with fluorine at a rate of 0.0005 - 0.5 per cent by weight. It also contains fluorocarbon compounds with a carbon content of up to 15 per cent and a fluorine content of up to 0.5 per cent by weight, and can be applied to an undercoating of tungsten. The undercoating and top coating are between 0.5 and 300 microns thick and in a thickness ratio of 1 : 1 to 1 : 600. The tungsten carbide is produced by chemical gas-phase sedimentation on a heated substrate, using a mixture of gases including tungsten hexafluoride, hydrogen, a carbonaceous gas such as propane activated by heating to between 500 - 850 deg C, and an optional inert gas. USE - Coating machine components and instruments, e.g. in turbine, motor vehicle, tractor and road-building machine manufacture. ADVANTAGE - Gives coating that is resistant to wear, erosion or corrosion, and has high chemical stability.
Depositantes	HARDIDE LTD / ISLE HARDIDE LTD



Como demonstrado pela análise da evolução tecnológica (Gráfico 10), percebe-se que os avanços no desenvolvimento de nanorevestimentos e sua proteção tornaram-se mais intensos apenas nos últimos cinco anos. Desse modo, a pouca expressividade do Brasil no estudo de micro prospecção pode estar relacionada com o caráter recente dessas tecnologias.

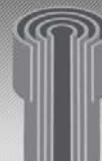
Tendo em vista o baixo volume de patentes de origem nacional e as dificuldades encontradas na identificação de potenciais fornecedores de soluções baseadas em nanotecnologia para revestimentos no Brasil, a segunda fase de micro prospecção foi realizada com base na extração de dados da Plataforma Lattes do CNPq e realização de text mining em artigos científicos de pesquisadores brasileiros. Os resultados obtidos nesta fase são apresentados na seguinte seção.

- **Foco do estudo de viabilidade técnica e econômica em nanoresvestimentos aplicados a superfícies metálicas**

Avanços recentes mostram que argamassas de cimento com nanocompósitos possuem melhor resistência à penetração de cloreto. A incorporação de nanopartículas de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 , nanoargilas (montmorilonita) e sílica ativa aumentam significativamente a resistência ao transporte iônico e diminuem a capacidade elétrica da argamassa, sendo a nanosílica e as nanoargilas as opções mais interessantes.

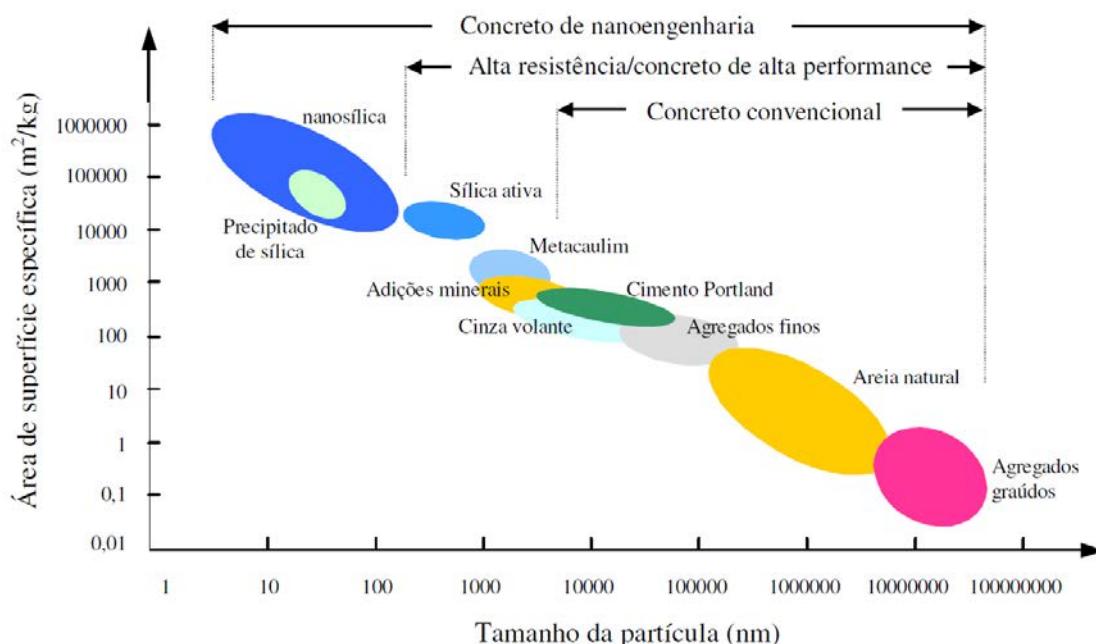
A mistura de nanomateriais não apenas pode levar a uma argamassa de cimento mais densa, como também pode mudar a morfologia dos produtos de hidratação do cimento. Ao considerarmos o baixo custo das nanoargilas, seu uso em concreto para reduzir a permeabilidade de cloreto mostra-se promissor, principalmente em cimentos aplicados a cimentação de poços de petróleo.

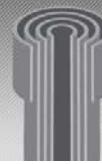
Apesar da identificação de potenciais fornecedores de produtos baseados nas nanopartículas supracitadas para aplicação em cimentação de poços de petróleo, esse estudo de viabilidade técnica e econômica optou por focar em soluções aplicadas apenas em superfícies metálicas, pois os produtos ou protótipos identificados não atenderam o objetivo geral desse estudo por



possuirem materiais com tamanho de partícula acima das dimensões dos materiais manométricos (Gráfico 13)

Gráfico 12 – Tamanho de partícula aplicações em cimento





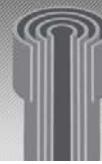
2.9 Segunda fase da microspecção tecnológica

Na segunda fase da micro prospecção tecnológica, o escopo inicial do estudo foi ampliado de modo a incluir um panorama geral das recentes pesquisas brasileiras na área de nanorevestimentos aplicados à corrosão, tendo como base dados extraídos da Plataforma Lattes do CNPq e na realização de text mining em artigos científicos de pesquisadores brasileiros.

2.9.1 Plataforma Lattes/CNPq

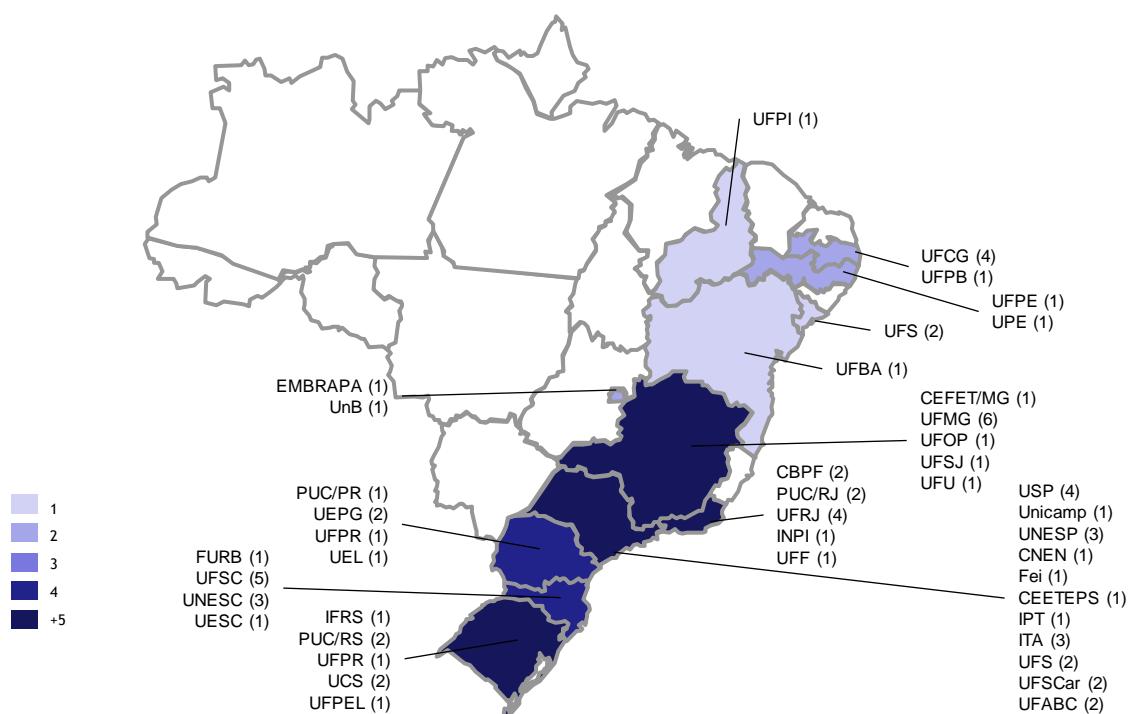
A metodologia utilizada nesta parte do estudo foi baseada em buscas conceituais amplas empregando palavras-chave e conceitos genéricos como nanotecnologia, nanocompósitos, corrosão e cimento. Embora não haja uma restrição com foco em nanorevestimentos aplicados à corrosão, os resultados obtidos permitem analisar aspectos importantes da geração de conhecimentos correlacionados ao tema de interesse do estudo no Brasil.

A partir da combinação de critérios de busca anteriormente definidos, os primeiros resultados indicaram 84 grupos de pesquisa em 46 instituições compreendendo 895 pesquisadores e 632 linhas de pesquisa. Posteriormente, foi realizado um refinamento dos resultados e buscas secundárias com termos mais específicos considerados relevantes ao objeto de estudo. 207 pesquisadores em 32 instituições foram selecionados para a análise. Por fim uma análise (quantitativa) foi feita baseada no número total de publicações científicas em relação ao número total de pesquisadores por instituição de modo a avaliar quais instituições/pesquisadores são mais ativas em suas respectivas áreas de conhecimento.

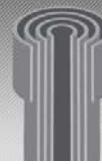


O Gráfico 14 mostra a distribuição geográfica dos grupos de pesquisa identificados. Embora perceba-se uma relativa concentração nas regiões Sul e Sudeste, a região Nordeste apresenta também um número expressivo de grupos de pesquisa com destaque para a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Gráfico 13 – Distribuição geográfica dos grupos de pesquisa identificados na macroprospecção

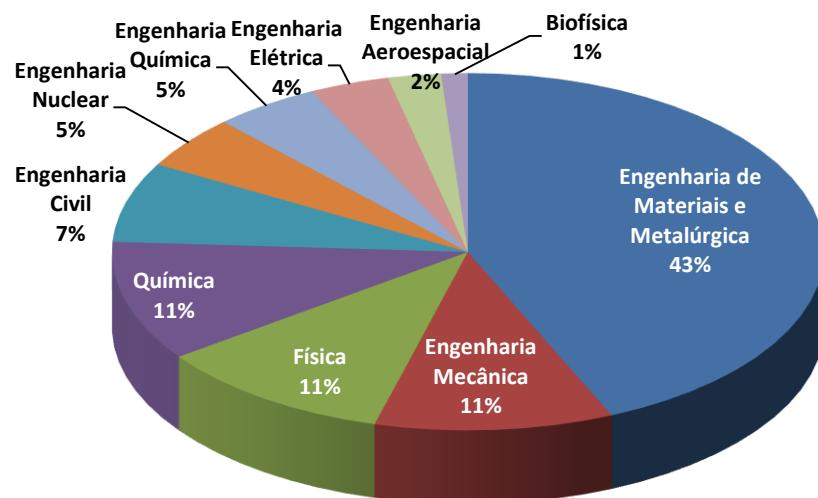


Fonte: NanoBusiness (2013)

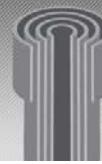


Como mostra o Gráfico 15, Engenharia de Materiais e Metalúrgica caracteriza-se como a área de conhecimento com maior participação na criação de grupos de pesquisa dedicados aos temas pesquisados, seguida de Química, Física e Engenharia Mecânica com 11%.

Gráfico 14 – Segmentação da criação de grupos de pesquisa por área de interesse

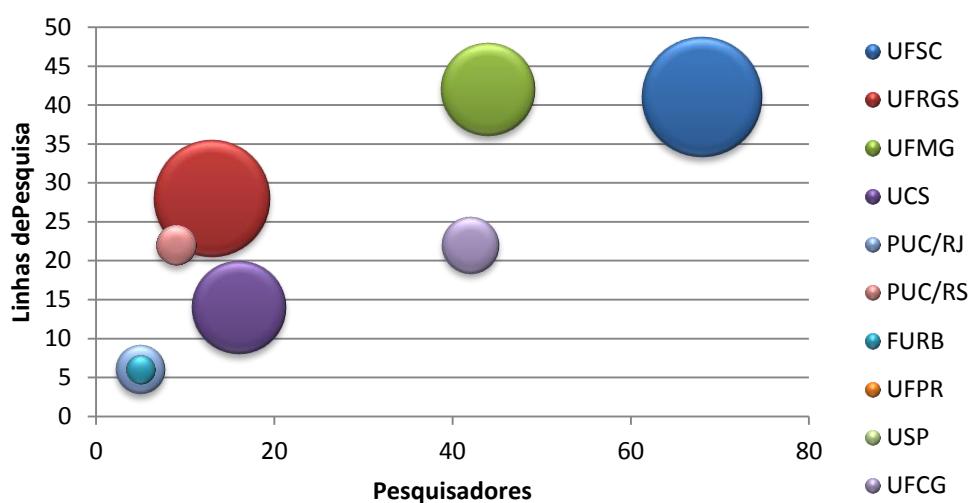


Fonte: NanoBusiness (2013)



O Gráfico 16 apresenta a relação entre o número de pesquisadores e a quantidade de linhas de pesquisa por instituição de ensino. Além disso, o tamanho das bolhas coloridas representam um indicador de colaboração das instituições com o setor industrial.

Gráfico 15 – Relação entre linhas de pesquisa e número de pesquisadores



Fonte: NanoBusiness (2013)

Apesar do menor número de pesquisadores, a Universidade Federal do Rio Grande do Sul destaca-se pelo número de linhas de pesquisa e por sua grande interação com o setor industrial quando comparada com as demais instituições. Por outro lado, a Universidade Federal de Santa Catarina apresenta um grande número de pesquisadores e de linhas de pesquisa, além de colaborarativamente com o setor industrial.

2.9.2 Artigos científicos

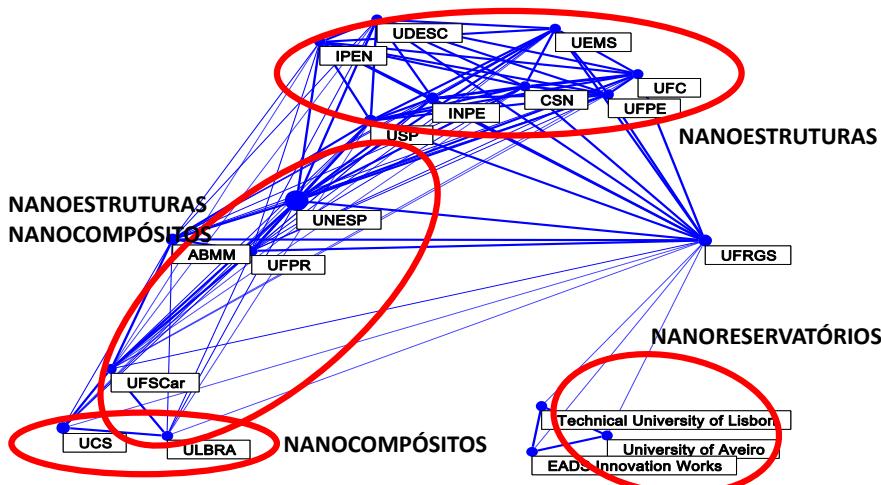
A presente seção tem como objetivo apresentar os resultados do estudo de prospecção tecnológica realizado com base em artigos científicos de pesquisadores brasileiros. Ao contrário da análise dos dados extraídos da Plataforma Lattes do CNPq baseada em buscas conceituais amplas empregando palavras-chave e conceitos genéricos, a realização de text mining em artigos científicos de pesquisadores brasileiros foi desenvolvida de modo a identificar com maior

precisão trabalhos diretamente relacionados ao tema dos nanorevestimentos aplicados à corrosão.

Após identificação do conjunto de artigos científicos dedicados ao tema dos nanorevestimentos aplicados à corrosão, foram empregadas ferramentas de text mining visado extrair informações relacionadas aos grupos de pesquisa existentes e aos tipos de nanorevestimentos estudados, além das partículas (ex.: Si, Ti, Cr, etc.) de interesse.

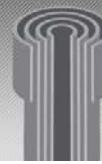
O Gráfico 17 mostra as redes de pesquisa por instituições identificadas no Brasil agrupadas em função dos tipos de nanorevestimentos estudados: Nanoreservatórios, Nanoestruturados, Nanocompósitos/Nanoestruturados e Nanocompósitos.

Gráfico 16 – Redes de pesquisa por instituição em função do tipo de revestimento estudado



Fonte: NanoBusiness (2013)

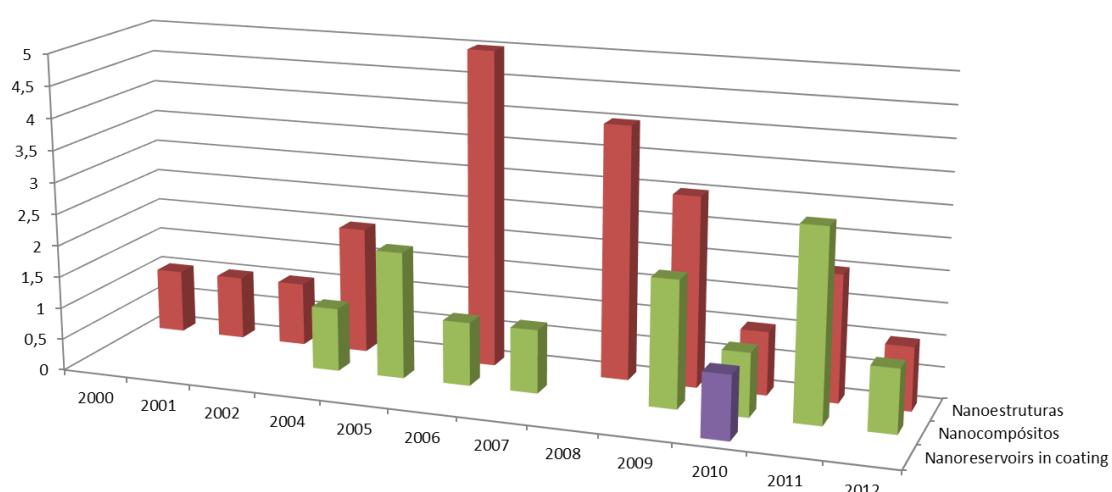
Ao analisarmos o conjunto de artigos científicos com base nos tipos de nanorevestimentos estudados (Gráfico 18), percebe-se uma maior participação dos “nanoestruturados” no período de tempo definido com um pico de publicações em 2006. Em seguida, destacam-se os “nanocompósitos” com ligeiras oscilações e maior intensidade de publicação nos últimos quatro



anos. Como destacado anteriormente, o campo dos “Nanoreservatórios” mostra-se ainda recente e o que se confirma pelo reduzido número de publicações.

O único artigo na área de “Nanoreservatórios”, publicado em 2010, tem entre seus autores uma pesquisadora brasileira associada a pesquisadores da Universidade de Aveiro (Instituição de pesquisa participante do projeto Nanomar, apresentado no primeiro capítulo desse estudo).

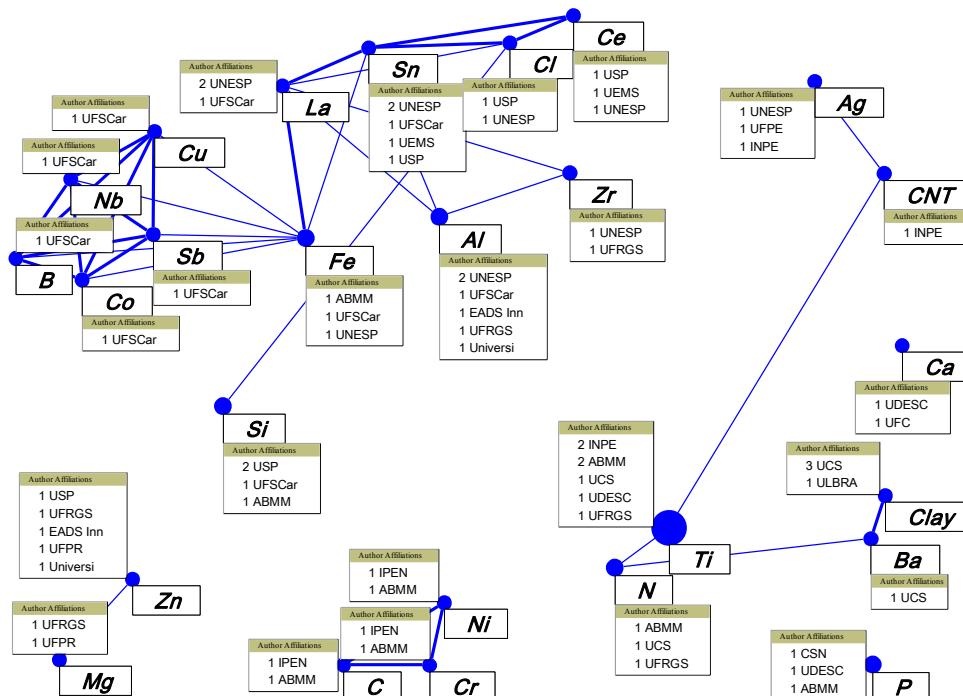
Gráfico 17 – Evolução do número de publicações por tipo de nanorevestimento



Fonte: NanoBusiness (2013)

O Gráfico 19 mostra a distribuição das redes de pesquisa identificadas em relação às partículas de interesse. De modo geral, embora a nanopartícula baseada em Titânio (Ti) apresente comparativamente maior participação nas publicações, percebe-se uma relativa diversidade de linhas de pesquisa no país em relação à aplicação das partículas em nanorevestimentos.

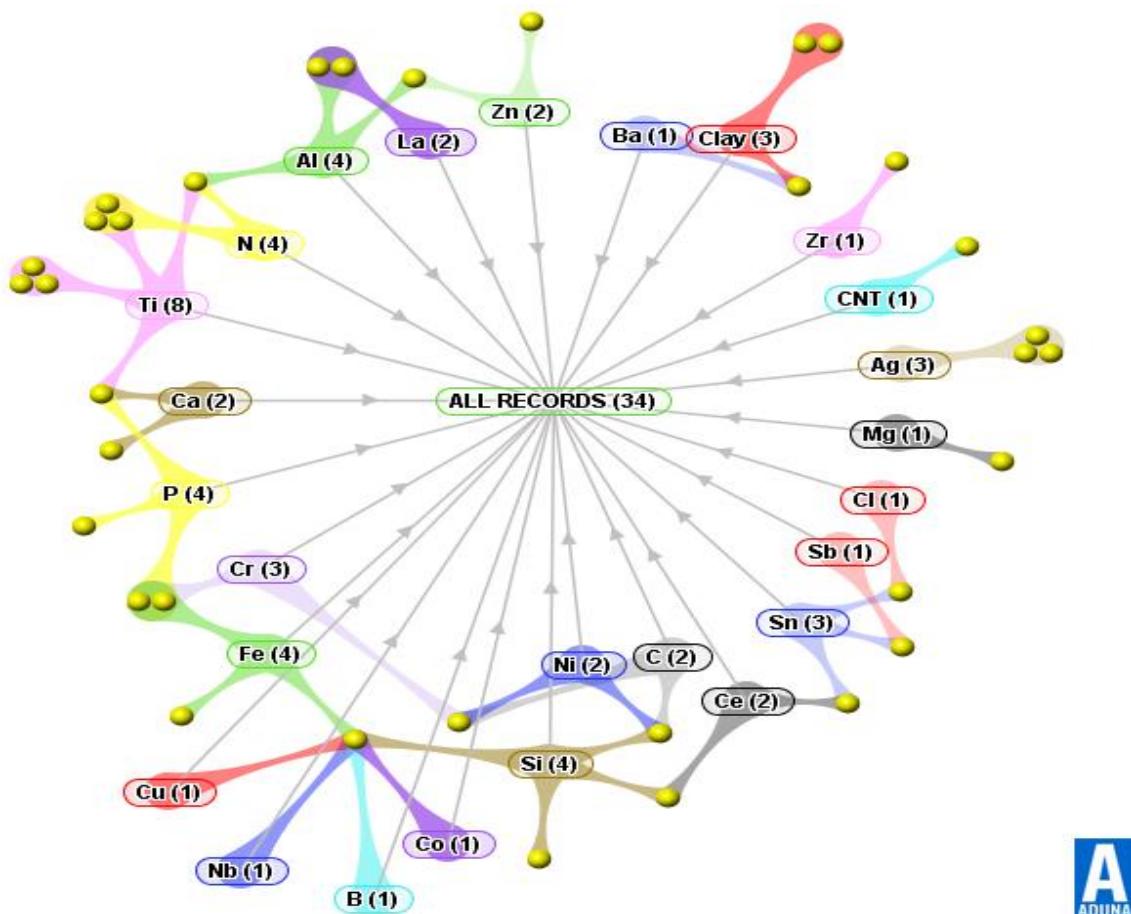
Gráfico 18 - Distribuição das redes de pesquisa em relação às partículas de interesse



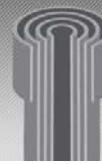
Fonte: NanoBusiness (2013)

Tendo em vista a utilização de diferentes insumos nanométricos na composição dos nanorevestimentos desenvolvidos por pesquisadores brasileiros, o Gráfico 20 mostra os clusters dos principais elementos identificados e apresentados nos artigos científicos analisados.

Gráfico 19 – Clusters dos principais elementos apresentados nos artigos científicos



Fonte: NanoBusiness (2013)



3. Avaliação da viabilidade técnica das nanotecnologias identificadas

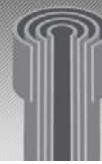
3.1 Introdução

Apesar dos muitos avanços no campo da ciência e tecnologia, o fenômeno da corrosão continua a ser uma grande preocupação para as indústrias ao redor do mundo. Os problemas resultantes da corrosão são freqüentes e atingem as mais diversas atividades, como por exemplo, as indústrias química, naval, petrolífera, petroquímica e de construção civil, provocando problemas tanto de ordem material, quanto de ordem financeiro, e as vezes até perdas de vidas humanas.

Embora as graves consequências do fenômeno de corrosão possam ser controladas em grande medida, pela seleção de materiais altamente resistentes à corrosão, o fator custo associado com a mesma, favorece a utilização de materiais metálicos baratos com eficientes métodos de prevenção da corrosão em muitas aplicações industriais. Neste aspecto, revestimentos têm amplo significado como método inibidor da corrosão e têm amplas aplicações comerciais.

Existem atualmente alguns revestimentos no mercado que foram desenvolvidos ou melhorados com base em nanotecnologia. Na indústria de petróleo e gás, a utilização de materiais nanoestruturados e nanocompositos tem já mostrado resultados importantes, com melhoria significativa de propriedades como antimicrobiana, isolamento térmico, repelência à água, dureza, resistência à corrosão e incrustação, estabilidade UV, anti-graffiti, autolimpeza, absorção de umidade, e melhoria de determinadas propriedades químicas e mecânicas.

Na indústria do petróleo e gás, aplicações de nanotecnologia não são completamente novas: nanopartículas têm sido utilizados com sucesso na área de perfuração ao longo dos últimos 50 anos ^[1]. Mas, só recentemente as outras áreas da indústria do petróleo, tais como exploração, produção primária e assistida, monitoramento, refino e distribuição, estão se aproximando as nanotecnologias como possível solução para enfrentar questões críticas relacionadas, por exemplo, com locais remotos (como águas ultra-profundas), condições severas (formações de alta temperatura e de alta pressão), reservatórios não convencionais (óleos pesados, gás preso, areias betuminosas). Por outro lado, os sistemas de revestimentos industriais tradicionais e nano



revestimentos, atualmente disponíveis no mercado não atendem demandas técnicas e econômicas específicas de determinados ambientes industriais. Esse é o caso do ambiente pré-sal, que segundo Ferreira [2], em virtude da alta concentração de H₂S e CO₂, alta pressão do reservatório, bem como a presença de carbonatos oriundos da formação produtora, fez-se necessário um estudo aprofundado para seleção de novos materiais mais adequados para atender as diferentes demandas neste cenário de produção.

Em conjunto com o desenvolvimento de novos materiais atuando como revestimento para prevenção da corrosão, ou melhora dos produtos já existentes no mercado, por meio da nanotecnologia, deve existir uma etapa de caracterização e avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas inerentes a estes, bem como um protocolo de avaliação de desempenho dos sistemas inibitório de corrosão em ambientes agressivos. Neste contexto, foi desenvolvimento de um protocolo de avaliação técnica das propriedades físico-químicas, mecânicas e de resistência a corrosão de três produtos, obtidos na fase de prospecção e identificação de potenciais fornecedores de tecnologia. Para atingir o objetivo desse capítulo, ou seja, realizar a validação técnica das nanotecnologias selecionadas, foi realizado um estudo do comportamento dos nanorevestimentos expostos a ambiente contendo H₂S e CO₂, no Laboratório de H₂S, CO₂ e Corrosividade (LAH₂S) do Instituto Nacional de Nanotecnologia INT.

3.2 Metodologia

3.2.1 Material como recebido

Os nanorevestimentos fornecidos foram identificados como A, B e C (tabela 1). Os revestimentos A e C correspondiam a duas tintas e os seus substratos eram de aço carbono AISI 1020; com respeito ao revestimento B, o qual tinha aparência de um depósito, o substrato era de aço carbono AISI 1018. Por cada revestimento, três tipos de corpos de prova (CP's) foram recebidos, cuja documentação fotográfica e as suas dimensões são apresentadas na Tabela 2^[3].

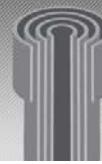


Tabela 6 - Identificação e especificações das tecnologias de aplicação dos revestimentos fornecidos.

Revestimento A Nanoestruturado	Revestimento B Nanocompósito	Revestimento C Nanocompósito
Tecnologia de aplicação por pulverização automática que envolve partículas nanométricas de silano	Tecnologia de aplicação por aspersão térmica de pó nanométrico de TiN-Ni-Cr.	Tecnologia de aplicação de carbono fulereno (nanotubos) e zinco metálico em tinta epóxi.

Tabela 7 - Identificação, documentação fotográfica e dimensões das amostras^[3].

Revestimento	CP's tipo I	CP's tipo II	CP's tipo III
A			
B			
C			



3.2.2 Ensaios de Caracterização físico-química e Morfológica

Com o objetivo de conferir a espessura do filme, a porosidade, a presença de defeitos e realizar a identificação qualitativa dos principais elementos que compõem cada filme, a caracterização de fases e a avaliação morfológica da superfície dos três tipos de nanorevestimentos foi realizada, utilizando técnicas óticas como microscópio confocal e microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS), análise por fluorescência de raios X (FRX) e analise por Difração de Raios-X (DRX). Com o objetivo de garantir a reproduzibilidade dos ensaios de caracterização físico-química e morfológica, foram realizados 3 (três) ensaios por nanorevestimentos nos corpos de prova tipo II, de geometria quadrada como observado na figura 1. O corpo de prova tipo I foi utilizado, excepcionalmente, para caracterização das fases por Difração de Raios-X (DRX) com acessório de filme finos.

Figura 1 – Revestimentos A, B e C



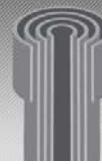
Revestimento A



Revestimento B



Revestimento C



- **Espessura do revestimento ou filme.**

Com o objetivo de determinar a espessura do revestimento depositado no substrato metálico, foi depositada uma camada de ouro em 03 (três) corpos de prova dos diferentes nanorevestimentos como observado na parte inferior da figura 1. Os corpos de prova foram cortados transversalmente por meio de ferramenta de corte metalográfico (Figura 2), e embutidos em baquelita como indicado na figura 3. Procedeu-se ao lixamento da superfície utilizando lixa de carbeto de silício (CSi) de granulometria 600, seguido de um polimento com pasta diamante 3 μ m, esta metodologia garantiu a conservação da superfície (substrato + revestimento) a ser analisada no MEV.

Figura 2 - Maquina de corte utilizada para a preparação das amostras e CP's [3].



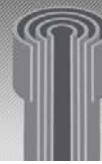
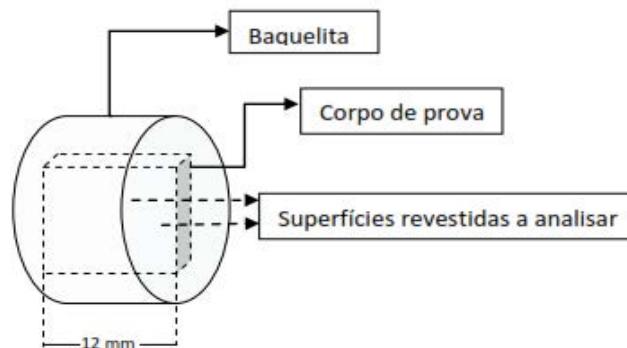


Figura 3 - Corpo de prova para medição da espessura da camada de revestimento.



3.2.3 Ensaio Mecânicos

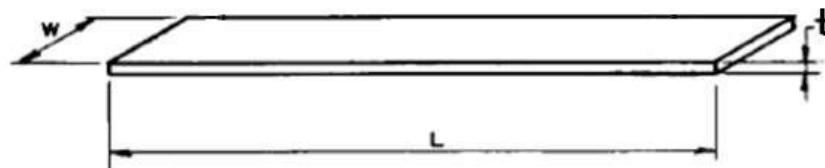
O objetivo da realização destes testes é conferir as propriedades mecânicas dos revestimentos com nanotecnologia aplicada quando submetidos a uma tensão proporcional à que iria suportar em campo.

■ Teste de Flexão “Four Point Bent-Beam” (FPB) ao ar

Para os testes de flexão, CP's tipo I (tabela 2) foram cortados respeitando as dimensões sugeridas pela norma ASTM G 39/2011, (figura 4). Após o corte, eles foram submetidos à limpeza com detergente neutro, enxaguadas com água corrente em abundância, rinsadas com água destilada e, finalmente, foram secas com jato de ar. As dimensões dos CP's são: L=102 mm; W=20 mm; t= 3 mm (revestimento A); t = 1,5 mm (revestimento C). Excepcionalmente, as dimensões dos CP's do revestimento B Tipo I não permitiram obter amostras com dimensões razoáveis para os ensaios de flexão FPB. (Norma ASTM G 39/2011).



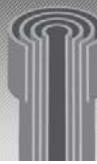
Figura 4 - Dimensões do Corpo de prova de flexão, aonde W é a largura, L é o comprimento, t é a espessura



A susceptibilidade ao surgimento de trincas na superfície do revestimento foi avaliada através da aplicação de uma carga constante proporcional ao limite de escoamento (LE) do substrato. Para isso, um dispositivo de “Four Point Bent- Beam” (FPB) como o que aparece na figura 5 foi utilizado.

Figura 5 - Dispositivo utilizado nos testes de flexão.

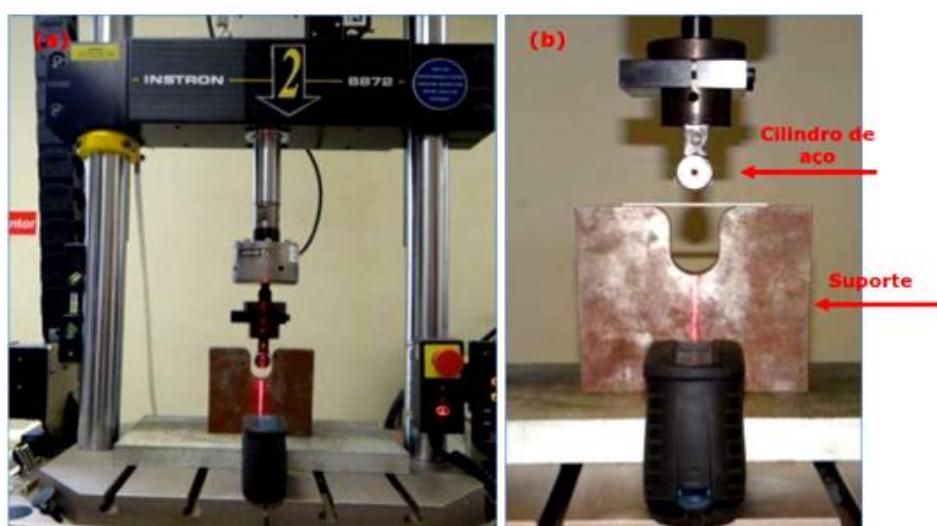




- **Teste de dobramento**

Foram realizados também, ensaios de dobramento semelhante aos descritos nas normas MIL-STD-2138 (“Metal Sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Naval Ships”), ASTM E190/2003 (“Bend Test for Ductility of Welds”) e E290/2004 (“Bend Testing of Material for Ductility”). Para isso, os CP’s utilizados foram os designados como Tipo III (tabela 2), os quais foram ensaiados na condição de como recebidos.

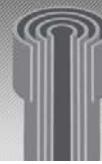
Figura 6 - Máquina de tração INSTRON 8872 (a) e o suporte (b) utilizados como dispositivo de dobramento^[3].



Este teste permite avaliar o comportamento dos filmes quando o substrato se deforma plasticamente, aplicando gradualmente a carga que vai além do limite de escoamento. Durante o teste foi observado o surgimento das trincas.

- **Medidas do módulo do Young e da dureza dos revestimentos com a técnica da nanoendentação**

A técnica envolve a determinação dos valores de Dureza e Módulo de Young a partir das curvas de carga-descarga (Método de Oliver e Pharr - Em: W.C. Oliver e G.M. Pharr, J. Mater. Res. 19 (1) 2004, pp. 3-20). Para estes testes foi utilizado um nanoendentador modelo G-200 (MTS/Agilent-



EUA), com penetrador de ponta de diamante e de geometria Berkovich. Nos CP's tipo II foram realizadas medidas de dureza e o coeficiente de Poisson considerado foi de 0,25. Foram realizadas trinta (30) endentações em cada CP.

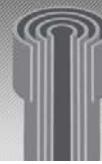
3.2.4 Ensaios Eletroquímicos

Testes eletroquímicos permitem, em alguns casos, avaliar o mecanismo de corrosão e os fenômenos físico-químicos na interface metal\solução, através da análise de parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações eletroquímicas acontecendo dentro do sistema; e calcular a eficiência de sistemas de proteção contra a corrosão, a través dos fenômenos de transferência de carga ou massa compreendidos na degradação corrosiva.

▪ Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica conhecida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), é uma técnica de perturbação/resposta que consiste em analisar um potencial sinusoide de pequena amplitude e frequência variável, esta técnica oferece uma informação mais real sobre o comportamento eletroquímico de uma interface eletrodo/eletrolito num sistema. EIS é uma técnica muito usada na caracterização de revestimentos de metais com proteções orgânicas. Por esta técnica obtém-se informação sobre as propriedades do sistema tais como a presencia de defeitos, reatividade da interface, adesão, reações electroquímicas, adsorção de produtos, transporte de matéria por difusão, etc. Conhecimento desses parâmetros são muito úteis para predizer comportamentos corrosivos na superfície.

Para a interpretação dos resultados experimentais em termos de parâmetros de corrosão ou proteção se requere estabelecer uma analogia entre o sistema material-meio estudado e um circuito equivalente. Os circuitos elétricos equivalentes são uma combinação de elementos passivos (resistências, capacitâncias, indutores e outras formas de impedâncias distribuídas). Os dados EIS são analisados ajustando os resultados a modelos de circuitos equivalentes, comumente usando resistências, capacitâncias e indutâncias associadas em serie e/ou paralelo, obtendo valores de diferentes parâmetros elétricos segundo a norma ASTM G3-2004. Estes valores são utilizados para obter informação tanto das taxas de corrosão assim como do



mecanismo de corrosão ou proteção. A resistência a polarização do material a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica é obtida como o valor do diâmetro do semicírculo da curva Nyquist em acordo com a norma ASTM G3-2004, e é um parâmetro inversamente proporcional à taxa de degradação do material.

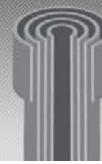
- **Teste de Exposição do Revestimento a uma Condição de Serviço “Sour” – Ambiente contendo H₂S/CO₂.**

Testes de exposição dos revestimentos a um meio contendo sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de carbono (CO₂), cloretos (na forma de NaCl) e acetato (CH₃COO⁻) foi realizado com o objetivo de verificar alguma degradação e/ou perda da resistência quanto à corrosão durante o tempo de exposição. Essa condição, em pH 4,5, é semelhante às condições selecionadas para avaliar e qualificar aços carbonos e aços inoxidáveis para ambiente de poço, segundo a norma NACE 0175/2005.

Figura 7 - Montagem dos testes de exposição a ambiente contendo H₂S/CO₂^[3].



A figura 7 apresenta a documentação fotográfica dos testes de exposição monitorados através da técnica de impedância eletroquímica. Paralelamente, foi realizado o monitoramento dessa degradação bem como a perda da capacidade protetora contra corrosão através da utilização da técnica de Impedância Eletroquímica (EIS – “Electrochemical Impedance Spectroscopy”) utilizando um potenciómetro IVIUM – COMPACTSTAT (“Portable Electrochemical Interface &



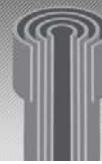
Impedance Analyser”). As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto, numa faixa de frequências de 10KHz a 1 mHz, com uma amplitude de 10 mV. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para o teste de exposição, utilizando como eletrodo auxiliar e eletrodo de referência uma placa de platina. A área exposta à solução foi de 20 cm² e o volume de solução utilizado foi de 200 mL, resultando numa razão de volume de solução/área exposta de aproximadamente 10 mL/cm². A temperatura de exposição foi de 22±3°C e o tempo de exposição foi menor que 21 dias.

A seguir as condições dos testes de exposição dos revestimentos:

- Meio de teste: Solução C – Norma NACE 0177/2005. Solução aquosa contendo 5% de cloreto de sódio (NaCl) e 0,4 g/L de acetato de sódio (CH₃COONa), ajustada com ácido clorídrico (HCl);
- Temperatura: 25°C
- Pressão Total: 15 psi (a) (1,0 bar(a)) - CO₂ e H₂S;
- Pressão Parcial de H₂S: 1,5 psi(a) (0,1 bar(a));
- pH = 4,5
- Tempo de exposição: < 21 dias;

Os gases utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico e com certificado fornecido pela White Martins Gases Industriais Ltda. Os gases foram: Nitrogênio (N₂) 5.0 e uma mistura de 10% de sulfeto de hidrogênio (H₂S), balanço de dióxido de carbono (CO₂).

O procedimento geral do teste de exposição consistiu em: (a) preparação e documentação dos CP's tipo I (tabela 2); (b) preparação do sistema (vaso reservatório, linha de transferência, linha de purga, linha de mistura, célula de teste e eletrodos), (c) preparação da solução de teste, (d) desaeração do sistema com N₂, (d) transferência da solução de teste, (e) saturação e borbulhamento continuo com o gás da mistura, (d) monitoramento do teste via impedância eletroquímica. Por último, é necessário considerar que a solução C da norma NACE 0177/2003 é



utilizada frequentemente para avaliação e qualificação de aços martensíticos, os quais são muito utilizados nos ambientes de poço.

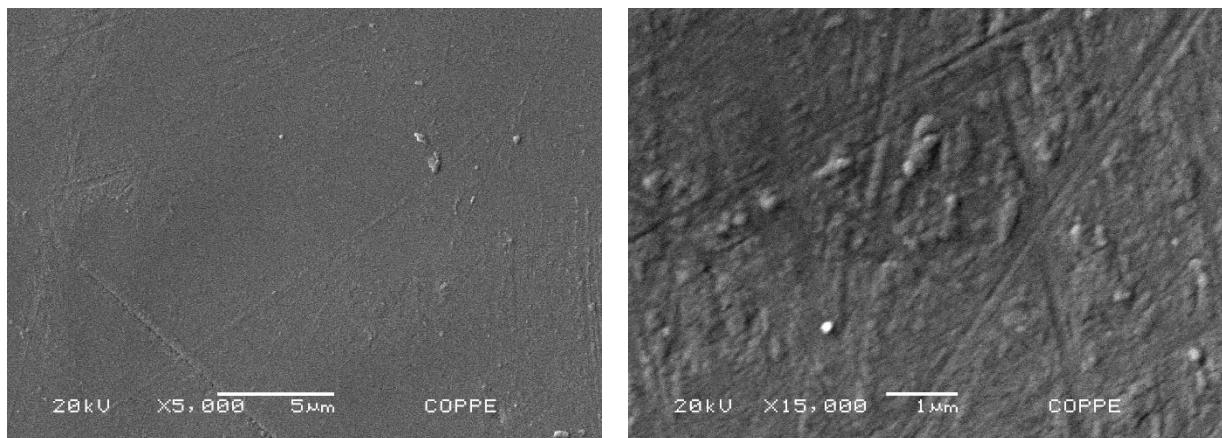
3.3 Resultados

3.3.1. Ensaios de Caracterização físico-química e Morfológica

▪ Revestimento A

A caracterização do estado superficial do revestimento A realizada no MEV é apresentada na figura 8. Pode ser observada tanto para aumentos de X5000 quanto para X15000, uma superfície irregular com presença de microtrincas.

Figura 8 - Caracterização do estado superficial do revestimento A no MEV.



Uma micrografia da superfície do revestimento obtida no Microscópio Confocal é apresentada na figura 9. Podem ser evidenciada de forma mais clara, a presença de trincas e alguns defeitos sobre a superfície, provavelmente decorrente dos processos de fabricação. A Figura 10 apresenta imagens 3D da superfície do revestimento evidenciando a profundidade do defeito.

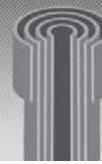
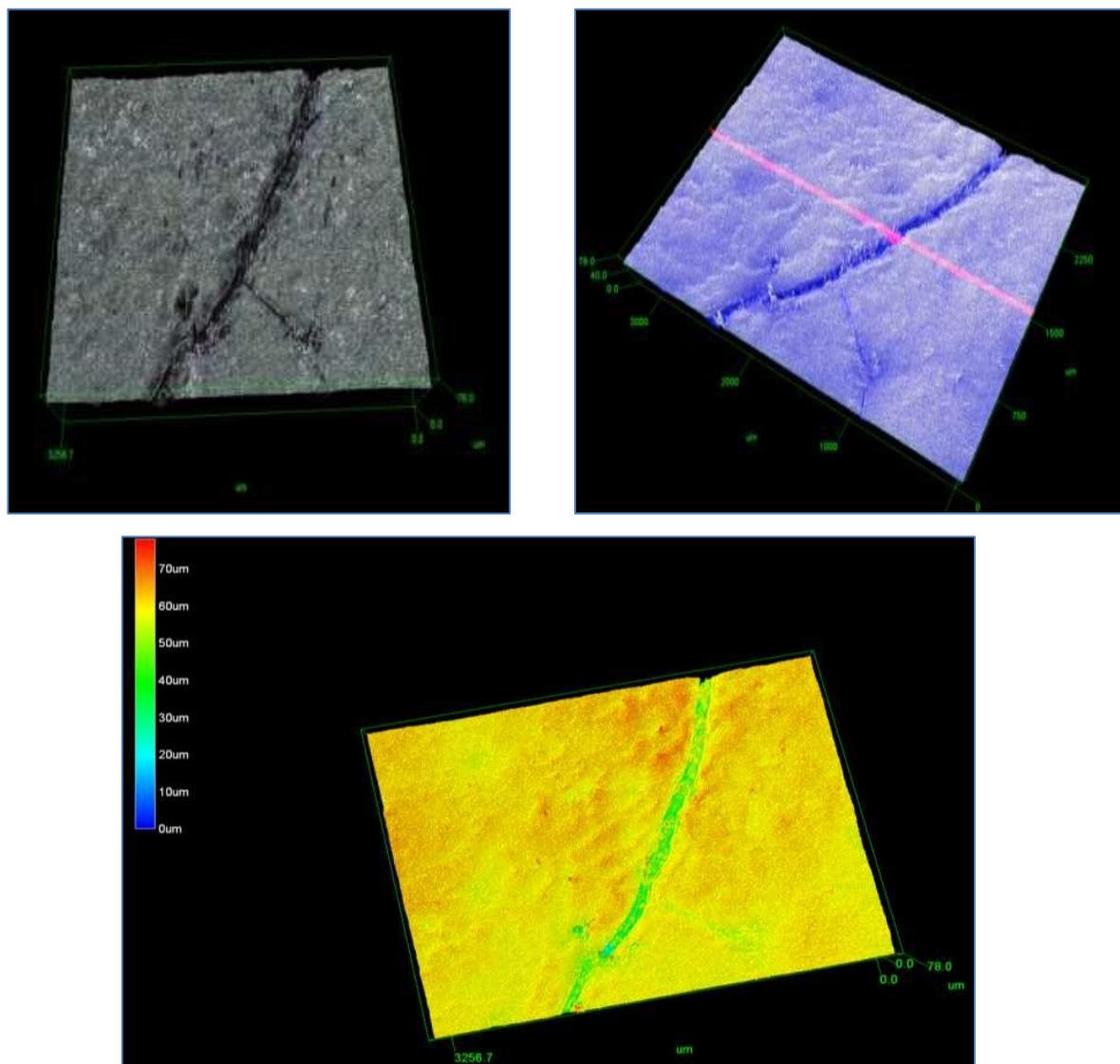


Figura 9 - Micrografia do revestimento A: detalhe representativo dos defeitos encontrados na superfície do revestimento A^[3]



Figura 10 - Reprodução 3D o com Microscópio Confocal da superfície de uma das amostras do revestimento A^[3]



Contudo, das análises microscópicas realizadas foi constatado que o revestimento A apresenta baixa rugosidade e ausência de porosidade aparente nas condições de análise usadas.

A Figura 11 mostra as imagens obtidas para análise de EDS realizada sobre a espessura da superfície transversal do revestimento e a Figura 12 o espectro dos elementos obtidos do EDS. Nele, foi encontrado silício (em maior quantidade), carbono, titânio, cálcio e alumínio.

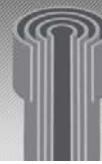


Figura 11 - Imagem MEV da seção transversal do revestimento A - 10 000X. Coleta EDS no ponto PA1.

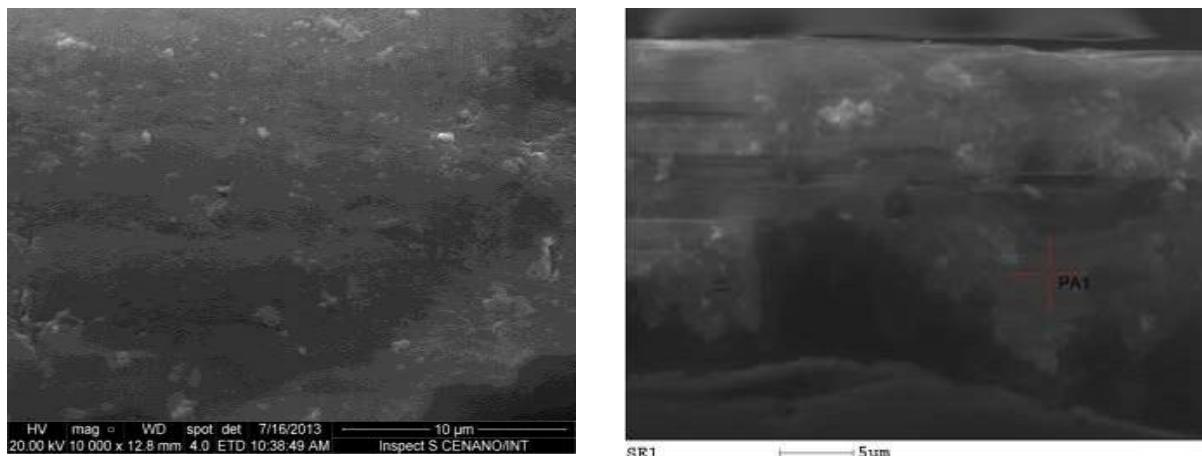
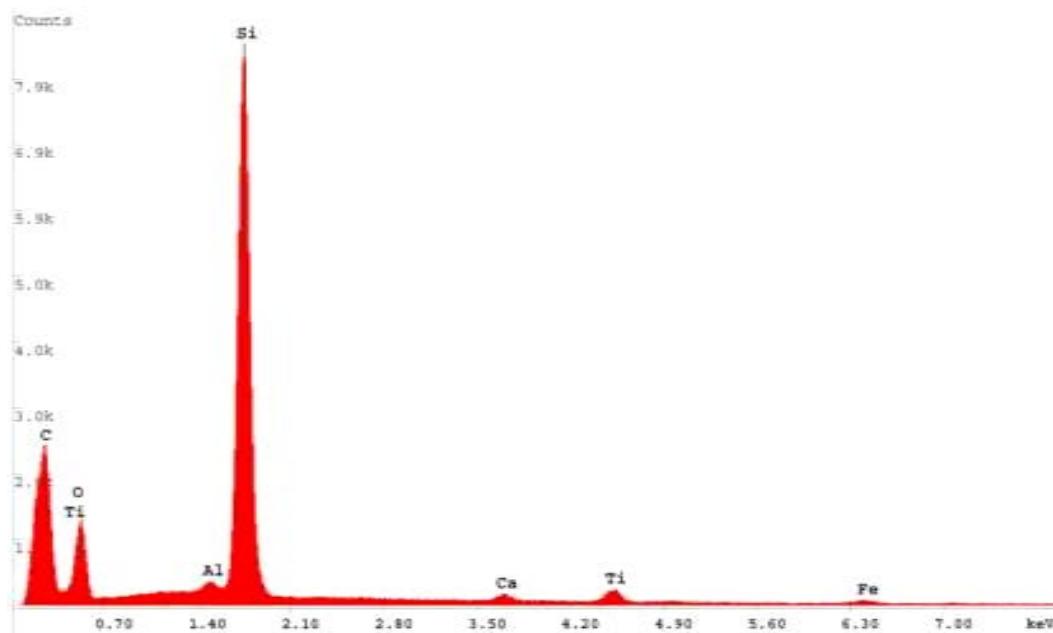


Figura 12 - Espetro EDS dos elementos do revestimento “A”, correspondente à coleta no ponto PA1 (Figura 11).

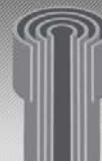




O resultado da análise química semi-quantitativa por FRX confirma o resultado da análise por EDS do revestimento A.

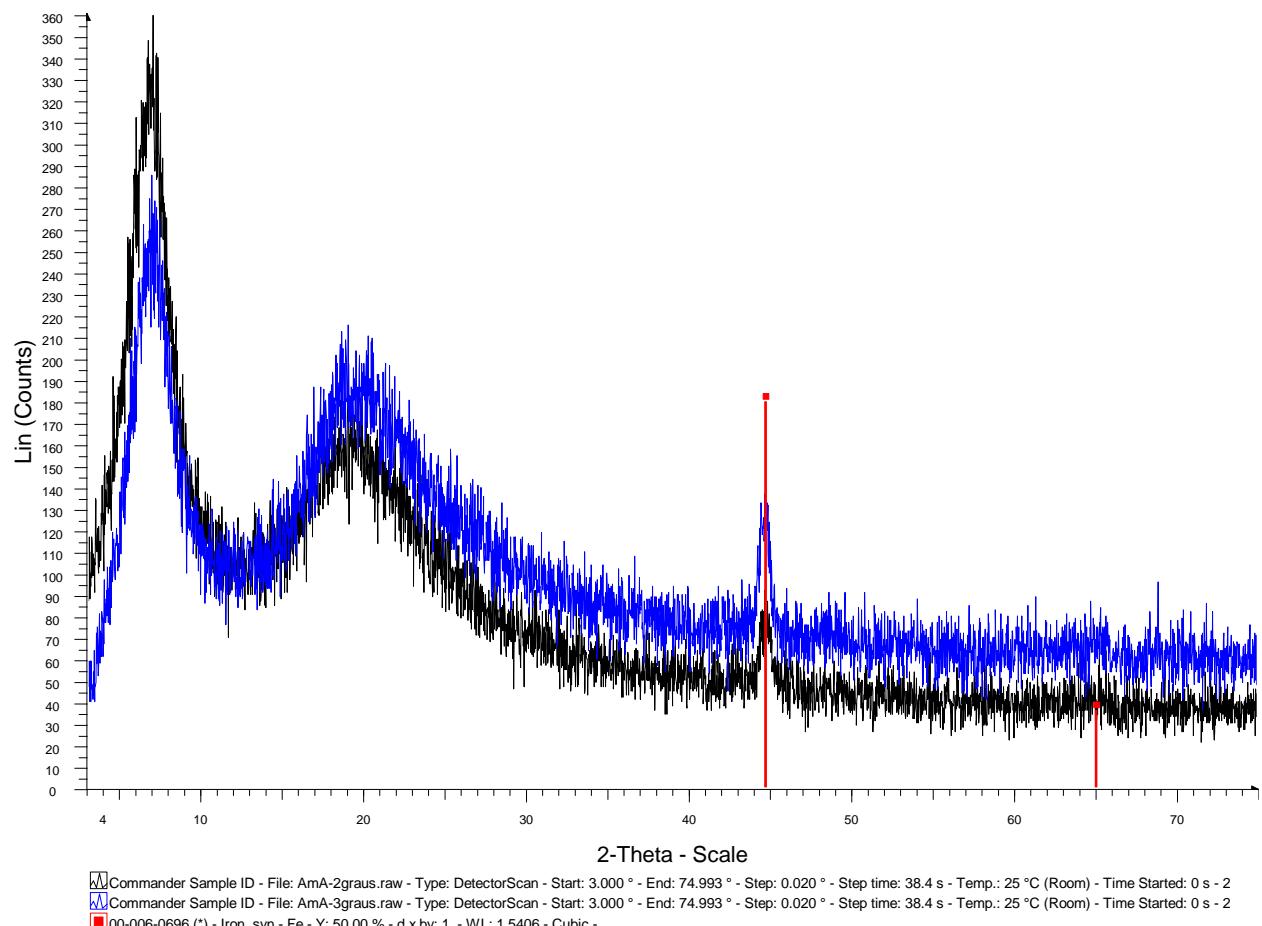
Tabela 8 - Resultado da análise semi-quantitativa por FRX do revestimento A

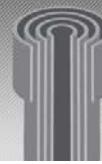
Método: Equa_Metal	
Fórmula	Concentração %
Fe	66,1
Si	32,1
Ti	1,01
Mn	0,323
Al	0,164
Ca	0,101
Cr	0,0878
Cu	0,0355
R/R0 = 9	



O difratograma obtido do revestimento A por meio de acessório de filme-fino, caracteriza o substrato metálico, um pico característico na nano sílica (em 20 graus de 2 theta) e uma terceira fase característica de material semi-cristalino ou manométrico (a cerca de 6 graus de 2 theta). Essa terceira fase não foi possível identificar através da base cristalográfica ou artigos científicos.

Figura 13 - Análise qualitativa de fases por DRX do revestimento A

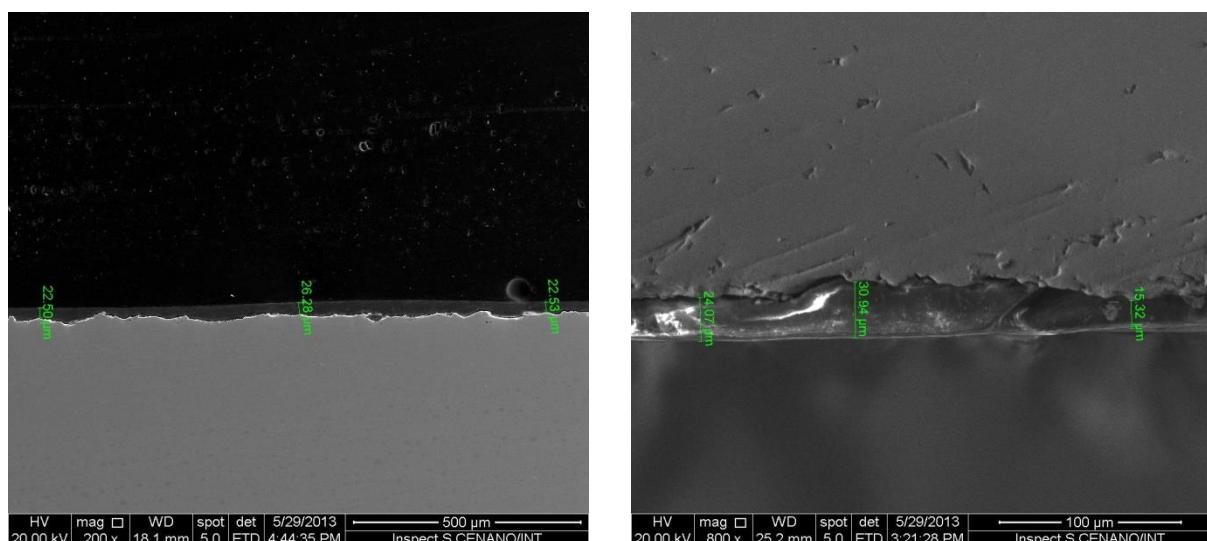


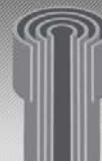


■ Espessura do Revestimento

Na Figura 13 são apresentadas as micrografias do corte transversal da amostra, cuja faixa de variação da espessura (tRA) do revestimento A está entre 15 µm e 35 µm, o que mostra que a espessura do revestimento A não é constante sobre todo o substrato.

Figura 14 - Imagem MEV da seção transversal do revestimento A para medida da espessura





■ Revestimento B

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas as micrografias da superfície do revestimento obtidas no MEV e no Microscópio Confocal, respectivamente. Da mesma forma, a Figura 16 mostra imagens 3D da superfície do revestimento B.

Figura 15 - Caracterização do estado superficial do revestimento B no MEV.

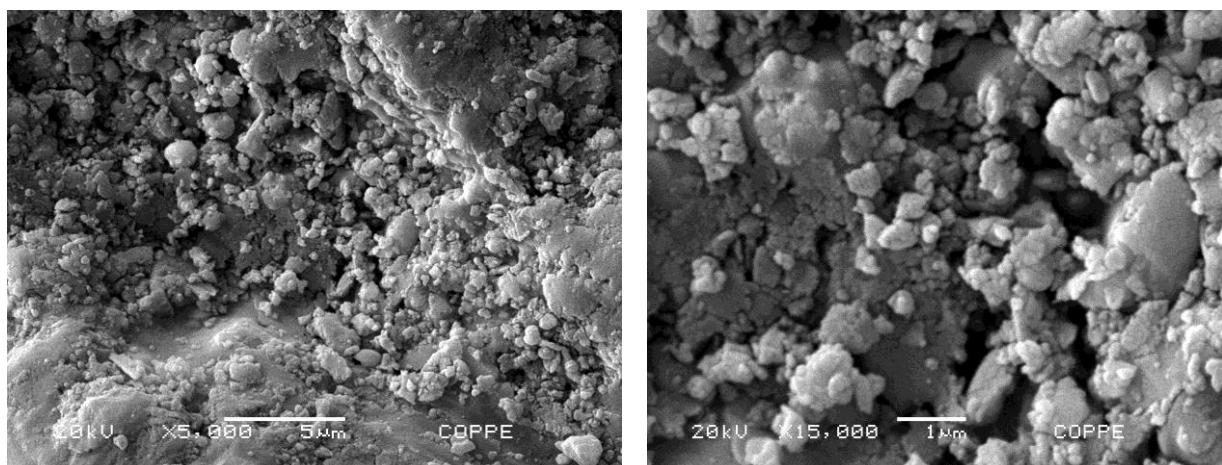


Figura 16 - Micrografia da superfície do revestimento B obtida com microscópio confocal [3]



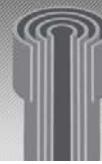
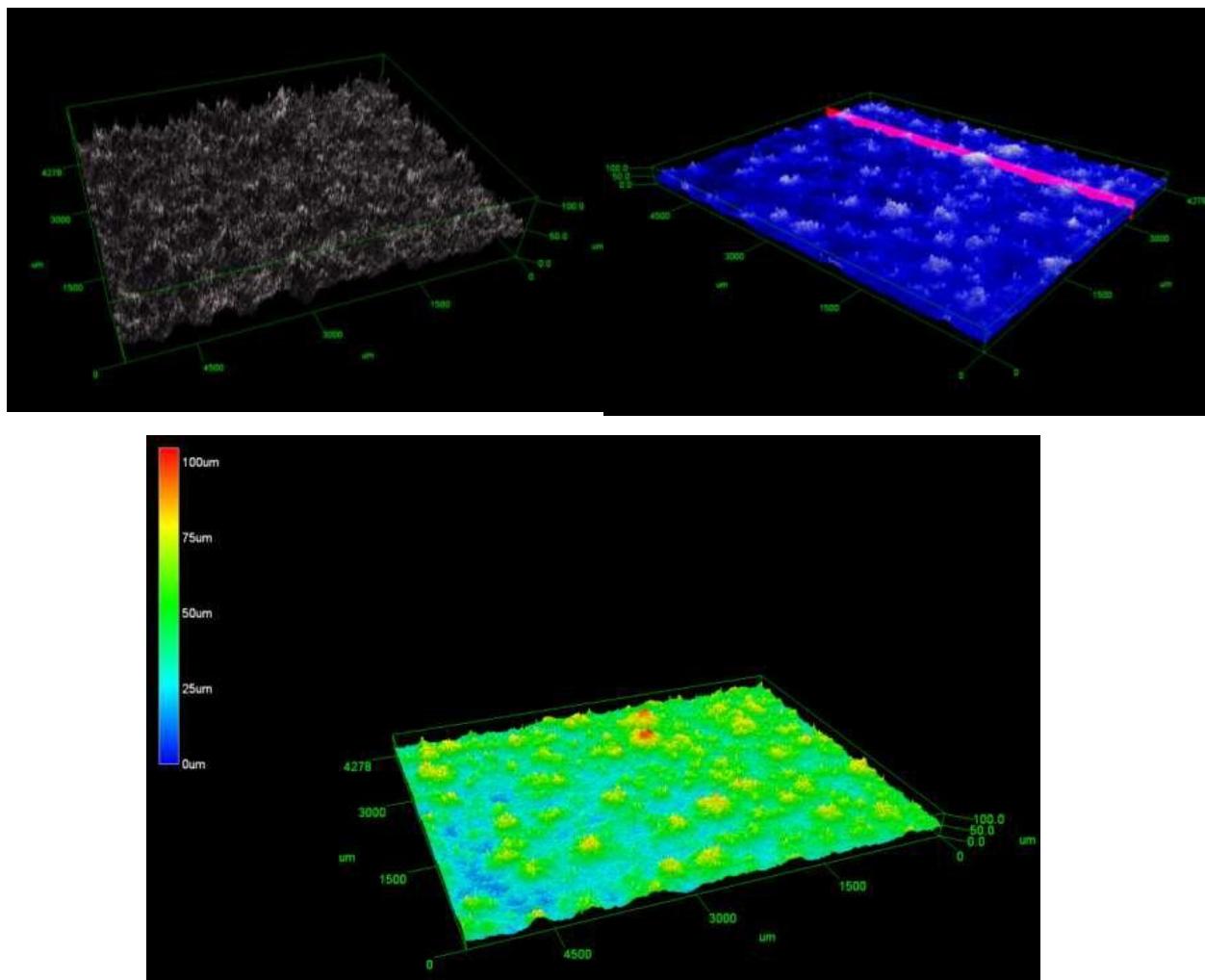
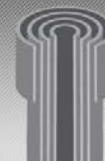


Figura 17 - Reprodução 3D com o Microscópio Confocal da superfície de uma amostra de revestimento tipo “B”.

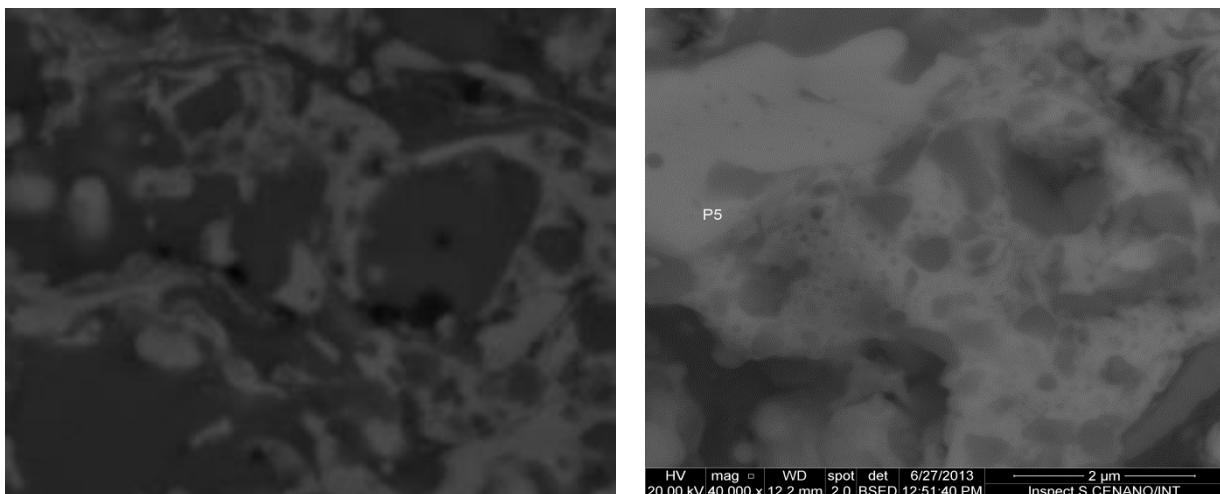


Nas análises das micrografias obtidas do revestimento B, pelas duas técnicas, foi observada alta rugosidade do revestimento, o qual parecia um deposito sem defeitos aparentes sobre a superfície. A evidência da rugosidade da superfície pode ser mais bem observada nas micrografias obtidas em 3D com o microscópio Confocal.



A Figura 17 mostra as imagens obtidas para análise de EDS realizada sobre a espessura do revestimento e a Figura 18 mostra o espectro dos elementos obtidos do EDS. O mapa dos elementos obtidos do EDS evidenciando que o mesmo é composto de diferentes fases distribuídas conforme mostrada na primeira imagem (20.000X) é apresentado na figura 19.

Figura 18 - Imagem MEV da seção transversal do revestimento B - 20 000X. Coleta EDS no ponto



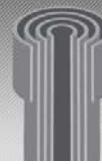
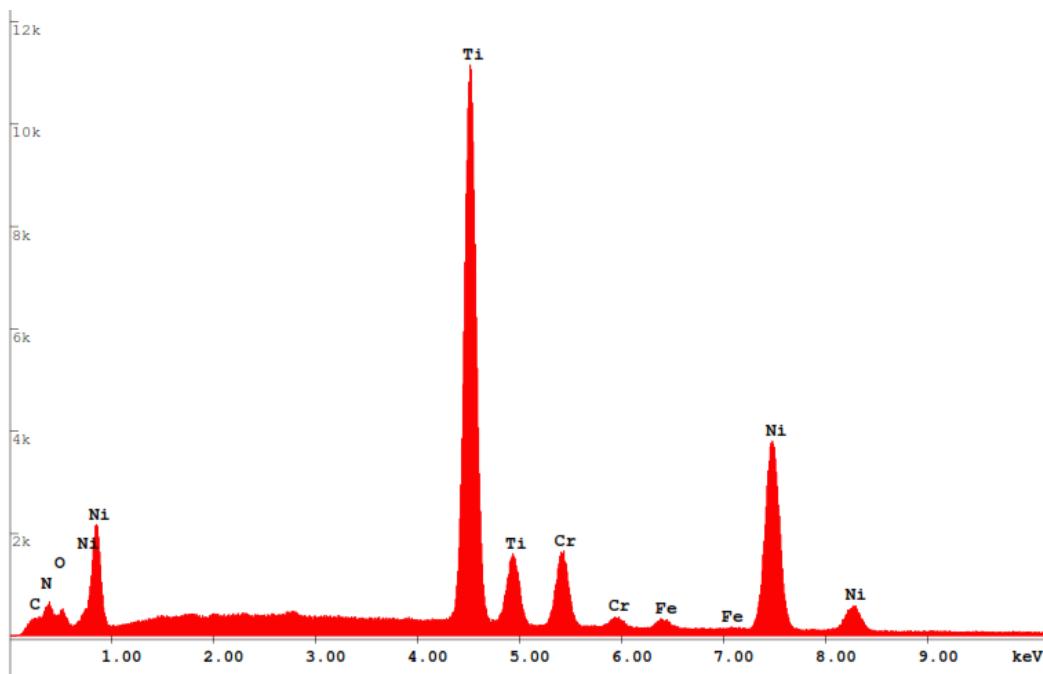


Figura 19 - Espetro EDS dos elementos do revestimento A, correspondente à coleta da imagem MEV 20.000X



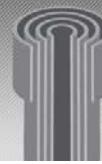
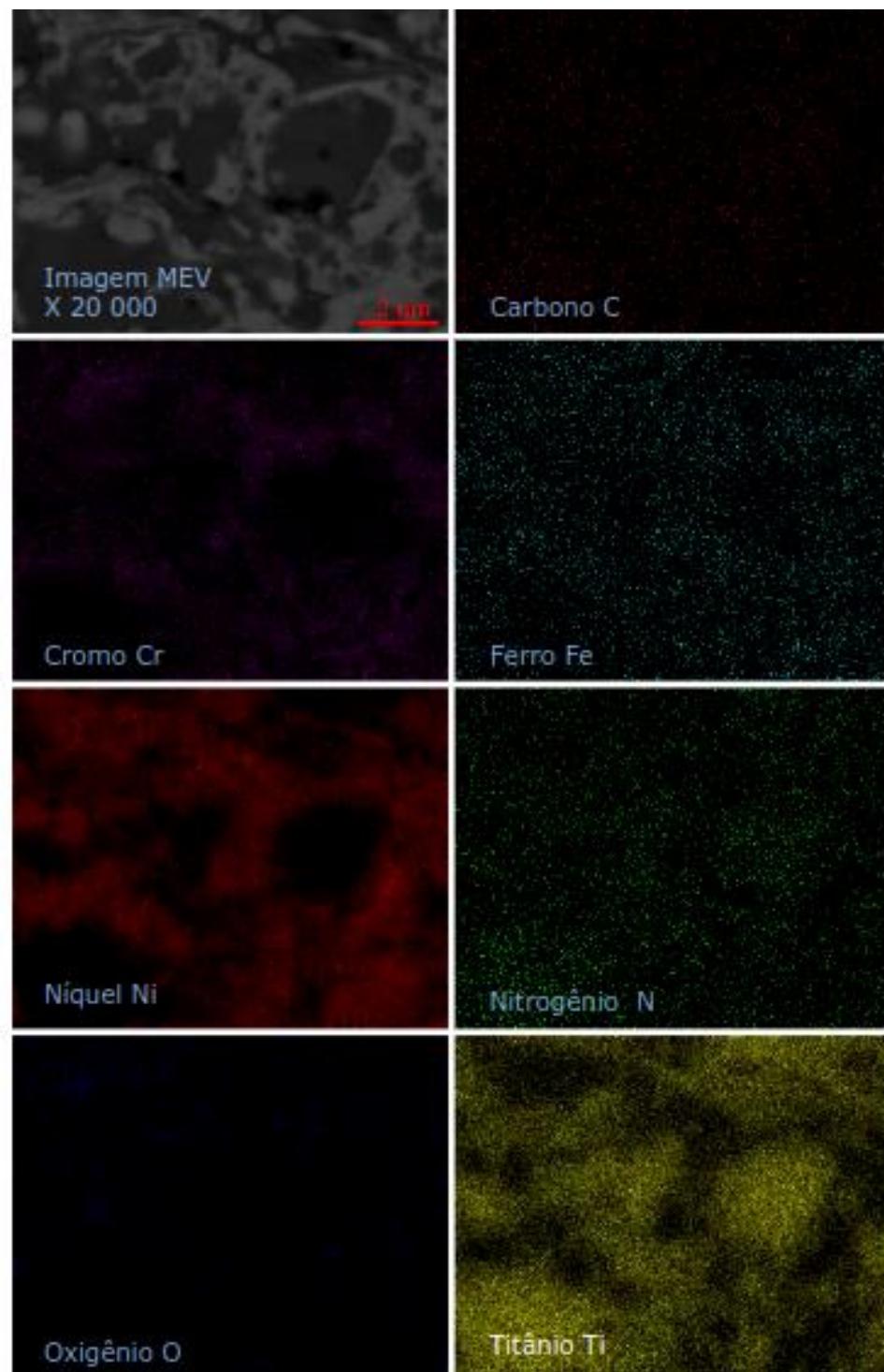


Figura 20 - Imagem MEV da seção transversal do revestimento “B” X 20 000. Coleta EDS em forma de mapa.





Os principais elementos detectados foram: titânio, níquel e cromo como principais elementos; e, nitrogênio, carbono, ferro e oxigênio como elementos complementares.

O resultado da análise química semi-quantitativa por FRX confirma o resultado da análise por EDS do revestimento B.

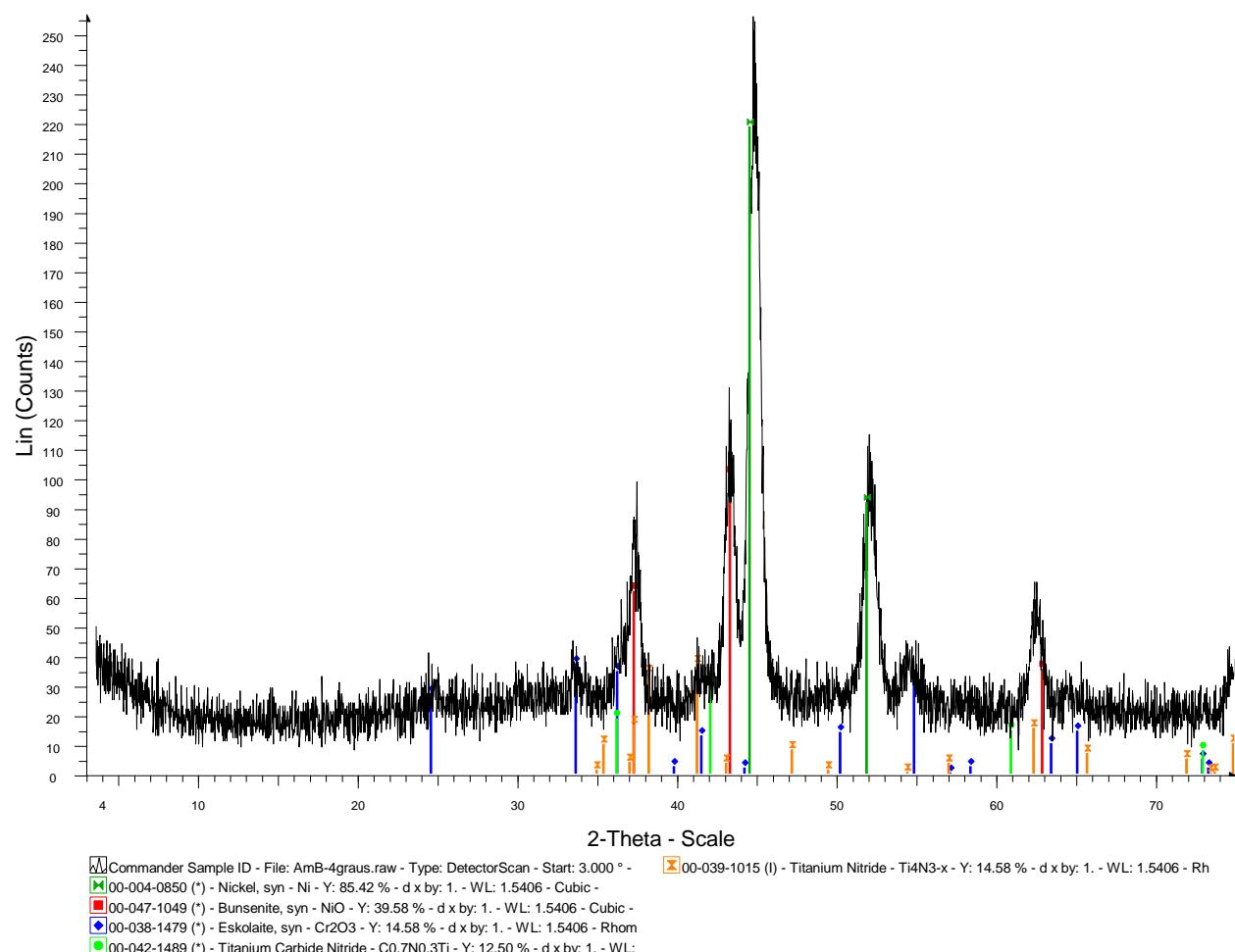
Tabela 9 - Resultado da análise semi-quantitativa por FRX do revestimento B

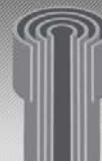
Método: Equa_Metal	
Fórmula	Concentração %
Ni	53,6
Ti	34,3
Cr	8,89
Fe	1,47
Al	0,428
Si	0,373
Ca	0,274
P	0,187
Cu	0,154
Co	0,153
Mo	0,0771
R/R0 = 4,98	



Os resultados da análise de DRX com acessório de filme-finos (Figura #) confirma a presença de fases baseadas em partículas de Ti, N, Ni e Cr.

Figura 21 - Análise qualitativa de fases por DRX do revestimento B

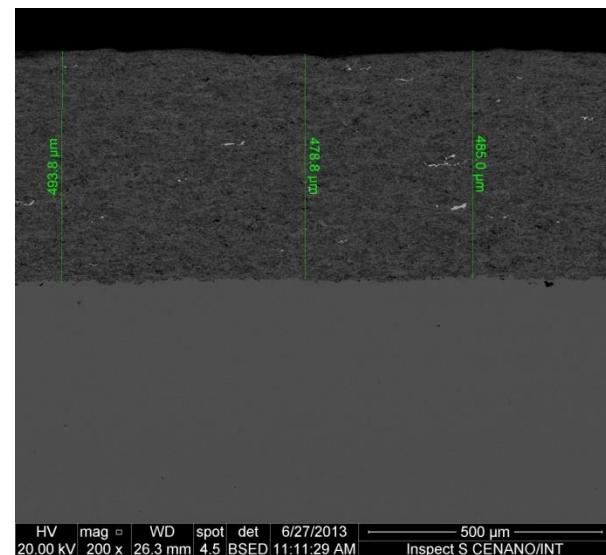
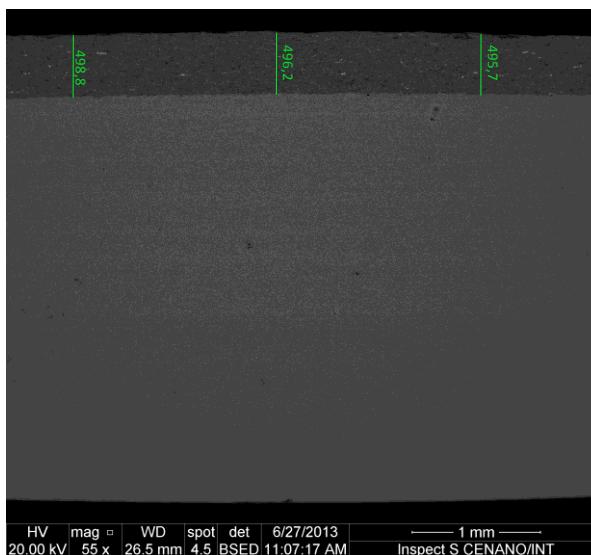


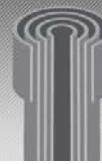


■ Espessura do Revestimento

Na Figura 20 são apresentadas as micrografias do corte transversal da amostra. A espessura média do revestimento B (t_{RB}) foi de aproximadamente $500\mu\text{m}$. Isto mostra um filme espesso e de espessura constante sobre todo o substrato. Além disso, é possível observar presença de porosidade caracterizada por poucos poros desconexos.

Figura 22- Imagens MEV da seção transversal do revestimento B para medida da espessura





■ Revestimento C

Nas Figuras 21 e 22 são apresentadas as micrografias da superfície do revestimento obtidas no MEV e no Microscópio Confocal respectivamente.

Figura 23 - Caracterização do estado superficial do revestimento C no MEV.

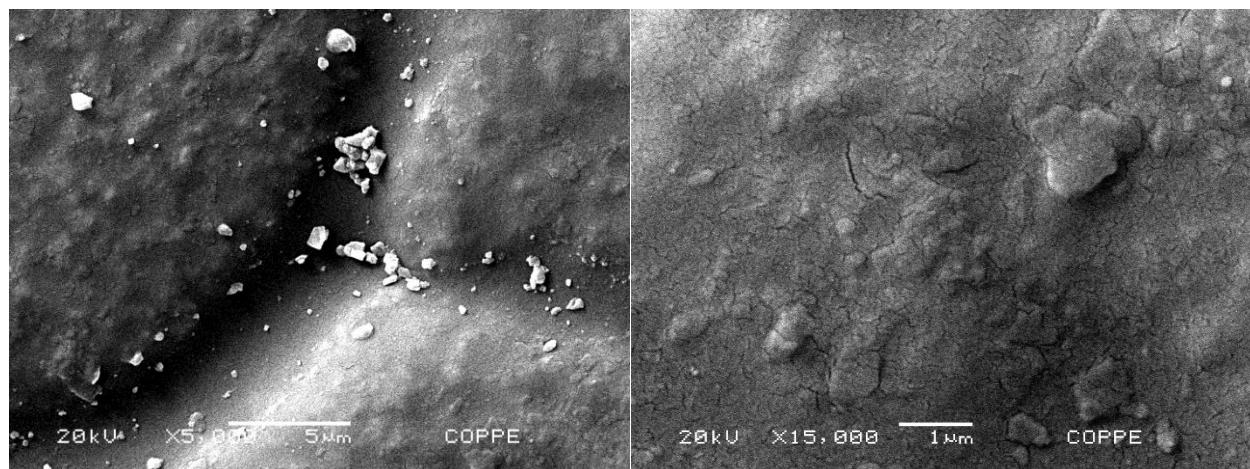
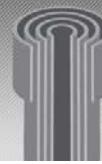


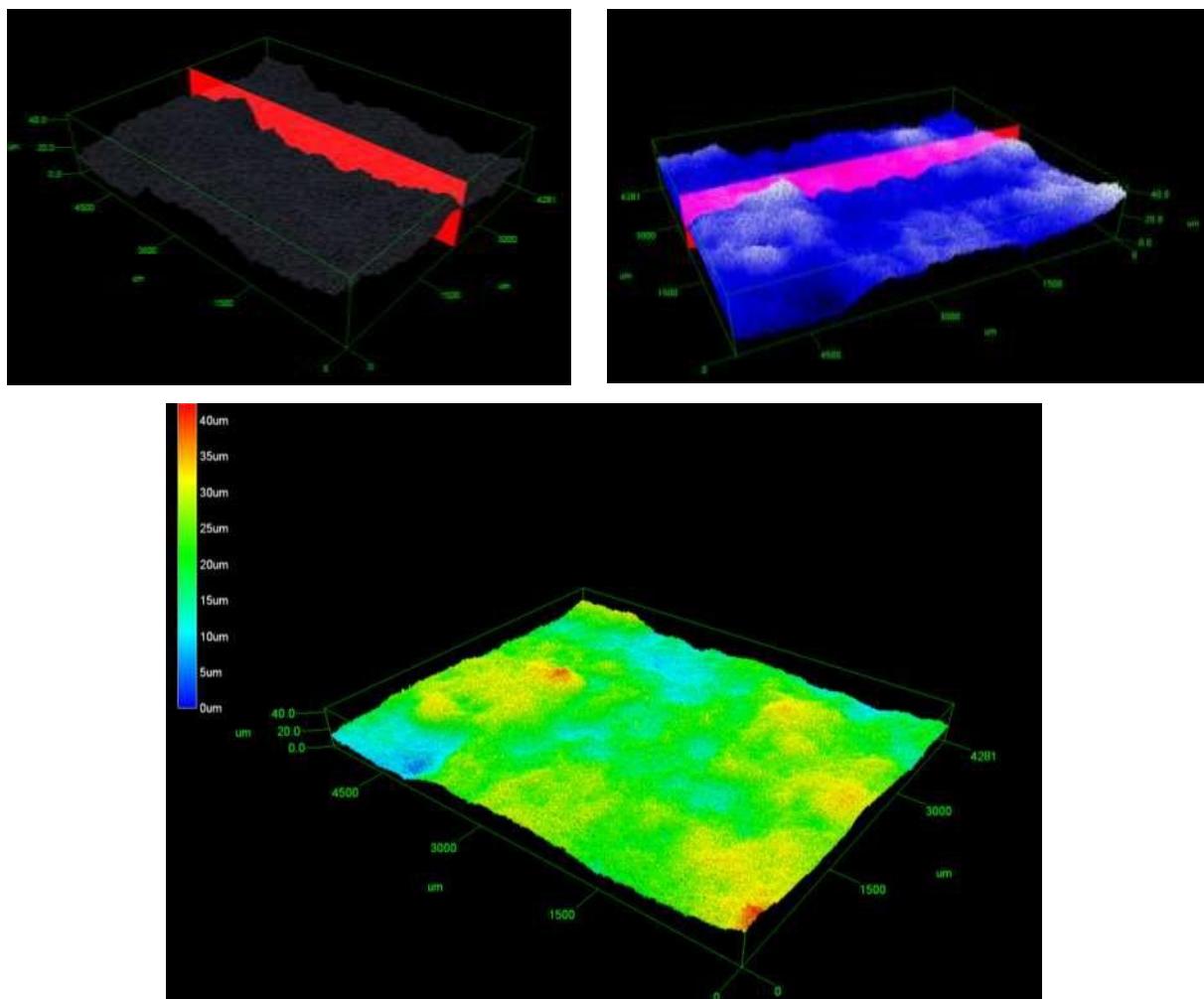
Figura 24 - Micrografia da superfície do revestimento C obtida com microscópio confocal [3]





Da mesma forma, a Figura 23 mostra as imagens em 3D obtidas da superfície do revestimento.

Figura 25 - Reprodução 3D com Microscópio Confocal da superfície representativa do revestimento C^[3]

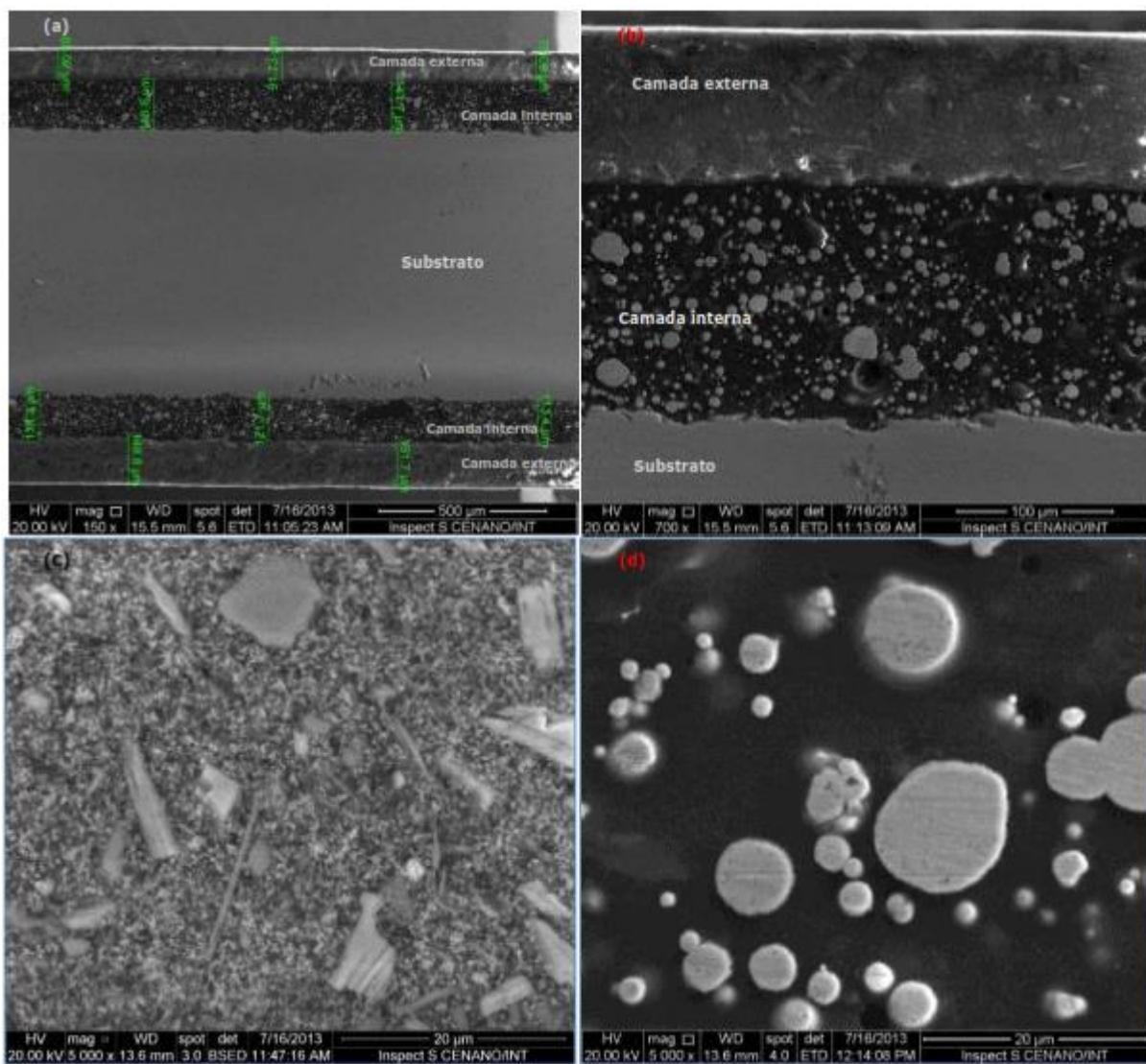


Observando as micrografias obtidas para o revestimento C, pode ser observado a presença de alguns defeitos de tamanho insignificante na camada externa do revestimento. Constatou-se com a reprodução 3D, que os filmes têm baixa rugosidade da superfície e ausência de defeitos significantes.

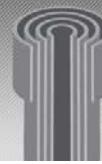


Na Figura 24 são apresentadas as micrografias do corte transversal do revestimento C. As imagens mostram que o revestimento está constituído de duas camadas (interna e externa) com diferentes estruturas.

Figura 26 - Imagem MEV da seção transversal do revestimento C com três aumentos: (a) 150X, (b) 700X, (c) camada externa 5.000X e (d) camada interna 5.000X.

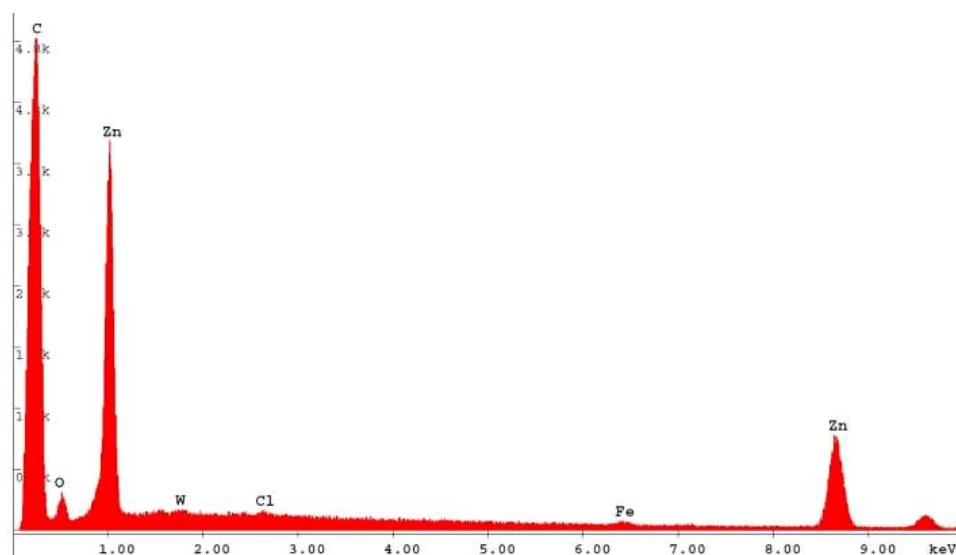


Com o corte transversal das amostras do revestimento C e a observação no MEV pode ser confirmado que o revestimento C é constituído de duas camadas (interna e externa) de diferentes estruturas. As imagens evidenciam também a presença de poros (como lacunas) na camada interna e na camada externa ausência de porosidade.



As Figuras 25 e 26 mostram os espectros dos elementos obtidos do EDS na camada interna e externa, respectivamente. Na camada interna foram encontrados os seguintes elementos: carbono, zinco, oxigênio tungstênio e ferro; Na camada externa foi encontrado: oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio, titânio e vanádio. As Figuras 27 e 28 mostram os mapas de EDS realizados sobre a camada interna e externa respectivamente, constatando a presença dos elementos mencionados nas diferentes camadas.

Figura 27 - Espetro EDS dos elementos da camada interna do revestimento “C”, correspondente à coleta da imagem MEV X 5 000 (Figura 24).



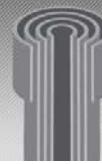
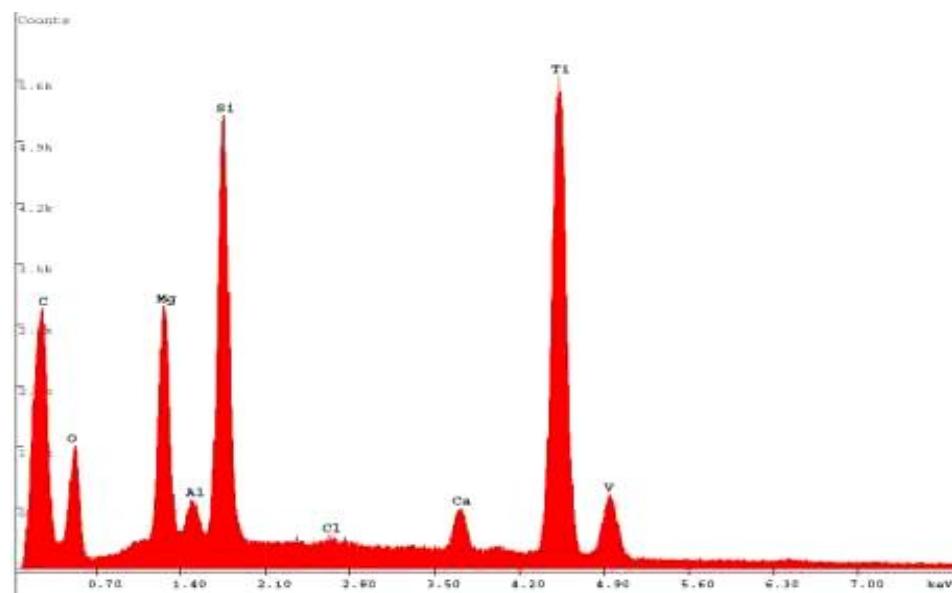


Figura 28 - Espetro EDS dos elementos da camada externa do revestimento “C”, correspondente à coleta da imagem MEV X 5 000 (Figura 24)



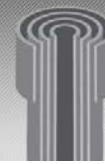
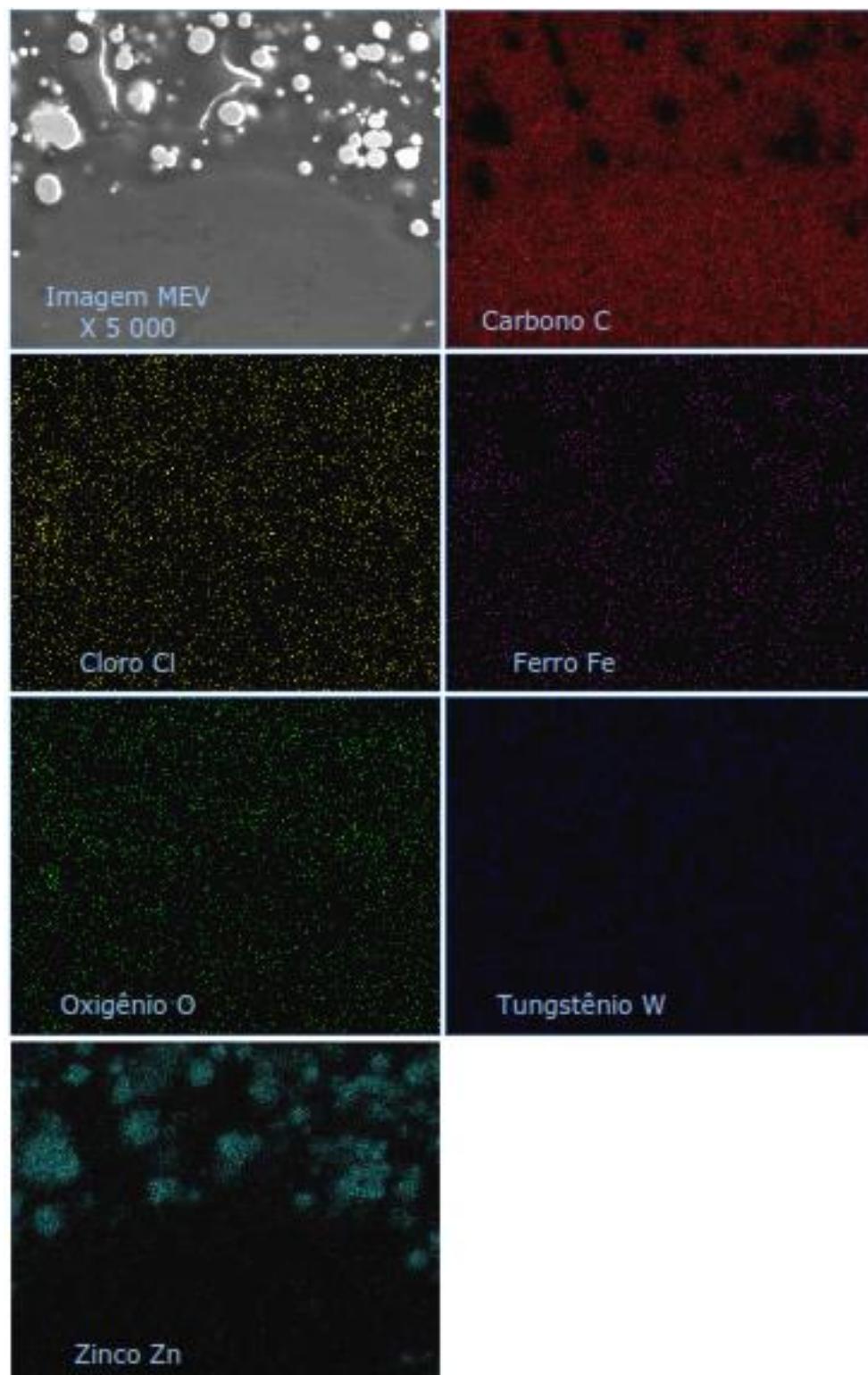


Figura 29 - Imagem MEV da seção transversal da camada interna do revestimento C 5.000X.
EDS em forma de mapa



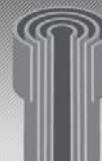
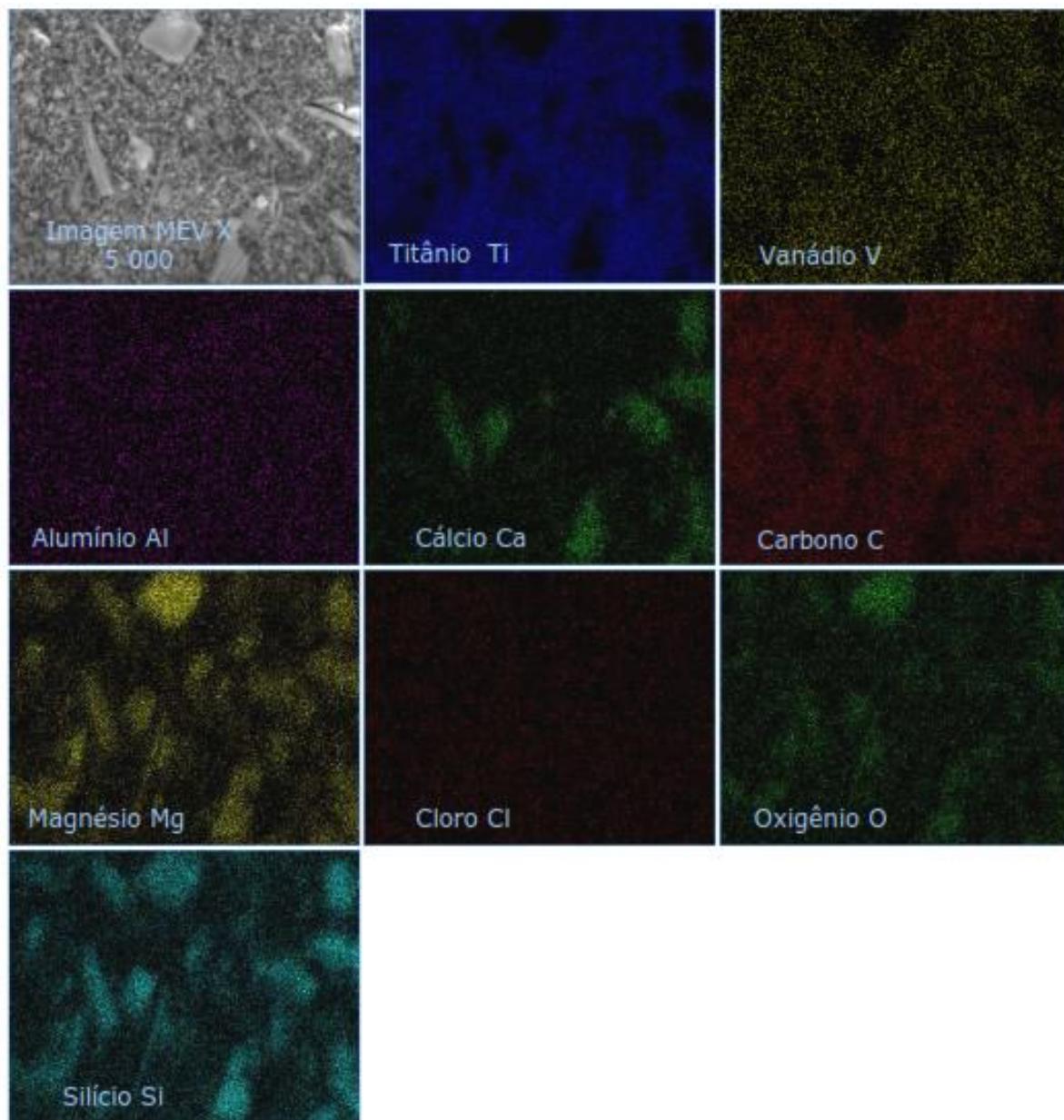


Figura 30 - Imagem MEV da seção transversal da camada externa do revestimento C 5.000X.
EDS em forma de mapa.





O resultado da análise química semi-quantitativa por FRX confirma o resultado da análise por EDS do revestimento C.

Tabela 10 - Resultado da análise semi-quantitativa por FRX do revestimento C

Método: Equa_Metal	
Fórmula	Concentração %
Ti	31,8
Zn	13
Si	7,38
Mg	5,41
Ca	1,54
Al	1,25
Fe	0,774
Cl	0,175
Ta	0,0949
Co	0,0218
Mn	0,0202
R/R0 = 9,58	

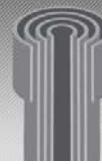
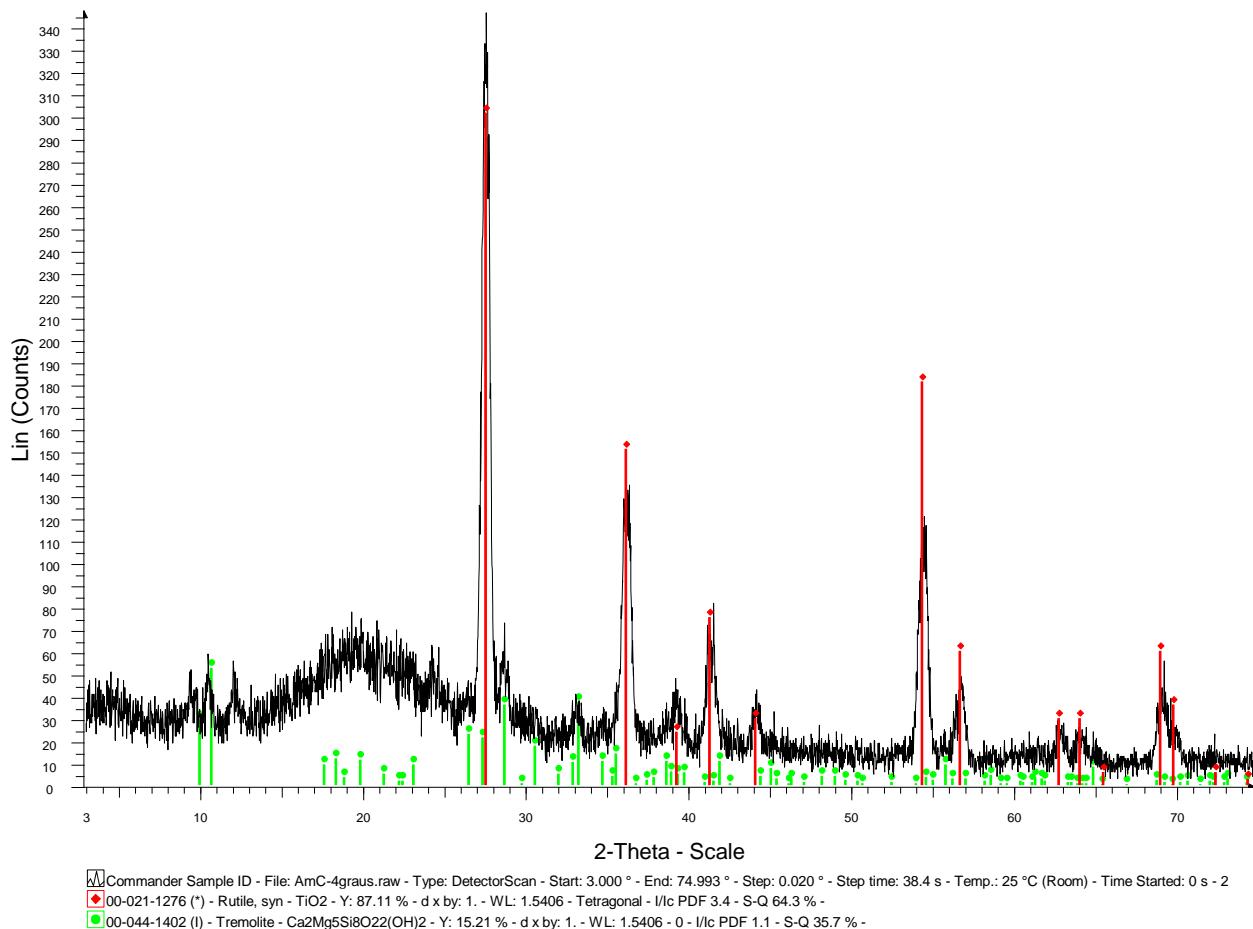


Figura 31 - Análise qualitativa de fases por DRX do revestimento C



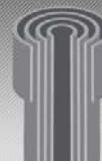
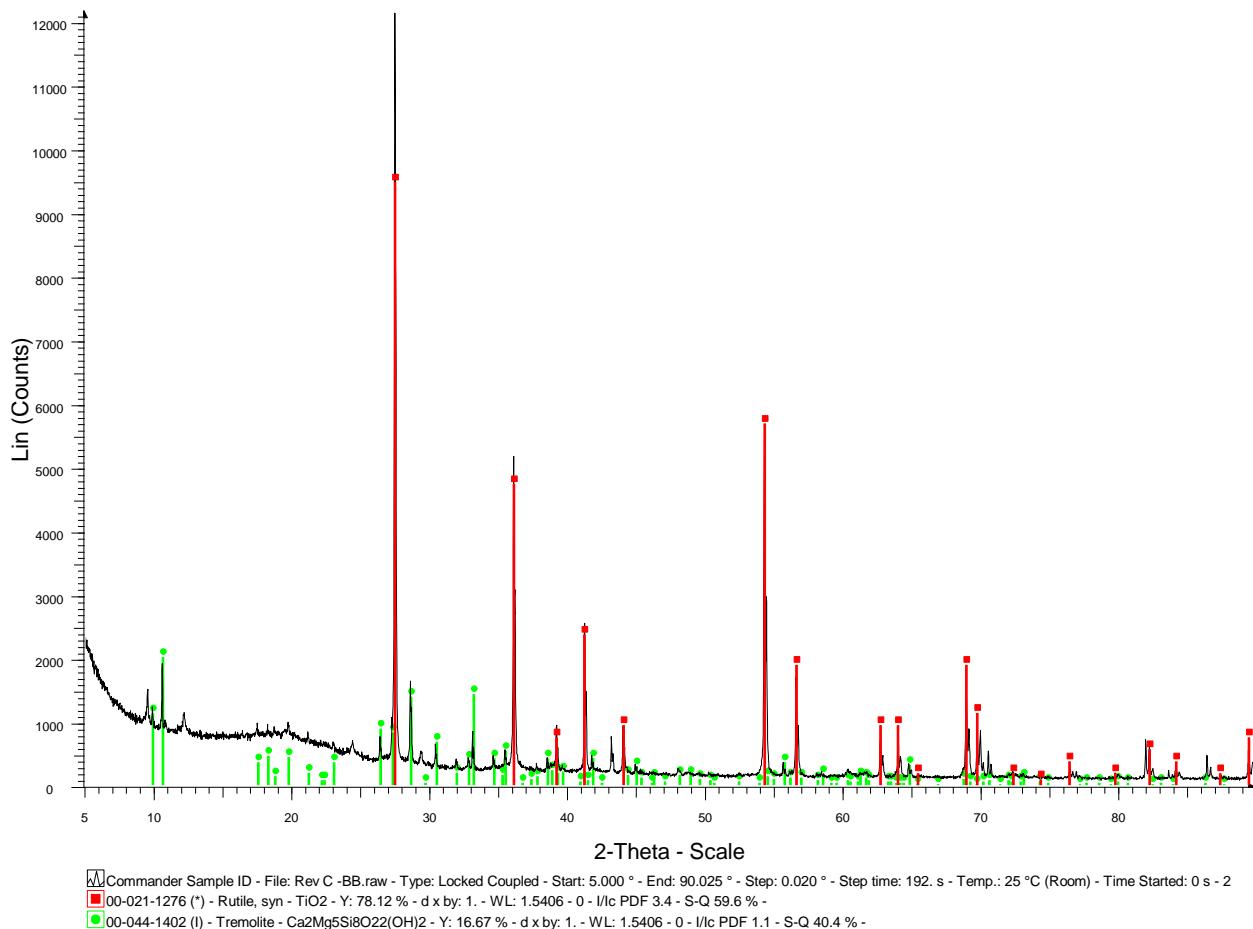
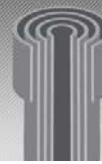


Figura 32 - Análise qualitativa de fases por DRX do revestimento C

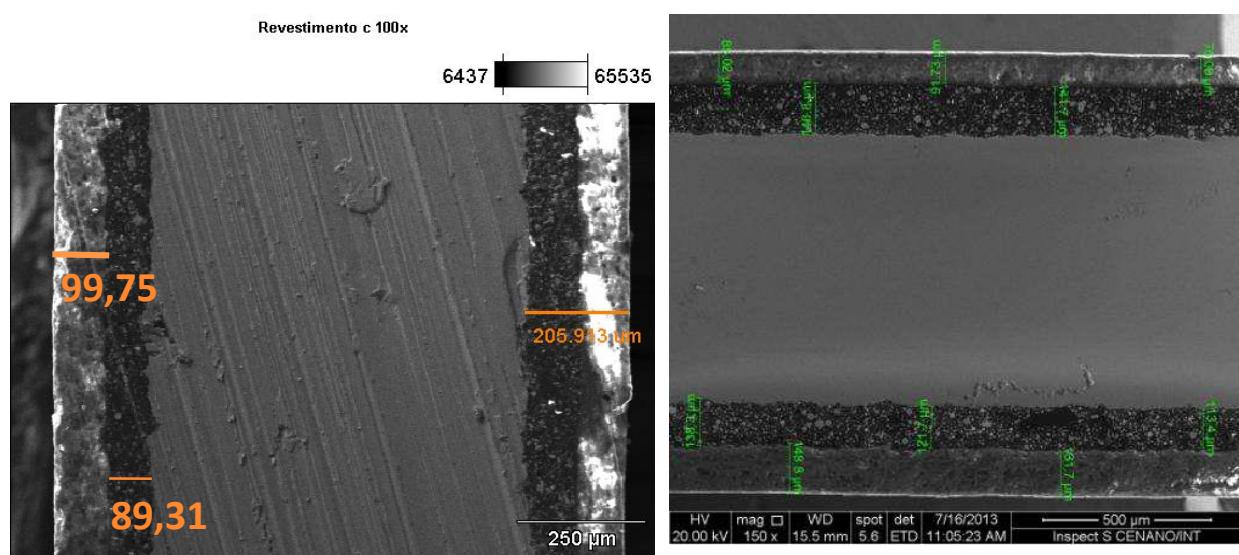




■ Espessura do Revestimento

Na Figura 29 são apresentadas as micrografias do corte transversal da amostra para medição da espessura das duas camadas do revestimento C. A espessura da camada interna “tCInt” possui um valor compreendido entre 110 µm e 150 µm; a espessura da camada externa “tCExt” possui um valor entre 80 µm e 150µm. Portanto, a espessura total do revestimento encontra-se na faixa de 190 µm à 300 µm.

Figura 33 - Imagens MEV da seção transversal do revestimento B para medida da espessura



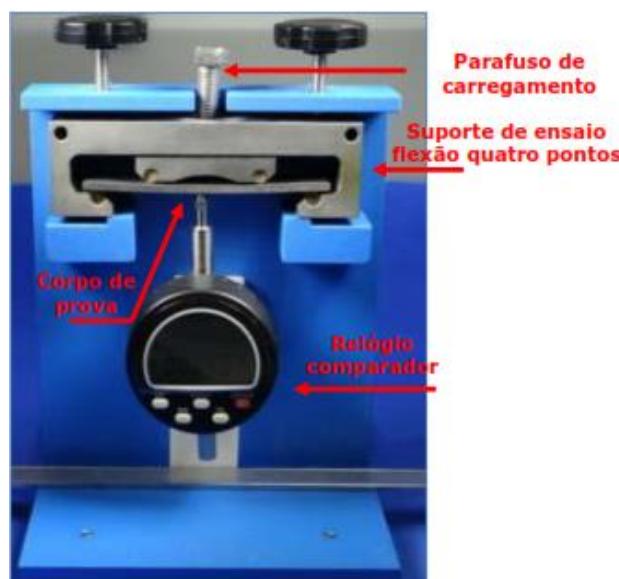


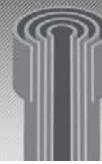
Ensaios Mecânicos

- **Teste de Flexão “Four Point Bent-Beam” (FPB) ao ar – Carregamento proporcional ao Limite de escoamento do Substrato.**

Como descrito na metodologia, para os testes mecânicos foi aplicada sobre a superfície dos revestimentos uma tensão proporcional ao Limite de Escoamento (LE) do substrato (aço carbono AISI 1020). Os ensaios foram realizados ao ar na temperatura de $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ em três níveis de tensão. Nos ensaios foi considerado que o material encontrava-se em regime linear elástico e respeitando o limite de escoamento fornecido pelo fornecedor de cada revestimento.

Figura 34 - Aparelho para a aplicação da tensão nos dispositivos FPB





A Figura 30 apresenta a documentação fotográfica do dispositivo utilizado na aplicação da tensão no teste de flexão “Four Point Bent-Beam”. Na Tabela 4 são apresentados os níveis de tensão aplicados nos CP's.

Tabela 11 - Níveis de Tensões Nominais para os ensaios de FPB

Ensaios	80% LE (MPa)	90% LE (MPa)	100% LE (MPa)
Revestimento A	236	265,5	295
Revestimento B	X	X	X
Revestimento C	236	265,5	295

(**) O limite de escoamento do aço 1020 (substrato dos revestimentos “A” e “C”): LE=295 Mpa.

A Figura 31 apresenta os conjuntos de CP's dos revestimentos A e C já tensionados. O período de teste foi de 4 dias, para eliminar o efeito visco- elástico provável, cada ensaio se fez por triplicado para avaliar a reproductibilidade do ensaio. A Figura 32 apresenta a documentação fotográfica dos CP's após o termino dos ensaios. Após inspeção visual, foi constatado que não houve ocorrência de trincas nos revestimentos A e C para os três níveis de carregamento.

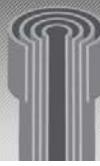
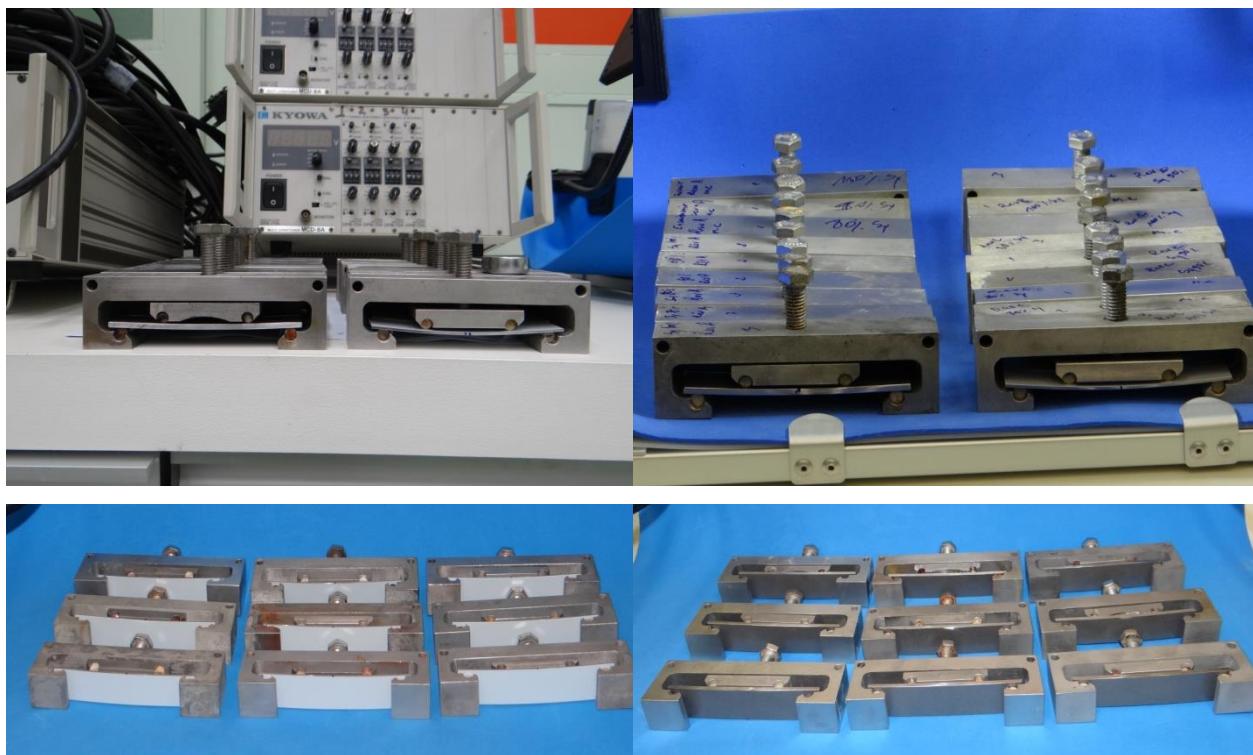


Figura 35 - Compilado fotográfico dos CP's de FPB já carregados nos seus respectivos dispositivos



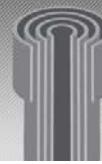


Figura 36 - Condição superficial dos CP's de FPB dos revestimentos A e C após o teste.
Inspecção visual.



Na figura 32, pode ser observado de forma clara, que o estado superficial dos corpos de prova dos diferentes revestimentos não apresentam defeitos (trincas ou microtrincas) nem variação da apariencia (quando comparados com o estado superficial nos CP's quando entregues), após serem submetidos a três diferentes níveis de tensão (80%, 90% e 100% do Límite de escoamento do substrato metálico). Estes resultados sugerem que as camadas de revestimento encontravam-se em seu regime linear elástico e não sufriram deformação plástica.

■ Teste de dobramento

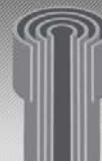
Os testes de dobramento foram realizados aplicando gradualmente uma carga que vai além do limite de escoamento. Este teste permite avaliar o comportamento dos filmes quando o substrato se deforma plasticamente. Após a realização do ensaio com o dispositivo de



dobramento conforme indicado na figura 33, todos os revestimentos trincaram quando submetidos a uma tensão acima do limite de escoamento do substrato.

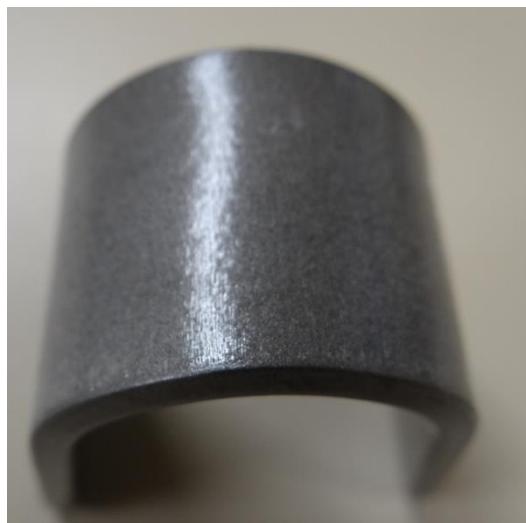
Figura 37 -Dispositivo para aplicação da tensão em ensaios de dobramento





No revestimento A as trincas foram difíceis de serem observadas após a realização de inspeção visual (Figura 34.a), porém a análise realizada em microscópio confocal evidenciou a ocorrência de trincas (Figura 34.b)

Figura 38 - Documentação fotográfica do revestimento A após o teste do dobramento.



(a)



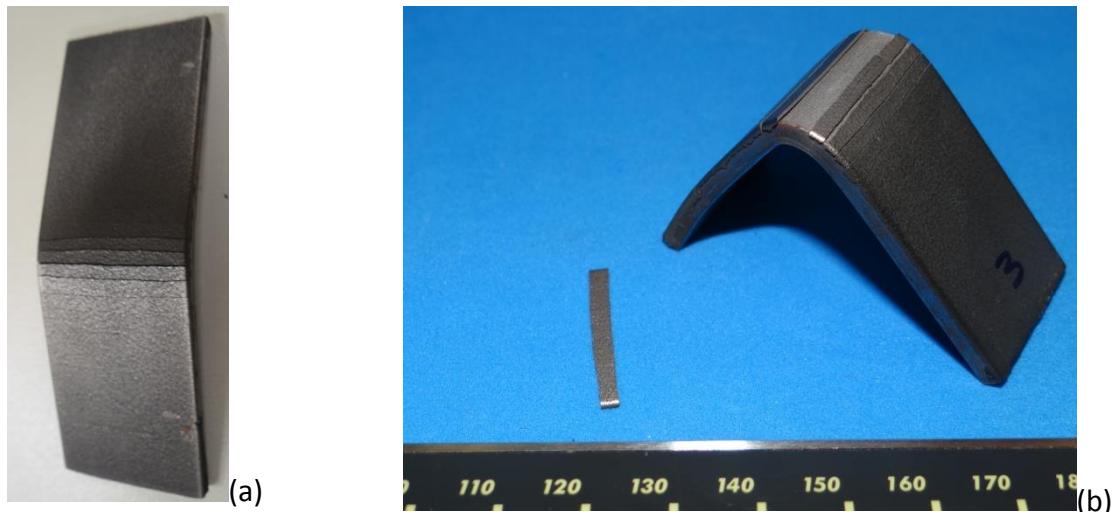
(b)

(a) Imagem obtida para inspeção visual. (b) Imagen obtida no microscopio confocal, revelando a ocorrência de trincas

O revestimento B mostrou um comportamento frágil com a presença de trincas retas. As primeiras trincas já aparecem para baixas deformações residuais do substrato metálico (figura 35.a). No fim do teste, o filme perdeu a adesão completamente (Figura 35.b).



Figura 39 - Documentação de estado superficial dos CP's do revestimento B após ensaios de dobramento.



(a) Imagen obtida para Inspeção visual para baixas deformações do substrato. (b) Imagem obtida no fim do teste, evidenciando perda completa da adesão da camada de revestimento do substrato metálico.

O revestimento C apresentou um comportamento ligeiramente diferente de revestimento B. Embora as primeiras fissuras aparecessem na hora que o substrato começa a deformar-se plasticamente, o seu aspecto é diferente daquele que apareceu no revestimento de B. O ensaio mostrou que o revestimento trincou com rasgamento provavelmente devido a característica de uma fratura dúctil. No fim do teste, o filme perdeu a adesão completamente (Figura 29 a e b).

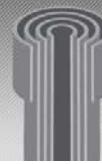
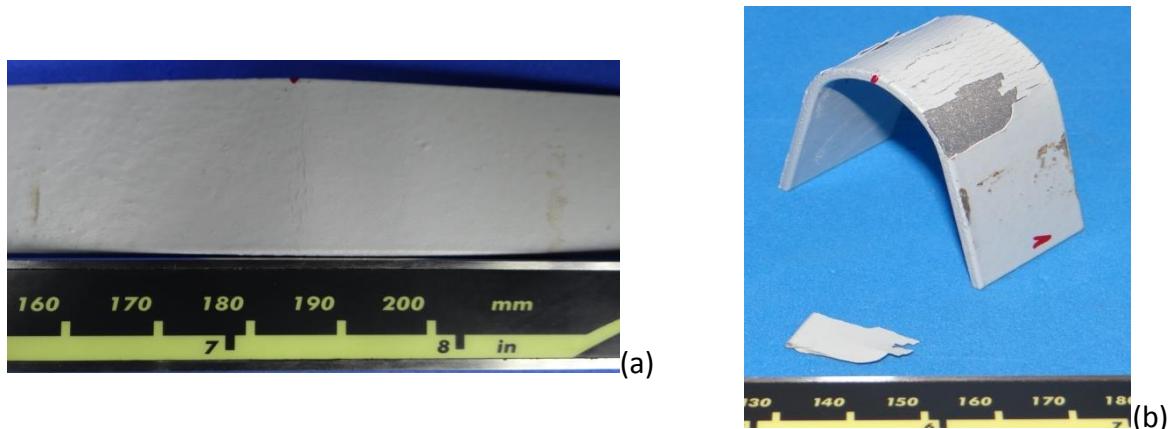


Figura 40 - Documentação de estado superficial dos CP's do revestimento C após ensaios de dobramento



(a) Imagen obtida para Inspeção visual para baixas deformações do substrato, evidenciando o inicio de microtrincas. (b) Imagem obtida no fim do teste, evidenciando perda completa da adesão da camada de revestimento do susbtrato metálico.



- **Medidas do módulo do Young e da dureza dos revestimentos com a técnica da nanoindentação.**

Nas Tabelas 4, 5 e 6 são apresentados os principais parâmetros de teste de nanoindentação e as medidas de dureza e do modulo de Young dos revestimentos analisados. Nas Figuras 36, 37 e 38 são apresentadas as medidas de dureza do revestimento e do modulo de Young dos revestimentos ensaiados.

Tabela 12 - Valores médios e desvio-padrão (DP) do Módulo de Young e Dureza do revestimento A, medidos para cada profundidade de contato e carga aplicada

Prof. de	DP	Carga	DP	Módulo	DP	Dureza (GPa)	DP
768.6	34,9	1.9	0,0	4.591	0,326	0.148	0,013
1256.0	51,7	3.9	0,0	3.449	0,191	0.111	0,009
1900.5	75,9	7.8	0,0	3.064	0,140	0.097	0,008
2756.2	98,2	15.6	0,0	3.019	0,148	0.093	0,007
3906.7	116	31.2	0,1	3.198	0,186	0.093	0,006
5430.3	208,2	62.5	0,2	3.643	0,244	0.096	0,007
7311.2	219,7	125.0	0,3	4.500	0,367	0.106	0,006
9694.5	247,2	250.0	0,7	5.863	0,538	0.120	0,006
12599.2	309	500.0	1,3	8.098	0,789	0.142	0,007

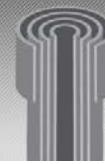


Figura 41 - Diagrama de dureza e do modulo de Young do revestimento A em função da profundidade de contato. (●) representa a dureza e (○) representa o modulo de Young.

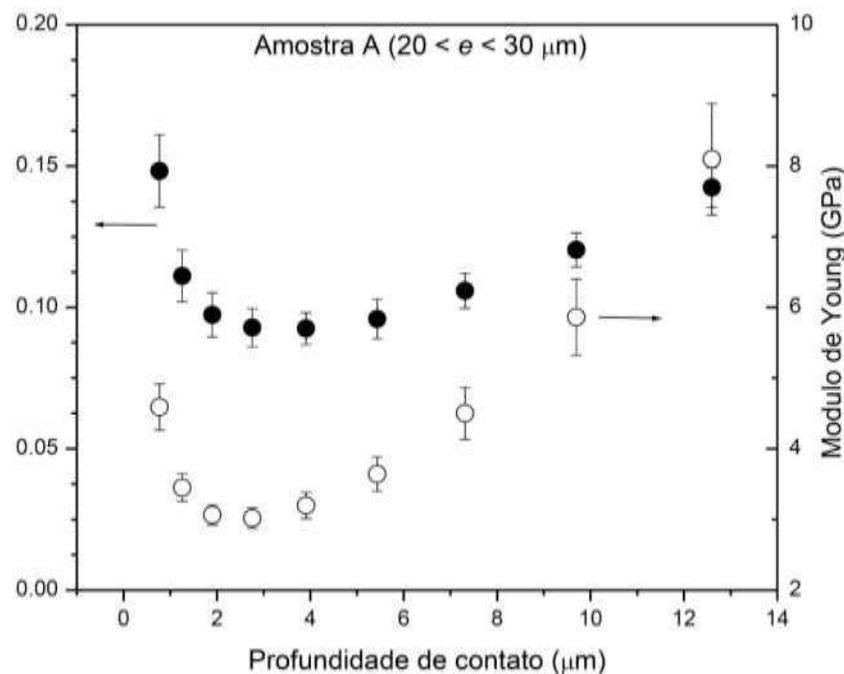


Tabela 13 - Valores médios e desvio-padrão (DP) do Módulo de Young e Dureza do revestimento B, medidos para cada profundidade de contato e carga aplicada.

Prof. de	D	Carga	D	Módul	D	Dureza	D
1	111,6	1	0,	274,17	178,982	8,71	8,859
203,4	121,1	3	0,	267,70	186,464	8,01	7,031
277,6	133,2	7	0,	261,98	146,454	7,07	4,977
378,2	138,9	15	0,	230,58	85,703	6,57	3,843
5	139,7	31	0,	229,11	58,007	6,40	3,270
733,8	155,1	62	0,	222,10	46,281	5,85	2,396
1031,9	151,4	125.0	0,	222,61	42,388	5,57	1,526
1446,6	148,6	250.0	0,	219,25	44,925	5,54	1,188
2039,2	231	500.0	1,	227,38	56,865	5,61	1,358

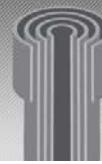


Figura 42 - Diagrama de dureza e do modulo de Young do revestimento B em função da profundidade de contato. (●) representa a dureza e (○) representa o modulo de Young.

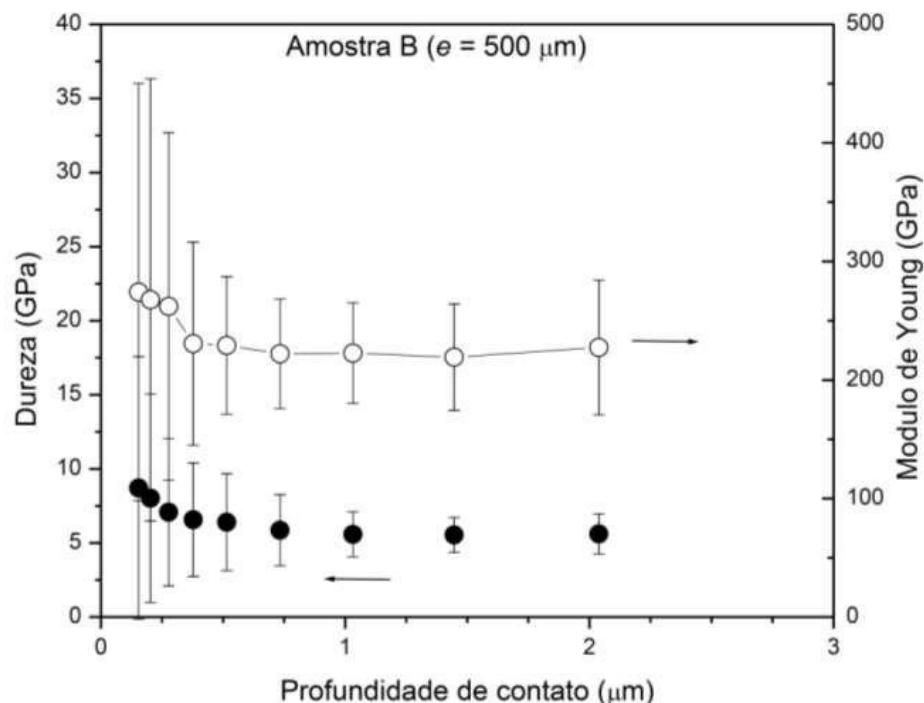


Tabela 14 - Valores médios e desvio-padrão (DP) do Módulo de Young e Dureza do revestimento C, medidos para cada profundidade de contato e carga aplicada.

Prof. de	D	Carga	D	Módul	Dureza		D
821,1	64,6	1	0	21,228	4,5	0,131	0,020
12	82,9	3	0	13,341	3,3	0,105	0,013
1903,5	102,1	7	0	9,03	1,7	0,097	0,011
2674,9	130,7	1	0	7,247	0,7	0,099	0,010
3683,6	176,9	3	0	6,443	0,4	0,105	0,010
5034,1	273,2	6	0	6,072	0,4	0,112	0,012
68	374,4	125,0	0	5,898	0,3	0,120	0,013
9542,2	506,4	250,0	0	5,858	0,3	0,125	0,013
13287,1	695,4	500,0	1	5,984	0,3	0,129	0,013

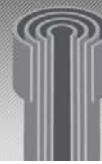
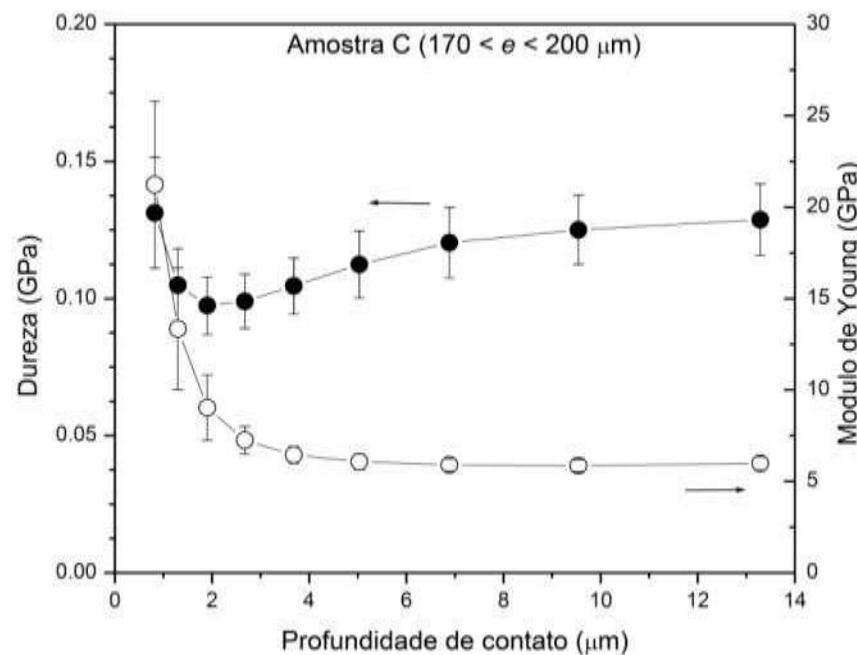
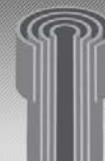


Figura 43 - Diagrama de dureza e do modulo de Young do revestimento C em função da profundidade de contato. (●) representa a dureza e (○) representa o modulo de Young.



Ao comparar os resultados obtidos nos testes de dureza e módulo de Young dos revestimentos fornecidos, pode ser observado que o revestimento B é substancialmente o mais duro (5,6 GPa) e com maior módulo de Young (223 GPa). Por outro lado, os revestimentos A e C apresentaram valores semelhantes de dureza ($\sim 0,1$ GPa). Estes resultados confiram os resultados obtidos nos ensaios de dobramento, uma vez que foi observado que o revestimento B apresenta trincamento significante para baixas deformações, indicando o comportamento mais frágil dos três revestimentos.



3.3.3 Ensaio Eletroquímicos

- **Teste de Exposição do Revestimento a uma Condição de Serviço “Sour” – Ambiente Contendo H₂S/CO₂.**

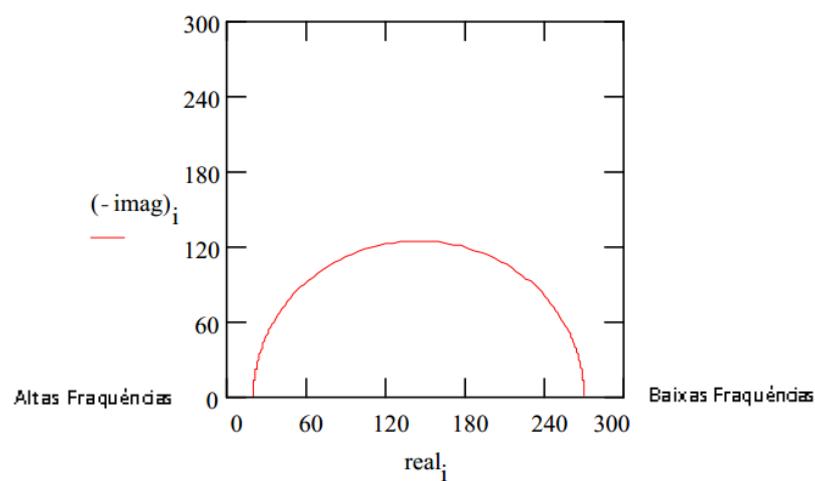
Nos ensaios de exposição a ambiente contendo H₂S/CO₂, os revestimentos foram expostos à solução C da norma NACE 0177/2005: Solução aquosa contendo 5% de NaCl, 0,4 g/L de CH₃COONa, pH de 4,5 ajustado com HCl; numa pressão parcial de H₂S de 1,5 psi(a) e 13,5 psi(a) de CO₂, na temperatura ambiente e num tempo de exposição menor que 3 semanas.

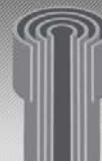
Os resultados do monitoramento por meio da técnica de impedância eletroquímica mostraram resultados interessantes, assim como a caracterização dos revestimentos após a exposição.

3.3.3.1. Resultados da Técnica de Impedância Eletroquímica

Os dados obtidos dos ensaios eletroquímicos realizados com a técnica de EIS podem ser reportados a través de gráficos conhecidos como Diagramas de Nyquist. Na representação gráfica de Nyquist, a impedância total Z é composta por uma parte real (Z'), localizada no eixo da abscissa e uma parte imaginária (Z''), localizada no eixo da ordenada, como se pode observar na figura 39.

Figura 44 - Representação gráfica do Nyquist para interpretação típica de Circuito simples.





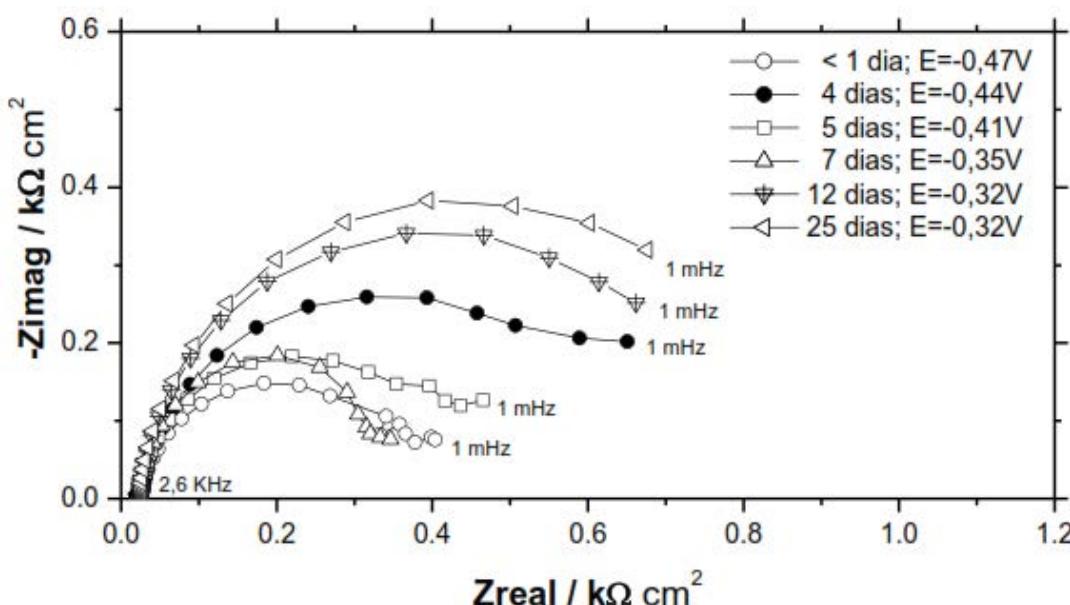
- *Substrato (S)*

A Figura 40 apresenta os Diagramas de Nyquist obtidos para os ensaios de impedância eletroquímica do susbtrato metalico padrão para os três tipos de revestimentos analisados neste estudo. Na figura é possível observar que a característica do diagrama de impedância não muda com o tempo de exposição, exibindo sempre um arco capacitivo aberto em toda a faixa de frequências. Consequentemente, em baixas frequências não foi observado nenhum arco indutivo, provavelmente devido à relação de volume de solução/área exposta de 10 mL/cm^2 .

No entanto, alem da característica capacitiva do espectro de impedância, a qual muitas vezes é relacionada à dupla camada elétrica do sistema, observa-se que ditos arcos apresentam variações com respeito ao tempo. Provavelmente, esse fenômeno é relacionado à variação da rugosidade da superfície da amostra, causada pela precipitação do carbonato de ferro (FeCO_3) e do sulfeto de ferro (FeS) sobre a superfície do substrato e à distribuição não uniforme da densidade de corrente sobre a mesma superfície.

Finalmente, estes diagramas podem ser utilizados como uma referência padrão para observar a capacidade resistiva dos revestimentos a partir da magnitude da corrosão do substrato.

Figura 45 - Diagramas de Nyquist - Espectros de Impedância Electroquímica para o Substrato de aço carbono AISI 1020 – 1,5 psi(a) H₂S, pH 4,5.



- **Aço Duplex em solução de 3,5% NaCl – Diagramas encontrados na literatura.**

Como outra referência padrão neste trabalho e com o objetivo de comparação dos revestimentos com materiais que estão sendo utilizados em ambientes agressivos na indústria de petróleo e gás, nas figuras 41 e 42 são apresentados dois espectros de impedância eletroquímica para os aços inoxidáveis duplex e superduplex, respectivamente. Eles foram expostos a uma solução aquosa de 3,5% NaCl em meio aerado. Os diagramas obtidos da literatura mostram a alta resistência à corrosão do aço causada pelo filme passivo formado na interfaixa metal/solução. Observa-se que as magnitudes dos arcos capacitivos no eixo da impedância real (Zreal) são maiores que 100 K Ω cm² e no eixo da impedância imaginária (Zimag) maiores que 150 K Ω cm² para os metais de base (BM) (Figura 41) e sem carga (0 N) (Figura 42).

Portanto, é esperado, neste estudo, que os revestimentos testados em condições de ensaio de pH = 4,5 e 1,5 psi H₂S tenham um comportamento semelhante ou superior, quanto a resistência à corrosão do que aço duplex em solução contendo cloreto.

Figura 46 - Diagramas de Nyquist – Aço inoxidável Duplex (S32101_BM) Metal de Base exposto a uma solução de 3,5% NaCl, aerado. Os outros espectros correspondem a juntas soldadas [4].

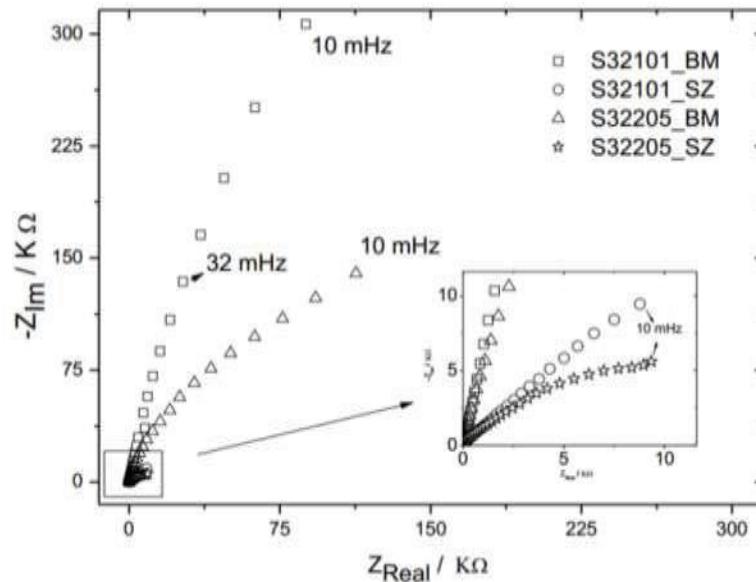
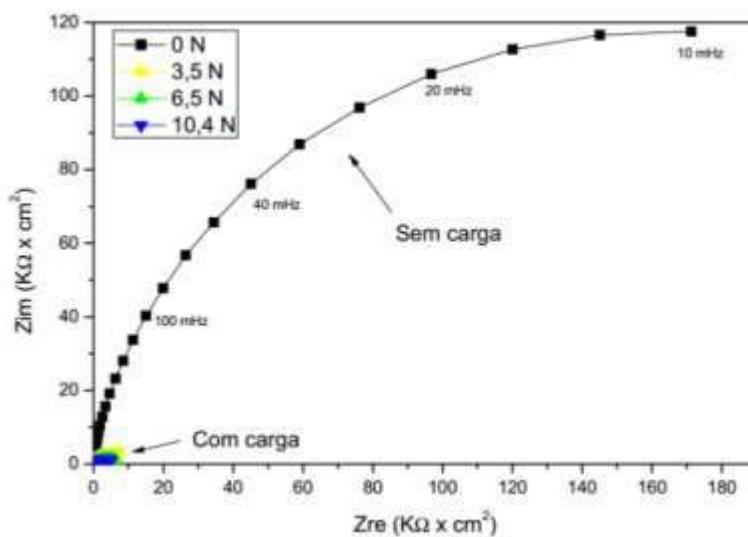
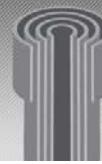


Figura 47 - Diagramas de Nyquist – Aço inoxidável Superduplex exposto a uma solução de 3,5% NaCl, aerado [5].





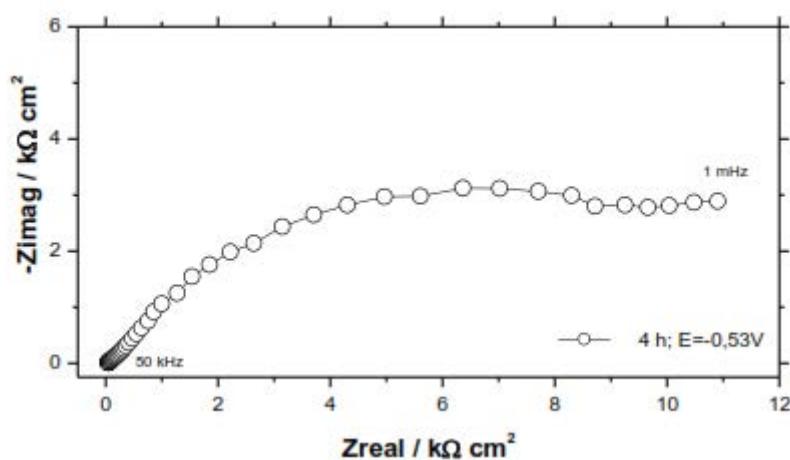
■ Revestimento A

No Diagrama de Nyquist para o revestimento A com 4 horas de ensaio (figura 43), é possível observar um arco capacitivo seguido de provavelmente outro arco capacitivo em baixas frequências. O valor do valor do diâmetro do semicírculo da curva Nyquist no eixo da Zreal é de aproximadamente $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Na Figura 44, é possível observar as curvas de Nyquis obtidas para o revestimento A, com diferentes tempos de ensaio.

As curvas do diagrama de impedância consistem em um arco capacitivo em altas frequências, seguido de outro provável arco capacitivo, porém aberto, em baixas frequências. Além disso, as impedâncias selecionadas mostram como a magnitude da parte real (Zreal) diminui com o tempo, chegando a valores da ordem de $2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Como já se tinha mencionado, a resistência à polarização do material a partir da espectroscopia de impedância eletroquímica é obtida como o valor do diâmetro do semicírculo da curva Nyquist, em acordo com a norma ASTM G3-2004, e é um parâmetro inversamente proporcional à taxa de degradação do material. Portanto, neste revestimento foi observada uma perda da resistência à corrosão com o aumento do tempo de exposição.

Figura 48 - Diagramas de Nyquist - Espectros de Impedância Electroquímica para o revestimento identificado como A sobre substrato de aço carbono AISI 1020 – 1,5 psi(a) H₂S, pH 4,5



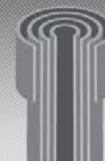
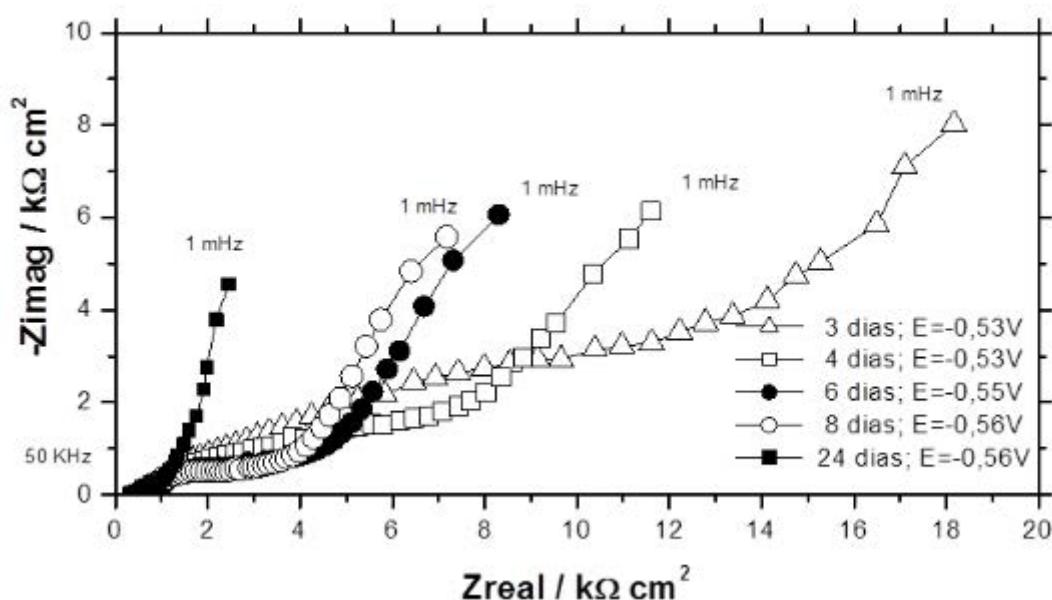


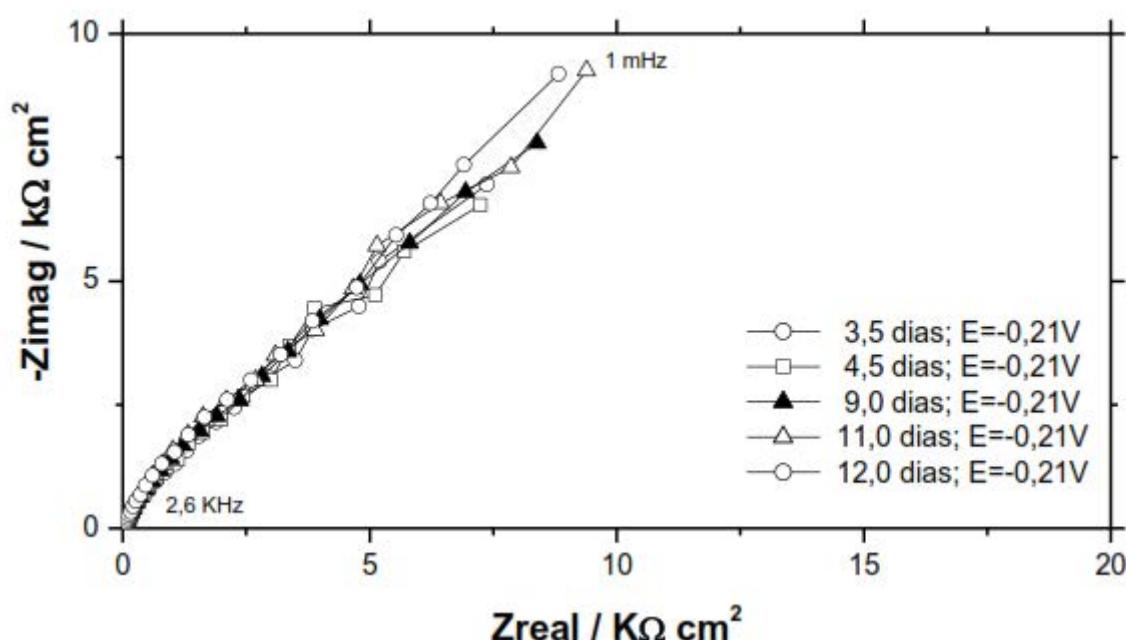
Figura 49 - Diagramas de Nyquist - Espectros de Impedância Electroquímica para o revestimento identificado como A sobre substrato de aço carbono AISI 1020 – 1,5 psi(a) H₂S, pH 4,5.

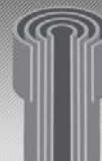


■ Revestimento B

A Figura 45 apresenta as curvas de Nyquists obtidas para o revestimento B com diferentes tempos de ensaio. É possível observar que a característica e a magnitude do diagrama de impedância não mudam com o tempo de exposição, exibindo sempre um arco capacitivo aberto em toda a faixa de frequências. Mesmo assim, observa-se que os valores do diâmetro do semicírculo no eixo Zreal e Zimag foram menores que $10 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$.

Figura 50 - Diagramas de Nyquist - Espectros de Impedância Electroquímica para o Revestimento identificado como B sobre substrato de aço carbono AISI 1018 – 1,5 psi(a) H₂S, pH 4,5.



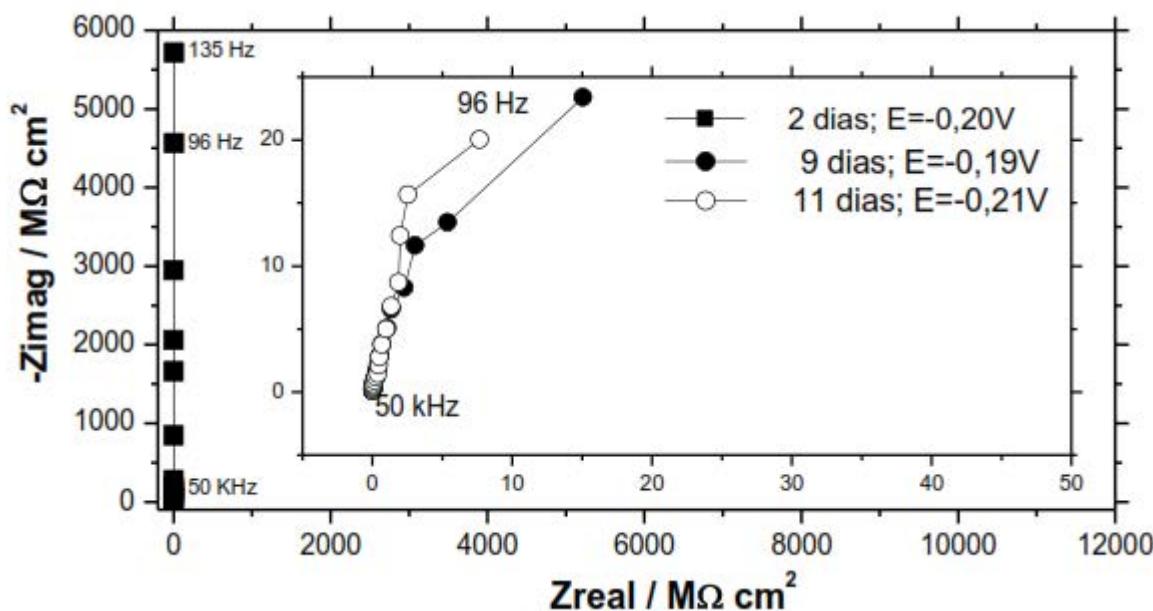


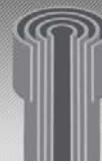
■ Revestimento C

A obtenção de um bom espectro de impedâncias foi muito difícil neste sistema. Somente conseguiram-se boas medidas em altas frequências (<150 Hz), a partir daí o sistema apresentou muito ruído e as medidas não foram consistentes.

A figura 46 apresenta as curvas de Nyquis obtidas para este sistema com diferentes tempos de exposição. Nos dois (2) primeiros dias de teste, é possível observar que o comportamento do revestimento C foi completamente capacitivo. Esse comportamento começa a cair após 9 dias de teste. Portanto, mesmo que o revestimento apresentasse uma resistência à corrosão muito boa nesta etapa do trabalho, não é possível definir se o revestimento desempenha um excelente papel com tão pouco tempo de teste, pois foi observada uma perda da resistência à corrosão com o aumento do tempo de exposição.

Figura 51 - Diagramas de Nyquist - Espectros de Impedância Electroquímica para o Revestimento identificado como C sobre substrato de aço carbono AISI 1020 – 1,5 psi(a) H₂S, pH 4,5.





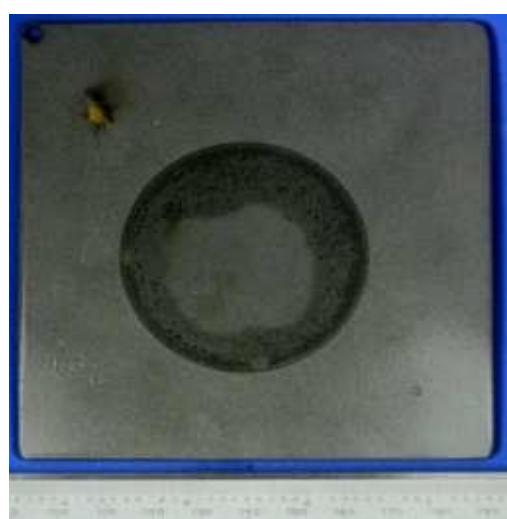
3.3.3.2 Caracterização dos revestimentos após o teste de exposição em ambiente contendo H₂S/CO₂.

▪ **Revestimento A**

Na Figura 47, é apresentado o estado superficial de um dos corpo de prova testados em ambiente contendo H₂S/CO₂ do revestimento identificado como A, após a exposição no meio corrosivo contendo 5% NaCl, 0,4 g/L CH₃COONa, pH 4,5 e 1,5 psi H₂S. Pode-se constatar pela apariencia degradada da superficie, a baixa resistência à corrosão do filme durante os 24 dias de exposição; fato que foi confirmado pela impedância eletroquímica.

A Figura 48 apresenta o corte transversal do revestimento ensaiado, pode ser observado na superficie do corpo de prova, a presença de algumas trincas, provavelmente produzidas pela permeação do fluido através do revestimento e/ou sua interação com o meio. Fato confirmado no EDS (Figuras 49 e 50) onde foi constatada alta presença de enxofre na espessura do revestimento.

Figura 52 - Fotografia condição superficial da amostra tipo I do revestimento “A” após a exposição à solução C da norma NACE 0177/2005 – pH 4,5, 1,5 psi H₂S



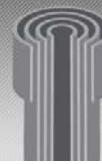
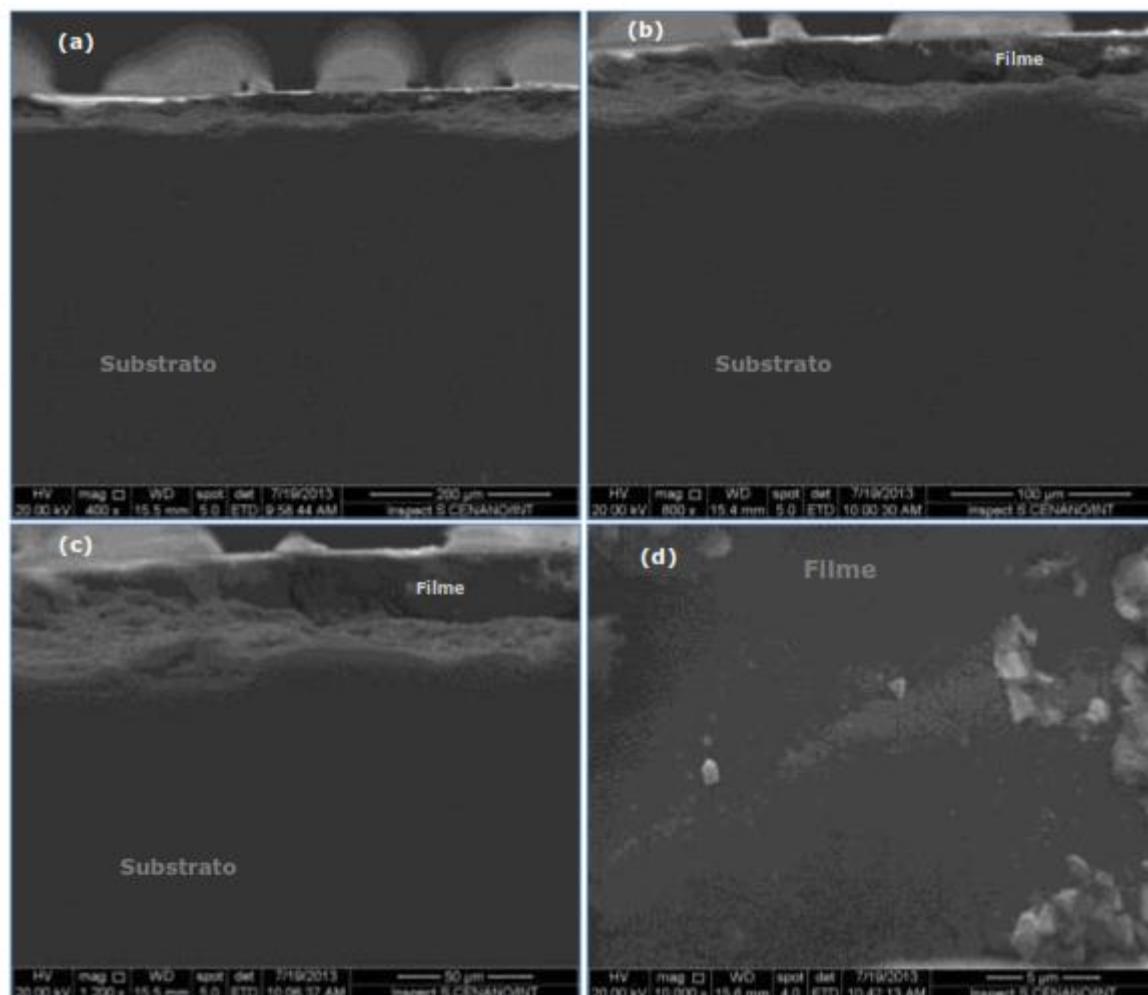


Figura 53 - Imagem MEV com quatro aumentos da seção transversal do revestimento A após a exposição. (a) 400X, (b) 800X, (c) 1.200X e (d) 10.000X



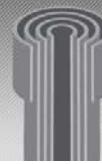


Figura 54 - Imagem MEV (1.200X) da seção transversal do revestimento A após exposição ao meio corrosivo. Coleta EDS no ponto PA.

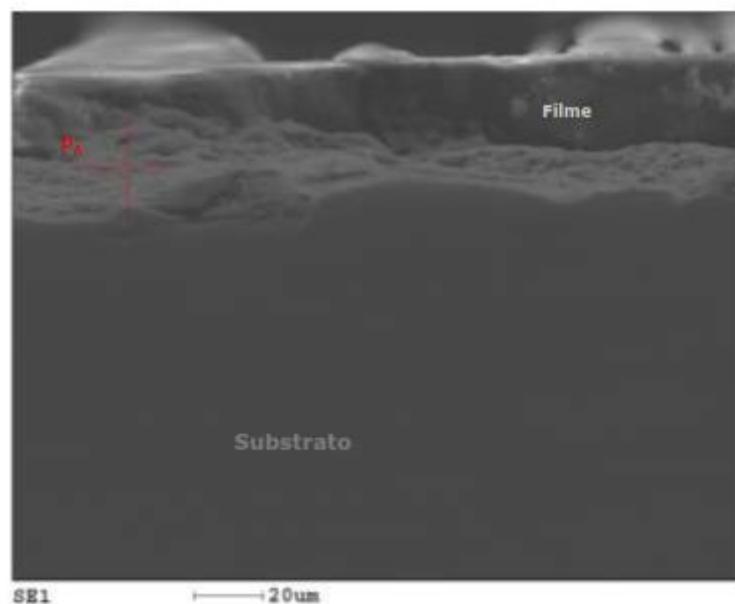
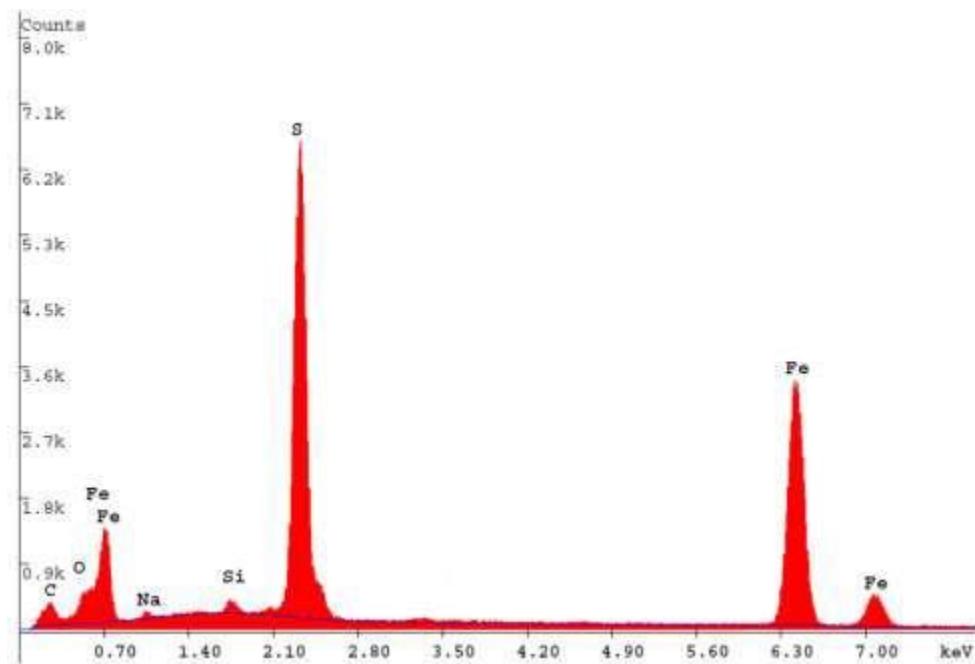
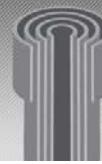


Figura 55 - Espectro EDS dos elementos do revestimento A após exposição ao meio corrosivo.



Espectro correspondente à coleta no ponto PA (Figura 49).

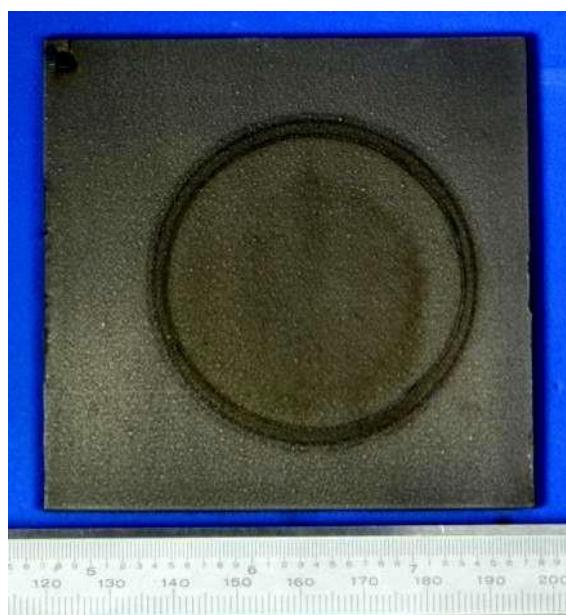


■ Revestimento B

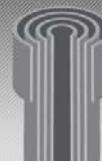
Na Figura 51, é apresentado o estado superficial de um dos corpos de prova testados em ambiente contendo H₂S/CO₂ do revestimento identificado como B, após a exposição no meio corrosivo contendo 5% NaCl, 0,4 g/L CH₃COONa, pH 4,5 e 1,5 psi H₂S, durante 11 dias. Pode-se observar a área demarcada decorrente da interação do meio com o revestimento.

A Figura 52, apresenta o corte transversal do revestimento ensaiado, pode ser observado na superfície transversal do corpo de prova a presença de um defeito (fissura da camda) constatado numa região que poderia favorecer ainda mais a permeação do fluido através do revestimento.

Figura 56 - Fotografia da condição superficial da amostra tipo I do revestimento “B” após a exposição no meio corrosivo.

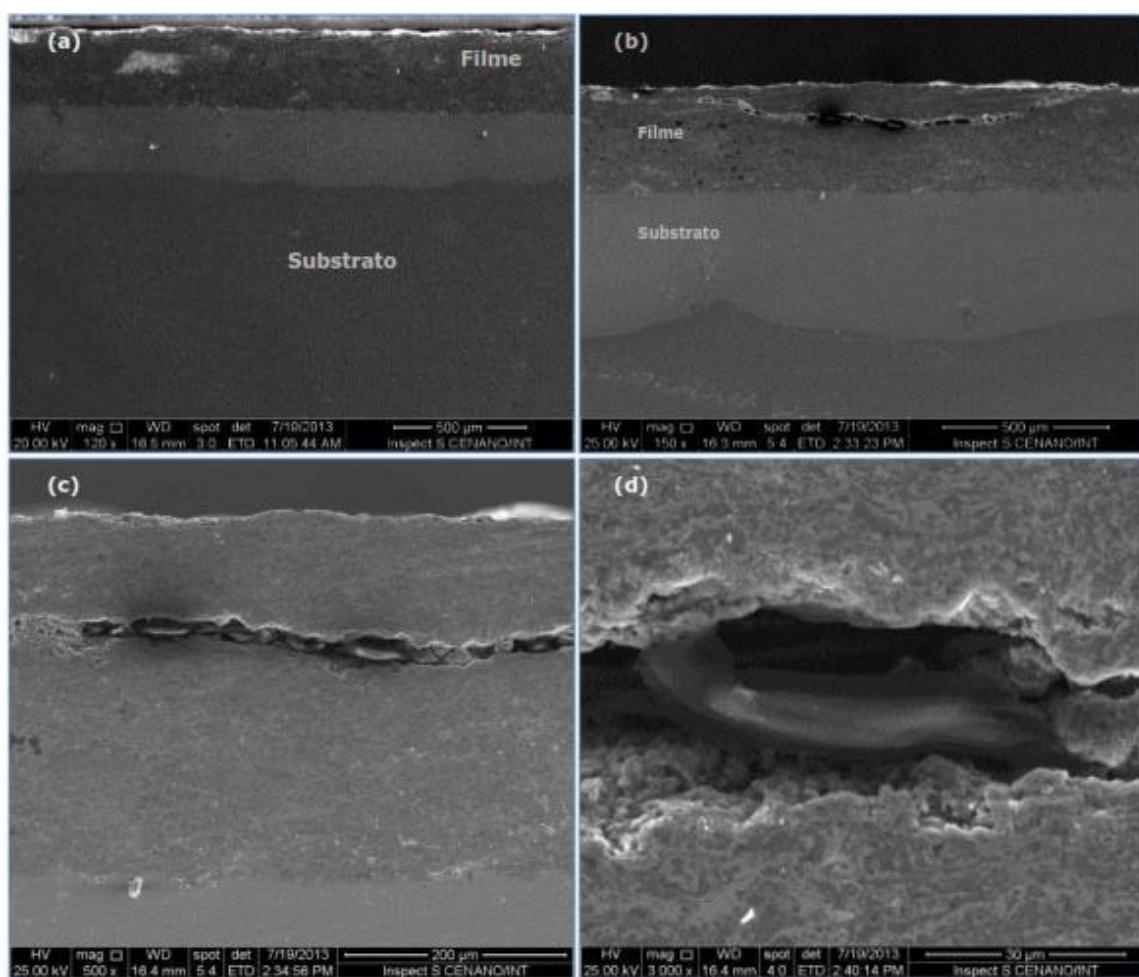


A Figura 53 mostra a análise de EDS realizada sobre o defeito na superfície transversal do revestimento e a Figura 54 espetro dos elementos obtidos do EDS. A Figura 55 mostra a análise de EDS realizada sobre a espessura do revestimento, mostrando na secção transversal a presença



de vários locais onde poderá ter ocorrido reações químicas. A Figura 56 apresenta o espectro dos elementos obtidos do EDS.

Figura 57 - Imagem MEV com quatro aumentos da seção transversal do revestimento "A" após exposição em meio corrosivo. (a) X120, (b) X150, (c) X 500 e (d) X 3000



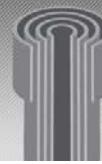


Figura 58 - Imagem MEV (X 3000) da seção transversal do revestimento “B” após exposição química. Coleta EDS no ponto PBD na cavidade de defeito.

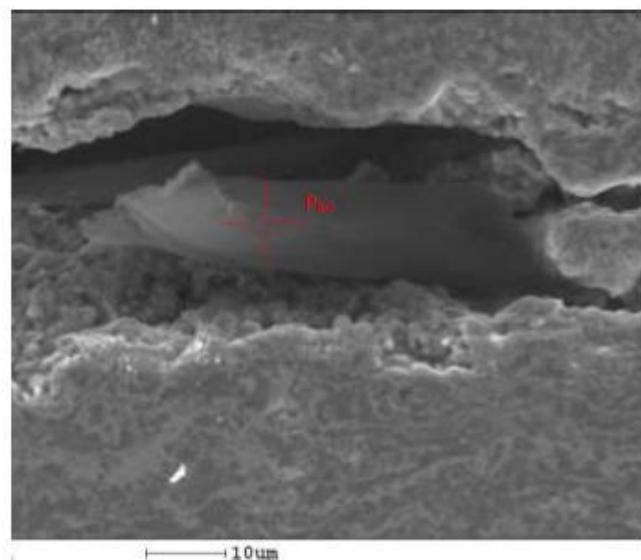


Figura 59 - Espectro EDS dos elementos do revestimento “B” após exposição química. Espectro correspondente à coleta no ponto PBD (Figura 53).

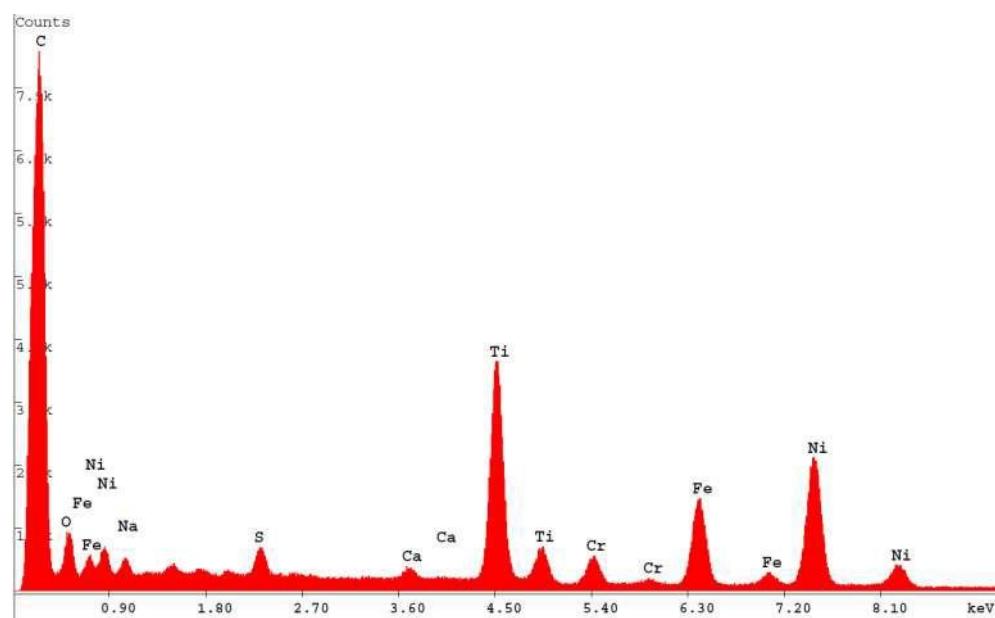




Figura 60 - Imagem MEV (X 3000) da seção transversal do revestimento “B” após exposição ao meio corrosivo. Coleta EDS na área total da imagem

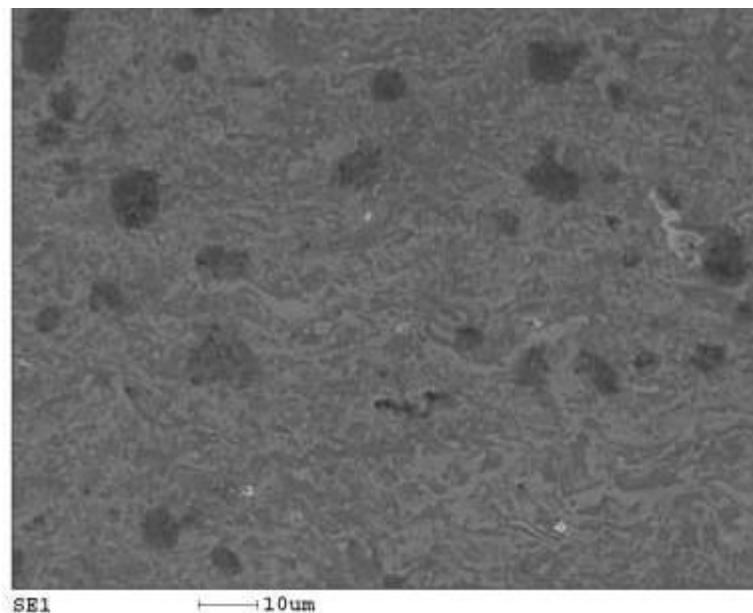
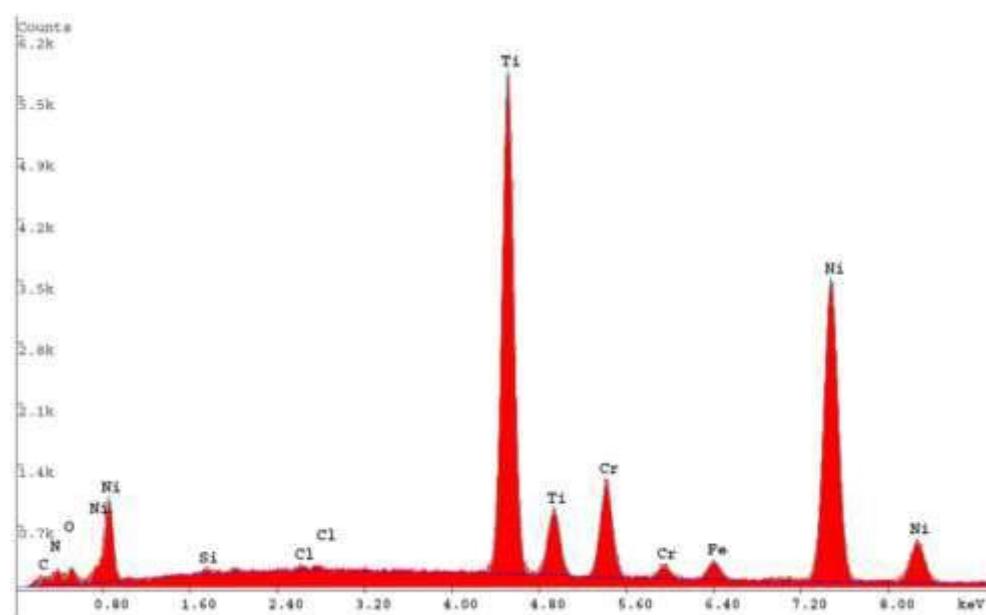
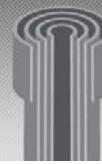


Figura 61 - Espectro EDS dos elementos do revestimento “B” após exposição ao meio corrosivo.



Espectro correspondente à coleta na área total da imagem (Figura 55).



■ Revestimento C

Na Figura 57, apresenta-se o estado superficial de um dos corpos de prova testados em ambiente contendo H₂S/CO₂ do revestimento identificado como C, após a exposição no meio corrosivo contendo 5% NaCl, 0,4 g/L CH₃COONa, pH 4,5 e 1,5 psi H₂S durante 12 dias. Pode-se observar a ausência de qualquer forma de ataque química ou qualquer mudança na superfície do revestimento, indicando que o revestimento C é resistente à corrosão no ambiente estudado. Deve ser levado em consideração o pouco tempo de exposição deste revestimento e, portanto, este revestimento deverá ser avaliado em tempos maiores de exposição. Este fato foi comprovado via impedância eletroquímica, aonde após 11 dias de exposição, a resistência à corrosão do revestimento começa a cair.

Na Figura 58, observa-se o corte transversal do revestimento ensaiado, podem ser apreciadas com as duas camadas que compõem o revestimento, já definidas na caracterização morfológica. A Figura 59 e 60 mostram os espectros das análises de EDS realizadas sobre as espessuras da camada interna e externa, respectivamente. Constatou-se que não houve alteração dos constituintes após o teste de exposição, assim como a presença de enxofre.

Figura 62 - Fotografia do estado superficial da amostra tipo I do revestimento “C” após a exposição no meio corrosivo.

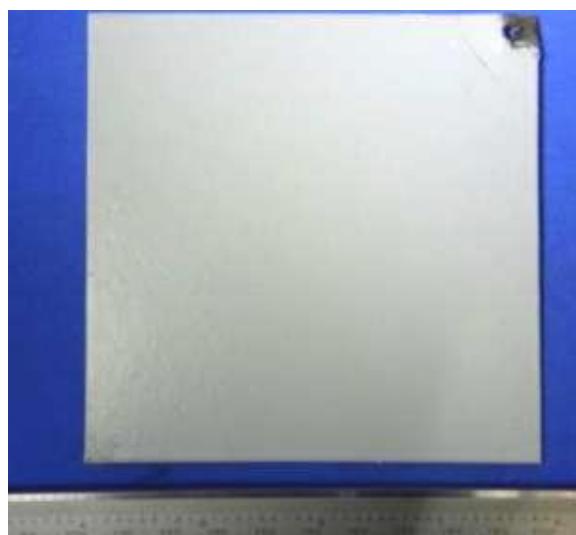




Figura 63 - Imagem MEV com três aumentos da seção transversal do revestimento “C” após exposição no meio corrosivo. (a) X150, (b) camada externa X2500 e (c) camada interna X 1500.

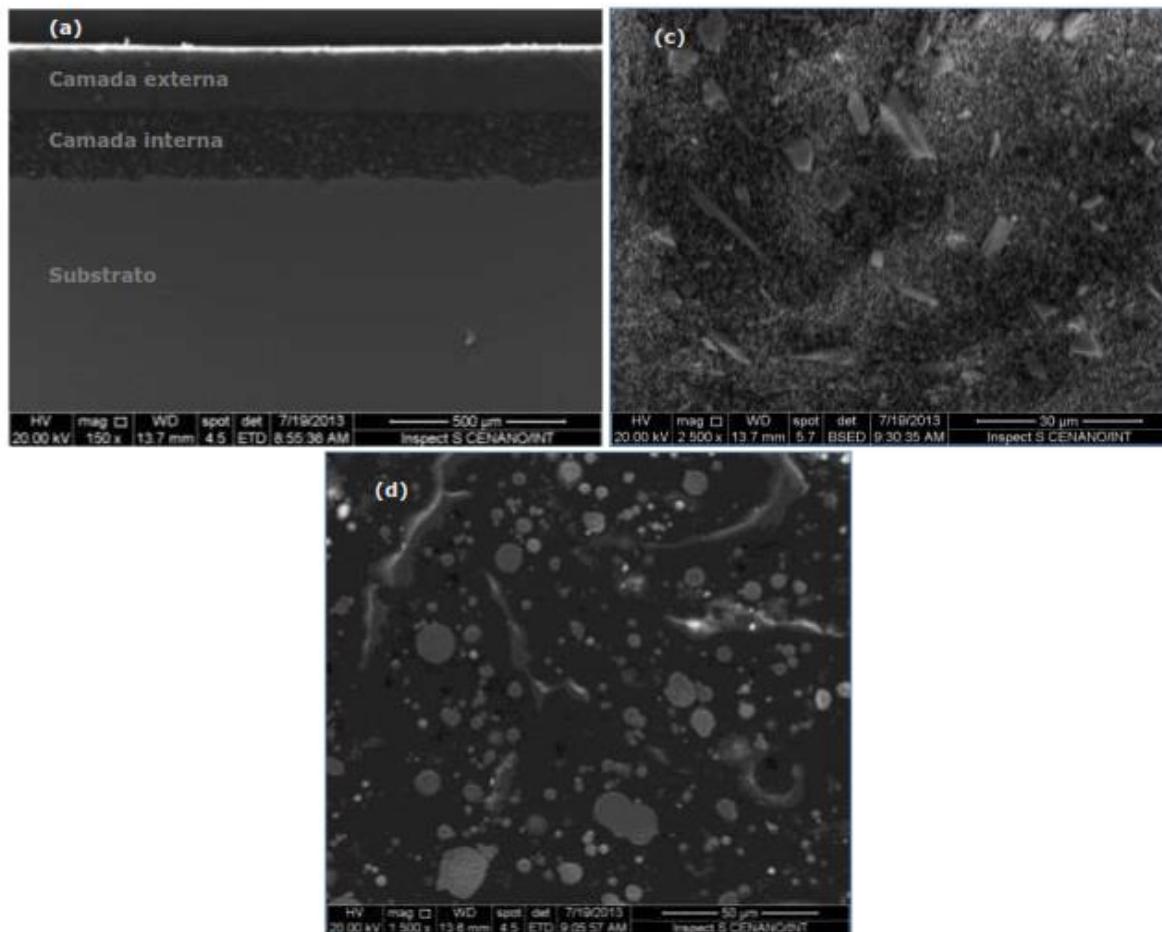


Figura 64 - Espectro EDS dos elementos da camada interna do revestimento “C” após exposição ao meio corrosivo.

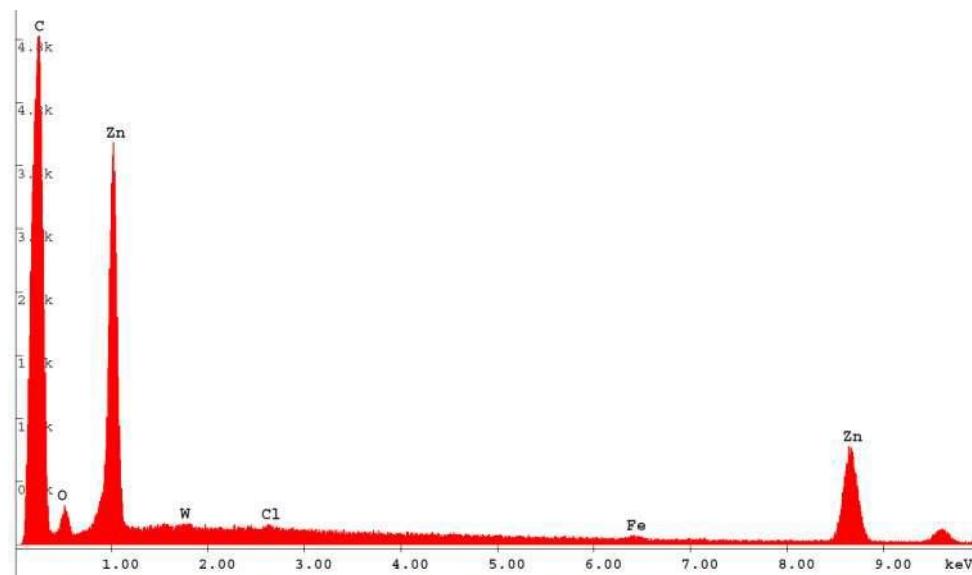
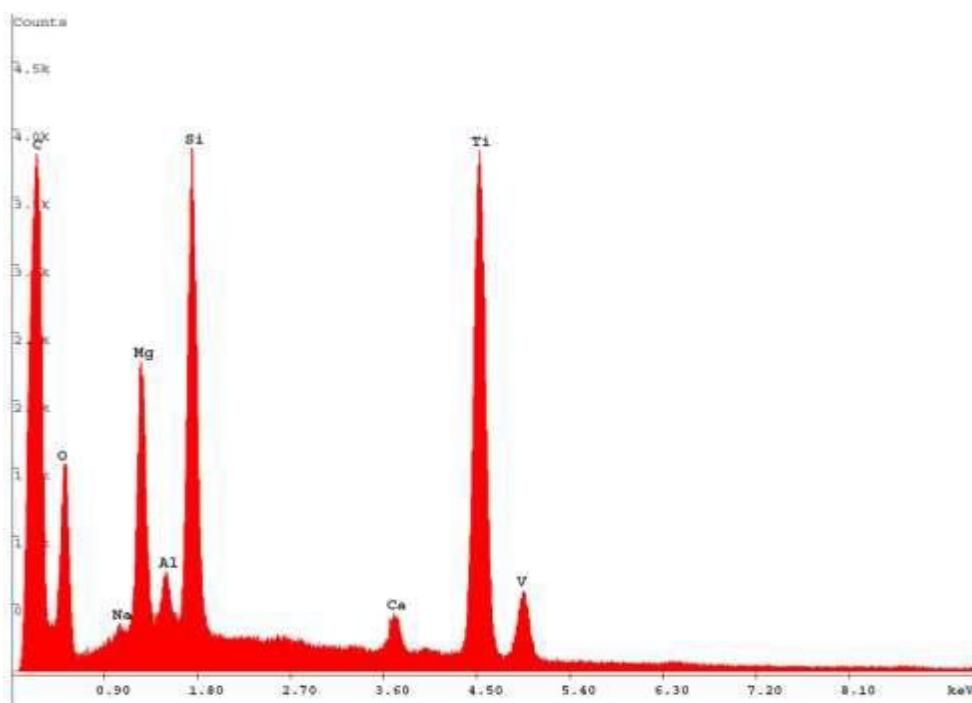
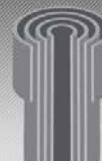


Figura 65 - Espectro EDS dos elementos da camada externa do revestimento “C” após exposição no meio agressivo.

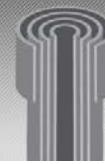




3.3 Conclusões e Observações

Espessura dos revestimentos: Os valores médios das medidas da espessura dos diferentes revestimentos foram:

- Revestimento A : $15 \mu\text{m} < t_{RA} < 35\mu\text{m}$;
 - Revestimento B : $t_{RB} \sim 500\mu\text{m}$;
 - O revestimento C tem duas camadas: interna e externa. A espessura da camada interna “ t_{CInt} ” apresentou um valor $110 \mu\text{m} < t_{CInt} < 150\mu\text{m}$; e a espessura da camada externa “ t_{CExt} ” apresentou um valor $80 \mu\text{m} < t_{CExt} < 150\mu\text{m}$.
- *Defeitos e porosidade:*
 - O revestimento A mostrou baixa rugosidade e ausência de porosidade aparente nos aumentos utilizados. Algumas amostras apresentaram alguns defeitos que podem ser decorrentes do processo de fabricação do revestimento.
 - O revestimento B apresentou alta rugosidade e presença de porosidade aparente nos aumentos utilizados. Alguns defeitos foram observados os quais podem ser atribuídos ao processo de fabricação do revestimento.
 - O revestimento C apresentou baixa rugosidade, presença de microtrincas na camada externa, e ausência de defeitos tais como porosidade. O revestimento é constituído de duas camadas (interna e externa) de diferentes estruturas. A camada interna apresentou poros (lacunas) enquanto na camada externa não foi evidenciado a presença de poros (lacunas).



- *Identificação qualitativa dos elementos principais:* Os principais elementos dos revestimentos estão resumidos na Tabela. 7.

Tabela. 7. Identificação dos elementos químicos dos revestimentos.

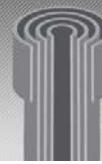
Revestimento "A"	C	O	Al	Si	Ca	Ti	Fe	---
Revestimento "B"	C	O	N	Cr	Ni	Ti	Fe	---
Revestimento "C" Camada interna	C	O	W	Cl	Fe	Zn	---	---
Revestimento "C" Camada externa	C	O	Al	Mg	Si	V	Ti	Ca

- *Medidas do módulo do Young e da dureza dos revestimentos com a técnica da nanoindentação:* A Tabela 8 resume as medidas de valores de dureza (H) e Modulo de Young (E) dos revestimentos. Dentre as amostras analisadas, o revestimento B é substancialmente o mais duro (5,6 GPa) e com maior módulo de Young (223 GPa). Por outro lado, os revestimentos A e C apresentaram valores semelhantes de dureza (~0,1 GPa).

Tabela 8. Valores médios de H e E medidos para cada revestimento

Revestimento	Módulo E (GPa)	Dureza H (GPa)
A	3,04	0,095
B	223,08	5,578
C	8,14	0,098

- *Teste de Flexão (FPB):* Os revestimentos não tem sensibilidade à aparição das trincas para os três níveis de carregamento proporcionais ao limite de escoamento de aço carbono AISI 1020.



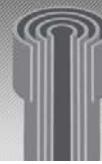
Porém, ressalta-se a importância de utilizar um substrato de maior limite de escoamento, os quais são utilizados em poços, por exemplo, o aço carbono P- 110.

- *Ensaio de dobramento:* Os três revestimentos não resistiram às grandes deformações plásticas do substrato e trincaram durante os ensaios. O revestimento A mostrou uma boa adesão nas condições do carregamento, enquanto que os revestimentos B e C perderam gradualmente a adesão com o substrato durante a realização do teste.
- *Teste de Exposição do Revestimento a uma Condição de Serviço “Sour” – Ambiente contendo H₂S/CO₂:* Dos testes realizados na condição: Solução aquosa contendo 5% de NaCl, 0,4 g/L de CH₃COONa, pH de 4,5 ajustado com HCl; numa pressão parcial de H₂S de 1,5 psi(a) e 13,5 psi(a) de CO₂, na temperatura ambiente e num tempo de exposição menor que 3 semanas, pode-se concluir:
 - O revestimento A apresentou uma considerável perda da resistência à corrosão com o aumento do tempo de exposição.
 - O revestimento B apresentou um resistência à corrosão constante com respeito ao tempo de exposição (segundo a monitoração electroquímica), porém a caracterização do revestimento após o teste mostrou pontos de corrosão e a presença de enxofre na espessura do filme.
 - O revestimento C foi o mais resistente à corrosão no ambiente estudado. Deve ser levado em consideração o pouco tempo de exposição deste revestimento e, portanto, este revestimento deverá ser avaliado em tempos maiores de exposição. Este fato foi comprovado via impedância eletroquímica, aonde após 11 dias de exposição a resistência à corrosão do revestimento começa a cair.
 - De todos os revestimentos, o revestimento C foi o que apresentou melhor desempenho do ponto de vista de corrosão, tendo em consideração também o comportamento dos aços duplex e superduplex encontrados na literatura para um meio contendo cloreto.



Recomendações:

Para que se possa ter uma resposta definitiva do comportamento quanto à corrosão dos revestimentos estudados, este estudo deverá ser continuado considerando os seguintes aspectos: tempos de exposições maiores, com monitoração eletroquímica; diferentes condições de poço (pH, pressão parcial de H₂S e teor de cloretos); utilizar substratos que sejam empregados em ambiente de poço; e realizar ensaios de corrosão sob tensão de amostras revestidas.



4. Análise de viabilidade econômica/financeira das nanotecnologias selecionadas

4.1 O mercado de OCTG

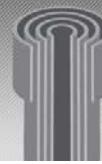
O aumento da necessidade de energia global acarretou o crescimento das atividades exploração e produção de petróleo e gás, e por consequência gerou um aumento da demanda por produtos de OCTG - Oil Country Tubular Goods.

Os produtos de OCTG se referem a tubos de aço e revestimento (casing) que são utilizados principalmente para perfuração e produção de petróleo e gás. OCTG consiste em dutos de perfuração, casing e tubos que são submetidos a diferentes condições de carga de acordo com os tipos de aplicações específicas. Os produtos de OCTG podem ser produzidos sem costura - SMLS/seamless - através de processo de extrusão (Figura #a) ou produzidos com costura soldada - ERW/Resistência Elétrica Soldada – (Figura #b).

Figura - # Processos de produção de tubos OCTG



- a) Processo de produção de tubos sem costura (SMLS) b) Processo de inspeção de solda de tubos com costura (ERW)



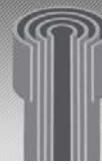
Os tubos/casing OCTG sem costura (SMLS/seamless) são mais utilizados para exploração e produção de petróleo e gás visto que o processo de produção desses tubos podem alcançar graus mais altos e maior dureza das paredes quando comparados com os tubos com costura. Além disso, os tubos com costura apresentam a desvantagem de possibilidade de formação de trincas e corrosão na ZTA – Zonta Termicamente Afetada (interfase entre o substrato e o material de solva).

O crescimento do mercado de produtos de OCTG é suportado pelo aumento do preço do petróleo cru, aumento da demanda por petróleo e gás natural e aumento do número de equipamentos de perfuração (drill rigs). Fatores que atrasam o crescimento do mercado são as questões ambientais e regulatórias, assim como o esgotamento (depletion) de reservas de petróleo e gás.

As principais tendências observadas no mercado global de OCTG inclui o crescimento da contagem de equipamento de perfuração, aumento de perfuração horizontal, desenvolvimento da capacidade dos dutos sem costura (seamless) e desenvolvimento da contagem de equipamentos de perfuração mundial. Os principais mercados de petróleo e produtos tubulares são os Estados Unidos, China e Rússia, representando a maior parte do consumo mundial de OCTG.

As principais companhias que operam nos mercados de OCTG sem costura, com costura, dutos de perfuração (drill pipes), e produção de materiais de revestimento são as empresas National Oil Company, Tenaris S.A., Vallourec S.A. e Grupo TMK. Essas companhias dominam o mercado mundial de OCTG e estão expandindo suas operações em diversas localizações em buscar de fatia de mercados.

O mercado mundial de OCTG teve uma taxa de crescimento impressionante nos últimos anos, principalmente devido a repentina demanda por petróleo e gás natural acompanhado do aumento dos preços que acabou resultando em um maior investimento na exploração e produção de atividades de energia. A demanda mundial de petróleo e energia é projetada para



aumentar de 2.000 milhões de toneladas de petróleo para o equivalente a 16.300 milhões em 2030.

Atualmente, a maioria da demanda por energia vem dos setores da indústria e transporte das economias emergentes, principalmente da China e Índia, de onde são observados crescimentos constantes da riqueza nacional devido a melhoria da economia.

4.2 Mercado de produção OCTG no mundo

Estima-se que o mercado global de tubo de perfuração totalizou 17.200 mil pés (aproximadamente 5.240 mil metros) e US\$ 647.000.000 em 2009, e que a América do Norte foi o maior mercado regional em termos de vendas (46%), seguido pela China (24%), Rússia (7%) e América do Sul (9%).

Tabela # - Mercado de Tubulação de Perfuração (Milhões de pés)

Região	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
China	5,1	5,4	5,5	5,8	5,1	5,2	5,3	5,4	5,4	5,5	5,5
América do Norte	9,9	11	10,8	11,8	7,4	10,6	12,1	12,3	12,7	13	13,3
América do Sul	0,9	1	1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4
Europa	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
África	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
Oriente Médio	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
Extremo Oriente	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8
Rússia	2,7	3,4	4	4,6	1,5	2,3	3,6	5,3	5,4	5,5	5,7
Ásia Central	0,5	0,7	0,7	0,8	0,3	0,4	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8
Total	20,7	23,1	23,9	26	17,2	21,7	24,7	27,1	27,7	28,3	28,9

Fonte: Spears & Associates

Quando o mercado global de tubo de perfuração é avaliado em função da tonelagem, estima-se que em 2009 o mercado de vendas totalizou 142 mil toneladas, onde a América do Norte foi o maior mercado regional em termos de vendas (43,0%), seguido pela China (30,3%), Rússia (8,5%) e América do Sul (6,3%).

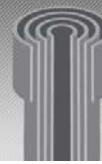


Tabela # - Mercado de Tubulação de Perfuração (Mil toneladas)

Região	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
China	42	45	45	48	43	44	44	44	45	45	46
América do Norte	82	91	90	98	61	88	100	102	105	108	110
América do Sul	7	8	9	9	9	10	10	10	11	11	11
Europa	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Africa	2	3	3	4	3	4	4	4	4	5	5
Oriente Médio	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
Extremo Oriente	5	5	5	6	5	6	6	6	6	6	7
Rússia	23	28	33	38	12	19	30	44	45	46	47
Ásia Central	4	6	6	6	3	4	5	6	7	7	7
Total	171	192	197	215	142	181	205	222	229	235	240

Fonte: Spears & Associates

O mercado global de tubulação de perfuração está projetado para aumentar em um percentual de 13,3% CAGR (Taxa composta de Crescimento anual) em relação ao período 2009-2015, atingindo US\$ 1,4 bilhão.

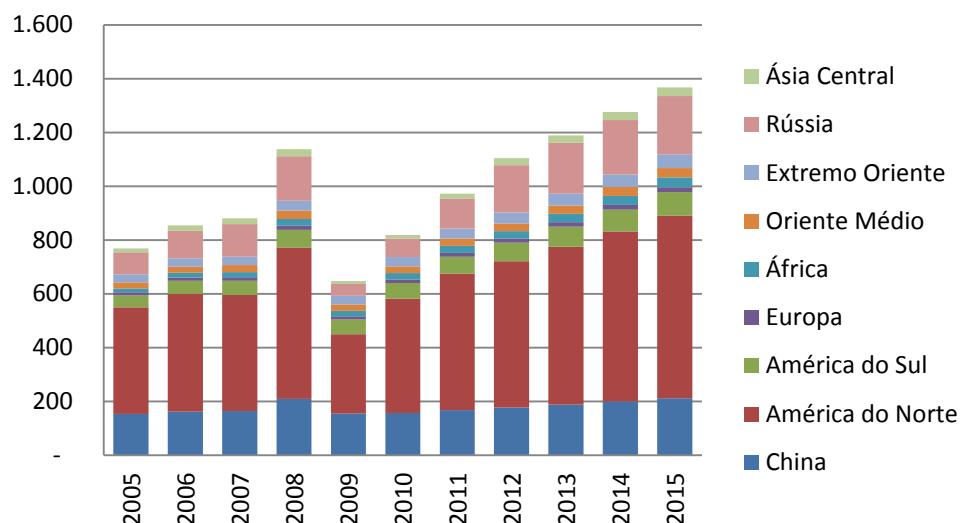
Tabela # - Mercado de Tubulação de Perfuração (Milhões)

Região	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
China	153	161	164	209	154	157	167	177	188	199	211
América do Norte	396	439	432	563	295	425	507	544	587	633	679
América do Sul	45	48	52	66	55	58	64	69	75	81	88
Europa	12	12	13	15	12	13	14	15	16	17	18
Africa	14	18	20	25	20	24	26	28	31	34	37
Oriente Médio	22	23	26	31	24	25	27	29	31	33	35
Extremo Oriente	30	31	31	37	32	34	37	40	44	47	51
Rússia	82	102	121	165	45	69	112	176	189	202	216
Ásia Central	15	20	21	27	10	13	18	26	28	30	32
Total	769	854	880	1.138	647	818	972	1.104	1.189	1.276	1.367

Fonte: Spears & Associates

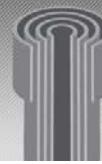


Gráfico # - Mercado de Tubulação de Perfuração (US\$ Milhões)



Fonte: NanoBusiness

Apesar de nova construção de sondas gerar demanda por tubos de perfuração, cerca de 80% da demanda por novos tubos de perfuração está associada com a substituição de tubos de perfuração existente. Em média, estima-se que cerca de 20% a 30% de uma coluna de perfuração é substituída a cada ano devido ao desgaste normal. No entanto, estima-se que as contas de manutenção de rotina são para apenas cerca de metade da demanda de substituição de tubos de perfuração total, sendo o restante associado com tubo de perfuração que é perdida no poço.



4.3 Mercado de produção OCTG na América Latina e Brasil

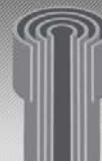
Conforme mostra anterior de “Mercado de Tubulação de Perfuração (em US\$ Milhões), em 2009, o mercado da América do Sul representava 8,5% do mercado global em receita. Com base nas projeções entre 2009 e 2015, foi observado um CAGR de 8,1%, ou seja, aproximadamente 40% inferior ao crescimento mundial projetado. Isso acarretará uma redução na representatividade do mercado da América do sul em 24%, passando para 6,1% do mercado global.

Devido a ausência de informação específica para o mercado de produção de tubulação de perfuração na América Latina e Brasil, buscamos informações alternativas que podem ajudar a dimensionar o mercado no Brasil.

De acordo com a CIA World Factbook, o Brasil tem uma produção de 2,3 milhões de barris por dia com base em dados colhidos em 2012. Dado que a América do Sul tem uma produção de 4,7 milhões de barris por dia, pode-se assumir que o mercado de produção do Brasil representa aproximadamente 50% do mercado da América do Sul.

Assumindo que a produção de petróleo está diretamente ligada a produção de OCTG, pode-se estimar que em 2009, o mercado de tubulação de perfuração no Brasil foi de 4,2% do mercado mundial, representado aproximadamente 550 mil pés de tubulação e vendas estimadas em US\$27 milhões.

Para a projeção do mercado de tubulação de perfuração para 2015, o crescimento assumido pelo CAGR será equivalente ao da América do Sul, ou seja, 8,1% a.a. A estimativa do mercado no Brasil é de 3,0% do mercado mundial, representado aproximadamente 700 mil pés de tubulação e vendas estimadas em US\$44 milhões.



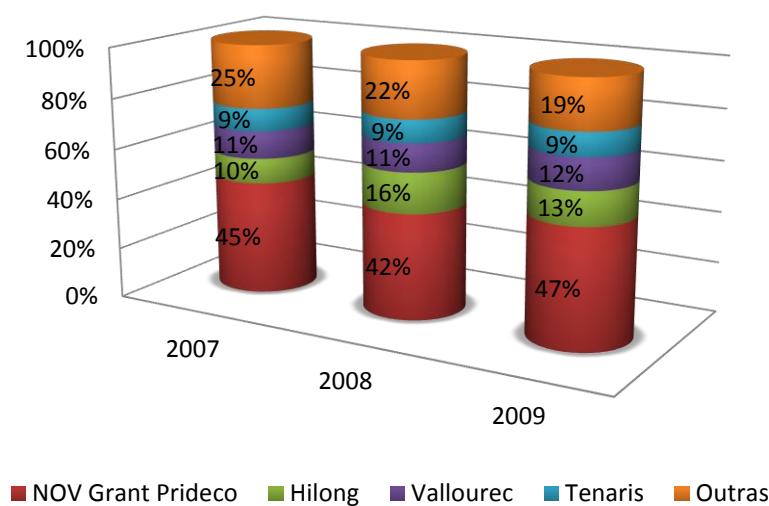
4.4 Principais fabricantes no mundo e no Brasil

Em 2007, em termos de receitas, estima-se que o Mercado mundial de tubulação de perfuração, colares de perfuração e tubos pesados de perfuração tenha totalizado \$881 milhões. Estima-se que a NOV Grant Pridaco detinha 45% do mercado mundial, seguido pela Vallourec (11%), o Grupo Hilong (10%), e a Tenaris (9%).

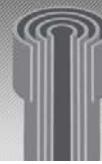
Em 2008, em termos de receitas, estima-se que o mercado mundial de tubulação de perfuração, colares de perfuração e tubos pesados de perfuração tenha totalizado \$1.138 milhões. Estima-se que a NOV Grant Pridaco detinha 42% do mercado mundial, seguido pelo Grupo Hilong (16%), Vallourec (11%), e a Tenaris (9%).

Em 2009, em termos de receitas, dos 647 milhões de dólares em vendas do mercado mundial de tubulação de perfuração, colares de perfuração e tubos pesados de perfuração era dominado pela NOV Grant Pridaco, o Grupo Hilong, Vallourec, a Tenaris, as quais combinadas detinham estimados 81% do mercado mundial, conforme apresentado no Gráfico #.

Gráfico # - Mercado Mundial de Tubulação de Perfuração por Fabricante - % Receitas



Fonte: Spears & Associates



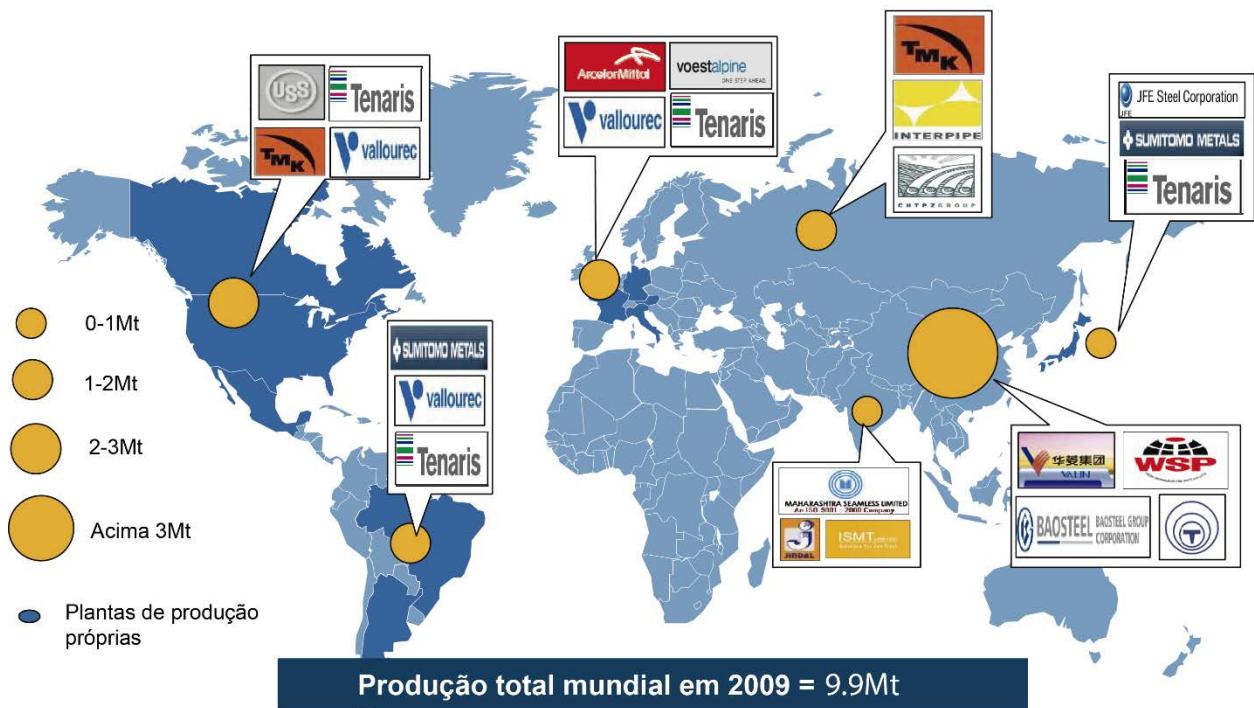
O mercado chinês de tubos de perfuração é liderado pela Hilong; em termos de vendas, estima-se que tenha realizado cerca de 30% deste mercado ao longo do período 2007-2009 com a força de sua posição como líder no fornecimento de tubos de perfuração tanto para China National Petroleum Corporation (CNPC) quanto para China Petrochemical Corporation (Sinopec), os dois maiores operadores na China, os quais se estima ter atingido juntos mais de 90% do mercado chinês de tubos de perfuração. Outros importantes fornecedores para o mercado chinês de tubos de perfuração incluem Grant Prideco (com aproximadamente 20% do mercado), DP Master e Long Bright (cada um com cerca de 10%-15% do mercado). O saldo do mercado chinês de tubos de perfuração acredita-se ser dividido entre os 15-20 de outras empresas.

O mercado norte-americano é dominado pela Grant Prideco, a qual estima-se dominar 70%-75% deste mercado, Vallourec (10% -15%) e Tenaris (10%). Outros fornecedores mantêm cerca de 10% do mercado de tubos de perfuração na América do Norte.

Fora da América do Norte, excluindo-se a Rússia e China, o mercado de tubos de perfuração é liderado por Grant Prideco (com uma estimativa de 35% a 40% do mercado), Tenaris (30% -35%) e Vallourec (20%-25 %). Outros fornecedores, empresas de tubos em sua maioria chinesas, são estimadas como detendo 10%-15% deste mercado. Um fornecedor de tubo de perfuração não chinês na categoria "Outros" neste mercado é a Oil Country Tubular Ltd., da Índia.

Estima-se que fabricantes de tubos russos detenham cerca de 30% do mercado russo de tubos de perfuração, enquanto os importadores (principalmente chineses) detêm cerca de 70% do mercado russo. Hilong é estimada como sendo o principal fornecedor estrangeiro para o mercado russo, com uma participação de cerca de 20% do mercado. Na Rússia, - ao contrário de outros mercados - tubos de perfuração de alumínio tem sido muitas vezes usado no lugar do tubo de perfuração de aço convencional para perfurar poços desviados, em parte por causa de sua resistência superior à fadiga, mas também devido ao benefício de seu peso menor do que a tubulação de aço convencional, que era um fator importante, devido a limitações na capacidade de içamento de equipamentos de perfuração construídas durante a era soviética.

Figura # -

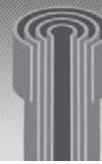


9

Fone: Hatch

Um perfil dos principais fornecedores mundiais de tubos de perfuração é apresentado abaixo:

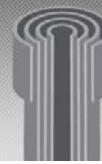
1) Hilong é um fornecedor de suprimentos diversificados para o campo petrolífero fornecendo tubulação de perfuração, colar de perfuração, tubo pesado de perfuração, ferramentas de perfuração de serviços, tubos sem costura, OCTG, linha de tubulação, material de revestimento, instrumento de precisão e equipamentos de exploração de petróleo, tanto na China como internacionalmente. O grupo relata a seguinte capacidade de produção: tubulação de perfuração e Tubo pesado de perfuração: 60.000 toneladas/ano; Colares de perfuração e Outras Ferramentas de perfuração: 8.000 toneladas/ano; Revestimento de tubulação de operação 45.000 toneladas / ano; Revestimentos internos para tubulação de operação e OCTG 4.800.000 m/ano; materiais de revestimento especial para OCTG 16.000 toneladas/ano; tubos anticorrosão 1.800.000 m²/ano; OCTG e tarugos especiais de aço 80.000 toneladas/ano ; Linha de tubulação 150.000 toneladas/ano, e produtos especiais de aço 10.000 toneladas/ano.



- 2) **Grant Prideco** é uma divisão da National Oilwell Varco (NOV), um fabricante de equipamentos para campos petrolíferos norte-americana de capital aberto. Tem plantas de tubulação na América do Norte, Europa e Ásia, e estima-se que tenha capacidade para produção de 18.000 mil pés por ano de tubos de perfuração. Grant Prideco importa os tubos verdes que usa em sua unidade de produção de tubulação de perfuração norte-americana de Voest-Alpine, uma usina siderúrgica austríaca. Na China a Grant Prideco tem uma planta de produção de tubos de perfuração em Tianjin, e outra em Jiangsu que faz produtos de haste de perfuração. A NOV tem uma joint venture com a Huabei Petroleum Administration Bureau de revestimento de tubo de perfuração.
- 3) **Vallourec & Mannesmann** fazem parte do Grupo Vallourec, uma siderúrgica de base europeia de capital aberto. VAM Drilling oferece uma linha completa de produtos de coluna de perfuração, incluindo uma gama completa de tubos de perfuração articulados nos tamanhos nominais de 2-3/8 "a 6-5/8" e em uma ampla gama de espessuras de parede através de sua IDPA e marcas como a OMSCO. Também fabrica tubos pesados de perfuração, colares de perfuração e desenvolve soluções e serviços tubulares únicas para melhorar a eficiência de perfuração.
- 4) **Tenaris** é uma empresa siderúrgica baseada Argentina de capital aberto. Sua divisão de tubos fabrica uma linha completa de tubos e OCTG. Os tubos de perfuração estão disponível com diâmetros exteriores que variam de 2 3/8 "a 5 7/8".

4.5 Análise da indústria de OCTG

Em todos os mercados, a demanda por tubos de perfuração é impulsionada pela construção de novas sondas de perfuração e a substituição do tubo desgastado de sondas existentes. A substituição do tubo é um componente muito maior do mercado do que a construção de uma nova plataforma. A substituição da tubulação de perfuração, colares de broca, e tubos pesados de perfuração é impulsionada por dois fatores: Taxas (LIH) perdas-no-poço e expectativa de vida em geral. Obsolescência técnica não é um fator na condução de substituição das ferramentas de tubos de perfuração.

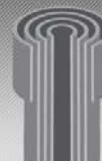


Uma vez que tubos de perfuração são usados em aplicações de "serviços críticos" (ex.: agressivos, condições abrasivas), em todos os mercados a qualidade do tubo é o fator-chave na seleção de fornecedores. Embora a qualidade do tubo seja o fator primordial, a capacidade de entrega, serviço e preço também podem desempenhar um papel na determinação da proposta vencedora.

Vários elementos entram em consideração da qualidade do produto no que se refere ao tubo de perfuração: metalurgia, precisão dimensional e integridade estrutural. Destes, metalurgia é o mais crítico, pois impacta diretamente as principais variáveis associadas ao desempenho do tubo de perfuração: força, resistência à fadiga, resistência à corrosão e resistência à erosão. Como resultado, os fabricantes tentam diferenciar-se, enfatizando seus conhecimentos em química, tratamento térmico, e processos de fabricação.

O mercado de tubos de perfuração é muito intensivo em capital, uma vez que a base de capital e custos operacionais, e o processo de qualificação para tornar-se um fornecedor aprovado pode ser demorado e caro. Além disso, o processo de fabricação de tubos de perfuração requer habilidades metalúrgicas sofisticadas e experiência, com as principais barreiras técnicas à entrada no mercado de tubos de perfuração sendo a especialização em química, tratamento térmico, e processos de fabricação que são necessários para produzir um produto de alta qualidade. Como resultado, as empresas que entram no mercado de tubos de perfuração devem ter recursos financeiros e técnicos significativos.

Na China, a demanda por tubos de perfuração é altamente concentrada: duas empresas (CNPC e Sinopec) respondem por aproximadamente 90% do mercado de tubos de perfuração. Na China, o principal fabricante de tubos de perfuração (Hilong) detém cerca de 30% do mercado; outros grandes fornecedores do mercado chinês de tubos de perfuração incluem a Grant Prideco (com aproximadamente 20% do mercado), DP Master e Long Bright (cada um com um valor estimado de 10% -15% do mercado). Ao todo cerca de 20 empresas têm credibilidade para competir no mercado chinês de tubos de perfuração. Quando o tubo é necessário, o departamento de compras de uma empreiteira de perfuração irá solicitar propostas de várias fontes na lista de fornecedores aprovados. A seleção de um fornecedor de tubos de perfuração normalmente é



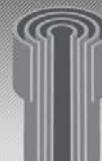
feita pelo departamento de operações de uma empresa de contrato de perfuração e pelo departamento de compras na sequência de um processo de licitação.

Em termos de demanda, o mercado de tubos de perfuração russo não é tão altamente concentrado como na China. No mercado russo, um fabricante de tubos de perfuração doméstica (TMK) detém cerca de 30% do mercado e compete com um número de importadores de tubos de perfuração principalmente baseados na China. São principalmente os departamentos de compras de empresas de perfuração que determinam a origem do tubo de perfuração. Quando o tubo é necessário, o departamento de compras de uma empreiteira de perfuração irá solicitar propostas de várias fontes na lista de fornecedores aprovados. A seleção de um fornecedor de tubos de perfuração normalmente é feita pelo departamento de operações de uma empresa de perfuração contrato e departamento de compras na sequência de um processo de licitação.

Em termos de demanda, o mercado de tubos de perfuração fora da China e da Rússia é dividido entre mais de 300 usuários finais, o maior dos quais (Nabors Industries) é estimada em menos de 20% do mercado mundial. Como resultado, a penetração de mercado exige muito mais de marketing e recursos de vendas que é o caso da China e da Rússia. Fora da China e da Rússia o mercado tubos de perfuração é dominado por três grandes fornecedores multinacionais (a NOV Grant Pridaco, Tenaris, e Vallourec e Mannesman), cada um com recursos financeiros significativos e um trilha de registro de longa data.

Em mercados fora da China e da Rússia até quatro conjuntos de estoques existem para tubos de perfuração, colares de perfuração e tubo pesado de perfuração: no fabricante do tubo, no pátio da distribuidora de tubos, na plataforma de perfuração, e no pátio da empresa de aluguel de ferramentas. Portanto, um fabricante de tubos podem ter vários tipos diferentes de contratadas-clientes de perfuração, empresas de aluguel de ferramentas, lojas de suprimentos e outros distribuidores independentes.

No entanto, fora da China e Rússia, os principais clientes para a tubulação de perfuração, colares de perfuração, e tubo pesado de perfuração incluem tanto as contratadas de perfuração e locadoras de ferramentas especializadas em ferramentas de fundo de poço. São principalmente



os departamentos de compras de empresas de perfuração e locadoras de ferramentas que determinam a origem do tubo de perfuração. Quando o tubo é necessário, o departamento de compras irá solicitar propostas de várias fontes na lista de fornecedores aprovados.

4.6 Análise da demanda de revestimentos

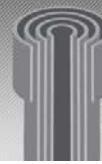
4.6.1 Mecado mundial de revestimentos

Revestimento OCTG envolve o revestimento da tubulação e da tubulação de perfuração, a fim de evitar a corrosão e desgaste e melhorar o desempenho do equipamento. Empresas de serviços especializados de revestimento são usadas para executar operações de revestimento de tubos OCTG, além disso, as maiores empresas de serviços de revestimento OCTG também oferecem serviços de inspeção de tubos.

A Tuboscope inventou o processo de revestimento tubular interno na década de 1930, no entanto, o revestimento de tubo de perfuração só começou na década de 1950. Enquanto tubos e tubos de perfuração são rotineiramente revestidos, porque eles estão continuamente em contato com fluídos abrasivos ou ásperos, o revestimento é menos suscetível, como é menos provável de ser empregue em ambientes onde se pode necessitar de proteção contra o desgaste ou corrosão.

Os revestimentos originais de tubos de perfuração eram películas líquidas que foram pulverizadas sobre estes, em seguida, deixou-se secar. Os revestimentos em pó foram introduzidos em 1970 para reduzir a utilização de solventes e das emissões.

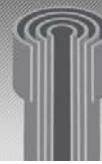
O mercado de serviços de revestimento OCTG está ligado à atividade de perfuração, perfuração especialmente profunda, e a demanda por tubulações mais sofisticadas. A indústria de revestimento é impulsionada pela atividade global de perfuração, uma mudança no sentido de perfuração mais profunda, a substituição dos tubos envelhecidos, e um foco crescente na segurança.



A América do Norte é o mercado mais importante para materiais e serviços de revestimento OCTG, sendo responsável por 55% a 60% do mercado global, seguido pela China (11%) e Rússia (12%). Ao todo, estima-se que o mercado global de materiais e serviços de revestimento OCTG totalizou \$ 188 milhões em 2009. Baseado nas perspectivas para a atividade futura de perfuração, e assumindo que preços de revestimento e materiais OCTG subam de 4% a 6% ao ano daqui para frente, os materiais e mercado de serviços de revestimento OCTG em todo o mundo deverá chegar a US \$ 387 milhões no de 2015, para uma CAGR (Taxa composta de Crescimento Anual) de 12,8%.

Calcula-se que atualmente cerca de 90% de toda a tubulação e tubo de perfuração é revestida, como resultado, verifica-se que uma maior penetração no mercado OCTG por aplicadores de revestimento é limitada.

A maioria dos proprietários de tubos de perfuração (contratadas de perfuração e pátios de aluguel) rotineiramente reveste seu tubo de perfuração, a fim de melhorar seu desempenho e prolongar a sua vida útil. A rugosidade do aço no interior do tubo de perfuração inibe o fluxo do fluido de perfuração devido à fricção. Ao mesmo tempo, o tubo não revestido deteriora por pontos de corrosão, especialmente em torno das ligações críticas da caixa e pino. Como resultado, o revestir internamente o tubo de perfuração, as taxas de fluxo da bomba de lama pode ser aumentada em até 15% e a pressão da bomba da lama pode ser melhor controlada, e, ao mesmo tempo aumentar significativamente a vida útil do tubo de perfuração. O custo do revestimento é tipicamente de cerca de 8% a 10% do custo do tubo de perfuração, no entanto, os revestimentos têm aumentado a vida dos tubos de perfuração por um fator de 2X enquanto ao mesmo tempo reduz os requisitos de potência da bomba de lama em 10% a 25%.



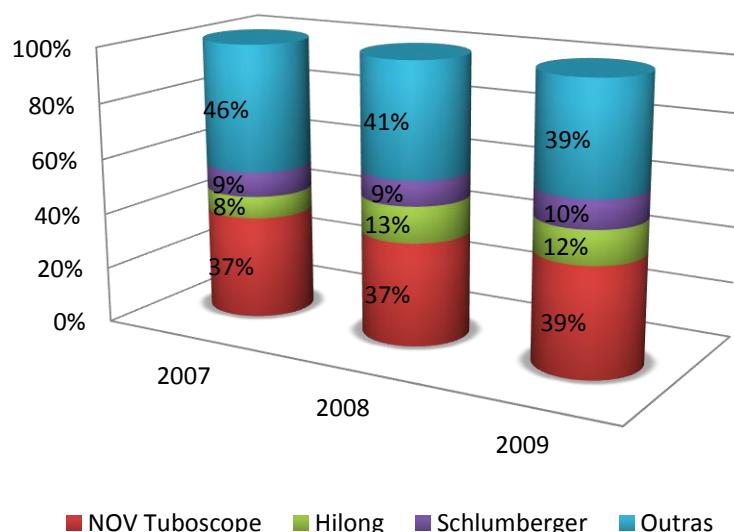
4.6.2 Principais fornecedores de revestimentos no mundo

Em 2007, em termos de receitas, estima-se que o Mercado mundial de serviços e materiais de revestimento OCTG tenha totalizado \$238 milhões. A NOV Tuboscope detinha cerca de 37% do mercado global em 2007, seguida pelo Grupo Hilong (8%) e s Schlumberger (9%).

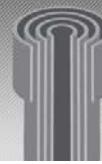
Em 2008, em termos de receitas, estima-se que o mercado mundial de serviços e materiais de revestimento OCTG tenha totalizado \$273 milhões. A NOV Tuboscope detinha cerca de 37% do Mercado global em 2008, seguida pelo Grupo Hilong (8%) e s Schlumberger (9%).

Para finalizar, em 2009, em termos de receitas, estima-se que o Mercado mundial de serviços e materiais de revestimento OCTG tenha totalizado \$188 milhões. A NOV Tuboscope detinha cerca de 39% do mercado global em 2009, seguida pelo Grupo Hilong (12%) e s Schlumberger (10%). Segue abaixo o gráfico que analisa o mercado mundial de revestimento por fornecedor de serviços de revestimento durante o período compreendido entre 2007 e 2009:

Gráfico # - Mercado mundial de revestimentos por fornecedor (% receitas)



Fonte: Spears & Associates



O mercado norte-americano é dominado pela NOV Tuboscope, com 30% a 40% do mercado, seguido pela Schlumberger (10% a 15%), Shawcor (5% a 10%), e a RPC (5% a 10%). Outros fornecedores mantêm cerca de 40% a 50% do mercado norte-americano de revestimento OCTG.

Fora da América do Norte, e excluindo a Rússia e a China, o mercado de materiais e serviços de revestimento OCTG é liderado pela NOV Tuboscope (com cerca de 60%-65% do mercado), Schlumberger (15% -20%), e Shawcor (10 % -15%). Outros fornecedores detêm cerca de 10% - 15% deste mercado.

Os principais fornecedores de materiais de revestimento OCTG incluem Hilong, NOV Tuboscope e Schlumberger (Smith International).

1) A **Hilong** é relatada como tendo uma capacidade de revestimento anual de mais de 5 milhões de metros por ano (revestimento de 2,4 milhões de metros de tubos de perfuração; revestimento de 2,26 milhões de metros de tubos, e revestimento 370 mil metros de coluna de perfuração). O grupo tornou-se a maior aliança da empresa no negócio de revestimento na China, com cerca de dois terços do mercado chinês. Hilong produz a série TC de revestimento e materiais anticorrosão para uso em tubos de perfuração, tubos de revestimento e linha de tubulação.

2) A divisão **Tuboscope da NOV** (National Oilwell Varco) Tubos, é a maior empresa de serviços de revestimento OCTG fora da China. Na China, a NOV tem uma joint venture de revestimento de tubos de perfuração com a Huabei Petroleum Administration Bureau. HHTCC, uma Joint Venture entre Tuboscope e HYYJ, montou sua segunda linha de revestimento nas instalações da Master DP que entrou em operação em setembro de 2007, com uma capacidade de revestimento de 12.000 juntas por mês. Os principais revestimentos OCTG disponíveis a partir da NOV Tuboscope incluem DPC, TK-34 e revestimentos líquidos TK-34XT e TK-34P, TK-34XT, TK-236 e revestimentos em pó TK-216. Ao todo, a Tuboscope tem cerca de 40 revestimentos internos de plástico para proteger a tubulação de perfuração e tubos especificamente. A tecnologia usa compostos fenólicos, epóxi, uretano, novolacs e novos termoplásticos projetados para atender às necessidades operacionais de ambientes de campos petrolíferos específicos.



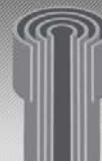
3) **Schlumberger** é uma empresa de serviços de campos petrolíferos diversificada, com operações em todo o mundo. Sua divisão de Serviços Smith está envolvida principalmente na inspeção e revestimento de tubos de perfuração. A Schlumberger (Smith International) comercializa a avançada tecnologia de revestimento InnerArmor da Sub-One Technology para aplicações de OCTG. Uma joint venture, Smith InnerArmor Technologies, tem a licença exclusiva para fornecer uma gama completa de revestimentos OCTG em uma base global. A Sub-One Technology é uma empresa privada apoiada pela Chevron, General Electric, Nomura e Advanced Technology Ventures.

4.6.3 Análise da indústria de revestimentos

Em todos os mercados, o mercado de serviços e materiais de revestimento OCTG está ligado à atividade de perfuração, especialmente perfuração profunda, e a demanda por tubulações mais sofisticadas. A indústria de revestimento é impulsionada pela atividade global de perfuração, uma mudança no sentido mais profundo da perfuração, a substituição de tubulação envelhecida, e um foco crescente na segurança.

Os fatores mais importantes na seleção de fornecedores são presença local de mercado, qualidade do serviço, tecnologia e preço. Ao longo do tempo as empresas de petróleo e gás (que possuem revestimento e tubulação) e prestadores de serviços de perfuração (que compram tubos de perfuração) estão cada vez mais exigindo monitoramento tubular sofisticado e habilidades de gerenciamento de seu revestimento OCTG e inspeções de fornecedores que busquem maximizar a vida útil dos ativos OCTG.

Uma vez que a proximidade com o campo de petróleo pode ser um fator fundamental no processo de seleção de fornecedores de revestimento OCTG, as empresas de revestimento OCTG prestam serviços a partir de bases operacionais regionais localizadas nos principais centros de fornecimento de equipamentos para campos petrolíferos.

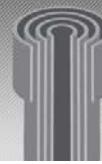


A indústria de materiais e serviços de revestimento OCTG é um mercado maduro servido por vendedores bem estabelecidos. A maioria das empresas que prestam serviços de revestimento também oferecem serviços de inspeção e alguns também fornecem serviços de manutenção tubulares. Uma barreira significativa para penetrar no mercado de materiais e serviços de revestimento OCTG é o tempo e os custos necessários para estabelecer a trajetória requerida para a aceitação geral do mercado com ambas as fábricas de tubos e seus clientes (empresas de petróleo e gás e contratadas de perfuração). Além disso, o custo de funcionamento e de perícia associado à tecnologia de controle atua como uma barreira de entrada para o segmento de controle do mercado OCTG.

Na China, a demanda por OCTG é altamente concentrada. Estima-se que duas empresas (CNPC e Sinopec) representem cerca de 90% do mercado de OCTG na China. Com base nas vendas em 2009, a Hilong é o líder das empresas chinesas de materiais e serviços de revestimento OCTG, detendo cerca de dois terços do mercado chinês, seguido pela NOV Tuboscope com uma estimativa de 25% do mercado chinês. Na China, a NOV Tuboscope tem uma joint venture de revestimento de tubulação de perfuração com a Huawei Petroleum Administration Bureau. HHTCC, uma Joint Venture entre a NOV Tuboscope e HYYJ, montou sua segunda linha de revestimento nas instalações da Master DP que entrou em operação em setembro de 2007, com uma capacidade de revestimento de 12.000 juntas por mês.

Em termos de demanda, o mercado de os materiais e serviços de revestimento OCTG fora da China é dividido entre várias centenas de empresas, as maiores das quais estima-se que sejam responsáveis por menos de 5% do mercado global.

Como resultado, a penetração no mercado requer significativamente mais recursos de vendas e de marketing do que é o caso na China. Os principais clientes para serviços de revestimento OCTG incluem produtores de petróleo e gás (45%), siderúrgicas (25%), prestadores de serviços de perfuração (20%), e as empresas de abastecimento tubulares (10%). As maiores empreiteiras de perfuração e produtores de petróleo e gás revestem novos tubos internamente após a entrega e tem programas rigorosos de inspeção e manutenção da tubulação utilizada. Em termos de oferta, fora da China, o mercado de materiais e serviços de revestimento OCTG é altamente consolidado.



A NOV Tuboscope domina este mercado com cerca de 50% do mercado norte-americano e cerca de 80% da (excluindo a Rússia e a China) no mercado internacional.

4.6.4 Estimativa da Demanda de Revestimento OCTG no Brasil

Para o cálculo da estimativa da demanda de revestimento de OCTG no Brasil, foram utilizadas as seguintes premissas:

- 1) A base da estimativa será o mercado de Tubulação de Perfuração apresentado na tabela X. Entretanto, o mercado apresentado é referente apenas a América Latina;
- 2) Com o objetivo de destacar o Brasil no mercado de Tubulação de Perfuração da América Latina, foi considerado que o mercado de produção de petróleo do Brasil representa 50% do mercado da América Latina, conforme CIA World Factbook, e que o mercado de Tubulação de Perfuração tem a mesma representatividade;
- 3) Em 2009, dependendo do grau, o tubo de perfuração estava sendo vendido por US\$ 3.000 a US\$ 6.000 por tonelada curta;
- 4) Baseado nas perspectivas para a atividade futura de perfuração, foi considerado que os preços de revestimento e materiais OCTG subam de 4% a 6% ao ano a partir de 2005. Por esse motivo, foi projetado um crescimento médio de 5% a.a;

O custo do revestimento para os clientes é tipicamente de cerca de 8% a 10% do custo do tubo de perfuração.

Tabela - #

Descrição	Premissas	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Mercado de Tubulação de Perfuração (MM Kg ou Mil Tons)														
América do Sul		7,00	8,00	9,00	9,00	9,00	10,00	10,00	10,00	11,00	11,00	11,00	11,37	11,76
Brasil	50%	3,5	4,0	4,5	4,5	4,5	5,0	5,0	5,0	5,5	5,5	5,5	5,7	5,9
Preço da Tubulação de Perfuração														
Taxa de Câmbio (R\$/US\$)		2,2												
Ajuste anual		5%												
Preço Mínimo (R\$/kg)		3.000	6.600	6.930	7.277	7.640	8.022	8.423	8.845	9.287	9.751	10.239	10.751	11.288
Preço Máximo (R\$/kg)		6.000	13.200	13.860	14.553	15.281	16.045	16.847	17.689	18.574	19.502	20.478	21.501	22.576
Mercado de Tubulação de Perfuração (R\$ MM)														
Mínimo		23.100	27.720	32.744	34.381	36.101	42.117	44.223	46.434	53.632	56.313	59.129	64.197	69.699
Máximo		46.200	55.440	65.489	68.763	72.201	84.235	88.446	92.869	107.263	112.626	118.258	128.394	139.399
Mercado de Revestimento (R\$ MM)														
Máximo		10%	4.620	4.435	5.239	5.501	5.776	6.739	7.076	7.429	8.581	9.010	9.461	10.272
Mínimo		8%	1.848	2.218	2.620	2.751	2.888	3.369	3.538	3.715	4.291	4.505	4.730	5.136
Média		3.234	3.326	3.929	4.126	4.332	5.054	5.307	5.572	6.436	6.758	7.095	7.704	8.364

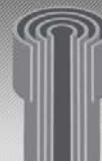
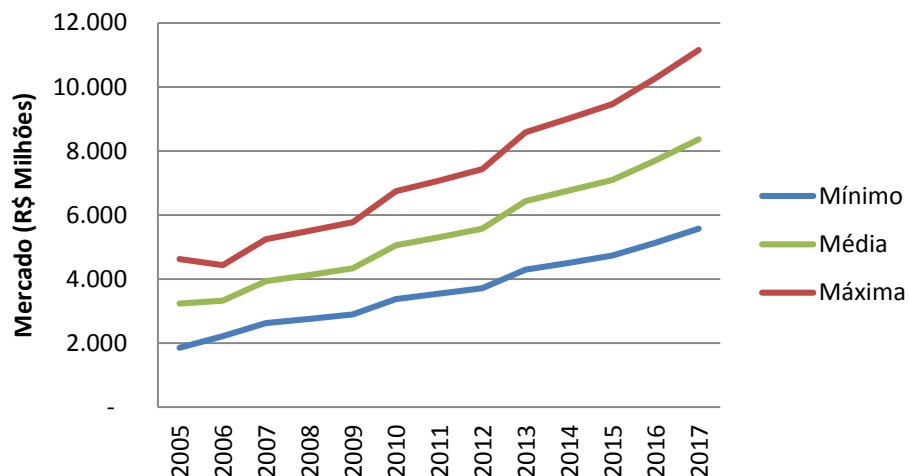


Gráfico # - Mercado de revestimento (R\$ Milhões)



Fonte: NanoBusiness (2013)

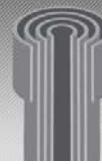
Em conclusão, podemos observar que o mercado de Revestimento de OCTG esperado para 2017 no Brasil deve alcançar entre R\$5,5 e R\$11,2 bilhões.

4.6.5 Entendendo o processo de revestimento da tubulação de perfuração

O primeiro passo no processo de revestimento de tubo de perfuração é de que o tubo seja limpo termicamente e a superfície interna seja aero-jateada para um bom padrão-âncora preparatório para o revestimento. A aplicação de duas etapas de revestimentos líquidos de fenólicos/epóxi é pulverizada sobre a superfície interna do tubo de perfuração de uma maneira controlada e curada termicamente em cada etapa. Isso garante a espessura do revestimento uniforme e de qualidade em todo o comprimento do tubo de perfuração.

Um revestimento líquido aplicado geralmente contém material cerâmico carregado numa resina de ligante epóxi. Depois de ter sido pulverizada pelo tubo, este passa através da correia transportadora de um forno para a cura.

Em uma operação de revestimento em pó o tubo de perfuração é a primeiros termicamente limpo a 750° F por até 12 horas. Um iniciador é então aplicado ao aço puro, o tubo é reaquecido e o pó é soprado através dele. Depois que o pó se funde, o tubo passa através da correia transportadora



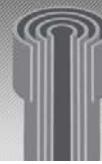
de um forno de para a cura. Um processo semelhante é utilizado para revestimento de tubulações.

Nas operações do campo petrolífero, a tubulação de perfuração exterior permanece geralmente não revestida, exceto pelo verniz preventivo de ferrugem uma vez que o contato de rotina entre o tubo de perfuração e o poço pode retirar rapidamente qualquer revestimento exterior.

Revestimento externo de linha de tubulação pode ser aplicado (1) na planta de fabricação de tubos, (2) a alguns metros de revestimentos móveis localizados próximas ao gasoduto direto de passagem, ou (3) ao longo do gasoduto direto de passagem (conhecido como revestimento de linha de viagens ou de sobre-revestimento da vala). Cada método tem suas vantagens e desvantagens, o processo escolhido para o uso vai depender de vários fatores, incluindo custo, pontualidade, e tipo de revestimento.

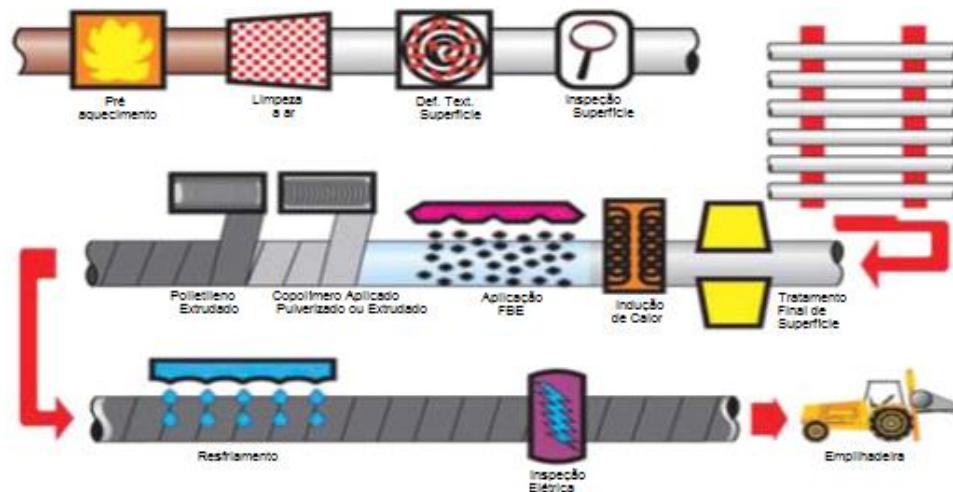
Revestimentos de tubos aplicados na planta geralmente fornecem a melhor qualidade de revestimento, bem como oferecem a maior variedade de tipo de revestimento a ser utilizado. Por outro lado, é necessário o transporte do tubo revestido a longas distâncias, resultando em frequentes operações de carga e descarga, que pode levar a vários tipos de danos no revestimento de tubos, os quais podem exigir reparos caros e/ou o risco de perda da integridade do revestimento.

Quase todos os produtos competitivos de revestimento na indústria são aplicados usando um processo de soldagem MIG, geralmente em uma instalação de inspeção da tubulação. As unidades móveis que podem viajar também podem ser usadas, ou perto de um local de perfuração. Um "aplicador" é um aparelho de solda MIG modificado, configurado para posicionar e soldar o revestimento para uma ferramenta de articulação. Este é um processo estabelecido que tem funcionado bem, durante muitos anos. No entanto, com o aumento dos custos relacionados com o transporte de tubo de/para uma instalação, o custo de transporte de uma unidade para, ou perto de um local de perfuração, o tempo potencial de inatividade e o afastamento de muitas operações de perfuração, uma alternativa rentável tem sido desenvolvida

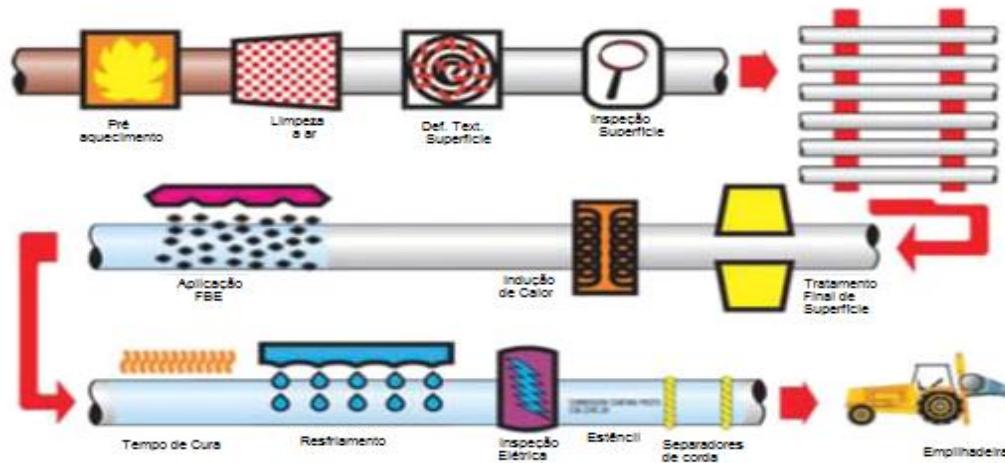


para permitir a instalação e remoção manual de uma manga de revestimento, enquanto no chão da sonda.

Processo de aplicação de produtos 3LPE/3LPP:



Processo de aplicação de produto FBE:



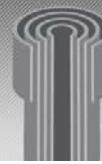
Revestimento a quente de três camadas é mais frequentemente usado em canteiros móveis de revestimento e para revestimento de linhas de viagem para tubos em excesso de diâmetro de 36 polegadas. As fitas quentes de polietileno aplicadas foram desenvolvidas de forma a permitir a aplicação de revestimento de três camadas em plantas em condições semi-estacionárias sem o



uso de extrusores caros. Um sistema de três camadas consiste de um fundo ativado pelo calor, uma camada de revestimento elastômero sensível ao calor, e uma camada externa de poliolefina. As camadas se fundem termicamente e se fundem juntas durante a aplicação. Estas fitas prontas-para-o-uso são entregues em rolos.

Revestimento interno de linhas de tubulação é um processo multi-etapas geralmente executado na planta. Tipicamente, consiste de:

- Primeiro aquecimento interno do tubo
- Desengraxamento interno das superfícies do tubo
- Segundo aquecimento interno do tubo
- Primeira limpeza com ar da superfície interna do tubo
- Exame da qualidade da superfície interna
- Segunda limpeza com ar da superfície interna do tubo
- Explosão da superfície interna
- Inspeção da qualidade de preparação da superfície interna
- Aplicação do revestimento à tubulação (na câmara de revestimento)
- Pré-cura do revestimento interno
- Indução ao aquecimento do tubo
- Cura do revestimento do tubo na câmara de polimerização total
- Inspeção da qualidade do fluxo interno (visual)
- Marcação e armazenamento do tubo



4.7 Investimento necessário

4.7.1 Capex e Opex

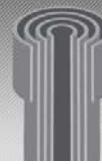
Em complemento ao estudo feito com as soluções em nanotecnologia para revestimento de OCTG, foi realizada uma pesquisa com alguns fornecedores para determinar o investimento mínimo necessário para a abertura de uma fábrica, considerando o mercado nacional do serviço de aplicação do revestimento e a produção do próprio material de revestimento.

Essa pesquisa foi realizada apenas com fornecedores internacionais, que responderam um questionário para a implantação de uma fábrica de produção de revestimento e/ou uma fábrica de aplicação de revestimento no Brasil. Não foi encontrado fornecedores nacionais de revestimento para OCTG utilizando nanotecnologia.

As empresas que fizeram parte dessa pesquisa vislumbram como etapa inicial para entrada no mercado brasileiro, o investimento no desenvolvimento de uma fábrica de aplicação de revestimento em OCTG usando nanotecnologia. Durante a fase de implantação e manutenção de uma fábrica de aplicação do revestimento OCTG, os fornecedores internacionais manteriam uma relação de exportação/importação com a fábrica do Brasil. O investimento será dividido em duas partes: a) equipamento; e b) fábrica.

A rubrica “Equipamento” considera todos os equipamentos necessários para realizar a aplicação do revestimento em tubulação OCTG realizando em fábrica fixa.

A rubrica “Fábrica” compreende o investimento inicial para montar uma fábrica completamente nova, sem nenhum equipamento de aplicação de revestimento.



Segue abaixo o resumo da pesquisa:

Tabela # - Investimento necessário

Descrição	Média	Mínimo	Máximo
CAPEX	12.500,00	6.000,00	19.000,00
OPEX	4.500,00	4.000,00	5.000,00
Total	17.000,00	10.000,00	24.000,00

Fonte: Pesquisa realizada com grupo selecionado de fornecedores

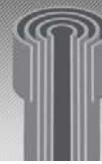
Pode-se observar que o investimento inicial total para a construção de uma fábrica com todos os equipamentos necessários para a aplicação de revestimento OCTG varia entre US\$15 e US\$24 milhões. Considerando uma taxa de câmbio atual de R\$2,2/US\$, pode-se projetar um investimento inicial médio de R\$41,8 milhões.

Adicionalmente, para manter uma produção média, a fábrica de aplicação de revestimento precisará manter uma força produtiva mínima composta por profissionais com diferentes capacidades técnicas. Segue abaixo o resumo da pesquisa sobre a força produtiva:

Tabela # - Força produtiva

Nível	Média	Mínimo	Máximo
Gerente de Vendas	6	2	12
Gerente de Produção	5	3	6
Engenheiros	8	1	20
Técnicos	51	8	95
Total	70	14	133

Fonte: Pesquisa realizada com grupo selecionado de fornecedores



Como pode-se observar, para se manter uma produtividade média de aplicação de revestimento OCTG, é necessário uma força produtiva que varia entre 14 e 133 funcionários. As empresas que participaram da pesquisa não souberam informar sobre o custo total com os funcionários (OPEX), por falta de experiência no mercado brasileiro.

A segunda fase de implantação de uma fábrica no Brasil é para a efetiva produção do revestimento OCTG em território brasileiro. A intenção de construir uma fábrica no Brasil é de reduzir e/ou zerar a exportação/importação com o fornecedor internacional. De acordo com a pesquisa, essa fase só terá início depois que for verificado a demanda do mercado brasileiro pelo revestimento OCTG.

Tabela # - Investimento (US\$ Mil)

Tipo	Média	Mínimo	Máximo
Equipamento	12.000,00	10.000,00	14.000,00
Fábrica	7.000,00	5.000,00	10.000,00
Total	19.000,00	15.000,00	24.000,00

Fonte: Pesquisa realizada com grupo selecionado de fornecedores

Pode-se observar que o investimento na segunda fase para a construção de uma fábrica de produção de revestimento OCTG varia entre US\$10 e US\$24 milhões. Considerando uma taxa de câmbio atual de R\$2,2/US\$, pode-se projetar um investimento inicial médio de R\$37,4 milhões. Um dos fornecedores mencionou que a recuperação do investimento ou taxa interna de retorno é inferior a 12 meses.



5. Dificuldades para adoção de nanotecnologias e propostas de ação

Neste capítulo são apresentadas as principais dificuldades identificadas para a efetiva adoção de nanotecnologias em revestimentos de componentes de poços em ambiente pré-sal, bem como propostas de ação voltadas para sua mitigação.



#	Dificuldades Identificadas	Descrição	Ações para Mitigação
1	Validação técnica definitiva depende testes em campo	<p>Após validação técnica preliminar (triagem) a validação técnica definitiva depende dos seguintes testes em campo:</p> <ul style="list-style-type: none">▪ Ensaio simulando operação de injeção de WAG (injeção alterada de água e CO2 supercrítico) <p>Deve-se utilizar 5 pup joints de tubo 4 ½"; 12,6 lb/ft; N-80 aço-carbono revestidos com duoline. Os ensaios devem ser conduzidos a pressão de 8000 psi em ambiente saturado com 100% CO2 e 100% água alternadamente durante 60 dias. Neste período, o ciclo deverá ser repetido 3 vezes.</p> <ul style="list-style-type: none">▪ Teste de Compatibilidade do anel de vedação com produtos químicos <p>Deve-se realizar testes de compatibilidade química dos flares e do anel de vedação que compõem a conexão interna dos tubos revestidos com duoline. Os materiais deverão ser expostos a ambiente saturado de CO2 e HCl 15% (produto base da solução ácida utilizada em operações e estimulação da formação).</p> <ul style="list-style-type: none">▪ Teste de desgaste em operação de slickline de acidificação	<p>Acelerar a instalação de laboratórios de testes em escala real junto ao CTDUT ou outras instituição com competência similar.</p> <p>O CTDUT é uma Instituição pré credenciada pela ANP para recebimento de recursos oriundos da Cláusula de Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento nos Contratos de Concessão para Exploração, Desenvolvimento e Produção de Petróleo e Gás Natural da ANP que visa o fomento à inovação e o incentivo às atividades de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) e acompanhando as tendências tecnológicas nas principais linhas de pesquisa mundiais, explorando e testando novas tecnologias e construindo novos conhecimentos na área de dutos e terminais.</p>



		<p>Deve-se realizar teste na sonda-Escola de Taquipe. O teste constará em submeter 3 tubos 6 5/8"; 24 lb/ft; P-110; Cr 1% revestidos com duoline às operações de arame e acidificação com HCl 15%. Após os testes, os tubos serão inspecionados para verificação do desgaste do revestimento interno.</p> <ul style="list-style-type: none">▪ Teste simulando operação de slickline <p>Foi desenvolvido na PETROBRAS/CENPES um dispositivo para simular a passagem de arame internamente em tubo revestido com duoline. Durante a passagem do dispositivo pelo interior da tubulação, o arame entra em contato com o revestimento promovendo sua erosão.</p>	
2	Ausência de capacitação/infraestrutura no meio acadêmico para preparação de amostras para validação técnica preliminar (triagem)	De modo geral, os pesquisadores contatos demonstraram interesse no assunto e desejo de participar do estudo. No entanto, quando questionados sobre a possibilidade de enviarem amostras das tecnologias que estavam desenvolvendo para avaliação técnica, os mesmos desistiram de dar continuidade ao processo. Dentre as limitações observadas, destacam-se a incapacidade dos grupos de pesquisa de fornecerem corpos de prova de acordo com as especificações dadas e no tempo hábil necessário, um problema em grande medida relacionado à falta de recursos e estrutura para preparação das amostras da maneira especificada. Além disso, foram observados casos nos quais os grupos de pesquisa apenas estariam interessados em	Criação desse serviço de preparação de amostras através da rede Sisnano.



		participar recebendo financiamento para as atividades desenvolvidas.	
3	Baixo número relativo* de patentes nacionais (*) verificou-se que, atualmente, o número de patentes internacionais é baixa quando comparada a outras aplicações industriais.	Na etapa de prospecção tecnológica de patentes de soluções baseadas em nanotecnologia foram observadas que as inovações em nanorevestimentos aplicados ao setor de petróleo e gás são, atualmente, um esforço incipiente de empresas e universidades no mundo.	Divulgar as demandas do setor de petróleo e gás para os NITs e pesquisadores do meio acadêmico e de empresas brasileiras de todos os portes.
4	Produção de insumos	O Brasil não possui empresas produtoras de insumos nanométricos	Viabilizar planta de produção de insumos nanoparticulados e acelerar iniciativas como o CTNanotubos e LNNano



5	<p>Aceleração do desenvolvimento de iniciativas, com participação de instituições nacionais, e seu alinhamento as demandas do ambiente pré-sal (caso Nanomar IPT)</p>	<p>O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) está participando de uma iniciativa internacional para a formulação de uma nova geração de revestimentos orgânicos que combinem a capacidade anticorrosiva de autocura com propriedades anti-incrustantes para aplicações offshore.</p> <p>O objetivo do projeto, denominado “Nanomar”, é desenvolver revestimentos que façam a liberação controlada de inibidores de corrosão e de agentes biocidas a partir de recipientes nanoestruturados – os chamados nanocontêineres –, em zonas danificadas de estruturas como plataformas de petróleo e moinhos de vento.</p> <p>Financiado pelo Seventh Framework Programme for Research FP7, o principal programa de financiamento da União Europeia para iniciativas de pesquisa e desenvolvimento, o projeto, com duração de 24 meses, é coordenado pela Universidade de Aveiro (UAVR), em Portugal.</p> <p>Apesar do grande potencial das iniciativas do projeto Nanomar, as condições ambientais do laboratório de ensaios de desempenho em campo do IPT não atendem atualmente as especificações ambientais do pré-sal. Por outro lado, essa restrição poderá ser mitigada por meio de acordos de cooperação com outros laboratórios nacionais e com a indústria de exploração e produção de petróleo no Brasil.</p>	<p>Criação de programa de financiamento específico não reembolsável nacional para a iniciativa Nanomar do IPT e</p> <p>Customização do projeto Nanomar para o ambiente pré-sal.</p>
---	---	---	---



6	Feedback dos resultados das validações preliminares e testes de campo	<p>Dificuldade na identificação e na definição de critérios que sejam adequados e defensáveis e que estejam padronizados para avaliação tanto de produtos desenvolvidos ou em desenvolvimento, como da transferência de tecnologias.</p> <p>- A avaliação de tecnologias em sua primeira fase de concepção é considerada como uma função do pesquisador responsável pela sua geração, e existe certo receio em fornecer informações ou estabelecer vínculos com empresas de objetivos comuns ou uma base de dados consolidada.</p> <p>- Conhecimento das forças e fraquezas das características mecânicas e químicas dos diferentes produtos fornecidos e avaliados para serem aplicados nos diferentes ambientes agressivos. E a possibilidade de melhorar e adaptar ao cenário Pré-sal em acordo com as diferentes condições operacionais e de exploração dos diversos reservatórios.</p> <p>- Desenvolvimento de protocolos de gestão racional e planificada dos recursos existentes e das novas tecnologias que estão querendo entrar no mercado nacional.</p>	Estabelecer Cooperação técnica-científica com ICTs, com participação do CENPES.



7	<p>Especificação detalhada das necessidades do setor de Oleo&Gás, e customização das soluções identificadas para atender as demandas técnicas desse setor no Brasil</p> <p>- Corrosão não é um fenômeno nem estatístico nem passível de se fazer generalizações. Cada processo corrosivo vai se produzir de acordo com as condições ambientais e operacionais (do reservatório ou poço, planta de processamento ou refinaria, condições de transporte, etc), as solicitações mecânicas, metalúrgicas e químicas, e as exigências climáticas. Cada caso, contudo, deve ser avaliado e analisado de forma específica.</p> <p>- Na indústria do Petróleo e Gás, cada ambiente exploratório possui diferentes parâmetros físico-químicos e termodinâmicos, os quais tem uma influencia marcante nos processos desenvolvidos in situ. Para um total entendimento dos diferentes fenômenos que acontecem no setor de óleo e gás é preciso a realização de exaustivas pesquisas e longos estudos que exigem recursos humanos especializados e custos econômicos muito altos.</p> <p>- No panorama Pré-sal, podem ser aplicadas diversas formas de extração do petróleo cru do reservatório (injeção de agua de formação, CO2, ar, argila, etc), e essas diferentes técnicas de extração podem dar inicio a formas de degradação dos materiais muito severas.</p> <p>- Desenvolvimento de produtos de acordo com as condições de operação, (Pre-sal) e exploração off shore.</p>	<p>Estabelecer Cooperação técnica-científica com ICTs, com participação do CENPES.</p>
---	--	--



8	Recursos financeiros para atender exigências de conteúdo local	Durante a fase de identificação de soluções baseadas em nanotecnologia foram observadas inúmeras demandas por recursos financeiros para continuidade de projeto de pesquisa em universidades, bem como a finalização de plantas industriais para atender a política de conteúdo local.	Inova Petro: R\$ 2,9 bilhões Pipeline de tecnologias a serem desenvolvidas para as áreas mais intensivas em conhecimento Demais ações: R\$ 1,2 bilhão Tecnologias para a cadeia do pré-sal: Implantação/modernização de centros de pesquisa, novos materiais, serviços de engenharia (sísmica), recuperação avançada de petróleo, engenharia submarina PSI Inovação: R\$ 0,5 bilhão



		Apoio a investimentos em P&D, ao desenvolvimento de inovações em produto, processo e marketing PSI Proengenharia: R\$ 0,5 bilhão
		Apoio a projetos de engenharia no setor automotivo, de bens de capital, defesa, aeronáutico, aeroespacial, nuclear, petróleo e gás e petroquímico
		Tecnova: R\$ 350 milhões
		Descentralização de subvenção econômica para MPEs
		Inovacred: R\$ 1,2 bilhão
		Descentralização do crédito por bancos e agências estaduais
		Criatec II e III: R\$ 220 milhões Fundos de capital semente
		Extensionismo: R\$ 50 milhões
		Capacitação de MPEs por entidades estaduais



			<p>Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial: R\$ 1 bilhão Embrapii</p> <p>Fundo Tecnológico para apoio de projetos tecnológicos em associação com empresas: R\$ 250 milhões Funtec</p>
--	--	--	--



NanoBusiness
www.nanobusiness.com.br

R. Marquês de São Vicente nº 225
Instituto Gênesis PUC-Rio, sala 28A, Gávea
Tel.: + 55 21 3685-5714