

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

UTILIZAÇÃO DE MÉTODO ULTRA-SÔNICO NA AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE NÁILON-11

Michele Silva dos Santos¹, Victor Pupo Nogueira², Marysilvia Ferreira³, Célio A. da Costa Neto⁴,
João Marcos Alcoforado Rebello⁵

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) – PRH 35-ANP/MCT: Programa de Integridade Estrutural em Instalações da Indústria do Petróleo, Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, sala F-210, Ilha do Fundão, mich@metalmat.ufrj.br¹, victor@metalmat.ufrj.br², mari@metalmat.ufrj.br³, celio@metalmat.ufrj.br⁴, jmarcos@metalmat.ufrj.br⁵

Resumo – Este trabalho tem como objetivo verificar a aplicabilidade do ensaio de ultra-som como uma metodologia não destrutiva de monitoramento do grau de degradação do náilon-11, utilizado em revestimento interno de dutos flexíveis como elemento de estanqueidade. O acompanhamento da degradação sofrida pelo material em consequência da exposição ao óleo foi feito inicialmente por meio de análise térmica. Os resultados preliminares indicaram uma diferença significativa na quantidade de energia envolvida nos processos térmicos bem como deslocamento das temperaturas características, sugerindo uma alteração no grau de cristalinidade ou tamanho das estruturas cristalinas. A técnica de ultra-som foi então aplicada nas amostras de náilon-11 degradadas e não degradadas a fim de se avaliar a sensibilidade da mesma na detecção das alterações sofridas pelo material. Os resultados obtidos indicam alterações tanto na amplitude quanto no ruído do sinal da onda sônica quando comparado o material virgem e o degradado, o que sugere que as alterações na estrutura interferem no comportamento do som nas amostras como se desejava comprovar. O desenvolvimento de uma metodologia não-destrutiva de avaliação de materiais poliméricos significa um inestimável avanço na tecnologia de inspeção com drástica redução de riscos de acidente ou interrupções desnecessárias de funcionamento.

Palavras-Chave: náilon-11, degradação, ultra-som

Abstract – This study evaluates the applicability of the ultrasound technique in identifying damage evolution in nylon-11, a material used as internal coating in flexible lines for hot oil exportation. In order to establish a comparative basis for the non-destructive methodology used in the degradation process, thermal analysis was also employed. The preliminary results indicated a significant difference in the amount of energy involved in the thermal transition processes comparing both non-exposed and exposed materials as well as a displacement of several degrees in the correspondent characteristic temperatures. Those results suggest an increase in the degree and/or size of the crystalline structure after contact with the oil. It was also observed that the width and noise of the sign of the sonic wave changes with oil exposition, confirming the applicability of the technique. The development of a non-destructive methodology for polymeric materials might signify a priceless progress with drastic reduction of accident risks or unnecessary interruptions in oil companies.

Keywords: nylon-11, degradation, ultrasound

1. Introdução

Grande parte das tubulações flexíveis operantes na indústria petrolífera, cuja principal função é a exportação de petróleo, utiliza náilon-11 como revestimento para prover estanqueidade à linha. Estes recobrimentos ficam em contato direto com o fluido transportado e são projetados para duração de 20 anos sob condições normais de operação. No entanto, o material é submetido a vasto gradiente de temperatura, por vezes superior à recomendada. Como as diferentes linhas são submetidas a diferentes histórias térmicas, os tubos apresentam diferentes estágios de degradação, mas não existe uma técnica não destrutiva rotineira para inspeção das mesmas, o que poderia auxiliar na determinação do estágio de degradação do revestimento, ou até mesmo para previsão do tempo de vida restante de cada linha. A composição do óleo dos diferentes poços é também um fator importante, visto que os materiais poliméricos são suscetíveis à presença de determinados compostos químicos. As diferentes composições dos fluidos dos diferentes poços resultam, dessa forma, em processos degradativos específicos.

A técnica de ultra-som é bastante empregada na inspeção de materiais metálicos. Entretanto, a não existência de uma metodologia bem estabelecida para a aplicação do ensaio de ultra-som na avaliação de polímeros, deve-se ao fato de que esses materiais possuem estrutura heterogênea, constituída de parte amorfa e parte cristalina.

Neste trabalho procurou-se estabelecer uma metodologia para o ensaio de ultra-som no náilon-11 utilizado como revestimento interno de tubulações flexíveis de escoamento de petróleo. Utilizou-se análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) para acompanhar as diferenças no processo de degradação com o ensaio de ultra-som (US) e o programa ORIGIN para análise espectral ultra-sônica.

2. Materiais e Métodos

Utilizou-se uma amostra de náilon-11 extraído de um *riser* ainda não utilizado e outra de náilon-11 extraído de um *riser* da Bacia de Campos que ficou em contato com o petróleo em condições de elevadas temperaturas por um certo período de tempo.

O acompanhamento da degradação sofrida pelo material, em consequência da exposição ao óleo, foi feito inicialmente por análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) 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, para manter uma atmosfera inerte.

As amostras foram então avaliadas por ultra-som, em um equipamento Ecograph 1080. Utilizou-se um osciloscópio digital ligado ao gerador/receptor de ondas sônicas para a obtenção de sinais no domínio do tempo da onda refletida/emitida e detectada no centro do transdutor. Foram utilizados ainda dois transdutores do tipo normal de diferentes frequências, 2 e 4 MHz. Quanto menor a frequência menor a atenuação do sinal gerado, no entanto quanto maior frequência maior a sensibilidade na detecção de descontinuidade, gerando maior ruído; assim pode-se avaliar qual a melhor frequência de ensaio para o material analisado. Transdutores para ondas transversais não apresentaram bons resultados, talvez devido a características do próprio material. Transdutores de ondas superficiais não foram testados, pois um estudo mais detalhado seria necessário. O material usado como acoplante foi o mel, pois já que as amostras ensaiadas eram curvas, a alta densidade do mel permite um melhor acoplamento entre o transdutor e a amostra conforme Couvreur et al. (1996). Para análises rotineiras, no entanto, torna-se inviável sua utilização pelo aumento do custo, assim outros acoplantes devem ser avaliados. O ensaio foi realizado em cinco regiões diferentes em cada amostra analisada e os resultados apresentados neste trabalho são as médias dessas cinco regiões. A Tabela 1 apresenta os demais dados do ensaio de ultra-som.

Tabela 1: dados do ensaio de ultra-som. Os parâmetros do ensaio foram os mesmos tanto para a amostra degradada quanto para a não degradada.

Equipamento	Descrição	Parâmetros do ensaio
Transdutores	Krautkramer K2N	Frequência: $2 \pm 0,2$ MHz Diâmetro efetivo: $9,7 \pm 0,2$ mm
	Krautkramer K4N	Frequência: $4 \pm 0,4$ MHz Diâmetro efetivo: $9,6 \pm 0,2$ mm
Osciloscópio	Tektronix -TDS 420 A	Frequência de amostragem (f_s): 500MHz Voltagem: 1V; Trig: 2,04V; 15000 pontos por divisão
Aparelho de Ultra-som	Ecograph 1080	Ganho: 38,9 dB para transdutor de 2 MHz e 70,5 dB para transdutor de 4 MHz. Rejeição: 0 %

Fez-se um janelamento no Origin, ou seja, separação de um intervalo de pontos, do sinal que atravessa a amostra até chegar à superfície oposta à do lado acoplado ao transdutor, chamado de sinal retroespalhado, entre a primeira reflexão (primeiro eco de fundo) e a segunda reflexão (segundo eco de fundo) da onda no material. Tomou-se o cuidado para que esse intervalo tivesse o mesmo número de pontos, para a amostra degradada e não degradada, e que fosse uma potência de dois. Há programas que completam o intervalo de pontos até que se chegue a uma potência de dois, porém às vezes é necessário aumentar o número de pontos e outras diminuir, gerando intervalos diferentes, o que não é desejado. O sinal retroespalhado entre a emissão e a primeira reflexão não foi utilizado pois apresentava muita interferência. Utilizou-se um intervalo de 1024 pontos tanto para o transdutor de 2 MHz quanto para o de 4 MHz. Um janelamento dos ecos de fundo também chegou a ser feito, mas a transformada de Fourier desses sinais não apresentaram uma diferença visível, no caso do primeiro eco de fundo isso pode ter sido causado pela interferência no sinal, já o segundo eco era muito atenuado.

Retirou-se ainda a componente de corrente contínua (DC) do sinal, diminuindo de cada elemento do sinal a sua média. Obteve-se a média dos cinco sinais. Para se calcular as margens de erro utilizou-se a Equação 1:

$$C_j = \pm \frac{t \cdot s_j}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Onde c_j é o erro superior e inferior para j valores de amplitude; j é igual ao número de pontos, N , do janelamento; s_j é o desvio padrão para cada uma dessas amplitudes e t é o fator de student apresentado por Silva (1994) de acordo com um intervalo de confiança escolhido para o número de medições n efetuadas. Neste trabalho temos $n = 5$, assim para um fator de confiabilidade de 95% encontrou-se o valor tabelado $t = 2,78$.

O sinal médio foi em seguida processado pela transformada rápida de Fourier obtendo-se o gráfico amplitude versus frequência. Não foi possível fazer um alisamento (smoothing) do sinal, pois o mesmo apresentava picos muito afastados.

As amostras possuem espessuras diferentes, devido ao fato de terem sido obtidas de linhas que trabalham em diferentes pressões. A amostra não degradada apresenta a espessura de $3,94 \pm 0,01$ mm, já a degradada possui $13,55 \pm 0,01$ mm. A utilização de amostras com espessuras diferentes dificultou a comparação entre os sinais.

3. Resultados

3.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os resultados obtidos da avaliação por DTA do náilon-11 degradado e não degradado são mostrados na Figura 1, onde se observam as curvas de variação de energia versus temperatura para ambas as amostras.

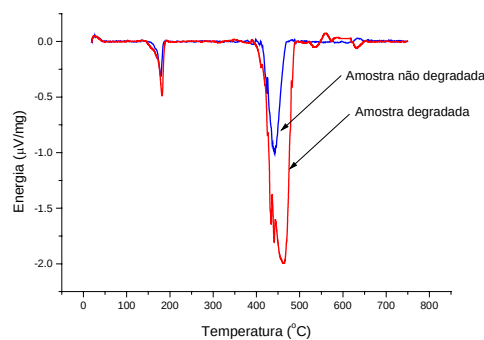


Figura 1: curvas de variação de energia versus temperatura para as amostras de náilon-11 não degradada e degradada.

Observa-se que ambas as amostras apresentam dois picos característicos indicando a ocorrência de duas transições térmicas, e ainda que as temperaturas características de uma amostra encontram-se deslocadas em relação à outra.

Pela abordagem apresentada por Canevarolo (2002) a primeira transição deve ser associada ao processo de fusão da estrutura cristalina do náilon-11. A variação entre amostra degradada e não degradada indica que o contato com o fluido causa um aumento de alguns graus na temperatura de fusão, assim como um ligeiro aumento de cerca de $5,32 \mu\text{V/mg}$ na quantidade de energia envolvida no processo. Essa variação de energia é obtida pela subtração da área dos picos referentes à amostra virgem da amostra exposta ao fluido. Estes dois fatos sugerem a ocorrência de um aumento do grau de cristalinidade na amostra exposta ao fluido em comparação com a amostra virgem. Comportamento similar já foi observado para amostras de polietileno de alta densidade por Ferreira e para amostras de polietileno de ultra-alto peso molecular por Premnath et al. (1999), expostas à radiação γ . Segundo os autores, o mecanismo nesses

casos, envolve cisão das cadeias e conseqüente diminuição no peso molecular, o que comprova que uma reação de hidrólise possa estar ocorrendo. Com isso, ocorre um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas favorecendo a formação da estrutura cristalina e/ou aumento do tamanho dos esferulitos. Para o caso específico do náilon-11, um estudo mais detalhado se faz necessário para confirmar a ocorrência de mecanismo similar.

O segundo pico observado na Figura 1 pode ser associado à volatilização do material. O alargamento do pico para ensaio com o material degradado, bem como o deslocamento do mesmo para temperaturas superiores sugere novamente uma alteração significativa da estrutura do polímero com relação ao material virgem. Esse resultado é corroborado pela diferença significativa de energia envolvida no processo que é de 72,20 $\mu\text{V/mg}$. Normalmente, este fenômeno é associado ao processo de reticulação das cadeias, já que se sabe que as reações de cisão e reticulação no processo de degradação de um polímero ocorrem concomitantemente, sendo um ou outro favorecido em condições específicas, como foi observado por Clough (1988). Outros ensaios deverão ser efetuados para confirmar essa hipótese.

3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os gráficos da Figura 2 mostram os resultados preliminares obtidos por TGA, para as amostras não degradada (Figura 2a) e degradada (Figura 2b).

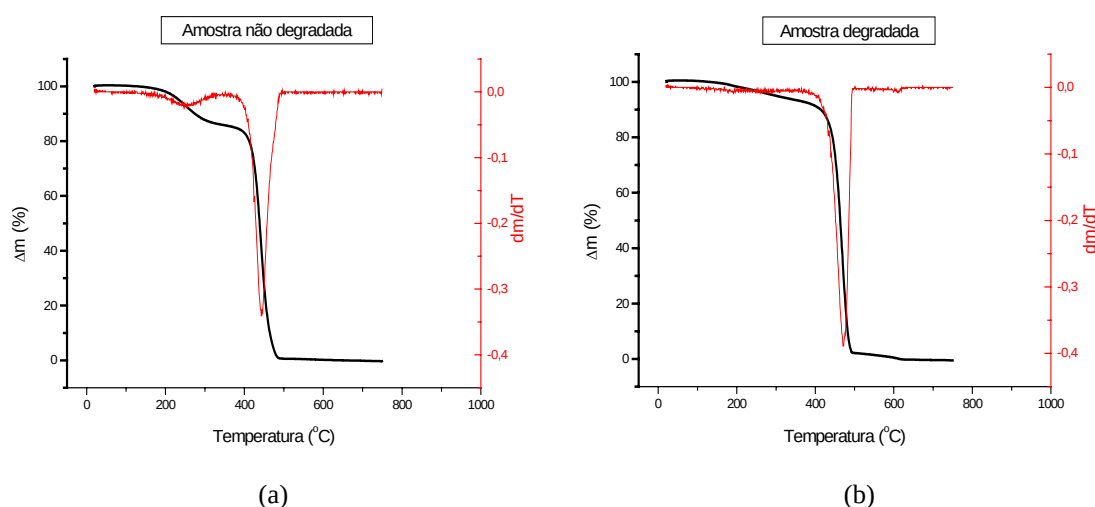


Figura 2: variação de massa versus temperatura (linha espessa) e taxa de variação de massa por temperatura (linha fina) para as amostras de náilon-11 não degradada (a) e degradada (b)

Observa-se neste caso, que o processo de perda de massa nos materiais ocorre em duas etapas, com variações significantes entre os dois materiais, novamente sugerindo variações na estrutura com exposição ao óleo. O primeiro processo de perda ocorre a 250°C com 16% de perda para o material virgem e a uma temperatura inferior (190°C) com menor perda (8,5%) para o material degradado. Esse dado é indicativo de que o material degradado perdeu menos plastificante, comumente adicionado ao náilon-11 para aumentar ainda mais sua flexibilidade, que o material não degradado durante a análise de TGA, pois durante a operação em serviço o processo de degradação já havia provocado uma perda do mesmo.

O segundo processo, que possivelmente se trata da volatilização do material, ocorre em 444°C com 84% de perda de massa para o material virgem e a 471,7°C com maior perda (92,5%) para o material degradado, valores similares aos obtidos na análise térmica diferencial acima. Na análise da amostra degradada foi observada a presença de algum resíduo inorgânico provavelmente proveniente do óleo.

O processo de degradação das amostras não ocorre de forma homogênea ao longo da espessura do material, sendo que a superfície em contato direto com o fluido apresenta um grau de degradação mais elevado. Esse parâmetro deve ser levado em conta no momento da retirada das amostras para análise térmica. Novos ensaios podem ser realizados, analisando-se vários estágios de degradação.

3.3. Ultra-som

Obtiveram-se sinais no domínio do tempo de onda refletida/emitada longitudinal, para transdutores de 2 e 4 MHz em cinco pontos diferente em ambas as amostras analisadas.

Na Tabela 2 encontram-se os valores médios das velocidades das ondas das 5 regiões analisadas, e respectivos desvios padrões, calculados após medição do intervalo de tempo (entre dois picos de interesse do sinal no domínio do tempo) e aplicando-se a relação $v = 2e/t$, onde v é a velocidade, e é a espessura da amostra analisada e t é o intervalo de tempo entre os picos. Uma metodologia mais adequada ainda deve ser estudada para confirmar os valores encontrados no cálculo da velocidade, visto que há uma variação desses valores quando se utilizam transdutores de diferentes frequências. Além disso, o valor da velocidade longitudinal do som no náilon-11 não foi encontrado na literatura, no entanto o valor apresentado por Santin (1997) para poliamidas em geral (2,6 km/s) pode servir para comparação.

Tabela 2: valores das velocidades longitudinais das amostras de náilon-11

Amostras	Transdutor de 2 MHz		Transdutor de 4 MHz	
	Velocidade (km/s)	Desvio padrão (km/s)	Velocidade (km/s)	Desvio padrão (km/s)
Não degradada	2,06	0,03	2,10	0,04
Degradada	2,22	0,04	2,24	0,06

Nota-se ainda que há uma diferença da velocidade entre a amostra degradada e a não degradada, de cerca de 7,8% para o transdutor de 2 MHz e 6,8% para o transdutor de 4 MHz, podendo ser mais um indicativo das alterações estruturais causadas pela degradação do polímero, e podendo comprovar também a sensibilidade da técnica ultra-sônica a essas alterações.

De acordo com Kruger (1996) a frequência do sinal analógico, f_h , que é a frequência do transdutor, deve ser no máximo a metade da frequência de amostragem, f_s . O sinal retroespalhado das amostras analisadas era muito estreito, principalmente para a amostra não degradada que possuía menor espessura, apresentando então poucos pontos para o janelamento. Foi preciso então obter o maior número de pontos possível e como quanto maior a frequência de amostragem usada, maior a quantidade de pontos, buscou-se uma relação de f_s e f_h que apresentasse pontos suficientes para a análise e que respeitasse f_h menor ou igual a $f_s/2$. Os valores de f_s de 500 MHz e f_h de 2 e 4 MHz respeitaram esses critérios. Buscou-se também escolher a região do sinal retroespalhado que estivesse à mesma distância da superfície onde estava acoplado o transdutor em ambas as amostras, para evitar a influência da atenuação do sinal pela maior espessura da amostra degradada. Esse tipo de preocupação não se faz necessária em análises em campo por exemplo, onde a avaliação é comparativa na mesma amostra, ou seja, um mesmo tubo seria analisado antes e depois da degradação, tendo sempre a mesma espessura. O sinal médio das cinco regiões ensaiadas em cada amostra foi em seguida processado utilizando-se a transformada rápida de Fourier (FFT) obtendo-se os gráficos amplitude versus frequência (Figuras 3 e 4) com as devidas margens de erro.

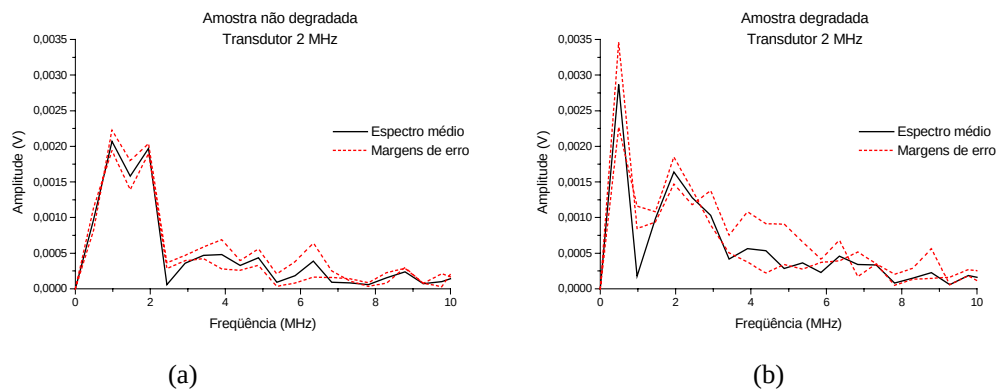


Figura 3: gráficos amplitude versus frequência de sinais alisados de ensaios por ultra-som em amostra não degradada (a) e degradada (b). Transdutor com frequência de 2 MHz.

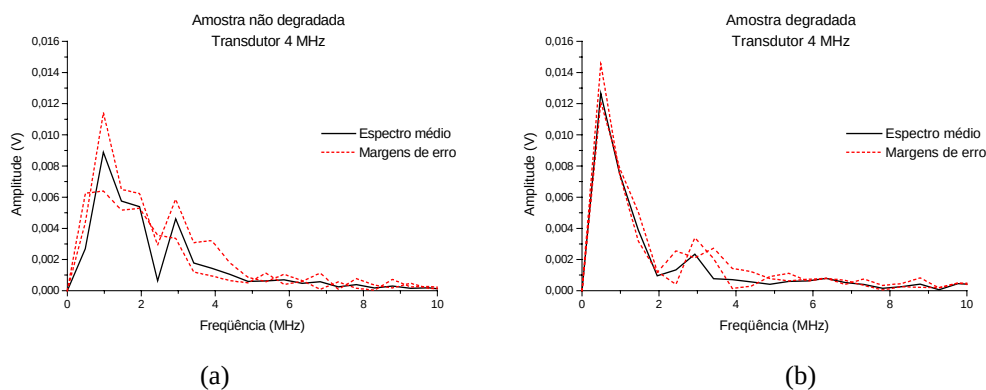


Figura 4: gráficos amplitude versus frequência de sinais alisados de ensaios por ultra-som em amostra não degradada (a) e degradada (b). Transdutor com frequência de 4 MHz.

Ao se analisar os gráficos das Figuras 3 e 4 nota-se a diferença no perfil do sinal entre uma amostra degradada e não degradada. A amostra degradada possui picos mais estreitos, de maior amplitude, com formato diferente e em frequências diferentes. Esse resultado é apenas qualitativo, e um estudo mais detalhado é necessário para que se possa fazer uma comparação mais apurada e relacioná-las com as características estruturais do náilon-11.

Transdutores de maior frequência tem maior sensibilidade na detecção de descontinuidades, menor divergência do feixe sônico, porém menor penetração, maior atenuação e maior interferência entre ondas. Como a degradação se inicia a partir da superfície analisada da amostra, a penetração não foi um grande problema neste caso mas deve ser avaliada dependendo da superfície analisada e do grau de degradação. A atenuação depende muito do material, mas é possível ser melhorada aumentando-se o ganho do aparelho. O transdutor de 4 MHz tem como ponto negativo então, a apresentação de maior interferência entre ondas, porém essa propriedade pode ser minimizada num ensaio por imersão da amostra em água ou utilizando uma sapata de acrílico, por exemplo, pois a zona de interferência ocorrerá nestes meios e não no material analisado.

4. Conclusões

- Os métodos de caracterização utilizados demonstraram ser possível detectar diferenças qualitativas de comportamento entre o náilon-11 degradado e não degradado.
- O ensaio de ultra-som é sensível a variações na estrutura do material, sendo portanto, uma técnica em potencial para a inspeção de materiais poliméricos. O transdutor de 4MHz é o mais adequado dos utilizados neste trabalho.
- A transformada de Fourier se mostrou eficaz para apresentação dessas diferenças e o trabalho se simplifica a partir do momento que a escolha do transdutor é feita. Um estudo mais detalhado e sistemático entretanto, se faz necessário para compreender os mecanismos de degradação envolvidos no processo e para se estabelecer a sensibilidade da técnica de ultra-som, já que a falta do conhecimento do histórico de serviço da amostra degradada, assim como a diferença na espessura entre as amostras, dificultaram a análise.

5. Sugestões

- O transdutor de maior frequência apresentou melhor resultado, no entanto recomenda-se que ensaios por imersão em água ou utilizando sapatas de acrílico sejam testados, pois devem diminuir a maior interferência causada por transdutores de maiores frequências no sinal retroespalhado entre a emissão e a primeira reflexão, que por ser uma região menos atenuada que a região analisada neste projeto possa melhorar a apresentação dos resultados.
- A utilização do programa Origin foi importante para um estudo detalhado da análise espectral, mas indica-se a utilização de um programa, como o Matlab ou o Labview, para maior agilidade na análise dos sinais.
- Sugere-se ainda para trabalhos futuros uma degradação controlada em laboratório para se compreender melhor a degradação do náilon-11 e para relacionar a técnica de ultra-som com os diversos estágios degradativos, podendo até mesmo estabelecer uma previsão de vida útil dos revestimentos de riser fabricados com esse material. A velocidade do som no náilon-11 também deve ser medida através de outros métodos para comparação. Sugere-se ainda uma comparação entre ensaios mecânicos e de viscosimetria com ensaios de ultra-som.

6. Bibliografia

- CANEVAROLO JR., S.V. Ciência Dos Polímeros. São Paulo: Artliber, 2002. 184 pp.
- CLOUGH, R. Radiation - Resistant Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, Volume 13, Jhon Wiley & Sons, 1988, pp. 667-708.
- COUVREUR, J.-F.; THIMUS, J.-F. The properties of coupling agents in improving ultrasonic transmission. International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics Abstracts, Volume 33, Issue 4, pp 417-424, 1996.
- FERREIRA, C.A.M.; REBELLO, J.M.A.; COSTA C.A.; FERREIRA, S.; LOUREIRO, S.M.N.A. Caracterização Dos Efeitos Da Radiação Em Polietileno De Alta Densidade Por Ultra –Som. Submetido.
- KRUGER, S.E. Análise Spectral de Ecos e Sinal Retroespalhado Ultra-Sônicos Aplicados à Detecção de Danos por Hidrogênio em Aço. COPPE/UFRJ, Tese M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro: 1996. 106 pp.
- PREMNATH, V.; BELLARE, A; MERRILL, E.W.; JASTY, M. E HARRIS, W.H. Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after Irradiation and Long-Term Storage in Air. Polymer, Volume 40. pp. 2215-2229, 1999.
- SANTIN, J.L. Ultra-Som – Técnica e Aplicação. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1997. pp. 22.
- SILVA, L.R.O. Metrologia Dimensional. Rio de Janeiro: CEFET-RJ, 1994. Seção 3.6.4.