ESTUDO COMPARATIVO DA APLICABILIDADE DE POLÍMEROS EM ESTRUTURAS TUBULARES MARÍTIMAS, FAZENDO USO DA CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CAMINHA; Vitor Vinhas [1], ALBUQUERQUE; Maria Cléa de Soares [2]

RESUMO

Dutos flexíveis são vastamente usados na produção de petróleo offshore. Eles operam em ambientes agressivos e estão sujeitos a diversos tipos de solicitações mecânicas. Por conta disso, constituem estruturas complexas, compostas por camadas com finalidades diversas, que interagem entre si. Os polímeros são materiais utilizados na confecção dessas camadas, garantindo benefícios para a linha de produção. Dentre os materiais mais usados estão a poliamida 11 e o polifluoreto de vinilideno (PVDF). Visto que a vasta bibliografia sobre os dois plásticos em geral se limita em avaliar separadamente o comportamento de cada material, este trabalho tem como objetivo principal analisar, de forma comparativa, o uso de ambos em dutos flexíveis para produção de petróleo. Considerando que a exploração de petróleo nas bacias do Pré-Sal exige um aparato tecnológico, com o emprego de estruturas e equipamentos que garantam a produção, constitui também um desafio imenso projetá-las usando materiais de engenharia. O presente trabalho se fundamenta na utilização dos conceitos das Ciências dos Materiais como norteador da análise.

Palavras-chave: Risers, Polímeros, Poliamida 11, PVDF, Petróleo.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

1. INTRODUÇÃO

Riser é a estrutura tubular vertical montada entre o fundo do leito marítimo e a plataforma. Esse equipamento geralmente é encarregado de produzir, injetar ou transportar os fluidos. Eles podem ser divididos quanto a sua aplicabilidade em riser de perfuração, completação, injeção, produção e de exportação (TEIXEIRA, 2018; AGUIAR, 2016).

Os risers estão sujeitos às ações dinâmicas de ondas, correntes marítimas e movimento da plataforma, podendo ter o seu comportamento modificado pelo número de solicitações a que são submetidos (LIMA, 2009; COELHO, 2009).

Essas variáveis possibilitam uma atenção especial acerca desse tipo de estrutura. Portanto, há uma necessidade do uso de materiais completos, com o intuito de atestar que esse equipamento não seja danificado no decorrer da exploração.

Os metais estão presentes na maior parte das estruturas, por manterem propriedades fundamentais, como resistência mecânica e tenacidade simultâneas, que garantem segurança. Dentre estes, destacam-se o aço e o titânio (MARTINS, 2008; SOBRINHO, 2009).

Além desses, os polímeros são também aplicados na confecção dos dutos flexíveis, garantindo características relevantes a esses tipos de estruturas. Esses materiais têm sido usados como alternativa para suportar diferentes condições impostas nas produções, como a movimentação do leito marinho e a pressão do fluido extraído (VAILLANT; FRANCISS; FREITAS, 2009; TEIXEIRA, 2018).

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) está entre os materiais poliméricos em constante uso na composição de risers, certificando alto desempenho a essas estruturas (SANTOS, 2014). Por outro lado, a PA11 também é aplicada em risers, sendo recomendado pela norma API RP 17B (Instituto Americano de Petróleo, 2002).

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

Na literatura é possível encontrar estudos individuais sobre cada polímero, porém em nenhum trabalho é reportada uma análise sobre ambos e o seu uso em dutos flexíveis. Através desse trabalho foi possível compará-los e entender os motivos que levaram a ser utilizados nessas estruturas e, principalmente, compreender como a seleção de cada material foi feita em função de variáveis, como temperatura de trabalho, de fusão, módulo de elasticidade, degradação e custo (SOBRINHO, 2009; MALTA, 2010; TEIXEIRA et al., 2006).

2. METODOLOGIA

A pesquisa bibliográfica proposta nesse trabalho se deu, inicialmente, por uma análise geral em diversos materiais encontrados por meios digitais e físicos. A partir dessa análise inicial foi possível perceber o tipo de abordagem proposto pelos autores da área, nesse caso, uma abordagem que não aproxima os dois materiais de forma comparativa.

Após essa constatação, a comparação foi definida como estratégia a ser utilizada no trabalho. Para fundamentar essa comparação, os dois materiais foram analisados separadamente, levando em consideração trabalhos que se dedicavam a caracterizar os polímeros (ABREU, 2012) (FARIA,2015) (DOMINGOS,2011) (DORNA,2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A ausência de estudos acadêmicos envolvendo um estudo comparativo de ambos polímeros motivou o desenvolvimento deste trabalho. É comum vê-los citados como os polímeros mais utilizados na indústria petrolífera, porém apenas como objetos de estudos individuais.

É válido destacar que não se pretende, com este estudo comparativo, concluir que um polímero é melhor que o outro, mas sim destacar como cada um deles se comporta sob cada aspecto discutido.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

3.1 Temperatura de trabalho

Nos ambientes de produção de petróleo, as condições relativas às temperaturas são extremas. Por isso, a temperatura aparece como um dos principais fatores na seleção de um material que irá compor uma linha de produção (API 17B, 2003).

A PA11 sofre um processo de degradação por hidrólise quando é utilizada em ambientes aquosos. De acordo com a API (2003), a PA11, sem presença de água, pode ser utilizada de -20°C a 90°C, já com a presença de água, a faixa de temperatura fica de -20°C a 65° C.

O PVDF apresenta vantagem em relação à poliamida, ele pode trabalhar por 20 anos em temperaturas que variam de -20°C à 130°C (COSTA, 2017).

Significa dizer que em casos de poços com temperaturas extremamente elevadas, o PVDF será considerado como melhor opção, para que não existam riscos na produção, ou maiores custos com manutenção ao longo dos anos.

3.2 Temperatura de fusão

Nesse quesito, a poliamida leva vantagem. A temperatura de fusão para o PVDF pode variar entre 160-170°C, já para a PA11, a temperatura fica entre 183-187°C (COSTA, 2017).

Segundo Callister (2012), a existência de grandes grupos laterais tende a influenciar a flexibilidade e a liberdade rotacional das cadeias, o que ocasiona o aumento na temperatura de fusão. Nesse caso, a maior quantidade de grupos laterais nos monômeros da PA11, explica o seu melhor desempenho quando usado em temperaturas maiores.

3.3 Tensão Limite de Escoamento e resistência à tração

A Tabela 1 exibe os valores da tensão limite de escoamento e de resistência à tração de ambos polímeros, PA11 e PVDF.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

Tabela 1. *Comparação de resistência nos dois polímeros (API RP 17B, 2003).*

Material Polimérico	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração na fratura (MPa)
PVDF	31	52
PA11	27-42	48-53

3.4 Módulo de elasticidade

A PA11 não confere valores exatos no que se refere ao módulo de elasticidade, já que sua estrutura molecular muda de acordo com o modo de produção ou pela adição de plastificantes. Os valores giram em torno de 1200 MPa, sem plastificantes e 150 MPa, com plastificantes. Em casos específicos, alguns tipos de fibras podem ser adicionados, como fibra de carbono, aumentando o módulo até 8000 MPa (COSTA, 2017).

O PVDF também apresenta essas variações, porém não tão abruptas quanto as da poliamida. Os valores do módulo de elasticidade também variam de acordo com o modo de produção no qual se obteve o material, compreendendo a faixa entre 1300-2200 MPa (MALTA, 2016).

A presença do plastificante diminui o módulo de flexão do material, no caso da poliamida. Para outros aspectos, o plastificante pode trazer bons resultados, o que não é semelhante nesse caso (DORNA, 2016).

Para ambos valores do módulo de elasticidade, o método utilizado para os testes foi o ISO 178 (2010), onde o material se encontrava a uma temperatura ambiente de 23°C.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

3.5 Resistência química

A Tabela 2 demonstra a compatibilidade química dos dois materiais com determinados componentes.

Tabela 2. *Compatibilidade química (API 17 B, 2003).*

Componente	PA11	PVDF
Ácido Acético		**X**
Aminas	**X**	
CO2		**X**
Hidrocarboneto	**X**	**X**
Metanol		**X**

A PA11 tem resistência química limitada a ácidos em altas temperaturas. O pH recomendado deve ser maior que 4,5. Além disso, a PA11 tem resistência limitada a brometos. O PVDF tem baixa resistência à aminas, ácidos nítricos, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (API RP 17B, 2003).

3.6 Falha por fadiga

Esse tipo de falha é responsável pela maioria dos problemas causados em linhas de produção, visto que ocorre repentinamente. Além disso, esse mecanismo é perigoso por acontecer em níveis de tensão abaixo dos limites suportados pelo material. Por isso, a fadiga deve ser sempre levada em consideração na seleção de materiais, especialmente em dutos flexíveis, onde as tensões aplicadas aos materiais são dinâmicas (SANTOS, 2014).

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

Em 2012, Abreu teceu estudos quanto à relação do PVDF exposto a tensões cíclicas. Os ensaios de fadiga a 4°C resultaram numa tensão máxima de 25MPa, já quando o material foi ensaiado a 25°C, os resultados obtidos foram de 13,75 MPa.

É importante avaliar que os resultados obtidos por Abreu foram relativos aos padrões aceitos pela norma da API 17B (2003), que permite uma deformação máxima de 3,5% como valores aceitáveis. Outro fator importante é que Abreu também realizou ensaios de fadiga por meio de corpos de prova envelhecidos com petróleo. Foi possível observar que o envelhecimento não influenciou os valores do limite de fadiga, visto que, os valores obtidos foram quase semelhantes aos corpos de prova não envelhecidos. Ou seja, a presença de petróleo não prejudicou o desempenho do material nesse quesito.

A API (2003), cita a PA11 como um material especial para esse tipo de aplicação por suas boas características em relação à fadiga. De fato, DORNA (2016), DOMINGOS et al, (2013), JACQUES (2002), citam a alta resistência à fadiga como uma das características mais especiais desse material.

Nessa propriedade, a poliamida leva vantagem em relação ao PVDF, sendo esse considerado um dos principais fatores que levam ao uso em larga escala da PA11 (API RP 17B, 2002) em detrimento do PVDF.

3.7 Degradação

A degradação contribui para a perda das principais propriedades mecânicas de um material, logo, ela deve ser sempre levada em consideração na seleção de um material (API 17B, 2003).

Nesse quesito, a poliamida apresenta alguns mecanismos de degradação que podem ser influenciados de acordo com o meio ao qual o material é exposto e geralmente ocorre por pequenas modificações na cadeia molecular (MALTA, 2016).

A degradação oxidativa, por exemplo, é comum na PA11 e é influenciada pela presença de oxigênio, luz e pela temperatura do ambiente. Geralmente, ambientes ácidos

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

também podem acelerar o processo de degradação desse polímero (DORNA, 2016; MAIA, 2016).

Apesar disso, o principal mecanismo de degradação na PA11 é por hidrólise, processo que ocorre pela presença de água. A degradação é iniciada pela água, porém, outros componentes químicos também funcionam como catalisadores no fenômeno, como a temperatura e a acidez do ambiente (DOMINGOS, 2011).

O PVDF geralmente sofre degradação térmica e, nesse modo, as reações acontecem mesmo sem contato com outros compostos químicos. Existe também a degradação termoquímica, que é influenciada pelas impurezas normalmente presentes em materiais poliméricos. Quando a temperatura é alta, essas impurezas interagem com a matriz polimérica dando origem a reações de degradação (FARIA, 2015).

De forma geral, a degradação por hidrólise pode ocorrer com maior facilidade na poliamida, do que com o PVDF. A presença de água é vasta nos ambientes de produção de petróleo, o que pode acelerar a perda da PA11, contribuindo para a modificação de suas principais propriedades (MALTA, 2016).

3.8 Custo

O quilograma do PVDF custa em torno de $10 a $15, enquanto o da PA11, pode variar de $8 a $10. Os valores foram comparados considerando as maiores produtoras dos materiais, como a empresa francesa Arkema (CIRILO, 2017).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de analisar o uso do PVDF e da PA11, bem como as suas aplicabilidades nos risers, fazendo uso da Ciência dos Materiais como eixo principal, foi possível observar a relevância da seleção de materiais em um projeto. Como é sabido, a indústria passou por um processo de adaptação de acordo com os novos cenários que apareceram a partir do descobrimento do Pré-sal. Para isso então, fez-se necessário investir em equipamentos que trouxessem êxito para esse tipo de produção.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

Inicialmente, é interessante observar que a poliamida tem melhores valores, relativos aos limites de escoamento e de resistência à tração na ruptura, o que significa dizer que a PA11 é mais resistente que o PVDF. Isso pode ser explicado pelo tipo de ligação intermolecular encontrado na poliamida, que é feita por pontes de hidrogênio. A boa resistência à tração confere grandes vantagens à poliamida, uma vez que a sua aplicação em dutos flexíveis demanda diversas solicitações.

Outro fator de grande vantagem da PA11 é a sua resistência à fadiga. Segundo a API, a resistência à fadiga é o principal fator pelo qual esse material é usado em aplicações offshore. Os resultados para o PVDF, embora inferiores, não limitam a sua utilização nessas estruturas.

A falha por fadiga é um dos principais motivos de trincamentos em risers, por isso, deve ser analisada com bastante cautela e pode aparecer como fator principal na escolha de um material (API 17B, 2003). Quanto à degradação, o PVDF apresenta vantagens em relação à PA11. Esse mecanismo acontece para o material em condições específicas que não são tão usuais na aplicação em questão. No caso da PA11, um grande prejuízo é a degradação por hidrólise, que ocorre quando o material fica imerso em água. Por isso, deve ser levado em consideração se o material estará ou não em meio aquoso na produção, o que demonstra grande limitação na aplicabilidade do material em ambientes do tipo.

Outra vantagem do PVDF é a faixa de temperatura de trabalho, uma vez que o polímero tem ótimo desempenho em temperaturas extremas. Esse também pode ser um fator extremamente importante na seleção dos materiais, considerando que as faixas de temperatura em ambientes de produção são elevadas. É importante ressaltar que o desempenho da poliamida não é inferior, porém, o PVDF pode ser utilizado em maiores temperaturas.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

ISBN: 978-65-89908-00-5

Em relação à resistência química, ambos materiais têm restrições a alguns compostos específicos. Logo, na seleção, deve ser analisado o tipo de ambiente de produção e quais serão os componentes químicos presentes. Vale destacar que o PVDF possui boa resistência a hidrocarbonetos, ou seja, não é comum haver alterações em suas propriedades mecânicas quando o material tem contato com o petróleo.

O módulo de elasticidade apresenta grandes variações a depender do modo de produção do polímero ou do uso de plastificantes. Já em relação ao custo, não há grande diferença de valores por quilograma dos dois materiais

REFERÊNCIAS

ABREU, Fabrício. **Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico carregamento cíclico.** 2012. UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

AGUIAR, Jonathan. **Análise de clashing em risers flexíveis.** 2016. 59 f. Uff, Niterói, 2016.

API Technical Report 17B, 2003, **Recommended Practice for Flexible Pipe**, 2nd ed., Washington, American Petroleum Institute.

API Technical Report 17J, 2009, **Specification for Unbonded Flexible Pipe**, 3nd ed., Washington, American Petroleum Institute.

API Technical Report 17TR2, 2003, **The ageing of PA-11 in flexible pipes**, 1nd ed.. Washington, American Petroleum Institute.

CALLISTER, William. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 4. ed. [S. L.]: Wiley, 2012.

COELHO, Carolina. **Fabricação de risers rígidos de materiais compósitos pelo processo de enrolamento filamentar.** 2009. UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

COSTA, Juliana. **Cinética da degradação de PVDF reciclado por análise termogravimétrica.** 2017. UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

DOMINGOS, Eloilson. **Utilização de técnicas espectroscópicas e análise térmica no monitoramento da degradação da Poliamida 11 utilizada em dutos flexíveis.** 2011. UFES, Vitória, Espírito Santo, 2011.

DOMINGOS, Eloilson; PEREIRA, Thieres; CASTRO, Eustáquio; ROMÃO, Wanderson; SENA, Geovane; GUIMARÃES, Regina. **Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR)**. Polímeros, [s.l.], v. 23, n. 1, p.37-41, 30 out. 2013.

DORNA, Mariana. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (mfi).** 2016. UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FARIA, Luiz. **Síntese, caracterização e estudo do processo de adsorção de filmes de nanocompósitos de PVDF/argila.** 2015. UNESP, Ilha Solteira, São Paulo, 2015.

JACQUES, B., WERTH, M., MERDAS, I., et al., 2002, "Hydrolytic ageing of polyamide 11. Hydrolysis kinetics in water". **Polymer**, Vol. 43, pp. 6439 – 6447.

LIMA, Paulo. **Pré-Sal: O novo marco legal e a capitalização da Petrobrás**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

MALTA, Eduardo. **Investigação do Comportamento Estrutural de Tubos Flexíveis Sob Cargas Compressivas.** 2016. USP, São Paulo, São Paulo, 2016.

MARTINS, Carlos. **Desenvolvimento de Metodologias de Inspeção e Monitoramento de Risers Flexíveis através de Técnicas Micromagnéticas de Análise de Tensões.** 2008. UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul 2008.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com

SANTOS, Jonathas. **Influência da espessura de corpo de prova do polifluoreto de vinilideno em ensaios de fadiga uniaxial.** 2014. UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SOBRINHO, L. **Desenvolvimento de Tubos Compósitos para Possíveis Aplicações como Risers.** 2009. UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

TEIXEIRA, Andrielli. **Análise de carga de topo de dutos submarinos flexíveis (risers).** 2018. UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

TEIXEIRA, Sylvia. et al. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE LINHAS FLEXÍVEIS À BASE DE POLIAMIDA-11 POR DSC. In: O CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2006, Rio de Janeiro. **Anais do 7o Congresso Brasileiro de Polímeros.** Rio de Janeiro, 2006. p. 684 - 685.

VAILLANT, Alyson; FRANCISS, Ricardo; FREITAS, Marcílio. Estudo comparativo de análises no domínio do tempo e da frequência em risers flexíveis. **Rem**, Ouro Preto, p.385-392, jul. 2009.

VELLOSO, Caroline. **A influência da rota de esfriamento nas propriedades mecânicas do polifluoreto de vinilideno. 2016.** UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 2016.

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, vitorvinhas323@gmail.com
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, cleaalbuquerque@gmail.com