

Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO DA POLIAMIDA 11 E POLIAMIDA 6 EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO

Gabriela de Oliveira Maciel¹, João Paulo Zílio Novaes², Bluma Güenther Soares³, Marysilvia Ferreira⁴, Célio Albano da Costa Neto⁵.

¹ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bolsista de Mestrado PRH-35/ANP, Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, Rio de Janeiro, gabi@metalmat.ufrj.br

² Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bolsista de Mestrado CNPq, Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, Rio de Janeiro, novaes@metalmat.ufrj.br

³ Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco J, Rio de Janeiro, bluma@ima.ufrj.br

⁴ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, Rio de Janeiro, mari@metalmat.ufrj.br

⁵ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, Rio de Janeiro, celio@metalmat.ufrj.br

Resumo – Dutos flexíveis, usados no transporte submarino de petróleo, possuem em sua maioria uma camada de revestimento interno de poliamida 11, material termoplástico de excelentes propriedades e alto custo, responsável por manter a estanqueidade da linha. Este material, por estar em contato com o fluido corrente e sofrer a ação de gradientes de temperatura que muitas vezes superam os estabelecidos pelo fabricante, fica sujeito à degradação e conseqüente fragilização mecânica. Buscando uma alternativa à poliamida 11, estudou-se o material comparativamente à poliamida 6, material nacional e mais barato. Variações estruturais e propriedades mecânicas de ambos os materiais foram avaliadas em diferentes estágios de envelhecimento.

Palavras-Chave: dutos flexíveis, poliamida; envelhecimento, tração

Abstract — Flexible pipes for offshore oil transportation are formed by several structural metallic layers coated by at least one polymeric layer of polyamide 11, a thermoplastic material of excellent mechanical properties but high cost. Since this layer is in direct contact with the transported fluid and subjected to temperature gradients that sometimes overcomes the recommended limit, it may experience degradation processes that will result in mechanical embrittlement. Looking for alternative materials in substitution to polyamide 11, polyamide 6, was studied. This material has the advantage of being cheaper and produced in Brazil. Structural variations and mechanical properties of both materials were evaluated in different degradation stages.

Keywords: flexible pipes, polyamide, ageing, tensile test

1. Introdução

Cerca de 67% da produção nacional de petróleo é obtida por poços situados em águas profundas e ultraprofundas (Petrobrás, 2005), onde são utilizadas plantas de processo baseadas em sistemas flutuantes de produção. O sucesso desta concepção se deve principalmente à utilização de um tipo especial de duto, denominado duto flexível, capaz de acompanhar os grandes deslocamentos destes sistemas (Souza, 2002).

Os dutos flexíveis, inicialmente desenvolvidos pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) em 1960, foram introduzidos pela primeira vez no mercado em 1972 e até 1991 foram instalados cerca de 2.300 km de linhas em todo mundo (Vignoles, 2002). Atualmente a Petrobrás é a maior usuária mundial, com cerca de 2.500 km de dutos de aplicação offshore instalados nos campos produtores nacionais.

As linhas flexíveis se compõem de superposições de camadas poliméricas e de camadas metálicas espiraladas. As camadas metálicas são responsáveis pela resistência à ação dos diversos carregamentos mecânicos a que a linha flexível é submetida ao longo da sua vida útil (Souza, 1999). As camadas poliméricas, geralmente do termoplástico poliamida 11, têm a função de conferir estanqueidade, resistência à corrosão marinha e a redução de atrito entre as camadas metálicas (Costa, 2003). A Figura 1 apresenta uma foto de um tipo de linha flexível.

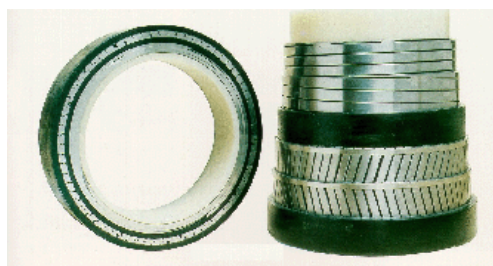


Figura 1. Foto de um tipo de linha flexível (Lima, 2002)

A camada polimérica interna é projetada para duração de 20 anos sob condições normais de transporte de óleo pesado (petróleo). Contudo devido ao aumento da produção, faz-se necessário a elevação da temperatura de operação da linha acima da temperatura recomendada pelo fornecedor, é um recurso normalmente utilizado para acelerar a exportação. Esta combinação de contato com óleo pesado e gradiente térmico transforma uma poliamida 11 dúctil (como recebida) em um material frágil. Acredita-se que essa fragilização do material ocorra principalmente por ação da hidrólise, que quebra as cadeias do polímero reduzindo sua plasticidade.

Cabe ressaltar que a poliamida 11 é um material importado e, conseqüentemente, de custo elevado. Em contrapartida, um outro tipo de poliamida, a poliamida 6, é amplamente fabricada no Brasil e sua utilização como substituta, mesmo que parcial da poliamida 11, pode significar expressiva economia, além da conveniência de se possuir um material alternativo para as mesmas funções.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os materiais, poliamida 6 e poliamida 11, foram fornecidos pela Braskem S.A. e os corpos de prova foram injetados pela empresa Mazzaferro.

2.2. Métodos

2.2.1 Curva de Absorção

Corpos de prova de poliamida 6 e poliamida 11 foram inicialmente pesados e identificados e então colocados num banho térmico QUIMIS, modelo Q-334-18, a 80°C durante 18 dias. Em intervalos pré-programados as amostras foram sendo retiradas do banho e a variação de massa de cada amostra medida e calculada. A partir dos dados obtidos, foi levantada uma curva de absorção de água do material. Estas mesmas amostras foram observadas e fotografadas em um microscópio ótico da marca OLYMPUS, modelo BX60M, com aumentos de 50 e 100 vezes.

2.2.2 Análises Termogravimétricas (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Dos corpos de prova envelhecidos em água foram retiradas, quantidades suficientes, de material para a realização de Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As análises de TGA e DTA foram feitas simultaneamente em um aparelho TAS 100 equipado com um TG8110 (RIGAKU) a uma taxa de aquecimento de 10 K/min e fluxo de nitrogênio de 70 ml/min.

2.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX das amostras recebidas e dos corpos de prova envelhecidos foram realizadas utilizando-se um equipamento Rigaku, modelo Miniflex (radiação CuK α -1,5418 Å, 30kV/15mA). A varredura ocorreu variando 2 θ de 2° a 60°, num passo de 0,05° e dois segundos por passo.

2.2.4. Ensaio de Tração

Com base na curva de absorção em água levantada, corpos de prova de tração, previamente injetados, foram envelhecidos e em seguida ensaios de tração foram realizados. Os ensaios de tração foram realizados numa Máquina Universal de Ensaio de Tração EMIC DL 10000 de 100KN de capacidade e extensômetro EMIC de comprimento inicial $L_0 = 24$ mm, seguindo a norma ASTM D 638-93.

3. Resultados

3.1. Curva de Absorção em Água

A variação percentual de massa das amostras foi calculada a partir da Equação 1, onde M_f é a massa final da amostra e M_i a massa inicial.

$$\left[\frac{(M_f - M_i)}{M_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

Os pontos obtidos a partir da Equação 1 foram usados para traçar a curva de absorção de água em função do tempo, Figura 2. Conforme esperado, a poliamida 6 apresenta uma absorção de água aproximadamente sete vezes maior que a poliamida 11. Tal comportamento se justifica pela maior presença de pontes de hidrogênio entre cadeias na estrutura da poliamida 6. Estes elos de ligação são quebrados e novas ligações se formam com átomos das moléculas de água presentes no meio. Serpe et al. (1996) estudaram o comportamento de amostras de poliamida 11 imersas em soluções de diferentes temperaturas e pH, e obtiveram uma curva semelhante para as mesmas condições aqui estudadas.

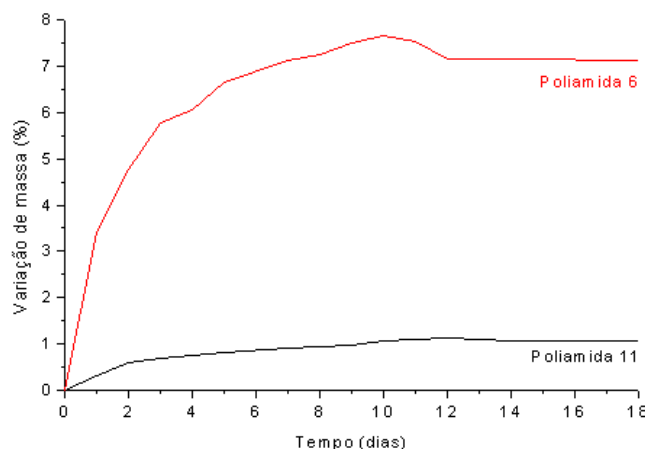


Figura 2. Curva de envelhecimento em água.

Imagens em microscópio ótico com aumentos de cinquenta e cem vezes foram obtidas. Notamos que a partir do 9º dia de imersão os corpos de prova de poliamida 6 apresentaram mudanças morfológicas superficiais que se tornaram mais evidentes até o final do ensaio, como pode ser visto na Figura 3. Nas amostras de poliamida 11 não observamos este comportamento e nem sequer alguma alteração sensível na morfologia superficial, conforme Figura 4.



Figura 3. Evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 6: a) não envelhecida, b) 8 dias, c) 9 dias d) 14 dias e e) 18 dias. Aumento de 50 vezes.

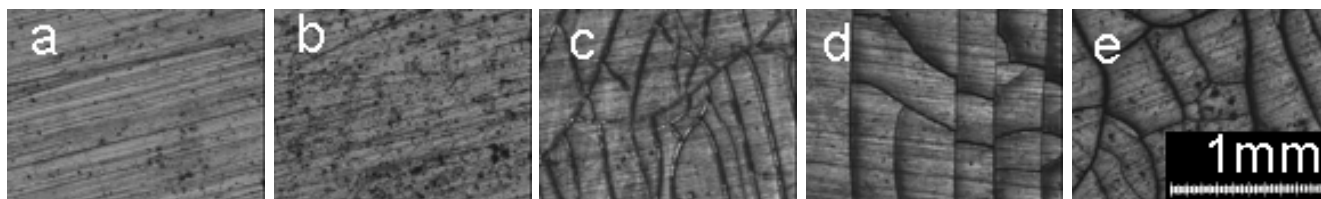


Figura 4. Evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 11: a) não envelhecida, b) 8 dias, c) 9 dias d) 14 dias e e) 18 dias. Aumento de 50 vezes.

Com base na curva de variação de massa optou-se por fazer as análises posteriores no material não envelhecido, com um dia de envelhecimento, com quatro dias e com 14 dias. A escolha do primeiro dia se justifica pois neste período os materiais já haviam absorvido metade da quantidade total de água observada durante os 18 dias. No 14º dia o material já alcançara a saturação e alterações na morfologia superficial eram bastante evidentes. O quarto dia foi escolhido como um ponto intermediário entre os dois comportamentos do material.

3.2. Análises Termogravimétricas (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Com a finalidade de verificar a existência de algum aditivo e se houve a formação de substâncias orgânicas de baixo peso molecular durante os ensaios de envelhecimento, as amostras de poliamida 11 e poliamida 6, virgens e envelhecidas foram analisadas por termogravimetria. Essas análises não serão apresentadas pois não mostraram nenhum resultado significativo, ou seja, não houve a formação de substâncias orgânicas de baixo peso molecular durante os ensaios de envelhecimento e nenhum aditivo foi observado.

As análises de DTA foram realizadas a fim de se determinar o ponto de fusão dos materiais e a temperatura de volatilização. Essa técnica não é a mais apropriada para a determinação do ponto de fusão, com isso análises por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) estão sendo feitas porém não houve tempo hábil para serem apresentadas nesse artigo. A Figura 5 mostra os resultados das análises por DTA. Os valores da temperatura de fusão (T_f) calculadas pela análise para as duas poliamidas estão de acordo com dados apresentados por Domininghaus (1993) e por Jacques et al (2002).

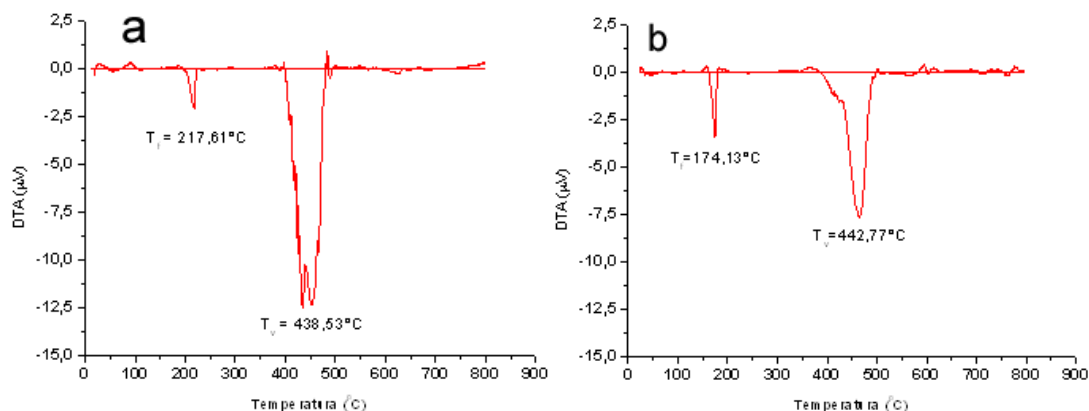


Figura 5 – Resultados de DTA da a) poliamida 6 b) poliamida 11

3.3. Difração de Raios-X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas para se acompanhar as mudanças na estrutura cristalina das poliamidas. Observa-se, inicialmente, que temos a poliamida 11 mais cristalina que a poliamida 6.

Já na poliamida 6, Figura 6a, observa-se que após um dia de envelhecimento em água a 80°C houve sensível mudança cristalográfica. Após quatro dias ocorre a separação do pico principal. Acredita-se que o espectro do primeiro dia já corresponda um estágio intermediário de rearranjo cristalino do material, que fica evidente no espectro do quarto dia, onde temos dois picos característicos de uma nova estrutura.

Com isso, suspeita-se que algumas horas de envelhecimento em água tenham sido suficientes para a ocorrência de uma diminuição na cristalinidade e, mais que isso, uma diminuição no tamanho de lamela do material, e que a partir de então se inicia um rearranjo que culmina no surgimento de uma nova estrutura. Uma hipótese seria que a presença de água na estrutura do material provoque um afastamento de cadeias e com isso a interferência na cristalinidade similar ao efeito da temperatura, que faz com que as movimentações atômicas sejam aumentadas.

A Figura 6b mostra que a poliamida 11 não sofreu transição de estrutura devido à ação da água. Observa-se que o material não envelhecido possui uma estrutura cristalina pseudodigonal tipo δ segundo Zhang et al. (2001). Essa

estrutura cristalina se mantém ao longo do processo de envelhecimento de água, porém a cristalinidade do material diminui, pois a intensidade do pico diminui gradativamente com o aumento do tempo de envelhecimento.

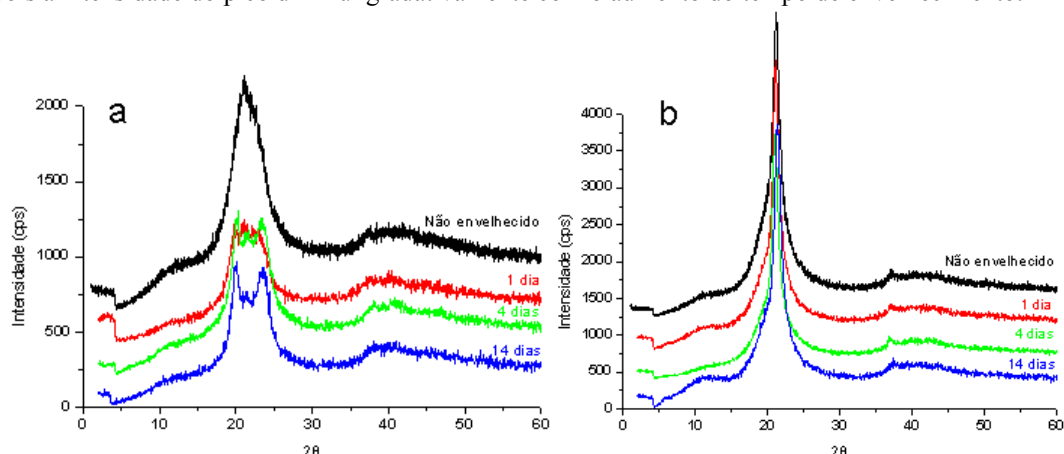


Figura 6. Evolução dos espectros de DRX das poliamida em função do tempo de envelhecimento a) poliamida 6 e b) poliamida 11.

3.4. Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados a fim de se determinar as propriedades mecânicas das poliamidas envelhecidas em água. Os ensaios foram realizados usando extensômetro até uma deformação de 40% e a uma taxa de deformação de 5 mm/mim. A Figura 7 mostra as curvas obtidas para os ensaios de tração conduzidos até uma deformação de 40% para as duas poliamidas. A Tabela 1 apresenta os valores de limite de resistência e do módulo de elasticidade tanto para a poliamida 6 quanto para a poliamida 11.

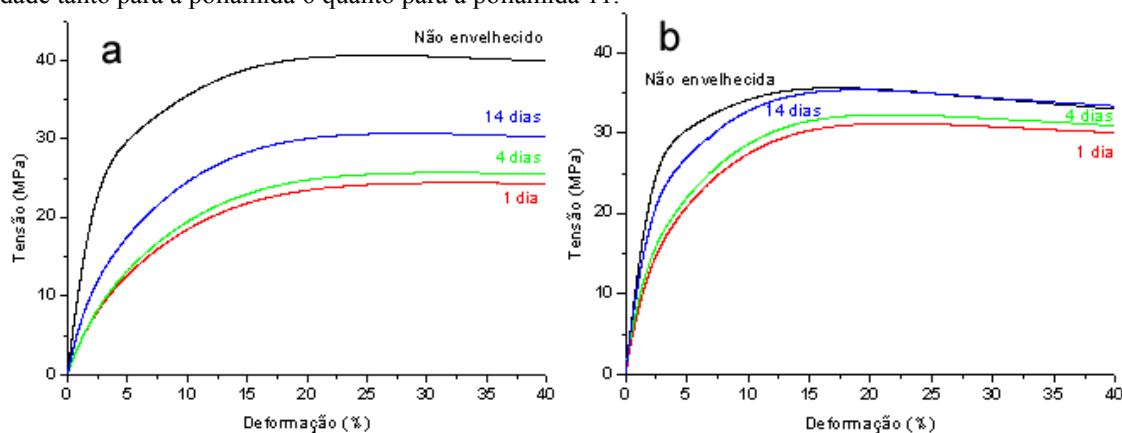


Figura 7. Evolução do comportamento em tração das poliamida em função do tempo de envelhecimento a) poliamida 6 e b) poliamida 11.

Tabela 1. Resultados dos ensaios de tração

Poliamida	Tempo de Envelhecimento	Limite de Resistência (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Poliamida 6	Não degradado	40,85 ± 0,38	1,04 ± 0,02
Poliamida 11		35,79 ± 0,16	1,15 ± 0,01
Poliamida 6	1 dia	24,72 ± 0,66	0,35 ± 0,01
Poliamida 11		31,48 ± 0,52	0,67 ± 0,03
Poliamida 6	4 dias	25,74 ± 0,20	0,36 ± 0,01
Poliamida 11		32,41 ± 0,20	0,69 ± 0,02
Poliamida 6	14 dias	30,93 ± 0,41	0,53 ± 0,01
Poliamida 11		35,77 ± 0,45	0,94 ± 0,01

Os ensaios realizados com os corpos de prova não envelhecidos mostraram que a poliamida 6 possui um limite de resistência superior a poliamida 11. Em contrapartida, quando os dois materiais são envelhecidos em água durante 1 dia, o comportamento se inverte. Podemos observar que as quedas nos valores de limite de resistência e no módulo de elasticidade são muito maiores para a poliamida 6 do que para a poliamida 11.

A queda do módulo de elasticidade dos dois materiais está possivelmente associada à quebra de ligações nas cadeias principais. Já a diminuição do limite de resistência pode sofrer influência das ligações entre as cadeias das poliamidas. Estes dois comportamentos podem estar relacionados a dois mecanismos distintos de ação da água, um no sentido de promover degradação química e, o outro, uma ação plastificante.

Pode-se observar um aumento de resistência à tração do primeiro para o décimo quarto dia de envelhecimento nos dois materiais, tal comportamento não era esperado, e está sob análise.

4. Conclusões

Pelos ensaios realizados notamos uma maior influência da água sobre a estrutura e propriedades mecânicas da poliamida 6 em relação à poliamida 11. A absorção de água no primeiro material apresentou uma saturação de cerca de 7,0%, enquanto que na poliamida 11 esta saturação foi sete vezes menor, ficando ao redor de 1,0%.

Sensíveis mudanças morfológicas superficiais foram observadas na poliamida 6 durante o envelhecimento em água, porém não podemos ainda afirmar se estas características são de trincas ou de uma estrutura celular. Nenhuma variação morfológica superficial foi observada para a poliamida 11.

Os espectros de DRX mostram que a poliamida 6 apresentou uma mudança na estrutura cristalina com o envelhecimento. Na poliamida 11 observou-se apenas uma pequena queda da cristalinidade com o envelhecimento, caracterizado pela diminuição na intensidade do pico cristalino.

As duas poliamidas apresentaram perda de resistência à tração. Após um dia de envelhecimento foi observada a maior diminuição desta propriedade. No entanto, com o decorrer do experimento, notou-se uma recuperação nos valores de resistência à tração. A poliamida 11 praticamente recupera seu limite de resistência e seu módulo de elasticidade inicial. A poliamida 6, apesar da recuperação, apresentou ainda considerável queda no módulo elástico e no limite de resistência.

No presente estágio desta pesquisa, ainda não é possível fazer qualquer sugestão, muito menos conclusão, quanto a possível substituição da poliamida 11 pela poliamida 6, uma vez que outras variáveis e análises estão em andamento.

5. Agradecimentos

Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE pelas análises realizadas.

Laboratório de Propriedades Mecânicas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE pelos ensaios de tração realizados.

Ao CNPq e a ANP/PRH-35 pelo apoio financeiro.

A Braskem S.A. e ao Grupo Mazzaferro pelo material e corpos de prova.

6. Referências

- COSTA, C.H.O., Correlação analítico-experimental de risers flexíveis submetidos a cargas radiais, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- DOMININGHAUS, H., *Plastics for Engineers*, 3th edition., Barcelona, Hanser, 1993.
- http://www2.petrobras.com.br/minisite/relatorio_anual2003/negocios/exploracaoeproducao/brasil.stm. Site visitado em março de 2005.
- JACQUES, B., WERTH, M., MERDAS, I., THOMINETTE, F., VERDU, J., Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water, *Polymer*, v. 43, p. 6439-6447, 2002.
- LIMA, E.C.P.; ELLWANGER, G.B., JACOB, B.P., Apostila de Tecnologias de Exploração de Petróleo, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- SERPE, G., CHAUPART, N., Ageing of polymer 11 in acid solutions, *Polymer*, v.38, p. 1911-1917, 1996.
- SOUZA, A.P.F., Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil., 2002.
- SOUZA, J.R.M., Análise numérica de risers flexíveis, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. ., 1999.
- VIGNOLES, M.A., Análises determinística e aleatória no cálculo da vida à fadiga das armaduras metálicas de risers flexíveis, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- ZAHNG, Q., MO, Z., ZAHNG, H., LIU, S., CHENG, S. Z. D. Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing, *Polymer*, v. 42, p. 5543-5547, 2001.