

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

DOUGLAS MARGAREZZI SCHMIDT

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA BARREIRA DE VEDAÇÃO DE UM DUTO
FLEXÍVEL RETIRADO DE OPERAÇÃO**

PORTO ALEGRE

DOUGLAS MARGAREZZI SCHMIDT

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA BARREIRA DE VEDAÇÃO DE UM DUTO
FLEXÍVEL RETIRADO DE OPERAÇÃO**

*Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.
Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.*

Orientador: Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauero Clarke

PORTO ALEGRE

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-diretora: Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Ficha Catalográfica

S349a Schmidt, Douglas Margarezzi
Avaliação da degradação da barreira de vedação de um duto flexível
retirado de operação / Douglas Margarezzi Schmidt. – 2018.
67 f. : il. color.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2018.
Orientador: Thomas Gabriel Rosauo Clarcke.

1. Tubos flexíveis. 2. Poliamida. 3. Degradação. I. Thomas Gabriel Rosauo
Clarcke, orient.

CDU: 620.17 (043)

DOUGLAS MARGAREZZI SCHMIDT

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA CAMADA INTERNA DE VEDAÇÃO DE UM
DUTO FLEXÍVEL RETIRADO DE OPERAÇÃO**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dr. Thomas Gabriel Rosauero Clarke

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador PPGE3M

Aprovado em: 26/10/2018

BANCA EXAMINADORA

Dra. Thais Machado Farias - DEQUI/UFRGS

Dra. Joseane Ortiz Breitenbach Canterle - PPGE3M/UFRGS

Dr. Marcelo Favaro Borges - PPGE3M/UFRGS

“Ideias e somente ideias podem
iluminar a escuridão.”

Ludwig von Mises

AGRADECIMENTOS

À UFRGS, pelo ensino gratuito e de extrema qualidade.

Ao LAMEF por fornecer a estrutura laboratorial necessária para a elaboração deste trabalho.

Ao professor Telmo (*in memoriam*), por abrir as portas do laboratório e por mostrar, mesmo que por pouco tempo, sua sabedoria como orientador e ser humano.

Ao meu orientador Thomas Gabriel Rosauo Clarke, pela liberdade na execução deste trabalho e pelo suporte nas horas necessárias.

Aos colegas do grupo de ensaios em corrosão, pelo conhecimento repassado e pela amizade construída durante a elaboração deste trabalho.

Ao Lapol, pelos ensaios de DSC e TGA.

Ao LPOL, pelos ensaios de DMTA.

Em especial, à minha família, pelo constante apoio em toda a minha vida e por ser a base das minhas tomadas de decisão.

À todos aqueles que já não se fazem presentes no dia-a-dia, mas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

À CAPES pela provisão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Os dutos flexíveis consistem em um conjunto tubular composto por camadas concêntricas de estruturas metálicas e poliméricas, projetadas para formar um sistema de transporte de fluidos. As características operacionais da produção de petróleo exigem o monitoramento constante dos dutos para garantir a integridade estrutural e a segurança das instalações *offshore*. Durante a operação, estes dutos podem estar sujeitos a eventos que podem vir a causar danos não previstos, da mesma maneira que as próprias condições de operação podem originar a degradação da sua camada interna de vedação. Este trabalho visa investigar a degradação de uma camada interna de vedação de poliamida 11 usada em um duto flexível retirado de um campo de exploração de gás por meio de testes experimentais, que incluem: análise termogravimétrica, viscosidade inerente corrigida obtida por viscosimetria, calorimetria exploratória diferencial, análise térmica dinâmico-mecânica, teste de tração, dureza *Shore D* e densidade. As amostras foram cortadas de diferentes regiões do duto usado: (i) a região mais próxima do conector, denominada EC1, e uma distante do conector, denominada EC2 e (ii) três regiões da camada da vedação que estavam em contato com o conector, denominadas IC1, IC2 e IC3. As amostras descritas foram comparadas com uma amostra removida de um duto flexível não utilizado, denominada como B. Ao efetuar-se a comparação entre as amostras, verificou-se a mudança nas propriedades analisadas em função da posição na região da camada em contato com o conector (amostras IC1, IC2 e IC3). No entanto, os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram diferenças marginais nas propriedades entre amostras envelhecidas e não envelhecidas, indicando que a poliamida 11 tem resistência ao ambiente de operação no qual o tubo usado estava operando.

Palavras-chave: Dutos flexíveis. Poliamida. Degradação.

ABSTRACT

Flexible pipes consist of tubular concentric multilayer assembly of metal and polymer structures designed to form a system to transport fluids. The operating characteristics of petroleum production require constant monitoring of ducts to ensure their structural integrity and security of offshore facilities. During operation, these ducts may be subjected to events that might cause non-predicted damages, in the same way that operating conditions can cause the degradation of its internal sealing layer. This work aims at investigating the degradation of a polyamide 11 used in the sealing layer of a flexible duct previously exposed to gas field exploration by Experimental tests which include: thermogravimetric analysis, corrected inherent viscosity obtained from viscometry measurements, differential scanning calorimetry, dynamic-mechanical thermal analysis, tension testing, Shore D hardness and density. The samples were cut from different regions of the used duct: (i) the closest region to the connector, named EC1, another one far from the connector, named EC2 and (ii) three regions of the sealing layer that were in contact with the connector, named IC1, IC2 and IC3. The described samples were compared with an unaged sample cut from an unused flexible duct, named B. When comparing the samples, a shift in properties was verified as a position function in the region of the layer in contact with the connector (samples IC1, IC2 and IC3). However, the results obtained during this work showed marginal differences in properties between aged and unaged samples, indicating that polyamide 11 has resistance to the operating environment in which the used tube was operating.

Keywords: Flexible pipes. Polyamide. Degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Projeção mundial da demanda de energia primária total em milhões de toneladas equivalentes de petróleo até 2040.	16
Figura 2. Projeção de produção de óleo e gás em milhões de barris de óleo equivalente até 2022.....	19
Figura 3. Ilustração de um sistema de produção offshore.	20
Figura 4. Esquema de interligação entre dutos flexíveis para a exploração offshore.	21
Figura 5. Configuração de uma estação de exploração offshore genérica.....	21
Figura 6. Fluxograma das principais atividades desenvolvidas no trabalho.....	23
Figura 7. Estrutura típica de um duto flexível de camadas não aderentes.	26
Figura 8. Exemplo de conector ligado a um tubo flexível utilizado pelo LAMEF.....	28
Figura 9. Probabilidades de falha ou incidentes apresentados em dutos flexíveis. ..	30
Figura 10. Curva termogravimétrica de perda de massa de em função da temperatura.	34
Figura 11. Curvas de DSC de fluxo de calor em função da temperatura.....	35
Figura 12. Curvas do módulo de armazenamento (E') e do módulo de dissipação viscosa (E'') em função da temperatura.....	36
Figura 13. Reação de policondensação de um ácido ω -aminoundecanóico para obtenção da PA11 para obtenção da PA11.	39
Figura 14. Influência da massa molecular nas propriedades mecânicas da PA11. ..	40
Figura 15. Equilíbrio da reação de hidrólise da PA11.	40
Figura 16. Diagrama relacionado à estrutura cristalina e às condições de processamento da PA11.	43
Figura 17. Representação: a) do duto flexível (amarelo) em conjunto com o conector (cinza). b) Seção do duto flexível com detalhes do conector e da zona de remoção de 2 amostras. c) Ampliação da seção do conector com detalhes da remoção de mais 3 amostras.....	46
Figura 18. Dissecção realizada para obtenção de amostras dos dutos flexíveis. ...	47
Figura 19. Base para a remoção de amostras da camada de vedação interna retirada da região do conector.....	47
Figura 20. a) Banho viscosimétrico utilizado no ensaio de viscosidade e; b) Viscosímetro Ubbelohde.....	48

Figura 21. CPs utilizados para o ensaio de tração. a) A-B; B-EC2; C-EC1 e b) Medida dos CPs utilizados em milímetros.	50
Figura 22. CPs utilizados no ensaio de DMTA. A-B; B-EC2; C-EC1.	50
Figura 23. Durômetro utilizado no ensaio de dureza.	51
Figura 24. Balança analítica utilizada no ensaio de densidade.	51
Figura 25. Curvas endotérmicas do primeiro ciclo de DSC das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	54
Figura 26. Curvas exotérmicas de DSC das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	55
Figura 27. Curvas TG (a) das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	58
Figura 28. Curvas DTG (b) das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	58
Figura 29. Curvas de módulo de armazenamento (E') das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	61
Figura 30. Curvas de $\tan \delta$ das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura das amostras retiradas da camada interna de vedação do duto.	45
Tabela 2. Matriz de ensaios para a camada interna de vedação.	52
Tabela 3. Valores de VIC e Mn das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	53
Tabela 4. Transições térmicas do segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	56
Tabela 5. Perda de massa e faixas de temperatura das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com amostra B.	59
Tabela 6. Valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo elástico das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	60
Tabela 7. Valores de módulo de armazenamento, da $\tan \delta$ e da temperatura de transição vítrea das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	62
Tabela 8. Valores de dureza Shore D das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.	63
Tabela 9. Valores de densidade das amostras retiradas da camada de vedação e da amostra B.	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

PA11: Poliamida 11

TGA: Análise termogravimétrica

VIC: Viscosidade inerente corrigida

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

DMTA: Análise térmica dinâmico-mecânica

P&D: Pesquisa e Desenvolvimento

PIB: Produto interno bruto

Mtep/Mboe: Milhões de toneladas equivalentes de petróleo

Onshore: Exploração em terra na indústria petrolífera

Offshore: Exploração em alto mar na indústria petrolífera

Shale: Xisto

IEA: Agência Internacional de Energia

ANP: Agência Nacional do Petróleo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Contexto Energético	16
1.2	Contexto Estrutural: Dutos Flexíveis.....	19
1.3	Motivações	21
1.4	Objetivo	22
1.5	Estrutura do Trabalho.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Classificação de Dutos Flexíveis.....	24
2.2	Configuração do Duto de Camadas Não Aderentes	25
2.3	Camada Polimérica Interna de Vedação	28
2.4	Polímeros	30
2.5	Degradação de Polímeros	32
2.5.1	Degradação Térmica.....	33
2.5.2	Degradação Hidrolítica	36
2.5.3	Poliamida 11.....	38
2.5.4	Degradação da PA11.....	39
3	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	45
3.1	Materiais	45
3.2	Metodologia.....	46
3.2.1	Ensaio de Viscosidade	48
3.2.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	49
3.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	49
3.2.4	Ensaio de Tração.....	49
3.2.5	Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	50
3.2.6	Ensaio de Dureza	51

3.2.7	Ensaio de Densidade.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Ensaio de Viscosidade.....	53
4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	54
4.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	57
4.4	Ensaio de Tração	60
4.5	Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)	61
4.6	Ensaio de Dureza.....	63
4.7	Ensaio de Densidade	64
5	CONCLUSÃO	65
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Dutos flexíveis são definidos como tubos dinâmicos conectados em sistemas marítimos nos quais podem permanecer suspensos livremente ou restritos em correntes ou boias (API, 2014). São estruturas tubulares multicamada, nas quais cada camada é projetada com o material de maior eficiência, conforme as propriedades específicas definidas em projeto. A saber, essas camadas são constituídas de materiais metálicos e poliméricos com o propósito de atribuir, combinadamente, menor rigidez em flexão ao tubo flexível em comparação com tubos rígidos. Em particular, as camadas poliméricas exercem a função de vedação, tanto interna quanto externa, enquanto que as camadas metálicas resistem às diversas cargas aplicadas ao sistema (API, 2003).

Para aplicações *onshore* e *offshore*, os dutos tem múltiplas funções, que incluem produção e transporte de óleo e gás, além da injeção de água e químicos no interior das cavidades de perfuração. Para tanto, requerem-se propriedades como vida útil longa (20 anos), elevadas resistências mecânica, a fadiga, e a danos internos e externos, aliados ao mínimo custo de manutenção. Em aplicações marítimas, no entanto, a resistência à degradação torna-se um fator decisivo em projetos, uma vez que o ambiente salino aliado às solicitações mecânicas dinâmicas aplica maiores danos e aumentam as probabilidades de falha desses componentes (API 17B, 2002).

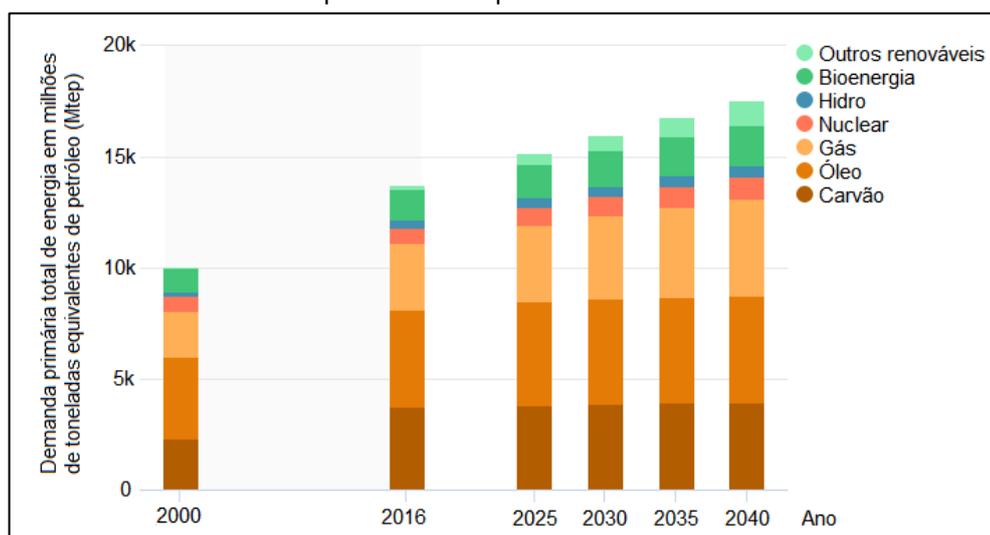
No Brasil, as últimas décadas foram decisivas para a alavancagem na demanda deste tipo de duto, uma vez que a exploração em águas profundas e ultra profundas passou a ser o diferencial perante outros países exploradores, o que reproduz a sua grande quantidade em operação no país. A profundidade na qual se passou a explorar o petróleo na costa brasileira aumentou gradativamente, de forma a refinar a busca por maiores conhecimentos em projetos atuais com o propósito de impulsionar o desenvolvimento tecnológico do setor e, como resultado, captar recursos monetários em pesquisa e desenvolvimento (P&D) com foco em *performance* e redução de custo (MARTINS; RIBEIRO, 2006).

Em vista disso, entender os fenômenos que atuam nos sistemas flutuantes de produção, em termos de P&D, assim como suas consequências, é primordial para a compreensão total dos desafios atuais e, portanto, indispensável para o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de superar desafios ainda maiores.

1.1 CONTEXTO ENERGÉTICO

De acordo com as políticas energéticas existentes, que buscam aumentar a produção de energia em todas as frentes de exploração e que incorporam uma avaliação de intenções já anunciadas com grande probabilidade de serem implementadas, em termos de demanda, o mundo está orientado a adicionar o equivalente à necessidade de China e Índia em 2017 à sua demanda até 2040. De acordo com a Figura 1, a projeção mundial da demanda de energia primária total até 2040 é de 17 mil milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), valor 70% maior que o levantado em 2000. Ao contrário do que diz o senso comum, o setor de exploração em óleo e gás segue em ritmo de expansão a uma taxa considerável, mesmo que menor quando comparada a fontes alternativas de energia. As necessidades globais de energia aumentam a uma taxa menor do que no passado, mas ainda projeta-se uma expansão de 30% entre 2017 e 2040. Uma economia global crescente, com uma taxa média de aumento populacional de 3,4% ao ano, expandindo-se de 7,4 bilhões para mais de 9 bilhões em 2040 aliados a um processo de urbanização que adiciona uma cidade do tamanho de Xangai à população urbana do mundo a cada quatro meses são forças-chave que sustentam as projeções e as probabilidades de implementação de tais políticas. Apesar da maior contribuição para o crescimento da demanda vir da Índia, por volta de 30%, a América Latina possui grande impacto nessa projeção (IEA, 2017).

Figura 1. Projeção mundial da demanda de energia primária total em milhões de toneladas equivalentes de petróleo até 2040.



Fonte: Adaptado de IEA, 2017.

A demanda energética de um país está intimamente ligada com sua atividade econômica, ou seja, o Produto Interno Bruto (PIB). Em países em desenvolvimento, a medida que a atividade econômica aumenta, a estrutura deve aumentar no mesmo ritmo, com o objetivo de buscar o crescimento sustentável. Para tanto, é fundamental que o fornecimento de recursos também aumente para que não haja o comprometimento na demanda de energia necessária para o desenvolvimento adequado de um país. Para fins de contextualização, a reserva nacional total de petróleo brasileiro girou em torno de aproximadamente 16 bilhões de barris em 2005, onde 91,6% se localizavam em campos *offshore*, e o restante localizado em campos terrestres, enquanto que para o gás natural, em torno de 75% das reservas brasileiras localizavam-se em campos *offshore* e 25% em campos terrestres. Os dados históricos de produção divulgados pela maior estatal do Brasil, a Petrobras, que mostram crescimento consistente ao longo dos anos, permitem deduzir que o país tem estrutura robusta suficiente para proporcionar o pleno desenvolvimento econômico do setor. Atualmente, o país é o 10º produtor mundial de petróleo e o maior produtor da América Latina. Em outubro de 2017, a produção de petróleo no Brasil foi de 2,6 milhões de barris por dia e a de gás foi de 115 milhões de metros cúbicos por dia. Entre 2005 e 2016, a produção de petróleo e gás gerou, somente em participações governamentais, R\$ 295 bilhões (ANP, 2018; BRONZATTI; NETO, 2008).

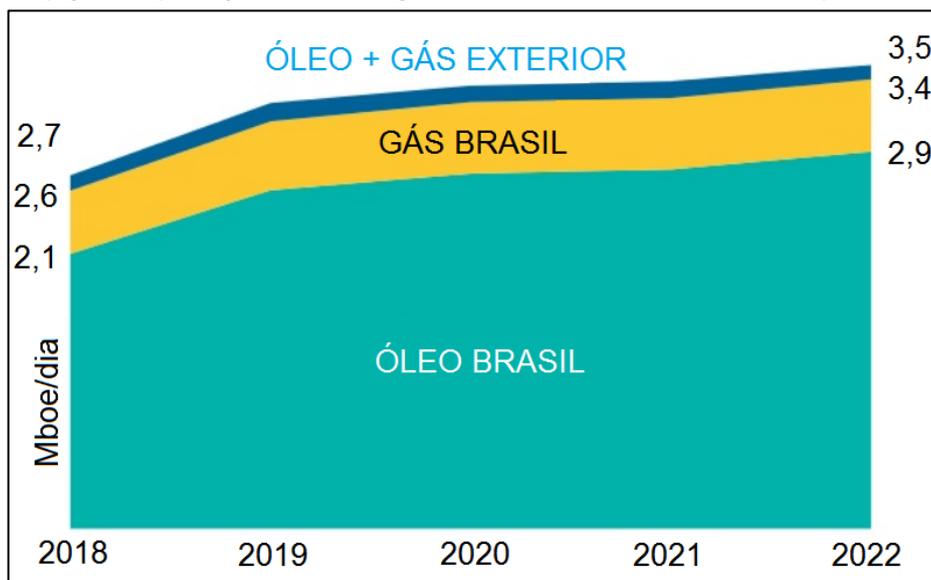
É verdade que no mundo a exploração de petróleo e gás em reservas de difícil acesso têm perdido força nos últimos cinco anos. No viés dos investimentos, o capital circulante no mercado, isto é, o dinheiro que espera grandes retornos em prazos curtos, que prioriza a flexibilidade para iniciar rapidamente a produção a custos cada vez menores, sempre será aplicado onde haverá maior valor agregado. O xisto, (em inglês, *shale*) contribui decisivamente na direção desses recursos para este setor, tanto por apresentar tais características de mercado, quanto reservas abundantes. A nível mundial, esse efeito faz com que os critérios de escolha de investimentos em todos setores de energia aumentem, conseqüentemente aumentando a competição global no setor de exploração, o que afeta diretamente a produção de óleo e gás no Brasil. Em termos econômicos, apenas 5% do montante global de investimentos circula no país. O mundo vive um momento de transição para emissões menores de carbono e as companhias precisam se adequar aos novos desafios. A partir de políticas sustentáveis, outras fontes de energias renováveis, como a solar e a eólica, também avançam rapidamente a custos cada vez mais competitivos. A partir disso,

empresas petrolíferas precisam encontrar saídas a altura. No Brasil, o pré-sal, de potencial extraordinário, é o alicerce necessário para impulsionar a produção brasileira a novos patamares de exploração e devolver a antiga competitividade do país (ANP, 2018).

O descobrimento da camada do pré-sal recolocou o país na rota de investimentos futuros. As estimativas de 2007 eram de que, até 2020, essa área de exploração representaria cerca de 40% da produção de sua estatal, a partir de novas regulamentações capazes de acelerar o desenvolvimento de 20 bilhões de barris de óleo equivalente em projetos no pré-sal (ANP, 2018; AZEVEDO, 2007). Os obstáculos estavam presentes em todas as esferas dos projetos de exploração nesses campos. Para se ter uma ideia, no âmbito técnico, a barreira primária superada foi a necessidade de desenvolvimento de equipamentos capazes de suportar pressões e temperaturas maiores que em poços operantes até então. A consequência da alteração dessas duas características foi a geração de uma cadeia de mudanças que afetaram a engenharia dos poços, que vão desde a perfuração até o transporte do fluido e que influenciaram as tubulações projetadas (FERRO; TEIXEIRA, 2009).

As projeções de produção da principal estatal brasileira para 2022 são promissoras, como mostra a Figura 2. Com base no investimento em novas plataformas marítimas, a produção diária atual de 2,6 milhões de barris de óleo equivalente (Mboe) passa a ser de 3,4 milhões em 2022, considerando o mercado interno de gás e óleo. A mesma taxa de crescimento é observada nas exportações. Isso significa, no atual plano de negócios, que a empresa alinhou seus investimentos para o campo da exploração *offshore* (PETROBRAS, 2018).

Figura 2. Projeção de produção de óleo e gás em milhões de barris de óleo equivalente até 2022.



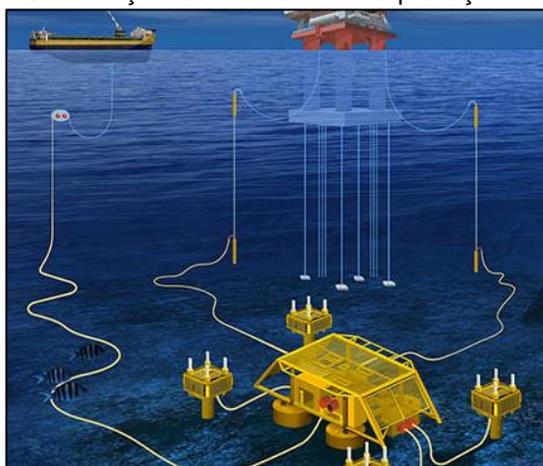
Fonte: Adaptado de PETROBRÁS, 2018.

O pré-sal se tornou realidade ao alcançar previamente as projeções para 2020, produzindo mais de 1 milhão de barris de petróleo por dia desde 2016, representando cerca de 40% da produção total da Petrobras. As grandes apostas de aumento na produção estão direcionadas para a exploração em alto mar, que combinadas com o desenvolvimento de tecnologias novas e perfeito entendimento das atuais, vão acelerar a produtividade da estatal e do país nesse segmento.

1.2 CONTEXTO ESTRUTURAL: DUTOS FLEXÍVEIS

A exploração e produção *offshore* necessita de um sistema de completção submarina, isto é, precisa de operações que destinam equipar o poço de produção que está especificamente posicionado no leito marinho, tanto para produção de óleo e gás, como para transporte e reinjeção, como demonstrado de maneira genérica na Figura 3. Esse conjunto é caracterizado por dutos, equipamentos e cabos eletro-hidráulicos, posicionados no fundo mar e que fazem ligação com a estação de produção na superfície da lâmina de água, que podem ser chamadas de Unidades Estacionárias de Produção (UEPs). Os dutos flexíveis são amplamente utilizados nessas operações, principalmente no Brasil (COSER, 2016).

Figura 3. Ilustração de um sistema de produção offshore.

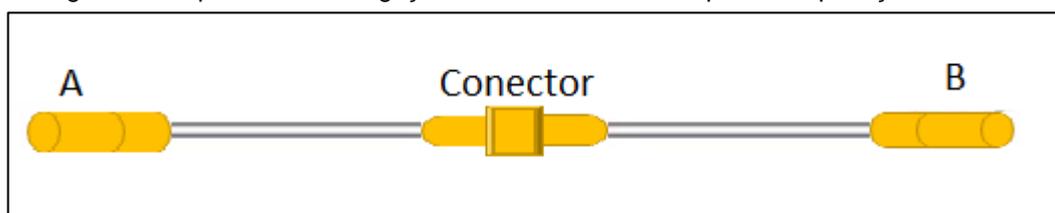


Fonte: Adaptado de NATIONAL OILWELL VARCO, 2018.

A produção de petróleo no mar pode ser composta por combinações de diferentes tipos de conjuntos no campo, que é resultado de um processo de otimização, dependendo do tipo de completação selecionado e que pode variar caso a caso, com variáveis como: número de poços e posicionamento, comprimento e diâmetro dos dutos de produção, posicionamento da unidade produção flutuante, tipo de ancoragem, meios de instalação, perfil de produção desejado e necessidade de utilização de meios de elevação artificial. Em termos de tubulação, o sistema de produção está dividido em dois grupos: coluna de produção e dutos de produção. Em sistemas com completação submarina, a coluna termina ao nível da árvore de natal molhada. A partir deste ponto, o óleo é conduzido até a superfície através de dutos de produção, que podem ser flexíveis ou rígidos (VILLELA, 2005).

A Figura 4 ilustra um exemplo de um tramo de interligação de dutos flexíveis entre dois pontos A e B, que comunicam-se através de conectores que definem a terminação entre os dutos, necessária principalmente para garantir a fixação completa da tubulação além da vedação total do conjunto. Sistemas como este podem ser separados de acordo com sua funcionalidade em relação ao transporte: exportação, coleta, produção e injeção. De acordo com a figura, o tramo está completamente apoiados no leito marinho, que conectado a mais tramos configura uma linha de fluxo horizontal, também chamada de *flowline* (API, 2003).

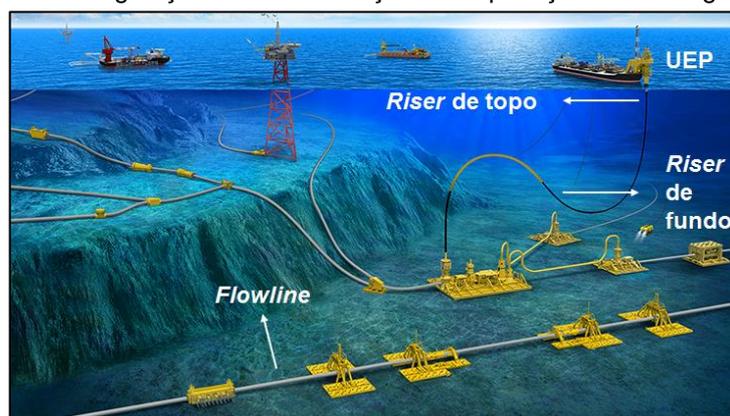
Figura 4. Esquema de interligação entre dutos flexíveis para a exploração *offshore*.



Fonte: O autor, 2018.

A Figura 5 apresenta uma configuração estendida de um sistema de produção *offshore*. Para transportar o fluido proveniente do poço, o *flowline* comunica-se com a região do sistema caracterizada pela instalação de *dutos de fundo*, que por sua vez estão ligados aos *dutos de topo*, estes conectados a uma UEP. Este esquema de instalação é somente um dos modelos disponíveis para este tipo de exploração (API, 2003).

Figura 5. Configuração de uma estação de exploração *offshore* genérica.



Fonte: Adaptado de NATIONAL OILWELL VARCO, 2018.

1.3 MOTIVAÇÕES

Uma vez que os dutos são projetados para uma condição específica, suas propriedades são calculadas em função das condições do meio, que incluem diversas variáveis conhecidas pelos projetistas. Porém, a partir do momento que entram em operação, essas variáveis podem ser alteradas, como por exemplo: deformação excessiva durante a instalação, realocação de dutos de linhas de produção para linhas de injeção após um certo tempo de utilização, danos não previstos na capa polimérica externa de proteção ou troca de conectores durante a própria produção, que envolvem processos de solda e paradas de processos não previstas. Todos os exemplos acima

podem reproduzir danos na camada polimérica interna de vedação tanto direta quanto indiretamente.

Além disso, estudos que envolvem a degradação da camada de vedação após a operação são escassos nas condições de exploração do Brasil. De maneira geral, as camadas metálicas são os alvos das avaliações por configurarem na estrutura mais crítica dessas tubulações e que ditam a vida útil do sistema. Porém, com as descobertas de novos poços de exploração, que proporcionam novas condições de operação como pressões e temperaturas mais elevadas em um ambiente com concentrações diferentes de compostos químicos, como o dióxido de carbono, por exemplo, aumentou-se a preocupação com todas as camadas do duto. Uma vez que inúmeras simulações de integridade dos tubos são realizadas antes da fabricação, a validação desses resultados é necessária a partir de dados históricos de utilização, o que é de suma importância para as camadas que suportam os carregamentos, assim como a camada polimérica interna, responsável por impedir a passagem de fluido para as camadas adjacentes.

Assim, o histórico de operação e os testes em laboratório de estruturas ou amostras retiradas do campo são fundamentais para melhorar a compreensão dos fenômenos que surgem em situações reais e, da mesma maneira, aumentam a confiabilidade nas avaliações e modelos teóricos usados em projetos de dutos flexíveis. Então, a partir da obtenção dos resultados de amostras retiradas de dutos que já operaram, pode-se validar os resultados prévios obtidos em simulações laboratoriais obtidos em estudos de outros autores.

1.4 OBJETIVO

Com base no contexto dos tópicos anteriores, o objetivo deste trabalho é avaliar a degradação de amostras da camada interna de vedação retiradas de regiões distintas de um duto flexível após a operação e comparar com uma amostra não envelhecida em termos de propriedades mecânicas, químicas e termomecânicas.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

No capítulo 2 são apresentados alguns conceitos fundamentais necessários para entendimento do trabalho e uma revisão bibliográfica sobre degradação da poliamida 11.

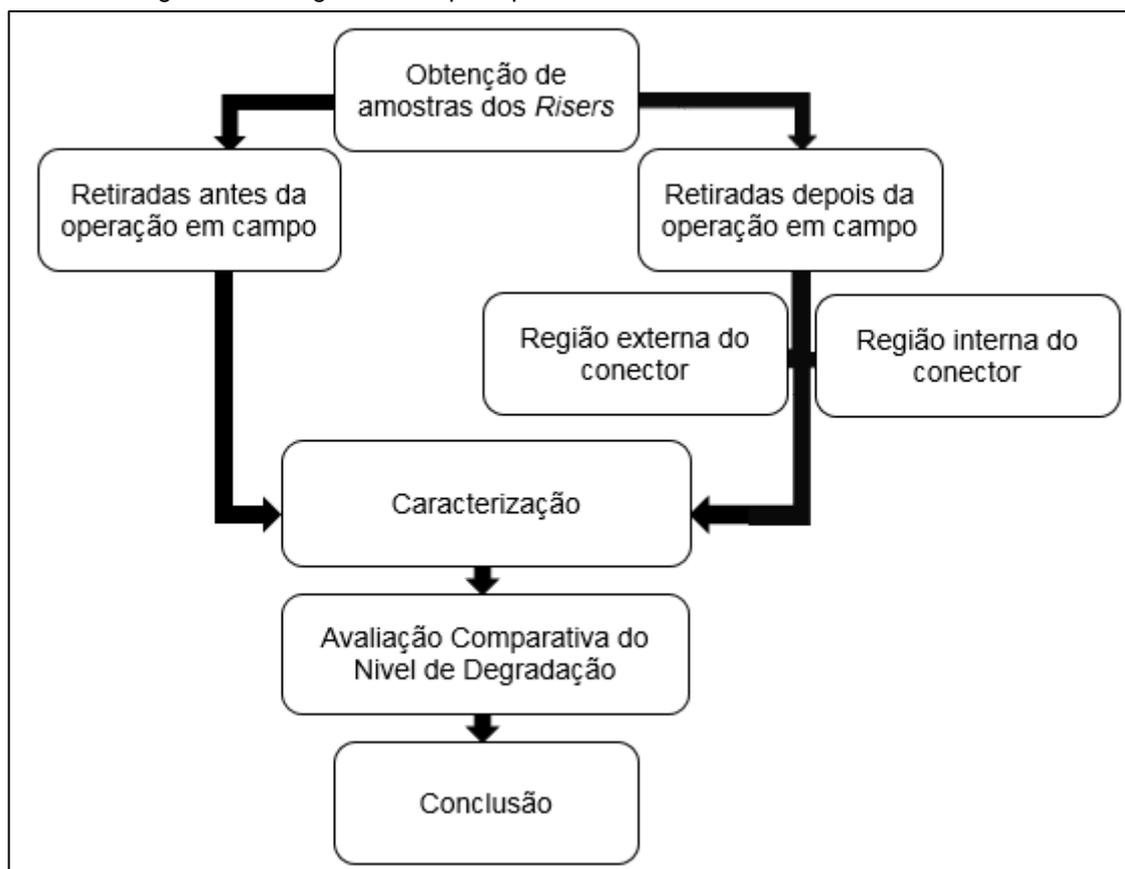
No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados e os métodos experimentais empregados neste trabalho para a avaliação da degradação da camada interna de vedação de um duto flexível retirado de operação.

No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos neste trabalho.

Nos capítulos 5 e 6 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Para ilustrar as principais etapas deste trabalho, a Figura 6 apresenta um esquema resumido em etapas para facilitar a visualização.

Figura 6. Fluxograma das principais atividades desenvolvidas no trabalho.



Fonte: O autor, 2018.

A seguir, são colocadas algumas ideias de trabalhos futuros que podem ser desenvolvidos em paralelo ou que podem sequenciar este trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Instituto Francês de Petróleo foi o desenvolvedor do conceito dos tubos flexíveis para sistemas de exploração na década de 60. A pesquisa realizada pleiteou a patente dos dutos flexíveis conhecidos como *unbonded flexible pipe* (dutos flexíveis de camadas não aderidas). Porém, o conceito foi aprimorado pela empresa Coflexip®, na década de 70, para a aplicação como duto flexível. A primeira vez em que esses tubos foram utilizados foi na África, especificamente no campo de exploração *Emeraude*, para transporte de petróleo entre duas plataformas. No final da mesma década, a tecnologia chegava ao Brasil, nos campos de Garoupa e Enchouva, iniciando o que viria ser o alicerce principal de produção *offshore* no país.

2.1 CLASSIFICAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS

As características de operação definem a classificação de dutos flexíveis em sua maioria, porém características de produção também são critérios de diferenciação de mesma importância para esses tubos. De maneira geral, são classificados de acordo com a sua aplicação, adesão entre camadas, tipo de carregamento, compatibilidade com o fluido interno e tipo de primeira camada (API, 2003).

I. Aplicação:

Duto: Tubulação multicamada que sistemas submarinos de produção utilizam para conectar-se dependendo da aplicação, ou produção, perfuração, injeção, exportação ou completação.

Flowline: Duto de produção instalada no leito marinho através de fixações metálicas.

Jumper: Duto de diferentes formatos de pequeno comprimento utilizado na ligação entre dois componentes submarinos (API, 2003).

II. Adesão entre camadas:

Camadas aderidas: Duto com restrição de movimento entre camadas através da aplicação de uma resina polimérica durante sua fabricação.

Camadas não aderidas: Duto sem restrição de movimento entre camadas (API, 2003).

III. Tipo de carregamento:

Dinâmico: Duto que está sujeito a uma série de condições de carga cíclicas provenientes das condições funcionais, ambientais e cargas acidentais no sistema flutuante.

Estático: Duto que está sujeito a cargas estáticas provenientes das condições funcionais, ambientais e cargas acidentais no leito do mar (API, 2003).

IV. Compatibilidade com o fluido interno:

Sour Service: Duto desenvolvido para operar com fluidos internos que contenham sulfeto de hidrogênio (H₂S).

Sweet Service: Duto desenvolvido para operar com fluidos internos que não contenham H₂S em sua composição (API, 2003).

V. Tipo de primeira camada:

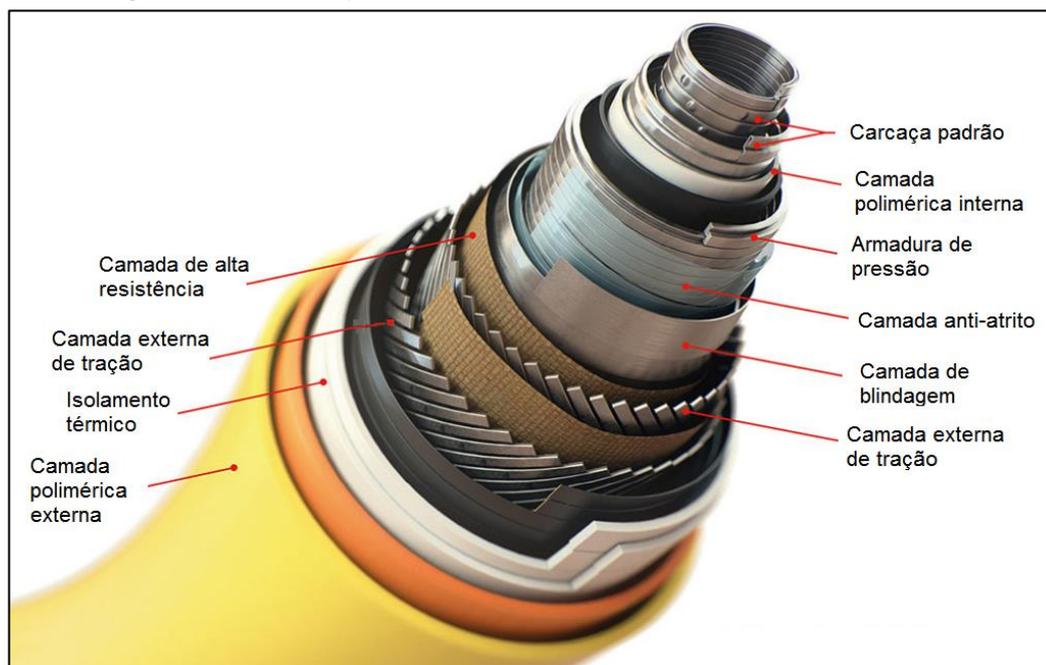
Smooth Bore: Duto que possui uma capa polimérica como primeira camada, utilizada para transporte de fluidos com baixa pressão.

Rough Bore: Duto que possui uma carcaça como primeira camada, com forma de espiral e fabricada em material metálico (API, 2003).

2.2 CONFIGURAÇÃO DO DUTO DE CAMADAS NÃO ADERENTES

Para o projeto de um duto flexível de camadas não aderentes deve-se considerar diversos fatores, que devem ser traduzidos na melhor configuração possível de projeto. A Figura 7 mostra a estrutura típica de um duto de camadas não aderentes. A definição de cada camada está indicada por uma seta vermelha. É possível notar que as camadas metálicas estão sobrepostas com camadas poliméricas e cada uma destas camadas possui uma função específica. Para fabricar um destes tubos é necessário construir cada camada separadamente, do menor para o maior diâmetro. A seguir estão definidas as principais camadas destes tubos:

Figura 7. Estrutura típica de um duto flexível de camadas não aderentes.



Fonte: Adaptado de NATIONAL OILWELL VARCO, 2018.

I. Camada polimérica externa:

É uma capa termoplástica depositada sobre as armaduras de resistência através do processo de extrusão. Sua função é proteger os elementos estruturais do tubo do ambiente externo e fornecer resistência ao desgaste. A definição do espaço anular do tubo flexível, muito importante para cálculos vitais do duto, começa pela capa externa de vedação (COSER, 2016). Os materiais termoplásticos utilizados nesta camada são os polietilenos, sendo estes de alta ou média densidade, e as poliamidas, dentre as quais a poliamida 12 é a que melhor se aplica (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

II. Isolamento térmico:

São camadas adicionais de baixa condutividade térmica e podem ser aplicadas ou não, de acordo com a necessidade de isolamento térmico (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

III. Camadas de tração:

Um número de camadas estruturais consistindo de arames metálicos planos de seção transversal enrolados na estrutura de maneira helicoidal. As camadas são montadas em pares. São responsáveis por fornecer resistência às cargas de tensão

axial. Os ângulos de assentamento dos arames, na maioria dos casos, variam entre 20 e 55° (COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

IV. Camada de alta resistência:

São camadas anti-desgaste, não-metálicas, instaladas com o objetivo de evitar o contato entre as camadas da armadura de tração e camadas adjacentes. Estas fitas são constituídas de aramida, material polimérico de alta resistência a tração (BAI; BAI, 2010; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

V. Camada anti-atrito:

Assim como as camadas de alta resistência, também são camadas anti-desgaste e também são não-metálicas. Os materiais mais usados nesta camada são polietilenos e poliamidas, instalados de maneira helicoidal através do processo de extrusão (API, 2003; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

VI. Armadura de pressão:

A pressão interna do duto gera tensões tangenciais no sistema que são suportadas por esta armadura. É uma camada metálica, em aço carbono, com montagem em ângulo próximo de 90° em relação ao seu eixo (COSER, 2016; DE NEGREIROS, 2016).

VII. Carcaça:

É a estrutura mais interna do duto, fabricada de um arame metálico, que evita o colapso da estrutura e fornece proteção mecânica contra ferramentas de *pigging* e partículas abrasivas (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

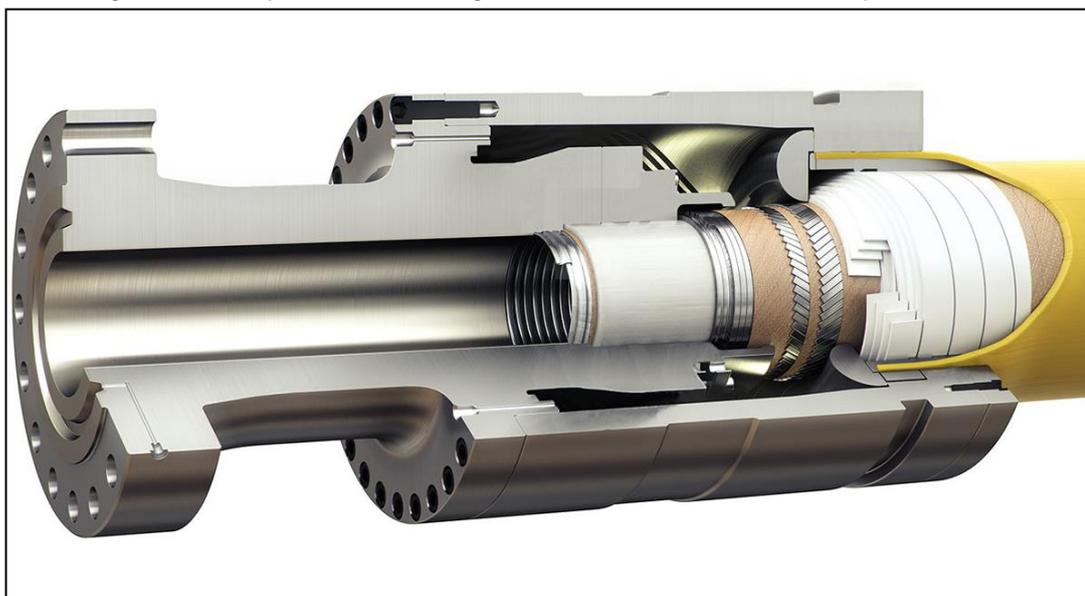
VIII. Camada polimérica interna:

É a camada responsável por proporcionar a estanqueidade ao sistema, comumente chamada de camada de vedação, objeto deste estudo. É depositado acima da carcaça pelo do processo de extrusão.

Um item adicional de suma importância é o elemento de ligação entre os dutos, também chamados de *end fitting* (EF), ou conector, que não é considerado parte de um duto flexível, mas é o responsável pelas conexões de vários deles. Por questões

comerciais, cada fabricante possui um modelo de conector com patente para suas EF. Um exemplo de conector utilizado é mostrado na Figura 8. A divisão mostra o conjunto inteiro, em amarelo o duto, com o conector em cinza. No meio está a seção, com a camada branca na região onde há contato entre o conector e a camada interna de vedação. Esse contato acontece em vários tipos de conectores e pode gerar falhas na camada polimérica interna devido a sua instalação, que em alguns casos requer solda em altas temperaturas. Há a possibilidade da criação de vazios na estrutura quando fabricada, que permite o acúmulo de líquido na região e que, conseqüentemente, forma um ambiente propício para iniciar um processo de degradação.

Figura 8. Exemplo de conector ligado a um tubo flexível utilizado pelo LAMEF.



Fonte: Adaptado de NATIONAL OILWELL VARCO, 2018.

2.3 CAMADA POLIMÉRICA INTERNA DE VEDAÇÃO

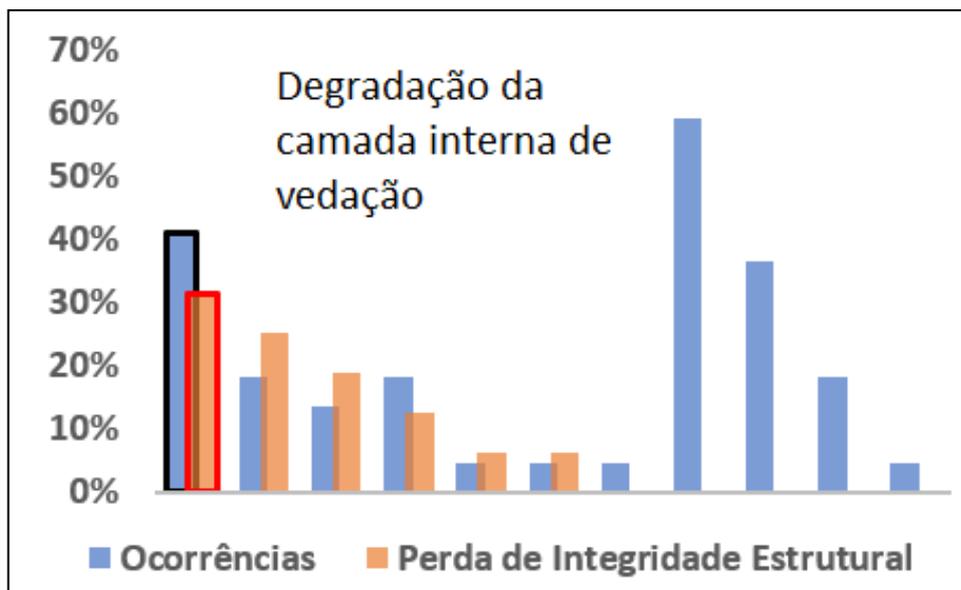
Na indústria do petróleo, para a fabricação da camada de vedação de *dutos* de petróleo o método mais utilizado é a extrusão. O equipamento básico para este processo é a extrusora, responsável pelo bombeamento de um fluido viscoso através de uma matriz, que define a forma final do produto acabado, composta basicamente por uma rosca sem fim e um cilindro que a circunda. O material polimérico na forma de *pellets* alimenta o equipamento através de um funil e segue para a zona primária do canhão, onde está situada a região inicial da rosca sem fim. Nela, o material sólido

é aquecido através de duas maneiras: através da fricção, originada no momento em que a rosca começa a girar, entre os *pellets* e a rosca e entre os *pellets* e as paredes do cilindro; e através de resistências situadas na parede externa do canhão, adicionando energia térmica externa ao sistema. O polímero altera-se do estado sólido para o estado plastificado e a medida em que a ele é transportado na extrusora, até chegar a matriz, aquece-se até seu ponto de fusão. O material é aquecido a temperaturas acima desta para aumentar sua fluidez e assim aumentar a velocidade de produção. Para a fabricação dos dutos, o polímero fundido sai da matriz e é depositado sobre a carcaça metálica, resfriando-se e dando forma a camada interna de vedação do duto (DE ALMEIDA; DE SOUZA, 2015).

Os polímeros utilizados para esta fabricação específica que estão mais difundidos neste mercado são três, que variam de acordo com a temperatura em que o duto flexível irá operar: polietileno de alta densidade (PEAD), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e a poliamida (PA). O PVDF é o mais resistente quimicamente, porém é o que possui maior expansão térmica dentre os três citados. Entre as poliamidas, utiliza-se geralmente ou a poliamida 11 (PA11), ou a poliamida 12 (PA12) e que, se porventura o fluido transportado apresentar água em temperaturas acima de 80 °C, podem perder suas características originais em maior grau devido aos efeitos do envelhecimento acelerado, fenômeno que pode ser caracterizado como um modo de falha (BAI; BAI, 2010; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

Os modos de falha em dutos flexíveis são inúmeros, provenientes de diferentes fontes. A Figura 9 mostra, obtida de um estudo de UKOOA, em termos de porcentagem, o número de ocorrências de falha e perda de integridade estrutural em risers flexíveis nos EUA e Reino Unido. Nota-se que a maioria dos incidentes estão intimamente ligados aos componentes poliméricos do duto, sendo que o envelhecimento da camada interna de vedação responde por quase 40% das ocorrências. Além do mais, na maioria das vezes distintos modos de falha podem atuar juntas de maneira aditiva, multiplicando o dano da estrutura que conseqüentemente pode levar a falha total do conjunto. Neste caso, 30% das ocorrências levaram a perda da integridade estrutural do duto (UKOOA, 2002).

Figura 9. Número de ocorrências de falha e perda de integridade estrutural em risers flexíveis nos EUA e Reino Unido.



Fonte: Adaptado de UKOOA, 2002

O propósito de estudo deste trabalho é relativo à PA11, que dentre os materiais citados é o que melhor alia custo-benefício em termos de resistência química e aplicação na camada interna de vedação. O ambiente de perfuração é agressivo e possui muitos fatores que favorecem qualquer tipo de degradação nas estruturas utilizadas. Apesar de ter sido objeto de estudo de trabalhos de grandes corporações nas décadas passadas, a PA11 permanece entre os polímeros estudados atualmanete para esta aplicação. Esses estudos, em sua grande maioria, foram estudos de previsão da degradação deste material até o fim da vida útil do componente, estimado em no mínimo 20 anos. Já estudos para o polímero utilizado em situações reais, nas quais fatores não previstos alteraram as rotas de trabalho pré-estabelecidas como parâmetros de simulação, aliado as peculiaridades de cada aplicação, podem ser desenvolvidos e comparados com aqueles já existentes para confirmar resultados obtidos nestes estudos já publicados.

2.4 POLÍMEROS

A palavra polímero deriva do grego e significa “muitas partes iguais”. São macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas similares, chamados de “meros”, que são repetidas regularmente ao longo de uma cadeia. O número de meros dessa cadeia é o que define o grau de polimerização da reação. Do

ponto de vista da química aplicada, em termos de massa molar, os polímeros podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica. Do ponto de vista da nomenclatura, o monômero utilizado durante a síntese é quem define o nome do polímero em vez do nome químico do mero. Por exemplo, no caso do polietileno, o etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) é o monômero, porém a unidade repetitiva da cadeia polimérica é $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, sem ligações duplas e que permite a ligação entre várias outras unidades para formar uma cadeia longa de alta massa molar. Atualmente, existem centenas de polímeros já desenvolvidos e que possuem diferentes propriedades para diferentes aplicações, patenteados por diferentes organizações afim de obter a melhor aplicabilidade possível através da aditivção. A poliamida é um exemplo de polímero que pode ser aditivado com outro produto com o objetivo de alterar alguma propriedade de interesse durante o seu processamento (CANEVAROLO, 2010).

A polimerização é definida por uma reação química que provoca a ligação entre vários monômeros para a formação do polímero. Um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo. No caso da utilização de somente um monômero, ele é definido como homopolímero, se forem dois, são chamados de copolímeros e se forem três são chamados de terpolímeros. Essas reações podem ocorrer por adição ou condensação. Na reação por adição, a dupla ligação da molécula dá início ao processo através de sua quebra por agentes externos, assim formando uma ligação simples que permite a continuação da reação. Já na polimerização por condensação, como acontece nas poliamidas, o que ocorre é a reação química entre moléculas multifuncionais de monômero formando um subproduto de menor massa molar, que irá reagir com outras moléculas da polimerização (CANEVAROLO, 2010; KUCHANOV; SLOT; STROEKS, 2004).

Os polímeros são classificados, em geral, em dois grandes grupos definidos pelo seu comportamento mecânico: em termofixos ou termoplásticos. Os termofixos possuem estrutura tridimensional com alta rigidez que não fundem com o acréscimo de temperatura. Já os termoplásticos alteram suas propriedades com maior intensidade em uma faixa menor de temperatura e podem ser remodelados várias vezes de acordo com a necessidade. É dizer que com a adição de calor ao termoplástico a estrutura ganha mobilidade e funde-se, com possibilidade de reverter esse processo e reutilizar o material resfriado. As cadeias destes materiais são lineares ou ramificadas (CANEVAROLO, 2010; KUCHANOV; SLOT; STROEKS, 2004).

Em tese, uma cadeia polimérica linear é mais estável quimicamente que uma cadeia ramificada, o que permite maior resistência ao polímero com esta estrutura. Entretanto, as forças coesivas presentes entre as cadeias são consideradas fracas, o que permite o afastamento entre as moléculas com a adição de calor ao sistema, e por consequência as cadeias deslizam umas sobre as outras até o material fluir livremente. Um exemplo de classe de polímeros termoplásticos de cadeia linear que possuem este tipo de estrutura são as poliamidas. No mesmo tempo que este tipo de propriedade facilita o processamento, ele pode permitir a degradação do material ao longo de seu uso (DE PAOLI, 2008; MANO; MENDES, 1999).

2.5 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de um polímero pode ser definida como qualquer reação química que altera as propriedades iniciais de um produto plástico conformado. Em linhas gerais, existem várias formas de definir e classificar a degradação de polímeros, entre elas podem ser consideradas as seguintes linhas de raciocínio (DE PAOLI, 2008):

I. Pelas formas de reação química durante a operação:

Cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.

II. Pelo processo de iniciação destas reações:

Térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*.

De uma maneira geral, independente da maneira como o polímero inicialmente irá degradar, a iniciação é sempre a primeira etapa do processo de degradação. É caracterizada pela quebra de uma ligação química covalente da cadeia localizada em qualquer parte da estrutura. Este rompimento forma espécies reativas, responsáveis pela propagação deste processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres gerados a partir de uma das formas citadas acima, que implicam em fornecer energia para a quebra das ligações químicas do sistema polimérico (API, 2003; DE PAOLI, 2008).

A cisão da cadeia polimérica dá-se a partir do fornecimento de uma energia maior que a energia da ligação química. São alguns exemplos a fotólise, radiólise, termólise e hidrólise.

2.5.1 Degradação Térmica

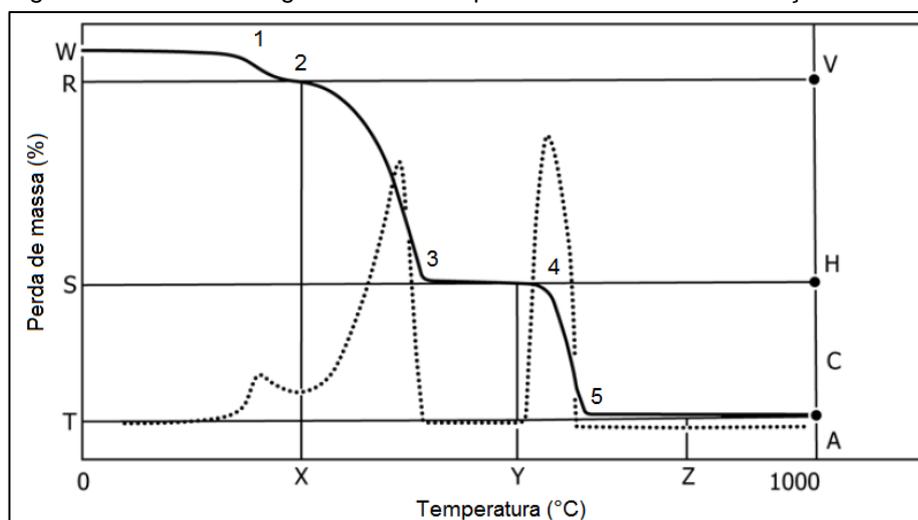
A degradação térmica, ou termólise, consiste na quebra das ligações químicas por efeitos da temperatura. Do ponto de vista da estabilidade térmica os polímeros têm temperaturas de utilização na faixa de 100 a 200 °C, por isso sua sensibilidade térmica é considerada alta quando comparada com outros materiais. O tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento serão determinantes na degradação do material polimérico e que levarão a alterações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Em termos de peso molecular, a distribuição também se altera, modificando, por exemplo, a coloração do polímero (DORNA, 2016). Os principais métodos térmicos usados em estudos de degradação são a termogravimetria (TGA), a calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termo dinâmico-mecânica (DMTA) (CANEVAROLO, 2004).

A estabilidade térmica relativa de polímeros pode ser analisada por TGA, onde uma determinada massa do polímero é aquecida a uma taxa constante enquanto a sua perda de massa é monitorada. A termogravimetria consiste basicamente em uma balança de alta precisão associada a um forno, no qual se pode controlar a taxa de aquecimento e manter a temperatura constante de acordo com as especificidades de cada norma, e então registra-se a variação de massa durante o aquecimento. A atmosfera à qual a amostra está submetida também é controlada. A variação de massa em função da temperatura ou do tempo é a medida realizada, originando a curva TG da técnica. A primeira derivada da curva de perda de massa em relação ao tempo em função da temperatura (DTGA) dá informações a respeito do número de processos de perda de massa que estão ocorrendo e da temperatura em que elas ocorrem (CANEVAROLO, 2004; DE PAOLI, 2008).

A Figura 10 apresenta o gráfico de uma curva termogravimétrica genérica. O gráfico apresenta a perda de massa em função da temperatura. A curva TG da técnica é representada pela linha que inicia no ponto W e termina no ponto A. No ponto W a massa inicial da amostra está estável, até o ponto 1, onde inicia a primeira decomposição térmica da amostra que determina a saída dos componentes mais voláteis do material. O ponto 2 define o final da primeira decomposição térmica e o início do segundo evento de decomposição, que termina no ponto 3. Até este ponto, mais da metade do material já decompunha, porém ainda há uma parte termicamente estável nesta temperatura, que permanece neste estado até o ponto 4. O trecho entre

o ponto 4 e o ponto 5 define o terceiro evento de decomposição térmica. Do ponto 5 em diante o material remanescente é termicamente estável, geralmente caracterizado por componentes sólidos com alto ponto de fusão. A degradação da estrutura polimérica geralmente é caracterizada pela maior queda de perda de massa do gráfico. A linha pontilhada determina a DTGA que mostra a quantidade de eventos do ensaio. A área sob a curva é proporcional a massa perdida, e a altura do pico fornece uma razão da variação de massa em qualquer temperatura.

Figura 10. Curva termogravimétrica de perda de massa de em função da temperatura.

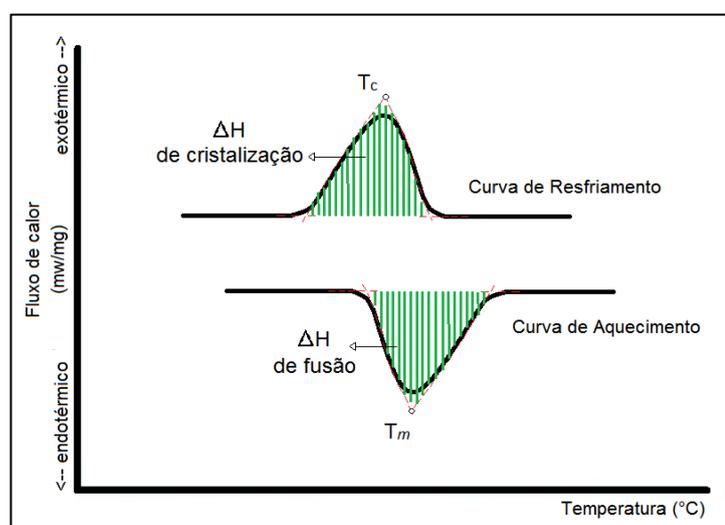


Fonte: adaptado de ASTM, 2014.

Outro método muito utilizado para verificar os níveis de degradação dos polímeros é a DSC. Trata-se de uma técnica utilizada para determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante o seu aquecimento, resfriamento ou com a temperatura constante em função do tempo. Por meio de DSC é possível determinar se estão ocorrendo processos exotérmicos ou endotérmicos. A partir destes dados pode-se determinar as temperaturas onde ocorrem algumas transições dos polímeros que modificam as curvas de DSC: transição vítrea (T_g), capacidade calorífica, fusão e cristalização. Transições como a fusão são endotérmicas, ou seja, absorvem calor, e transições como a cristalização são exotérmicas, liberam calor. Ambas, em conjunto com a temperatura de transição vítrea (T_g), são amplamente utilizadas para caracterização de materiais. Assim como no TGA, no DSC as medidas podem ser feitas sob diversas atmosferas. (CANEVAROLO, 2004; DE PAOLI, 2008).

As reações de degradação geralmente surgem nas transições de fluxo de calor. A Figura 11 mostra as curvas de DSC específicas para as transições de calor. Neste ensaio, discos transferem calor para uma amostra definida e transferem também para um material de referência. A medida realizada no ensaio é a variação de temperatura de acordo com a aplicação da temperatura. A medida que o material é aquecido, obtém-se a curva de aquecimento da análise. Após o aquecimento, a amostra começa a resfriar e a curva de resfriamento é obtida. A variação do grau de cristalinidade (X_c) é um exemplo de propriedade que pode ser determinada nestas transições e que engloba parte das propriedades medidas na curva. A partir do cálculo da área sob o pico na curva de resfriamento, também chamado de temperatura de cristalização (T_c), determina-se o calor de cristalização (ΔH de cristalização) e da área sobre o pico determinado na temperatura de fusão (T_m), chamada de calor de fusão (ΔH de fusão), obtém-se X_c , que permite definir de maneira aproximada a porcentagem cristalina na estrutura do polímero. (CANEVAROLO, 2004; DE PAOLI, 2008).

Figura 11. Curvas de DSC de fluxo de calor em função da temperatura.



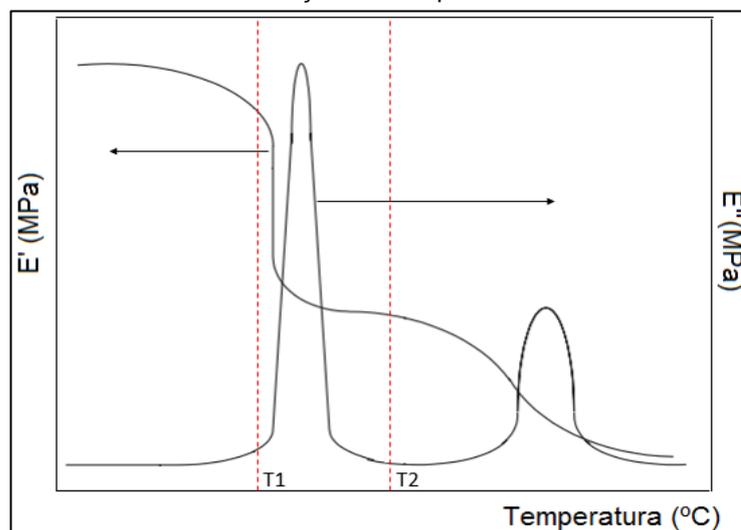
Fonte: o autor, 2018.

A DMTA tem a sensibilidade muito maior quando comparada com DSC. Essa técnica permite obter informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico, $\tan \delta = E''/E'$ de um material, quando sujeito a uma sollicitação dinâmica em função da temperatura. Consiste em aplicar uma tensão ou deformação oscilatória, normalmente de comportamento senoidal, de baixa amplitude, medindo a deformação ou tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou temperatura. Em termos

de degradação, permite obter a T_g do polímero com maior exatidão que outros ensaios (CANEVAROLO, 2004).

A T_g de um material pode ser obtida entre a inflexão na curva de E' com o pico na curva de E'' , mais especificamente obtida na curva de $\tan \delta$. A Figura 12 mostra o comportamento das curvas de E'' e de E' em função da temperatura. A medida que a temperatura aumenta, com início em uma temperatura abaixo da T_g do polímero, o comportamento das curvas é antagônico. Em baixas temperaturas, a resposta instantânea do polímero é ter menos relaxação a medida que a tensão é aplicada e automaticamente armazenar mais energia na estrutura química. Assim, a curva de dissipação viscosa é mínima. Esse comportamento é denominado de vítreo em materiais poliméricos. Ao passo que a temperatura entra na faixa entre T_1 e T_2 , os movimentos internos respondem à tensão aplicada de maneira inversa, e a dissipação viscosa (ou perda) é máxima. O material não armazena a mesma quantidade de energia anteriormente e pode-se dizer que o polímero atingiu sua T_g . Nessa temperatura, as cadeias principais longas adquirem movimento, quanto maiores forem essas cadeias, maior será a temperatura de transição.

Figura 12. Curvas do módulo de armazenamento (E') e do módulo de dissipação viscosa (E'') em função da temperatura.



Fonte: o autor, 2018.

2.5.2 Degradação Hidrolítica

Para os polímeros obtidos por reações de condensação, como as poliamidas, a cisão na cadeia principal ocorre principalmente por hidrólise, um tipo específico de ataque químico. A hidrólise consiste na reação de uma molécula de H_2O com um

grupo químico da cadeia polimérica, a partir da cisão de uma ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes e dependendo do pH do meio, essa reação pode ser acelerada. Poliamidas sofrem hidrólise em meio ácido ou básico, desde que uma molécula de H₂O esteja presente (DE PAOLI, 2008; DORNA, 2016).

Para determinar o nível de degradação em que se encontra o material, as análises de variação de massa molar são as mais indicadas, como as análises de medida de viscosidade intrínseca (API, 2003).

A análise de viscosidade é um dos métodos mais simples para a determinação de massa molar de polímeros, utilizada para avaliar a degradação polímero. Para realizar a medida de viscosidade intrínseca de um polímero é necessário diluir o polímero em um solvente e medir seu tempo de escoamento através de um capilar de tamanho conhecido em temperatura controlada. O escoamento da solução depende da velocidade de cisalhamento da solução. A viscosidade depende da massa molecular e da interação entre os segmentos do polímero e das moléculas do solvente. Para a PA11, é recomendado o uso do solvente meta-cresol (m-cresol) para a diluição (API, 2003).

As fórmulas utilizadas nos cálculos de viscosidade, baseado na relação de Mark-Howink, são as seguintes:

$$\text{Viscosidade relativa: } \eta_r = t/t_0$$

$$\text{Viscosidade específica: } \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$\text{Viscosidade reduzida: } \eta_{red} = \eta_{sp}/c$$

$$\text{Viscosidade inerente (VI): } \eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$$

Onde:

η = viscosidade (mPas)

η_0 = viscosidade do solvente (mPas)

t = tempo de escoamento da solução (segundos)

t_0 = tempo de escoamento de solvente (segundos)

c = concentração de polímero (g/cm³)

Devido à presença de aditivos poliméricos, é necessário calcular a viscosidade inerente corrigida (VIC), ao considerar o peso destes componentes adicionais. Logo:

$$VIC = VI \left(\frac{100}{100 - \text{extraíveis}} \right)$$

Onde, extraíveis é dado em % de massa.

Este percentual de plastificantes e extraíveis é obtido pela análise de TGA, ou pelo ponto de intersecção do gráfico plotado da viscosidade reduzida com a viscosidade inerente em função da concentração (C=0).

A API 17TR2 usa a VIC de aproximadamente 1,20 dL/g para a determinação do ponto crítico de degradação da PA11. Somente abaixo desse valor o duto poderia apresentar falhas em suas propriedades mecânicas e a degradação medida seria significativa. Essa conclusão foi baseada em inúmeros estudos de caso que relacionaram a VIC com as propriedades mecânicas da PA11 ao longo de estudos de envelhecimento acelerado em laboratório (API, 2013).

2.5.3 POLIAMIDA 11

A PA11, comercialmente conhecida como *Nylon 11*, é um polímero de alto desempenho, pode ser obtido pela reação de policondensação de um ácido ω -aminoundecanóico, como mostra a Figura 13. O número do *Nylon* é designado de acordo com o número de carbonos da estrutura polimérica. É considerado um polímero semicristalino, que possui como propriedades baixa absorção de umidade e resistência ao envelhecimento superior quando comparada com outras poliamidas. No setor de óleo e gás, é utilizada principalmente como matéria prima para a fabricação da camada interna dos dutos flexíveis principalmente por suportar de maneira mais eficiente as condições de exploração dos poços – altas pressões e temperaturas – quando comparada com as outras poliamidas. Como todos os outros materiais, é um material suscetível a degradação, porém esse processo acelera-se em ambientes com a presença de água, excesso de temperatura e acidez do ambiente (presença de CO₂ e H₂S por exemplo) que alteram as propriedades mecânicas do polímero ao reduzir sua massa molar (DE PAOLI, 2008).

Figura 13. Reação de policondensação de um ácido ω -aminoundecanóico para obtenção da PA11.



Fonte: BISPO, 2008.

A ligação (-CO=NH) da cadeia principal é quem dita as principais propriedades dessa poliamida, que é gerada à medida que a polimerização acontece. Ligações polares são formadas entre o oxigênio de uma cadeia e o hidrogênio ligado ao nitrogênio de uma segunda, que aumentam o seu grau de orientação ao alinhar as cadeias principais, formando fases cristalinas ordenadas. (NELSON, 1976). Na macroestrutura da PA11 há uma grande fração de material amorfo, como em todo material semicristalino, principalmente devido a polidispersividade do material, que dificulta o ordenamento e a cristalização, mas permite maior deformação em tensões maiores (JOLLY et al., 2002).

Nos dutos flexíveis, para facilitar a instalação para aumentar a resistência as solicitações cíclicas do meio durante a instalação, é adicionado plastificante ao processamento da PA11 para a fabricação da camada interna de vedação. O plastificante comercialmente utilizado é o benzeno-butilsulfonamida (BBSA) e corresponde a 12 % (porcentagem em peso) do material aproximadamente. A sulfonamida monosubstituída reduz o grau de ligações de hidrogênio entre as moléculas poliméricas, reduz também as forças intermoleculares da PA11 e aumenta as forças de repulsão entre as cadeias poliméricas. É esperado que de acordo com o envelhecimento do *duto* esse aditivo seja extraído de acordo com a utilização em campo (API, 2003).

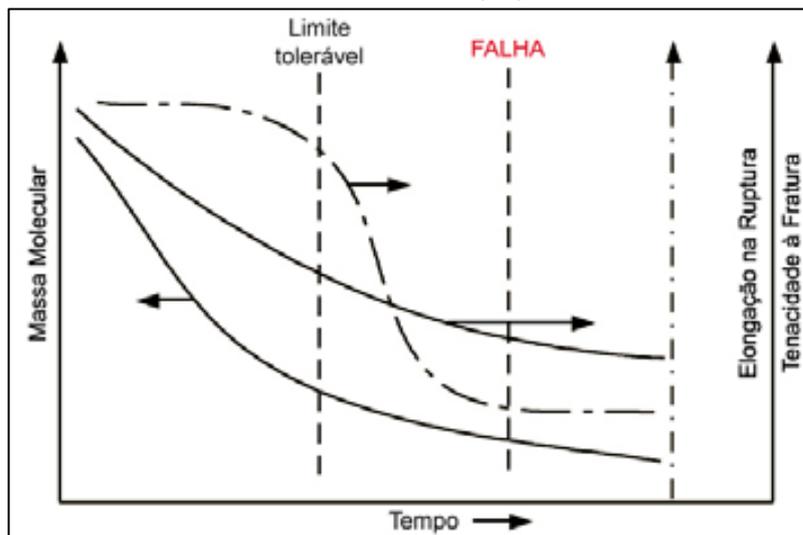
2.5.4 Degradação da PA11

Para poliamidas a cisão da cadeia principal ocorre principalmente por hidrólise. Neste caso, a reação de hidrólise é a reação reversa da polimerização por condensação. A molécula de água reage na ligação entre o Carbono e o Hidrogênio da poliamida, regenerando o ácido carboxílico e a hidroxila ou a amina. Esta reação

ocorre na presença de umidade e de temperatura, o que afeta diretamente a massa molar do polímero.

A Figura 14 mostra o efeito da queda da massa molecular nas propriedades mecânicas da PA11. A queda na massa molar resulta em quedas na elongação na ruptura e na sua tenacidade.

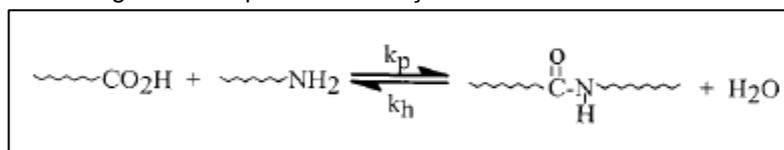
Figura 14. Influência da massa molecular nas propriedades mecânicas da PA11.



Fonte: Adaptado de API, 2013.

A presença de água nos sistemas de exploração de petróleo é variável e depende principalmente do tipo de óleo e de quanto tempo o poço está ativo. A água aumenta a taxa de envelhecimento da PA11 através de um processo chamado de hidrólise, ao provocar a cisão das ligações amida, resultando na formação de um ácido carboxílico e uma amina. O equilíbrio dessa reação também pode ser chamado de despolimerização da PA11 e pode ser vista na Figura 15. O processo inverso pode ocorrer depois da despolimerização através da ligação de um grupo terminal ácido com um grupo terminal amina, formados de uma reação paralela. Ambos processos, de recombinação e hidrólise, acontecem até o equilíbrio, onde suas taxas de reação se equivalem, e suas constantes de equilíbrio, $k_h = k_p$, se igualam.

Figura 15. Equilíbrio da reação de hidrólise da PA11.



Fonte: o autor, 2018.

Jorge e colaboradores apresentam um estudo de envelhecimento da PA11 em comparação com a PA12 em água com diferentes níveis de CO₂ e em petróleo bruto, por até 818 dias através do método de VIC. Os resultados mostraram níveis de degradação muito maiores que os apresentados neste trabalho, com valores próximos a 1,20 dL/g em 800 dias de envelhecimento em água a 80 °C. Já em óleo, na mesma temperatura, a PA11 apresentou uma pequena degradação até o patamar de 1,80 dL/g no ensaio em de 200 dias. Em termos de tempo de exposição, a solução contendo água e CO₂ foi mais agressiva, à medida que a solução contendo menos reagentes para a hidrólise foi menos agressiva (JORGE; DOWE; BARON, 2012).

Assim como o meio, a temperatura também é um agente de degradação. Temperaturas acima de 95 °C facilitam a hidrólise, assim como ambientes ácidos, embora esse processo também pode ocorrer em pH 7. No trabalho de Meyer e colaboradores foi realizado um estudo do envelhecimento da PA11 em pH 7 e temperatura igual a 105 °C. Os resultados mostraram que, independente da massa molar inicial do polímero, que também foi uma variável do estudo, houve um limite de queda do valor massa molar do polímero para um valor aproximado de 25.000 g/mol. Para um ambiente isolado, considerando todas as amostras analisadas, constata-se que duas reações competem entre si, a de quebra de ligações e a de recombinação, convergindo o valor para um limite mínimo de massa molar. Depois do equilíbrio, o efeito continua a ocorrer, entretanto o efeito dessas reações sobre a massa molar se torna menos significativo e outros fatores agem na degradação do polímero. Neste processo, a poliamida passa por alterações microestruturais, que alteram suas propriedades (MEYER, 2002) (CANEVAROLO, 2004).

Okamba e colaboradores estudaram o endurecimento da PA11 durante a degradação oxidativa através da DSC e por cromatografia de permeação em gel. Os autores observaram um aumento de cristalinidade de filmes de PA11 com o tempo de envelhecimento em uma atmosfera oxidativa a uma temperatura de 110 °C. Da mesma maneira observaram uma queda de massa molar à medida que a cristalinidade aumentava. O autor associou o maior aumento da cristalinidade ao processo de recozimento durante as primeiras 48 horas, a medida que um comportamento semelhante foi observado em uma atmosfera livre de oxigênio. Entretanto, o aumento de cristalinidade durante as horas seguintes foi associado à cisão de cadeias (OKAMBA, 2016).

Dorna em seu estudo da degradação da PA11 encontra resultados, em termos de degradação, para a análise de DSC. Os valores das propriedades medidas pelo ensaio, especificamente nos termos da T_m , apresentam um aumento para diferentes tempos de envelhecimento quando comparadas com a amostra branca. As amostras de PA11 foram envelhecidas em ácido acético em 80 °C em períodos diferentes, entre 10 e 30 dias. Amostras com e sem plastificante foram processadas para a obtenção das amostras. O autor observa que o aumento do tempo de envelhecimento também aumentou a temperatura de fusão, mas não de maneira considerável, com exceção das amostras que sofreram extração de plastificante previamente ao ensaio (DORNA, 2016).

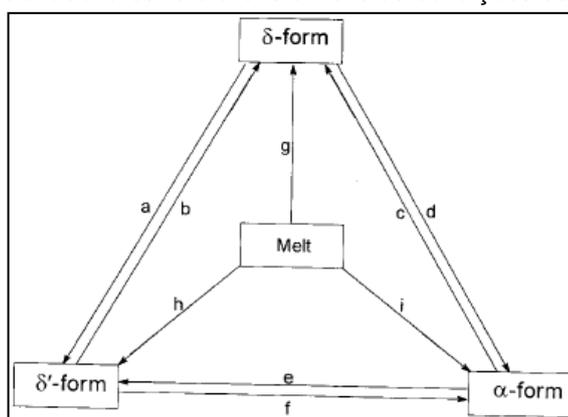
Maciel realizou um estudo sobre o envelhecimento da PA11 em água pura a 80 °C em tempos diferentes, até 18 dias. O polímero mostrou estabilidade na análise de absorção de água, variando seu peso em menos de 1% até o 18º dia. Este já era um resultado esperado, pois quanto mais grupos metilenos na cadeia linear, que diminui os efeitos das forças do tipo ligação hidrogênio, menor será a absorção de água. Não houve mudanças significativas na morfologia do material estudado. O recozimento a baixa temperatura auxiliou na manutenção da estrutura cristalina estabilizada na forma δ (pico em $2\theta = 20,5^\circ$), mesmo ao longo do processo de envelhecimento. Embora haja uma diminuição da cristalinidade do material, caracterizada pela diminuição da intensidade relativa do pico, ela não foi significativa. O módulo de elasticidade e o limite de resistência das amostras envelhecidas apresentam uma queda pouco significativa em relação ao material virgem. A partir destes resultados, é possível afirmar que o processo de recozimento a baixa temperatura a uma temperatura menor que 95 °C, mesmo em contato com água, não afeta o desempenho do material, uma vez que não houve mudança na forma cristalina (MACIEL, 2005).

Zhang e colaboradores estudaram as transições de fase sofridas pela PA11 em diferentes temperaturas e condição de cristalização, recozimento e estiramento. A Figura 16 mostra o resultado dessa pesquisa, um diagrama que relaciona as condições de processamento da amostra com a sua estrutura cristalina, onde:

- a. Resfriamento brusco;
- b. Aquecimento superior a 95 °C;
- c. Aquecimento acima de 95 °C;
- d. Cristalização isotérmica acima de 95 °C;

- e. Estirramento abaixo de 95 °C;
- f. Recozimento acima de 95 °C;
- g. A partir do fundido;
- h. Resfriamento em condições moderadas;
- i. Resfriamento brusco;
- j. Cristalização isotérmica do fundido acima de 95 °C (ZHANG; ZHANG; MO, 2001).

Figura 16. Diagrama relacionado à estrutura cristalina e às condições de processamento da PA11.



Fonte: ZHANG; ZHANG; MO, 2001.

Ao partir-se do princípio que o processo de fabricação da camada interna de vedação baseia-se na extrusão do polímero fundido sobre a carcaça metálica, no método tradicional de resfriamento, pode-se considerar que o processo de cristalização do polímero, durante o resfriamento, segue o caminho indicado pela letra **g** do diagrama. São formados cristais na forma δ mais estável em condições moderadas de cristalização. Porém, ao longo do tempo de uso, baseando-se na premissa de que o petróleo em contato com a camada de vedação seja aquecido até uma temperatura superior a 95 °C, há uma tendência de recristalização do polímero por recozimento. Essa tendência segue o caminho da letra **d**, levando a uma transformação de fase dos cristais da forma δ para a forma α (ZHANG; ZHANG; MO, 2001).

Bispo analisou amostras de PA 11 virgens e envelhecidas em petróleo a 90 °C e 110 °C, em tempos diferentes, com o objetivo de estudar seus efeitos no envelhecimento. As observações do estudo mostram uma queda do módulo de elasticidade e da resistência mecânica para temperaturas acima de 110 °C. Essas mesmas amostras mostraram mudança na fase cristalina, da forma δ para forma α , relacionada ao recozimento em temperatura acima de 95 °C. Apresentaram também

diminuição da massa molar, provavelmente associada a reações de hidrólise provocadas pela água presente no petróleo, efeito agravado pela sollicitação mecânica e pela temperatura (BISPO, 2008).

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

O duto flexível utilizado neste trabalho é um duto de topo de camadas não aderidas, desenvolvido para carregamentos dinâmicos em *sweet service* contendo um *rough bore*. A camada interna de vedação foi retirada de um duto pós-operação de um gasoduto por 14 anos, com temperatura de operação de 41°C, comercializado como Nylon 11. O conjunto foi exposto a um ambiente contendo CO₂, H₂S e CH₄ ao longo desse período. A camada de vedação utilizada como branco é composta do mesmo material, sem exposição em campo e de mesmo fabricante.

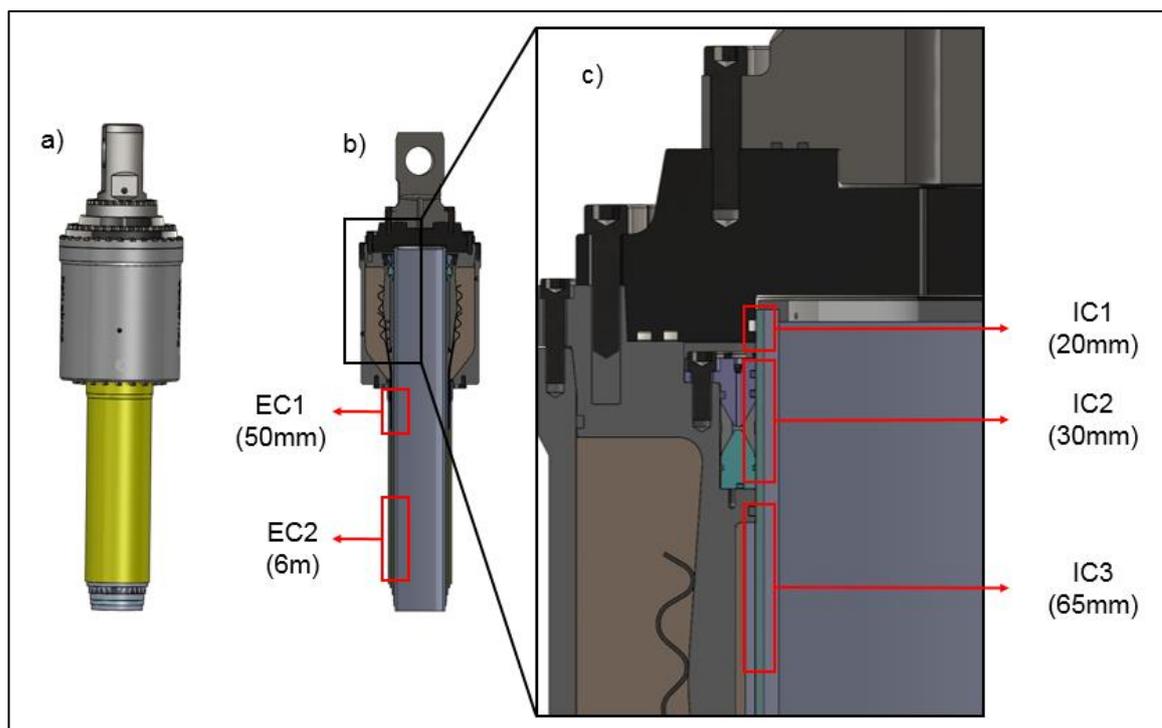
A Tabela 1 apresenta a nomenclatura das amostras retiradas da camada interna de vedação do duto flexível. As amostras IC1, IC2 e IC3 foram removidas da região interna do conector, enquanto que as amostras EC1 e EC2 foram removidas da região externa ao conector. A amostra IC1 foi removida de uma região que esteve em contato constante com o fluido durante a operação. A amostra IC2 foi obtida da região de atuação da vedação do conector, que permaneceu sob compressão durante todo o período. A amostra IC3 foi removida da região logo abaixo da vedação, ainda dentro do conector. A amostra EC1 é uma amostra removida da parte adjacente ao conector, enquanto que a amostra EC2 foi removida da região do duto que não teve qualquer contato com o conector e a amostra B é a amostra branca.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras retiradas da camada interna de vedação do *duto*.

Nomenclatura	Relação com o conector	Região de remoção	
		Distância do conector (m)	Tamanho da região (m)
B	-	-	-
EC1	Externo	0,01	0,05
EC2	Externo	2	0,1
IC1	Interno	-	0,02
IC2	Interno	-	0,03
IC3	Interno	-	0,065

A Figura 17 mostra as regiões de retirada das amostras a partir do duto flexível. O conector utilizado na figura é somente uma representação do conector usado em campo. Não foi possível obter a imagem do conector real devido a questões de autorização do fabricante.

Figura 17. Representação: a) do duto flexível (amarelo) em conjunto com o conector (cinza). b) Seção do duto flexível com detalhes do conector e da zona de remoção de 2 amostras. c) Ampliação da seção do conector com detalhes da remoção de mais 3 amostras.

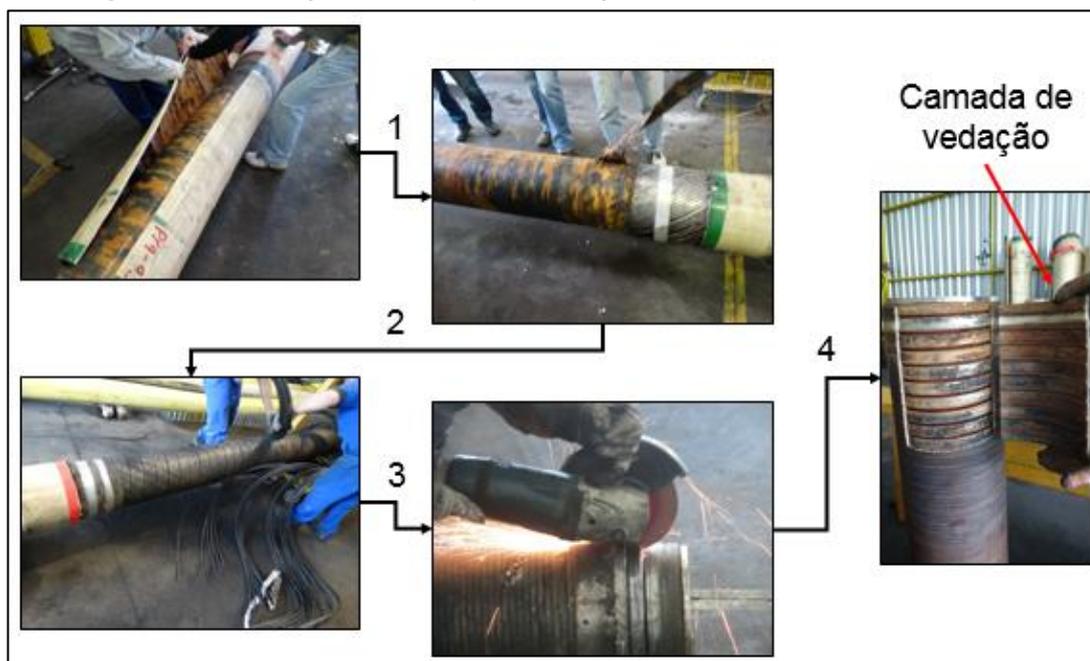


Fonte: O autor, 2018.

3.2 METODOLOGIA

As amostras foram retiradas diretamente dos dutos flexíveis através da dissecação realizada pelo laboratório. A Figura 18 mostra, de maneira resumida, as etapas da dissecação realizada para a retirada das amostras da região próxima ao conector até o passo 4, onde já é possível retirar a camada interna de vedação acoplada na carcaça do duto. A amostra retirada de um duto não utilizado passou pelo mesmo processo.

Figura 18. Dissecação realizada para obtenção de amostras dos dutos flexíveis.



Fonte: O autor, 2018.

Foram retiradas amostras de regiões diferentes do duto na região do conector (IC1, IC2 e IC3), conforme ilustrado na Figura 19. As amostras foram obtidas por meio de cortes longitudinais e posteriormente usinados com jato d'água na espessura requerida para as análises. As amostras EC1, EC2 e B passaram pelo mesmo processo.

Figura 19. Base para a remoção de amostras da camada de vedação interna retirada da região do conector.

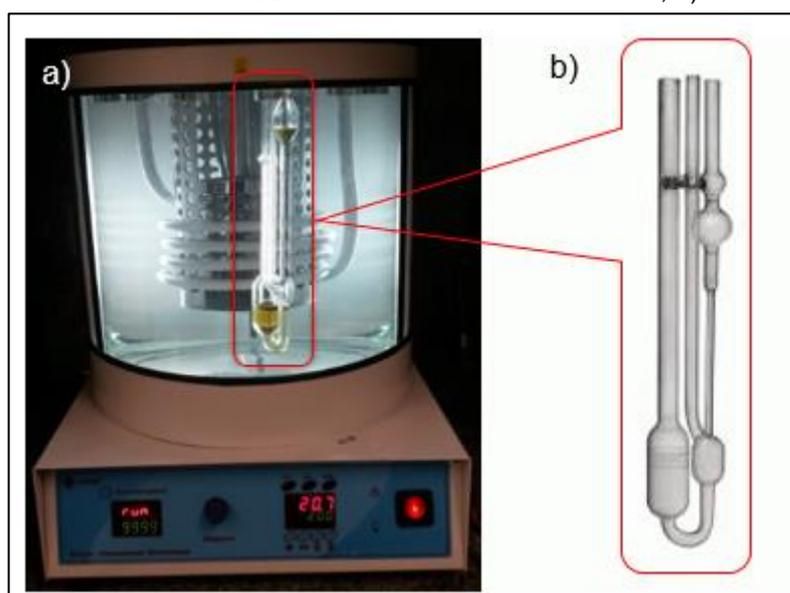


Fonte: O autor, 2018.

3.2.1 ENSAIO DE VISCOSIDADE

O ensaio de viscosidade foi baseado no relatório técnico API 17TR2 (2003). O equipamento utilizado neste ensaio foi um banho termostático para viscosidade Q303SR, conforme ilustrado pela Figura 20. O solvente utilizado foi m-cresol 99%. Antes de medir a viscosidade, as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 80 °C por 24 horas, e mantidas a temperatura ambiente em um dessecador. Foram preparadas soluções de concentração 5 mg/cm³ (145 mg da amostra em 30 ml de m-cresol). As amostras foram dissolvidas a 100 °C, sob agitação, durante 60 minutos. Após a dissolução do polímero, a solução foi filtrada com auxílio de millipore e na sequência adicionou-se a solução no bulbo do viscosímetro Ubbelohde (volume de 10 ml - diâmetro interno do capilar de 1,03 mm ± 2 %) e manteve-se a solução por 5 minutos para estabilização da temperatura. Posteriormente, utilizando uma seringa de polipropileno com *stopper* de borracha sintética, elevou-se o nível da solução até a marca superior do capilar e o tempo de escoamento foi medido até a segunda marca. Para cada amostra foram feitas soluções em duplicata e para cada uma delas foram realizadas 3 medidas de tempo. Assim que os tempos forem medidos devem ser realizados os cálculos para obtenção da viscosidade inerente. O resultado obtido é expresso em decilitros por grama (dL/g).

Figura 20. a) Banho viscosimétrico utilizado no ensaio de viscosidade e; b) Viscosímetro Ubbelohde.



Fonte: O autor, 2018.

3.2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi analisado em um calorímetro DSC Q20 TA Instruments, seguindo os parâmetros da norma ASTM D3418 (2015). As amostras foram submetidas a estágios de aquecimento e resfriamento, utilizando uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, num intervalo de 0 a 250 °C. Os testes foram iniciados equilibrando a temperatura em 0 °C seguindo o aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 250 °C; resfriando até 0 °C e novamente aquecendo até 250 °C. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade foram determinadas a partir do primeiro ciclo de aquecimento. A temperatura de cristalização foi determinada no resfriamento.

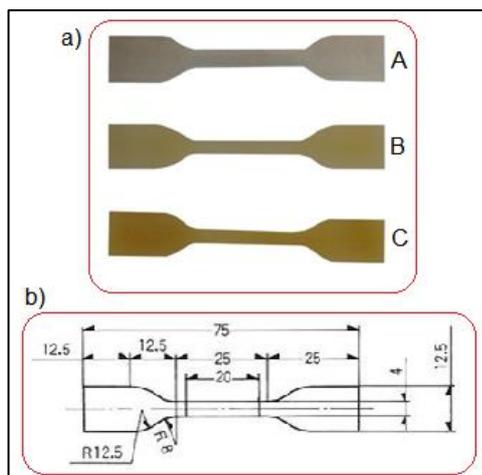
3.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise de degradação térmica das amostras foi realizada em um equipamento termogravimétrico modelo TGA Q50 TA Instruments de acordo com a norma ASTM E1131 (2014). O ensaio foi realizado na faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e sob atmosfera de N₂ a partir de 5 miligramas (mg) de amostra.

3.2.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5585H. O procedimento experimental utilizado foi baseado na norma ISO 527 (2012), utilizando célula de carga de 10 kN e velocidade de afastamento de 50 mm/min. Foram utilizados 5 corpos de prova (CPs) de cada região, moldados por uma navalha segundo a ISO 527-2-5A. As amostras (IC1, IC2 e IC3) não foram retiradas para este ensaio devido ao tamanho, que era inferior ao solicitado pela norma. Os CPs utilizados neste ensaio foram condicionados anteriormente ao início do teste por 24 h a 23 ± 2 °C com umidade relativa controlada em 50 ± 10 %. A Figura 21 mostra os CPs utilizados neste ensaio que estão de acordo com a norma citada obtidos por corte com navalha especificado em norma.

Figura 21. CPs utilizados para o ensaio de tração. a) A-B; B-EC2; C-EC1 e b) Medida dos CPs utilizados em milímetros.

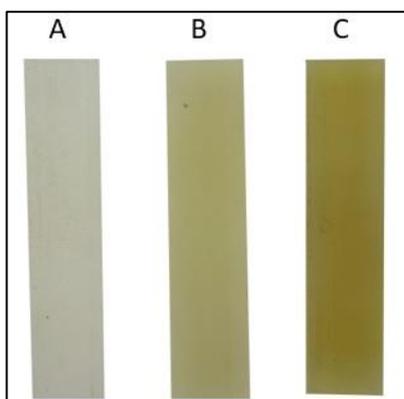


Fonte: O autor, 2018.

3.2.5 ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

O teste de DMTA foi realizado baseado na norma ASTM D5279 (2013), utilizando um reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101 com solicitação mecânica de flexão em dois pontos. O teste foi realizado na faixa de temperatura de 25 a 150 °C, sob frequência de 1 Hz e torque de 20 μ Nm. As amostras foram condicionadas em 23 ± 2 °C em umidade relativa controlada em 50 ± 5 % por 40 horas. O ensaio foi realizado com CPs retangulares de medidas 50 x 12 x 3 mm. A Figura 22 mostra os CPs utilizados neste ensaio que estão de acordo com a norma citada obtidos por corte com navalha especificado em norma. As amostras (IC1, IC2 e IC3) não foram retiradas para este ensaio devido ao tamanho, que era inferior ao solicitado pela norma.

Figura 22. CPs utilizados no ensaio de DMTA. A-B; B-EC2; C-EC1.



Fonte: O autor, 2018.

3.2.6 ENSAIO DE DUREZA

O ensaio de dureza foi realizado em CPs similares aos da Figura 22, cinco medidas de dureza por amostra, em um durômetro analógico Bareiss como ilustrado na Figura 23 na escala Shore D, conforme a norma ASTM D2240 (2010). As amostras foram condicionadas em 23 ± 2 °C em umidade relativa controlada em 50 ± 5 % por 24 horas. Deve-se ressaltar que durante a montagem do corpo de prova foi necessário empilhar as amostras para obter a espessura solicitada por norma, que é de 6 mm.

Figura 23. Durômetro utilizado no ensaio de dureza.



Fonte: O autor, 2018.

3.2.7 ENSAIO DE DENSIDADE

O ensaio de densidade foi realizado utilizando uma balança analítica modelo XP504, como mostra a Figura 24, baseado no método A da norma ASTM D792 (2008). As amostras foram condicionadas em 23 ± 2 °C em umidade relativa controlada em 50 ± 5 % por 40 horas. O líquido utilizado foi água à temperatura ambiente. Foram realizadas medidas em triplicata de cada amostra. Para cada medida foi utilizado aproximadamente 1g de material.

Figura 24. Balança analítica utilizada no ensaio de densidade.



Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 2 mostra a matriz de ensaios deste trabalho. Para as amostras retiradas da região IC1, IC2 e IC3 os ensaios de tração e DMTA não foram realizados devido à impossibilidade de obter-se CPs nas medidas exigidas pela norma. Para as demais amostras, todos os ensaios foram realizados.

Tabela 2. Matriz de ensaios para a camada interna de vedação.

Amostra	Ensaio						
	DSC	TGA	Dureza	Densidade	VIC	Tração	DMTA
B	x	x	x	x	x	x	x
EC2	x	x	x	x	x	x	x
EC1	x	x	x	x	x	x	x
IC1	x	x	x	x	x	-	-
IC2	x	x	x	x	x	-	-
IC3	x	x	x	x	x	-	-

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE VISCOSIDADE

A Tabela 3 mostra a média da viscosidade inerente corrigida (VIC) e a massa molar média em número (M_n) com os referentes valores de desvio padrão em parênteses das amostras avaliadas neste trabalho.

Tabela 3. Valores de VIC e M_n das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.

Amostra	VIC (dL/g)	M_n (kg/mol)
B	2,07 ± (0,00)	44,17 ± (0,00)
EC2	1,89 ± (0,01)	38,05 ± (0,01)
EC1	1,84 ± (0,00)	36,30 ± (0,00)
IC1	1,77 ± (0,01)	33,99 ± (0,01)
IC2	1,92 ± (0,00)	39,08 ± (0,00)
IC3	1,80 ± (0,01)	34,75 ± (0,01)

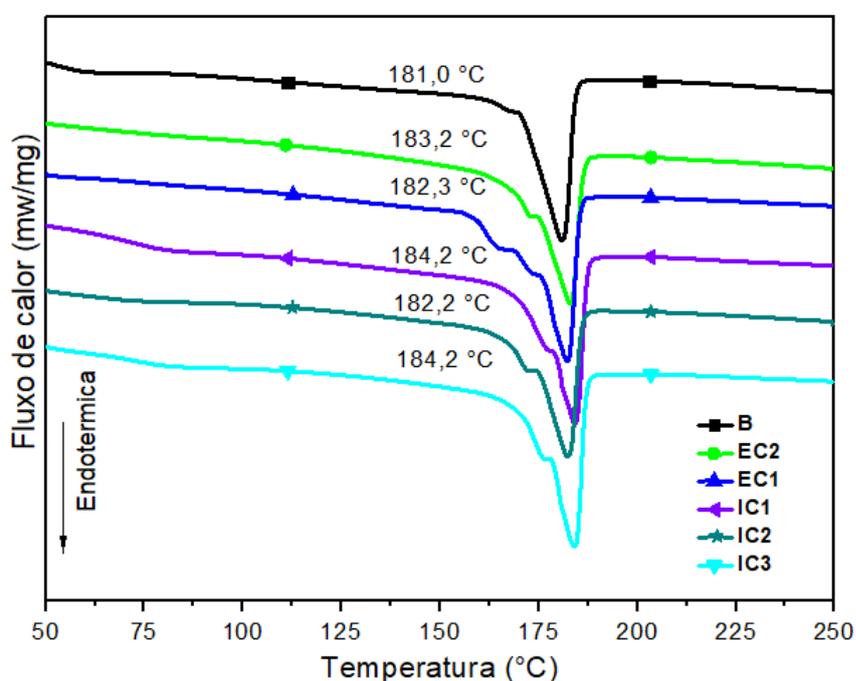
Os resultados mostrados na tabela indicam queda nos valores de VIC e de M_n para as amostras retiradas da camada de vedação. Quanto menores os valores de VIC e de M_n , maior é o nível de degradação observado no material. Este comportamento é mais acentuado na amostra IC1. O comportamento mais acentuado da amostra IC1 pode ser explicado devido a sua total exposição ao meio enquanto estava em operação. As demais amostras também foram expostas, porém em menor grau, possivelmente devido a proteção conferida pelas outras camadas do duto. A amostra IC2 foi a que demonstrou menor variação, provavelmente devido a proteção adicional do material de vedação utilizado no duto flexível. As alterações dos valores de VIC estão alinhadas com as alterações dos valores de M_n , indicando que houve quebra das ligações em macromoléculas maiores diminuindo estes valores para todas as amostras. Entretanto, de acordo com a API, a queda nestes resultados não implica em deterioração do material a ponto de comprometer o funcionamento do duto flexível. De fato, o valor crítico de VIC é de 1,20 dL/g. Se qualquer amostra apresentar um valor abaixo dessa referência, o nível de degradação do material é crítico e o duto

deve ser substituído, o que não seria o caso para nenhuma das amostras apresentadas acima.

4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A Figura 25 mostra as curvas endotérmicas do segundo ciclo de aquecimento obtidos por DSC. As curvas foram deslocadas entre si, em relação ao eixo y, com o intuito de facilitar a visualização dos resultados. A partir das curvas apresentadas observa-se mudança do estado sólido para o estado fundido a medida que o material é aquecido. Essa transição atinge um pico, indicando a temperatura de fusão (T_m), que é definido pelo ponto mínimo da curva de aquecimento. É possível observar a inflexão nas linhas base relativas à T_m na faixa de temperatura relativa de 180 °C para todas as amostras avaliadas.

Figura 25. Curvas endotérmicas do primeiro ciclo de DSC das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.



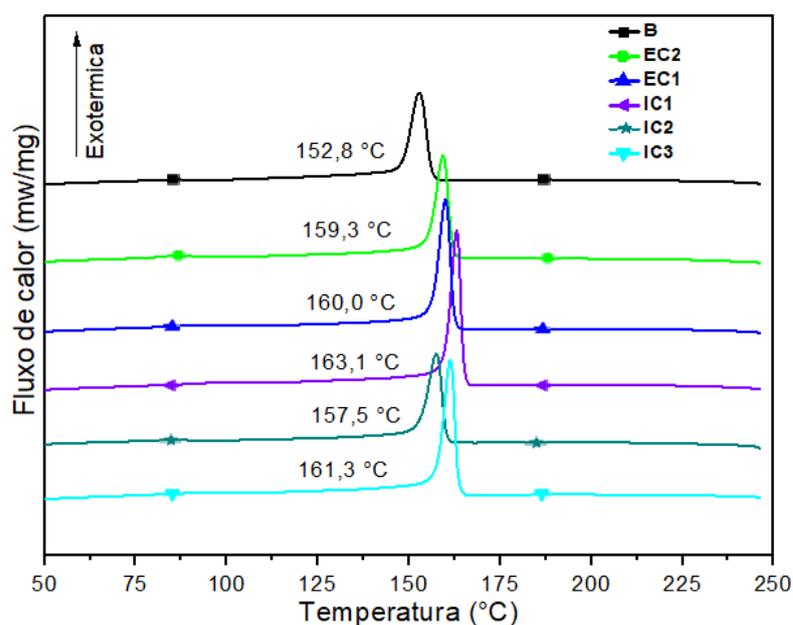
Fonte: O autor, 2018.

Os resultados observados indicam aumento na T_m de todas as amostras em relação à amostra B. Esse aumento foi mais acentuado na amostra IC1 e na amostra IC3 e a amostra que apresentou o menor aumento nesta propriedade foi a amostra

IC2. Esse comportamento foi similar ao apresentado nos resultados dos ensaios de VIC. Esse comportamento deve-se provavelmente à formação de cristalitos na cadeia polimérica das amostras IC1 e IC3, que são formados mais facilmente por cadeias menores e menos entrelaçadas na estrutura. Ao fundirem-se, os cristalitos necessitam de mais energia térmica para ganhar mobilidade durante este ensaio, ou seja, é dizer que é necessário aumentar a temperatura do sistema para a fusão ocorrer, o que indica degradação do material. Todas as amostras apresentaram este fenômeno. Os picos de fusão aparecem um pouco mais alargados com início da fusão em uma temperatura levemente superior à amostra B. Esse fenômeno deve-se provavelmente a diferença na geometria do material utilizado nos ensaios, uma vez que estes foram obtidos através de cortes manuais com o auxílio de um estilete.

A Figura 26 apresenta as curvas exotérmicas do ciclo de resfriamento obtidos na análise de DSC a partir do aquecimento anterior. O material inicialmente estava no estado fundido, a uma temperatura levemente abaixo de 250 °C, e foi resfriado até a temperatura ambiente. Observa-se mudança do estado fundido das amostras para o estado cristalino, que é indicado pelo ponto máximo da curva de resfriamento. Nota-se uma inflexão nas curvas, que determinam a temperatura de cristalização (T_c) das amostras, em uma temperatura superior à 150 °C para todas as amostras da camada de vedação.

Figura 26. Curvas exotérmicas de DSC das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.



Fonte: O autor, 2018.

Os maiores valores de T_c foram observadas nas amostras IC1 e IC3, 163,1 °C e 161,3 °C, respectivamente. Estes resultados são compatíveis com os observados nas curvas endotérmicas.

A Tabela 4 apresenta os valores de T_m , calor de fusão (ΔH_f), T_c , calor de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) das amostras. Os valores de T_m e T_c foram obtidos diretamente nos gráficos utilizando os pontos mínimos e máximos da inflexão das curvas. Já X_c foi obtido por meio do cálculo da relação entre ΔH_f , determinado pela área do pico de fusão obtida na análise, e o calor de fusão de referência de entalpia de fusão (ΔH°) da PA11 hipoteticamente 100% cristalina, 224 J/g, obtido na literatura (CANEVAROLO, 2004).

Tabela 4. Transições térmicas do segundo aquecimento obtidas por DSC das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
B	181 ± (3,81)	45,8 ± (0,96)	152,8 ± (3,22)	34,2 ± (0,72)	20,5 ± (0,43)
EC2	183,2 ± (4,13)	50 ± (1,11)	159,3 ± (3,56)	37,3 ± (0,82)	22,3 ± (0,50)
EC1	182,3 ± (3,89)	57,2 ± (1,22)	160 ± (3,40)	42,1 ± (0,91)	25,5 ± (0,55)
IC1	184,2 ± (3,64)	57,4 ± (1,13)	163,1 ± (3,17)	46,5 ± (0,91)	25,6 ± (0,50)
IC2	182,2 ± (3,64)	47,9 ± (0,96)	157,5 ± (1,92)	33,8 ± (0,66)	21,4 ± (0,42)
IC3	184,2 ± (3,68)	53,5 ± (1,07)	161,3 ± (3,19)	43,6 ± (0,87)	23,9 ± (0,47)

Os resultados mostrados da tabela evidenciam que a amostra IC1 apresentou a maior alteração quando comparada com a amostra B, sendo a variação positiva de 1,8% na T_m , 25,3% no ΔH_f , +6,7% na T_c , 36,0% no ΔH_c e de 24,9% no X_c . Já para a amostra IC2 observa-se que a alteração das propriedades citadas é pequena comparado com todas as outras amostras e confirma os resultados anteriores.

Ao estar exposto a condições de envelhecimento, o material apresenta quebra de ligações químicas da sua estrutura polimérica, e conseqüentemente cadeias menores adquirem maior mobilidade que cadeias maiores e a cristalização do polímero é favorecida. Durante o resfriamento, é necessária uma menor quantidade de energia para formar os cristais, uma vez que as macromoléculas são menores e tem mais mobilidade. Assim, espera-se que o grau de cristalinidade calculado a partir

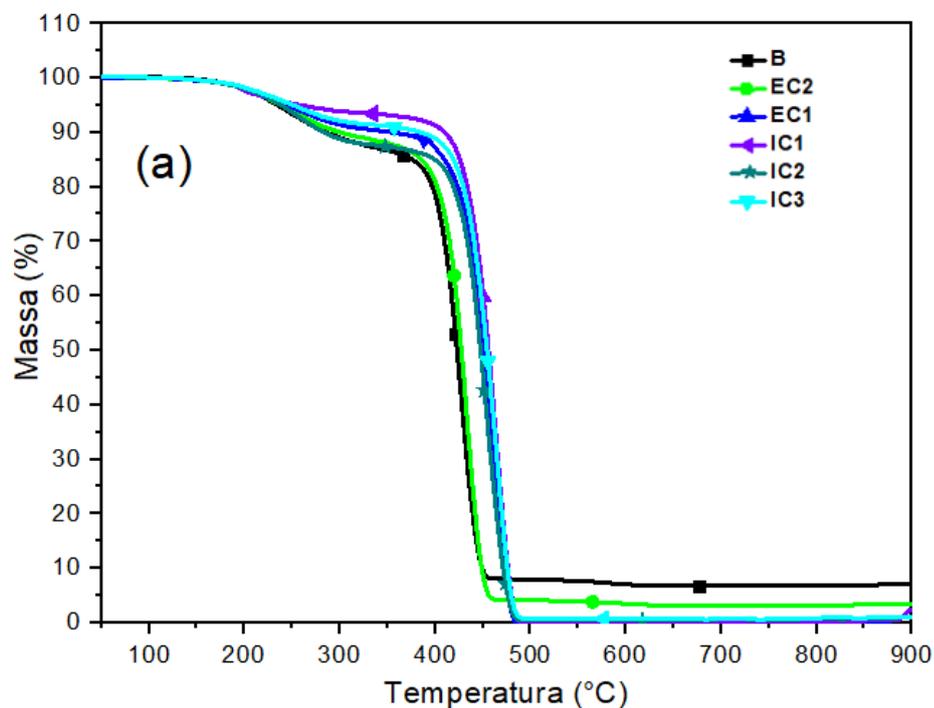
do segundo aquecimento aumente para a poliamida degradada. Esse fenômeno é observado nas amostras IC1 e IC3 inicialmente, entretanto, a amostra EC1 também apresenta o fenômeno, uma vez que o valor de X_c apresentado é o segundo maior numericamente. O valor obtido para estas propriedades pode indicar que o plastificante do material já não está mais presente na concentração inicial, o que aumenta as temperaturas das curvas de transição.

A amostra IC1 apresentou o maior nível de degradação mesmo quando a sua exposição teve o mesmo tempo que as outras amostras. A provável explicação é que a região esteve exposta diretamente ao ambiente, a ponto de perder o plastificante da estrutura, enquanto as outras amostras estiveram em regiões circundadas por outros materiais, como os arames metálicos da estrutura do duto, e ficaram menos expostos. O resultado obtido no ensaio de DSC mostra relação direta com o ensaio de VIC.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

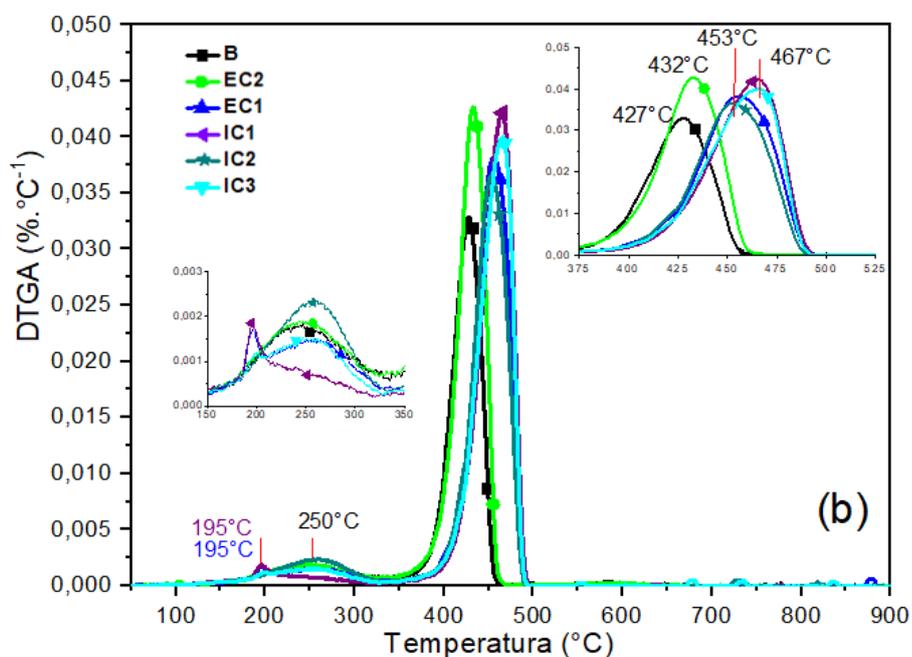
As figuras 27 e 28 apresentam os termogramas com as curvas TG e DTG em função da temperatura. O primeiro evento, na faixa dos 250 °C, indica a perda de massa relacionada com a perda de aditivos de baixo peso molecular e de maior volatilidade, como os plastificantes. Já o segundo evento, na faixa de 450°C, está relacionado a degradação da estrutura do polímero e quebra das ligações entre os carbonos da cadeia principal. A estabilidade observada na curva após o último evento é relativa as cargas inorgânicas de material sólido presente no polímero, provenientes de sua fabricação.

Figura 27. Curvas TG (a) das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 28. Curvas DTG (b) das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.



Fonte: O autor, 2018.

Todas as amostras apresentaram dois eventos, sendo o primeiro na faixa entre 195 e 300 °C, e o segundo na faixa entre 350 e 470 °C. O plastificante é um aditivo

utilizado para melhorar a flexibilidade da cadeia e a composição inicial da fabricação de dutos. Geralmente é adicionado em torno de 12% e é o primeiro componente a decompor, se presente. A largura da banda da curva DTGA do primeiro evento indica que esta reação é lenta em comparação com o segundo evento. As amostras IC1 e EC1 apresentaram picos adicionais de DTGA mais agudos nesta região, além do comportamento similar que as demais amostras apresentaram. A Tabela 5 mostra a relação entre o percentual de perda de massa e as faixas de temperatura obtidas através do ensaio de TGA para as amostras. Os valores de perda de massa da faixa de temperatura de 30 – 360 °C determinam a porcentagem de extraíveis do polímero e foram utilizados no cálculo de obtenção da VIC.

Tabela 5. Perda de massa e faixas de temperatura das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com amostra B.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
B	30 - 360	14,1 ± (0,9)
	360 - 500	78,3 ± (3,3)
	500 - 900	7,3 ± (0,4)
EC2	30 - 360	12,5 ± (0,7)
	360 - 500	83,4 ± (4,0)
	500 - 900	3,6 ± (0,1)
EC1	30 - 360	10,1 ± (0,2)
	360 - 500	91,1 ± (2,6)
	500 - 900	0,0 ± (0,0)
IC1	30 - 360	7,0 ± (0,8)
	360 - 500	93,2 ± (1,8)
	500 - 900	0,0 ± (0,0)
IC2	30 - 360	12,8 ± (1,0)
	360 - 500	86,7 ± (3,1)
	500 - 900	0,4 ± (0,1)
IC3	30 - 215	9,2 ± (0,3)
	360 - 500	90,1 ± (2,0)
	500 - 900	0,5 ± (0,1)

O fato das curvas da análise apresentarem dois eventos indica que todas as amostras possuíam plastificante na sua estrutura. A medida que o material sofre envelhecimento o plastificante é removido e a estrutura do polímero perde suas capacidades originais. As amostras IC1 e IC3 apresentaram a maior perda de plastificante dentre as amostras analisadas, enquanto que as amostras IC2 e EC2 apresentaram quantidade de plastificante próxima à amostra B. Os resultados seguem a mesma lógica dos ensaios de DSC e de VIC, em particular para a amostra IC1, que apresentou resultados similares para estas análises. Entretanto, a quantidade de plastificante é praticamente a metade da amostra branca, que não foi exposta a efeitos de envelhecimento. Esse resultado é um indicativo de que o material sofreu alteração de suas propriedades químicas, mas não a ponto de comprometer a estrutura do duto flexível, uma vez que após 14 anos de uso o plastificante se encontra presente na estrutura do polímero.

4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Tabela 6 apresenta a média e desvio padrão dos valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo elástico das amostras B, EC2 e EC1 com os respectivos valores de desvios padrão em parênteses obtidos a partir do ensaio de tração. Não foi possível realizar ensaio de tração nas demais amostras da região do conector (IC1, IC2 e IC3) devido à limitação dimensional (faixa estreita no sentido longitudinal) para a retirada de corpos de prova.

Tabela 6. Valores de tensão máxima, alongamento na ruptura e módulo elástico das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico* (MPa)
B	45,5 ± (2,9)	453 ± (35)	178,4 ± (9,5)
EC2	42,2 ± (3,2)	439 ± (37)	177,9 ± (5,5)
EC1	38,8 ± (5,2)	409 ± (51)	180,7 ± (6,6)

*Módulo obtido a partir da velocidade de 50mm/min.

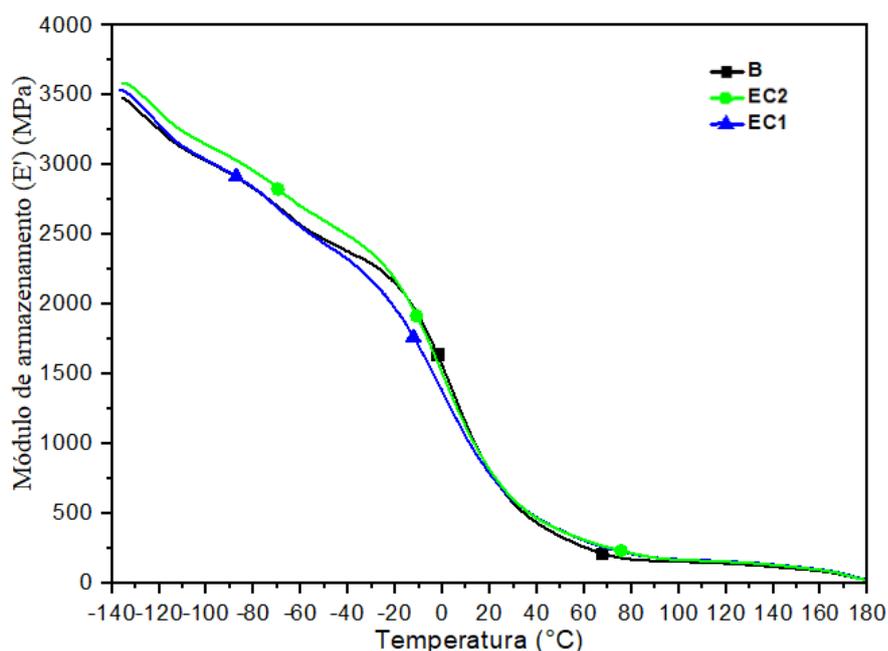
Observa-se que o módulo de elasticidade e de alongamento na ruptura praticamente não se alterou entre as amostras, pois os valores ficaram dentro do

desvio padrão. Já para a tensão máxima observa-se uma leve diminuição para a amostra EC1. Esse resultado deve-se provavelmente à quebra da ligação química de algumas cadeias do polímero, que diminuem a resistência mecânica do material, indicando que houve diminuição da massa molar do polímero quando comparada com a amostra branca. Os resultados anteriores indicam que a amostra EC1 sofreu os efeitos do envelhecimento em maior grau, porém em termos de propriedades mecânicas, estes efeitos não influenciaram drasticamente no comportamento do material frente a aplicação de forças trativas, indicando que essa propriedade está próxima ao do material originalmente utilizado.

4.5 ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

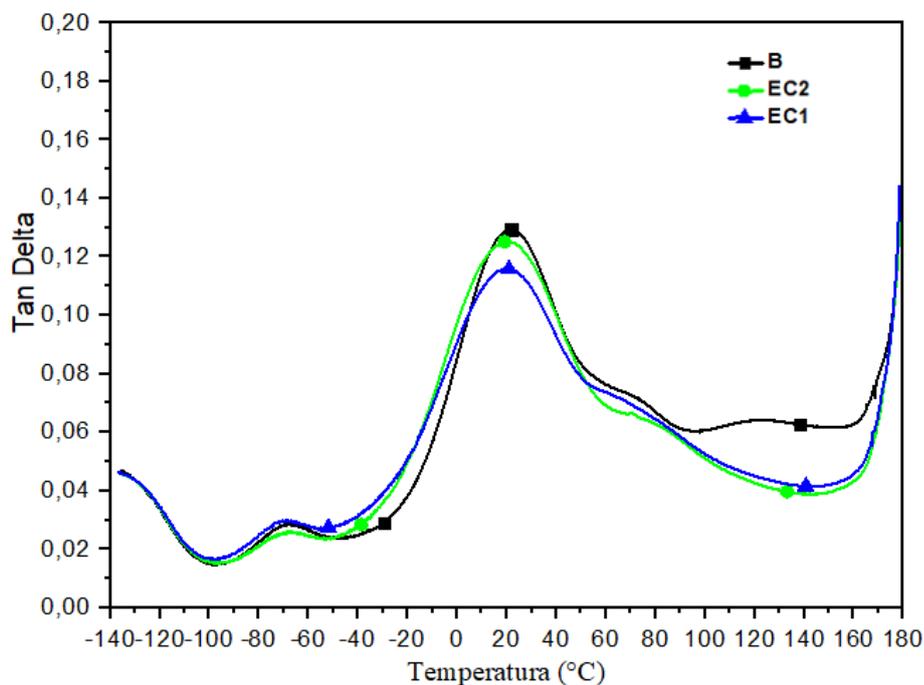
A Figura 29 apresenta os resultados do ensaio de DMTA em relação ao módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. É possível observar um comportamento similar nas curvas para as amostras avaliadas, que apresentaram inflexão da curva na faixa de 0°C a 40°C , que representa a T_g dos materiais. A Figura 30 apresenta a curva de Tan Delta ($\tan \delta$) incluindo as oscilações da faixa de -140°C até -60°C , definindo a transição secundária T_{β} , a faixa de 0°C a 40°C , até a perda das propriedades mecânicas originais em 180°C .

Figura 29. Curvas de módulo de armazenamento (E') das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 30. Curvas de $\tan \delta$ das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.



Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 7 apresenta E' , $\tan \delta$ e a T_g das amostras B, EC2 e EC1. Não foi possível realizar o ensaio nas demais amostras (IC1, IC2 e IC3) devido à limitação dimensional (faixa estreita no sentido longitudinal) para a retirada dos CPs.

Tabela 7. Valores de módulo de armazenamento, da $\tan \delta$ e da temperatura de transição vítrea das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.

Amostra	Tan δ a 25°C	T_g (°C)	E' (MPa a 25°C)
B	0,13 ± (0,06)	21,59 ± (1,18)	674,2 ± (23,66)
EC2	0,13 ± (0,08)	20,46 ± (2,03)	686,8 ± (26,01)
EC1	0,12 ± (0,06)	20,26 ± (1,52)	680,1 ± (20,23)

Fonte: O autor, 2018.

O valor de $\tan \delta$ permaneceu praticamente inalterado para as amostras analisadas, assim como os valores de E' . Para os valores de T_g , nota-se também uma pequena queda das amostras envelhecidas em comparação com a amostra branca. Apesar de apresentar um resultado similar ao apresentado no ensaio de tração para

as amostras EC1 e EC2, os valores obtidos neste ensaio não indicam que os efeitos do envelhecimento causaram um nível de degradação considerável nas amostras analisadas. Se houvesse a degradação, a queda esperada nos valores de T_g deveria ser maior, uma vez que a ausência de plastificante antecipa o pico de $\tan \delta$, assim como a ausência de cadeias principais de grande massa molar.

4.6 ENSAIOS DE DUREZA

A Tabela 8 apresenta os valores de dureza Shore D para as amostras retiradas da camada de vedação após uso e para a amostra branca.

Tabela 8. Valores de dureza Shore D das amostras retiradas da camada de vedação em comparação com a amostra B.

Amostra	Medidas de Dureza Shore D					Média
	1	2	3	4	5	
B	60	62	61	61	62	61
EC2	60	59	60	61	59	60
EC1	61	60	61	62	61	61
IC1	65	63	63	64	62	63
IC2	62	60	58	60	58	60
IC3	63	62	62	60	60	61

Fonte: O autor, 2018.

De todas as amostras a que apresentou maior dureza quando comparada com a amostra branca foi a IC1. Entretanto, essa variação corresponde a aproximadamente 3% de aumento em comparação com a amostra virgem, valor pequeno para que possibilite a avaliação da degradação do material com esta técnica. Assim, para esta propriedade mecânica, pode-se afirmar que as amostras se mantiveram próximas das características originais. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de tração e nos ensaios de DMTA para as amostras EC1 e EC2.

4.7 ENSAIOS DE DENSIDADE

A Tabela 9 apresenta os valores de densidade para as amostras retiradas da camada de vedação após uso e para a amostra branca retirada de um duto não utilizado, com seus respectivos desvios padrão entre parênteses.

Tabela 9. Valores de densidade das amostras retiradas da camada de vedação e da amostra B.

Amostra	Densidade (g/cm³)
B	1,049 ± (0,001)
EC2	1,043 ± (0,001)
EC1	1,040 ± (0,001)
IC1	1,038 ± (0,001)
IC2	1,044 ± (0,001)
IC3	1,040 ± (0,001)

Fonte: O autor, 2018.

Nas amostras retiradas da camada de vedação é possível observar queda da densidade em relação à amostra branca, porém em uma magnitude muito baixa, apenas na terceira casa decimal. A medida que o plastificante é removido do material durante o seu uso, vazios se formam na cadeia polimérica diminuindo a densidade observada. A maior queda é observada na amostra IC1, indicando que possivelmente foi a amostra que perdeu a maior quantidade de plastificante. Esse resultado é compatível com a análise realizada no ensaio de TGA. Já a amostra IC2 apresentou valor muito próximo ao apresentado pela amostra B, devido ao seu menor contato com o fluido.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada a análise PA11 utilizada na camada de vedação interna de um *duto* retirado de operação por meio das seguintes técnicas experimentais: calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, ensaios de tração, análise termodinâmico mecânica, ensaios de dureza, ensaios de densidade e viscosidade. As amostras foram retiradas de diferentes regiões do *duto*, sendo elas a região mais próxima ao conector (EC1), três regiões da camada de vedação no conector (IC1, IC2, IC3) e uma amostra da região de topo de uma área mais distante do conector (EC2). Os resultados das amostras descritas foram comparados com uma amostra branca retirada de um *duto* não utilizado (B).

Os resultados indicam que as propriedades da amostra IC1 apresentaram as maiores variações quando comparadas com as da amostra B, sendo: temperatura de fusão (+1,8%), temperatura de cristalização (+6,7%) e grau de cristalinidade (+24,9%), perda de plastificante (-50,0%), dureza (+3,3%), densidade (-1,1%), viscosidade (-14,5%) e massa molar média em número (-24,2%). A partir das análises realizadas, há indícios de alterações nas propriedades da PA11 utilizada na camada de vedação interna em função da região do *duto* e das condições de operação. No entanto, os resultados de todas as regiões analisadas não indicam deterioração excessiva. É possível notar diferença nas propriedades químicas das amostras analisadas, mas em termos de propriedades mecânicas, a queda destas propriedades não causou danos que pudessem comprometer a utilização da camada de vedação no *duto* flexível.

O processo de hidrólise é o que rege a degradação da PA11 para as aplicações *offshore*. Há décadas que estudos de simulação são realizadas com este material, em diferentes meios e condições que estimulam a degradação acelerada. Para o material deste estudo, as condições de envelhecimento eram menos severas, principalmente pela baixa temperatura e pela ausência ou pela quase nula presença de H₂O. Por isso, apesar do tempo de aplicação ser de 14 anos, o polímero da camada interna de vedação deste *duto* suportou as diversas condições a que foi submetido e não degradou em níveis catastróficos. Suas propriedades, em geral, se mantiveram ao longo dos anos, permitindo a exploração segura de petróleo no poço, e confirmam dados de simulações realizadas em estudos passados por outros autores.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base no trabalho realizado e nos resultados gerados nesta investigação fundada na degradação do polímero da camada interna de vedação de um *duto* proveniente do uso em campo, são sugeridos os seguintes temas para trabalhos futuros:

1. Avaliar a fugacidade aos gases CO₂ e H₂S em diferentes condições de pressão e temperatura que simulem condições reais de operação, com o objetivo de verificar se há diferença nos valores projetados.
2. Realizar o envelhecimento acelerado e controlado de amostras não utilizadas em campo, nas mesmas condições do material utilizado neste estudo, a fim de determinar uma curva de Arrhenius para o material.
3. Realizar simulações numéricas para verificar os efeitos da degradação na fugacidade aos gases CO₂ e H₂S.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. **Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás no Brasil: Ações em Curso e Rodadas de Licitações 2018-2019**. Rio de Janeiro: Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis, 2018.

API. **17TR2: The Ageing of PA-11 in Flexible Pipes**. Washington, D.C.: American Petroleum Institute, 2003.

API. **The ageing of PA-11 in flexible pipes**: API Technical Report 17TR2. Washington D. C.

API. **17J: Specification for Unbonded Flexible Pipe**. WASHINGTON, D.C.: American Petroleum Institute, 2014.

ASTM. **D792: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**. United States.

ASTM. **D2240: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**. United States.

ASTM. **D5279: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Torsion**. United States.

ASTM. **E1131: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. United States.

AZEVEDO, L. **O tempo certo de explorar o pré-sal**. Rio de Janeiro: Macaé Offshore, 2007.

BAI, Y.; BAI, Q. **Subsea engineering handbook**. Burlington, MA: Gulf Professional Pub, 2010.

BISPO, C. E. R. M. **Efeito do Envelhecimento da Poliamida 11 em Petróleo Sobre as Propriedades Térmicas e Mecânicas**. 2008. UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

BRONZATTI, F. L.; NETO, A. I. Matrizes Energéticas no Brasil: Cenário 2010-2030. In: 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** . In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Rio de Janeiro

CANEVAROLO, S. V. (ED.). **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS**. [s.l.] : Artliber, 2004.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros. Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. [s.l.] : Artliber, 2010.

COSER, T. B. **AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO PROTETOR DE ALUMÍNIO APLICADO A ARAMES DA ARMADURA DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS**. 2016. UFRGS, Porto Alegre, 2016.

DE ALMEIDA, G. S. G.; DE SOUZA, W. B. **Processamento de Polímeros por Extrusão e Injeção. Conceitos, Equipamentos e Aplicações.** [s.l.] : Érica, 2015. v. 1º

DE NEGREIROS, L. A. S. **Avaliação Da Resistência À Fadiga E Corrosão-Fadiga Da Armadura De Tração De Um Duto Flexível Retirado De Operação.** 2016. UFRGS, Porto Alegre, 2016.

DE PAOLI, M. A. **DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS.** [s.l.] : Wiki Chemkeys, 2008. v. 2

DORNA, Mariana Zófoli. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA POLIAMIDA 11 PELA TÉCNICA DE ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI). [s. l.], p. 85, 2016.

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes.** Trondheim, Marintek: 4Subsea, 2014.

FERRO, F.; TEIXEIRA, P. **Os Desafios do Pré-Sal:** Caderno de Altos Estudos 5. Brasília.

IEA. **World Energy Outlook 2017.** França: International Energy Agency, 2017. . Acesso em: 6 jun. 2018.

ISO. **527: Determination of tensile properties.** Switzerland: International Standard, 2012.

JOLLY, L. et al. Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension. **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 25, p. 6839–6851, 2002.

JORGE, F.; DOWE, A.; BARON, C. PA12 FOR OFFSHORE FLEXIBLE PIPES AND HIGH PRESSURE GAS PIPES. **Annual Meeting**, The Polymer Processing Society. [s. l.], n. 23rd, The Polymer Processing Society, 2012.

KUCHANOV, S.; SLOT, H.; STROEKS, A. Development of a quantitative theory of polycondensation. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 29, p. 563–633, 2004.

MACIEL, G. O. Avaliação Comparativa das Propriedades Mecânicas do Nylon 11 e do Nylon 6 em Diferentes Estágios de Degradação. In: 2005, Maceio. **Anais...** . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. Maceio

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** 2ª ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MEYER, A. Characterizing and Modeling the analysis of polyamide-11 in pH 7 Water Environment. [s. l.], v. 42, p. 2784–2788, 2002.

NATIONAL OILWELL VARCO. **Designing Flexible Pipes.** 2018. Disponível em: <https://www.nov.com/Segments/Completion_and_Production_Solutions/Subsea_Production_Systems/Flexible_Pipe_Systems/Designing_Flexible_Pipes/Materials_and_Profiles/Materials_and_Profiles.aspx>.

NELSON, W. E. **Nylon Plastics Technology**. London: The Plastics and Rubber Institute, 1976.

OKAMBA-DIOGO, Octavie et al. Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation. **Polymer**, [s. l.], v. 82, p. 49–56, 2016.

PETROBRÁS. **Plano de Negócios e Gestão 2018-2022**. Rio de Janeiro.

VILLELA, M. J. R. **Análise Do Comportamento Da Temperatura Em Sistemas De Produção De Petróleo: Comparação Entre Completação Seca E Molhada**. 2005. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.

ZHANG, Q.; ZHANG, H.; MO, Z. Crystal transitions of nylon 11 under drawing and annealing. [s. l.], v. 42, p. 375–381, 2001.