



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS PARA LINHAS FLEXÍVEIS SUBMERSAS

Luis C. R. Melo¹, Marysilvia Ferreira², Célio A. Costa³

DMM/PEMM – EE/COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68505 Rio de Janeiro, RJ, 21941-972

¹luiscrm@metalmat.ufrj.br

²mari@metalmat.ufrj.br

³celio@metalmat.ufrj.br

Resumo – Este estudo tem por objetivo disponibilizar soluções para aumentar a vida útil de tubulações submersas, onde o problema do elevado desgaste dos recobrimentos utilizados em risers flexíveis na região de touch down point (TDP) deve ser minimizado. Quatro materiais estão sendo caracterizados visando a utilização como recobrimento da região crítica mencionada acima. Esses materiais são facilmente encontrados no mercado e as tecnologias envolvidas no processamento são bem dominadas e aplicáveis em escala industrial. Os materiais são dois polímeros: nylon 66 e poliacetal; e dois compósitos: matriz polimérica de nylon 66 com 13 ou 33% de fibra de vidro. Ensaio de tração foram realizados a duas taxas de deformação para verificarmos o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos. Observamos que conforme introduz-se reforço a resistência do material é aumentada. Os ensaios de desgaste foram realizados em equipamento Taber em três diferentes condições de ensaio. O nylon 66 apresentou a menor taxa de desgaste seguida dos materiais reforçados e, por último, o poliacetal que obteve a maior taxa de desgaste. Para determinação dos mecanismos de desgaste as superfícies desgastadas foram avaliadas utilizando microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-Chave: riser; recobrimento; polímero; nylon; dutos.

Abstract – The major objective of this work is to seek for new solutions that can lead to significant lifetime improvement of submerge lines which experience severe wear processes on the polymeric layer coating used for protection of the touch down point (TDP) region. Four different materials were selected as possible candidates for the coating layer of this critical region. They are commercially available and possess well known processing technologies. The materials are two polymers: nylon 66 and polyacetal; and two composites: nylon 66 reinforced with 13 or 33% glass fiber. Stress-strain behavior was evaluated using two deformation rates in order to characterize the viscoelastic behavior proper of polymeric materials. It was observed that increasing the amount of glass fiber in the matrix leads to a stronger material and a consequent decrease of elongation to break. Additionally, abrasion tests were carried out using a Taber equipment in three distinct conditions. Results indicate that nylon was the material subject to the lower wear rate followed by the reinforced materials and the polyacetal, where the highest rate was measured. Scanning Electron Microscopy was employed to observe wear mechanisms.

Keywords: riser, coating, polymer; nylon; pipe.

1. Introdução

Mais de 80 % da exploração e produção de petróleo no Brasil ocorre no mar. Plataformas ou navios (FPSOs) que se encontram na superfície são ligados ao poço (situado no fundo do mar) por intermédio de tubulações que geralmente são flexíveis. Essas linhas flexíveis são recobertas com nylon 11 em toda a sua extensão. Esse recobrimento é utilizado com a finalidade de atuar como uma barreira térmica, proteção da tubulação contra desgastes oferecidos pelo solo do mar e manter a estanqueidade das camadas. Em grandes profundidades a tubulação apresenta severo desgaste na região de *flow line* (FL) e *touch down point* (TDP) como mostrado esquematicamente na Figura 1.

Essas tubulações apresentam uma vida útil inferior ao esperado ocasionando parada de produção, gastos com reparo e troca da linha, além dos riscos de danos ambientais devido a falhas na linha. A solução atual é a colocação de uma calha de poliuretano sobre o revestimento de nylon antes que uma situação crítica seja atingida. Este procedimento é, entretanto, uma solução paliativa, visto que, o recobrimento de poliuretano também não é suficientemente resistente ao processo abrasivo. A indústria petrolífera utiliza o aumento da espessura do recobrimento para retardar a troca da linha.

Uma solução mais efetiva, entretanto, pode ser alcançada pela utilização de materiais com maior resistência ao desgaste nas condições de operação, o que resultaria em aumento de produtividade e redução dos custos envolvidos na manutenção das linhas. Neste trabalho, quatro materiais alternativos à poliuretana estão sendo caracterizados para potencial aplicação como recobrimento das regiões críticas descritas acima. Os materiais escolhidos foram o nylon 66 (Zytel 101L), nylon 66 com 13% de fibra de vidro (Zytel 71G13HS1L), nylon com 33% de fibra de vidro (Zytel 70G33L) e o poliacetal (Delrin 100), visto que todos são materiais encontrados no mercado, de custo relativamente baixo e facilidade de processamento, além de apresentarem características que os posicionam em potencial para a utilização como recobrimento externo de risers, como mostrado na Tabela 1, com alguns valores comparativos.

O Zytel 101L é uma poliamida termoplástica rígida e resistente a impacto repetitivo de alta magnitude. É altamente resistente à abrasão e a maioria dos produtos químicos, possuindo ainda baixo coeficiente de fricção.

Já as resinas de nylon 66 reforçadas, Zytel GRZ, contêm pequenas fibras de vidro dispersas que, de acordo com o fabricante, são especialmente tratadas com um agente unificador para produzir uma ligação efetiva entre matriz (nylon) e fibra (vidro). A utilização do reforço resulta em significativa melhoria de algumas propriedades do nylon 66 de origem como maior tensão máxima e maior dureza, resistência a fluência e fadiga, além de boa estabilidade dimensional.

As resinas acetais Delrin são produzidas pela polimerização do formaldeído. Eles têm construído uma reputação em todo mundo pela confiança em operação de todos os tipos de componentes para engenharia. A composição química e a estrutura altamente cristalina do Delrin oferecem uma combinação única de propriedades não existentes nos metais e outros plásticos. As características do Delrin incluem alta tensão máxima, resistência ao impacto e alta dureza; boa resistência a fadiga, excelente resistência a mistura, gasolina, lubrificantes, solventes e vários outros produtos químicos neutros, excelente estabilidade dimensional.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados neste trabalho são o nylon 66 de nome comercial Zytel, nylon 66 reforçado com 13% e 33% de fibras de vidro, e o poliacetal Delrin. Todos os materiais foram gentilmente cedidos pela Dupont do Brasil S.A. Os corpos de prova (CPs) foram moldados por injeção no SENAI Mário Amato, São Paulo-SP, com geometria adequada ao tipo de ensaio a ser realizado.

Os materiais foram caracterizados mecanicamente por ensaio de tração segundo a norma ASTM D638M e utilizando-se CPs do tipo M-I, figura 1, em um equipamento Emic DL2000 para taxas de deformação de 5mm/min e 50mm/min, utilizando-se 5 CPs para cada material em cada condição. Foram utilizadas duas taxas de deformação para caracterização do comportamento viscoelástico dos materiais.

Quanto ao desgaste os materiais foram ensaiados em um equipamento TABER ABRASER modelo 5130, utilizando abrasivo CS-17 (material resiliente composto de borracha e partículas abrasivas de alumina), recomendado para materiais termoplásticos pela norma JIS K 7204. Para esses ensaios utilizaram-se os materiais na condição seca e úmida. Na condição seca realizamos ensaios em corpos de prova usinados e como recebidos (após injeção). Na condição úmida, os CPs foram imersos em água destilada por 24 horas quando foram então deixados em temperatura ambiente até que não mais fosse observada qualquer variação de massa. A taxa de desgaste foi determinada pela perda de massa por 1000 ciclos, onde a massa perdida foi medida a cada 200 ciclos. Para esse ensaio foram utilizados CPs planos de espessura aproximadamente 4 mm e lados de 95 mm. A Figura 2 mostra uma representação esquemática do teste.

As superfícies desgastadas foram inspecionadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Zeiss DMA940.

3. Resultados

3.1. Ensaio de Tração

A tabela 2 apresenta os valores de limite de resistência e deformação no limite de resistência para os quatro materiais ensaiados em taxas de deformação 5mm/min e 50mm/min. A utilização de duas taxas distintas é um procedimento usualmente utilizado para avaliação do comportamento viscoelástico característico de termoplásticos. Dos resultados obtidos, observa-se que o material que apresenta o maior limite de resistência é o Nylon 33, para ambas as taxas. Além disso, todos os materiais apresentam dependência do comportamento em tensão com a velocidade, característica do comportamento viscoelástico.

A introdução de 13% de reforço não afeta significativamente a tensão máxima, contudo, a forma da curva tensão-deformação é modificada e a ductilidade do material drasticamente reduzida, conforme indicado pelos dados da tabela 2. Já a introdução de 33% de fibra não implica em posterior redução de ductilidade, mas resulta em um aumento de tensão máxima superior a 90%. O Poliacetal por sua vez apresenta um comportamento em tensão-deformação similar ao do Nylon 13, porém com ductilidade superior.

3.2. Ensaio de Desgaste

A figura 3 mostra o gráfico de perda de massa por número de ciclos para os quatro materiais. Observamos que os Nylons reforçados e o Poliacetal possuem curvas com inclinação similares, mas com magnitudes diferentes. O Nylon foi o material que apresentou a menor taxa de desgaste, embora todos os materiais sofreram um desgaste muito pequeno, na ordem de no máximo 0,038 gramas de perda de massa.

A exposição dos materiais a umidade e a planicidade não tiveram um efeito significativo sobre os materiais, principalmente os Nylons, como mostrado na Figura 4. No caso da umidade, este resultado pode estar relacionado com o tempo de imersão de 24 horas que foi insuficiente, pois o nylon 66 é absorve facilmente água alterando suas propriedades físicas. Quanto a planicidade, os materiais reforçados apresentaram taxas de desgaste inferiores a condição como recebido, já o Nylon 66 e Poliacetal apresentaram taxas de desgaste superiores. As variações das taxas de desgaste são ínfimas para que possamos tecer alguma interpretação quanto aos resultados da influência da planicidade no processo abrasivo.

Após 1000 ciclos, as superfícies desgastadas foram levadas à análise microscópica para avaliação do mecanismo. Os resultados são mostrados nas figuras 5 a) até m), para as superfícies do Nylon 66, Nylon 66 13% e Nylon 66 33%, em aumentos de 100, 200, 500 e 1000 vezes. Observa-se que o mecanismo de desgaste do nylon está associado ao arrancamento de material pelos materiais particulados do abrasivo, assim podemos verificar apenas “arranhões” na superfície desgastada. No caso dos compósitos, podemos observar as fibras em forma de bastão localizadas aleatoriamente na matriz polimérica de nylon 66. O mecanismo de desgaste destes compósitos está associado à quebra e remoção das fibras. Isso é bastante evidente nas Figuras 5 m) e 5 h), onde a fibra se apresenta fraturada e exposta. Isso explica a taxa de desgaste mais elevada observada nesse estudo para os materiais carregados. Juntamente com o desgaste abrasivo observado na matriz, as fibras fraturam e são arrancadas da matriz, resultando em uma taxa de desgaste maior.

4. Conclusões

Para os ensaios de tração com diferentes taxas de deformação pudemos verificar o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos, pois, para taxas maiores de deformação o material comporta-se como frágil, ou seja, após a deformação elástica ocorre a ruptura. A fibra de vidro elevou substancialmente a rigidez dos materiais reduzindo assim a elongação. No entanto, é importante que os materiais em questão não abstersão de flexibilidade devido à intensa movimentação das linhas e da sinuosidade da região de TDP.

Os ensaios de desgaste nos revelam que o Nylon 66 possui a menor taxa de desgaste dentre os materiais ensaiados. Isto ocorre devido ao fato dos materiais reforçados estarem perdendo mais massa no ensaio, devido ao arrancamento e quebra das fibras. A umidade, para o tempo de 24 horas de imersão, não afeta significativamente a taxa de desgaste.

5. Figuras

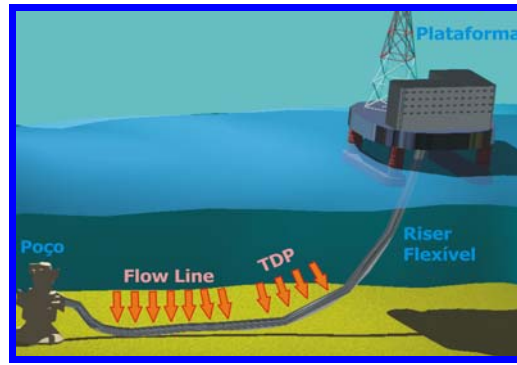


Figura 1 – Esquema representativo das regiões de Flow Line (FL) e Touch Down Point (TDP) propensas a um desgaste severo.

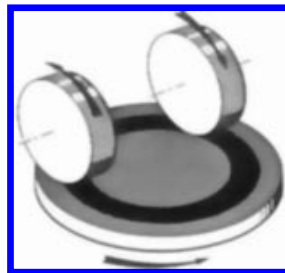


Figura 2: Representação esquemática do teste de abrasão Taber.

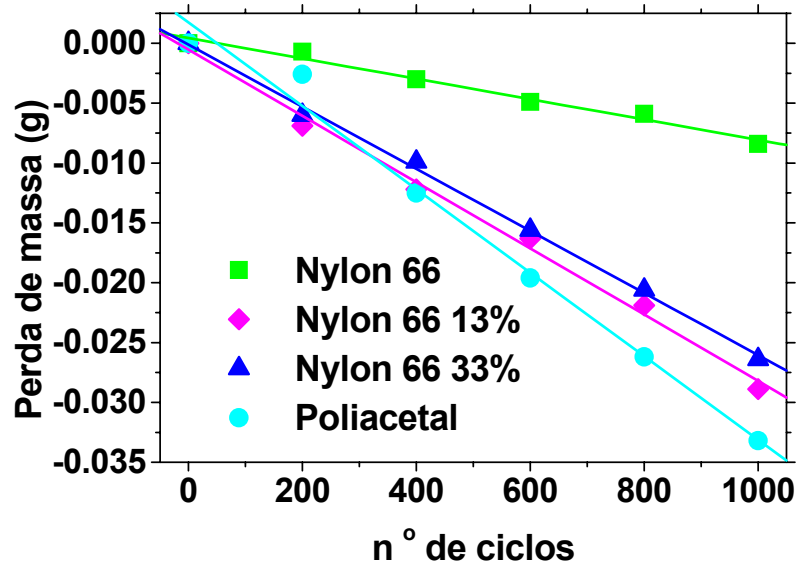


Figura 3. Gráfico característico da perda de massa por número de ciclos obtido para os ensaios de desgaste para os materiais em estudo.

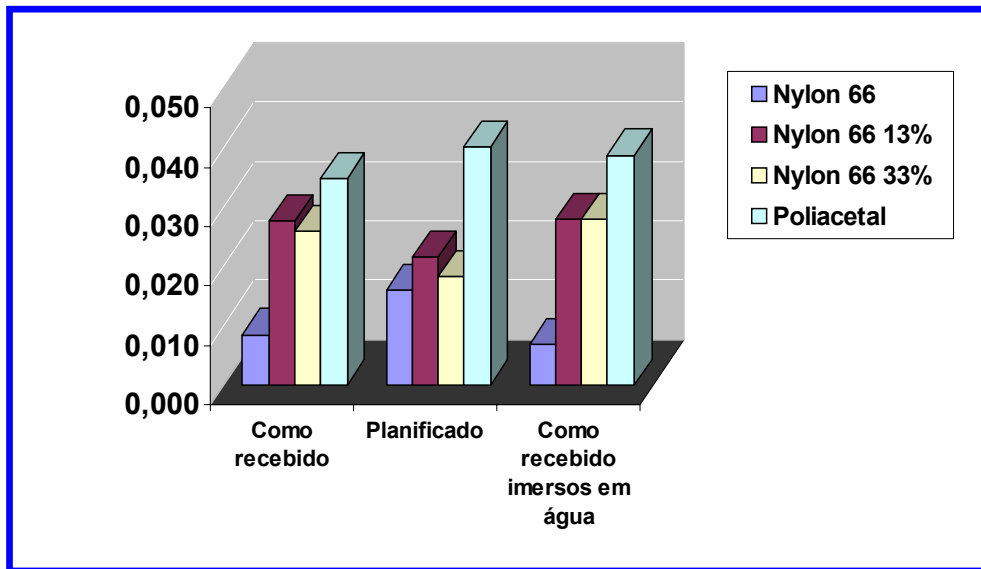


Figura 4. Relação da taxa de desgaste por mil ciclos.

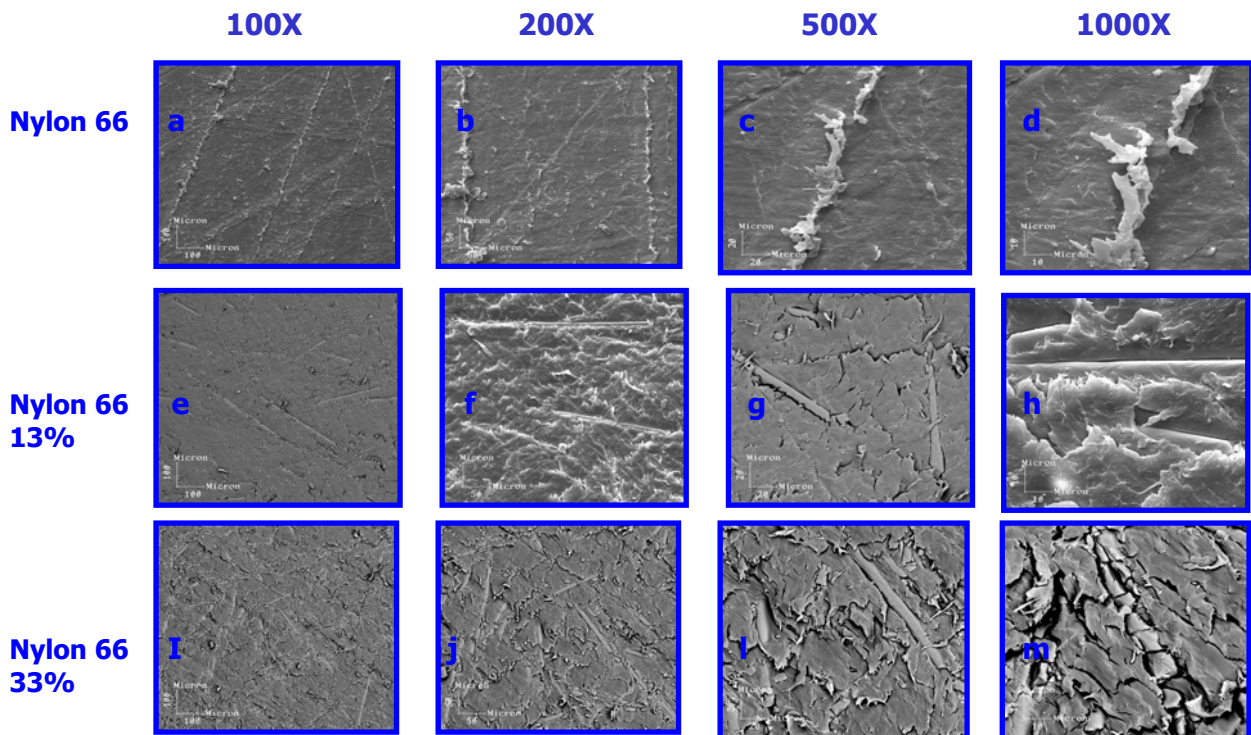


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies desgastadas a) a d) Nylon 66, e) a h) Nylon 66 13%, i) a m) Nylon 66 33%.

6. Tabelas

Tabela 1. Comparação entre os materiais atualmente utilizados e os materiais em estudo.

	Materiais Atuais		Materiais em estudo			
	PU	Nylon 11	Nylon 66	Nylon 13%	Nylon 33%	Poliacetal
Tensão de Escoamento (MPa)	30	50	83	103	186	72
Deformação na Ruptura (%)	300	350	300	4	3,2	45
Módulo de Elasticidade (MPa)	745	1580	3100	5500	10500	3200
Densidade (g/cm ²)	1,09	1,05	1,14	1,18	1,39	1,42

Tabela 2. Resultado dos ensaios de tração para duas taxas de deformação.

Material	Tensão Máxima		Var.	Deformação na Tensão Máxima		Var.
	MPa			%		
	<i>5mm/min</i>	<i>50mm/min</i>	%	<i>5mm/min</i>	<i>50mm/min</i>	%
Poliacetel	61,28	63,70	3,80	11,65	10,30	11,59
Nylon 66	55,76	59,54	6,35	259,40	-	-
Nylon 66 13%	58,82	66,69	11,80	5,88	5,26	10,54
Nylon 66 33%	111,50	119,30	6,54	5,60	5,30	5,36

7. Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer a ANP pelo apoio financeiro e a Dupont S.A. pela doação dos materiais.

8. Referências

- www.dupont.com/enggpolymer e www.matweb.com, Informações das características das matérias – primas mencionadas.
- LUCAS E. F., SOARES B. G. MONTEIRO E., Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, e- papers, Série Instituto de Macromoléculas, Rio de Janeiro, 2001.
- FRED W. BILLMEYER, JR. Textbook of Polymer Science, Terceira Edição, John Wiley & Sons.
- DIETER G. E. Metalurgia Mecânica, Guanabara Dois, Segunda Edição, Rio de Janeiro 1981.
- CHIAVERINI, v., Tecnologia Mecânica, Vol 1, McGraw - Hill