

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Marcella Aguiar Rodrigues**



AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS  
NANOCOMPÓSITOS COMO ESTRATÉGIA DE MITIGAÇÃO DO  
FENÔMENO DE SCC-CO<sub>2</sub> EM DUTOS FLEXÍVEIS

RIO DE JANEIRO

2024

Marcella Aguiar Rodrigues

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS COMO  
ESTRATÉGIA DE MITIGAÇÃO DO FENÔMENO DE SCC-CO<sub>2</sub> EM DUTOS FLEXÍVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

2024

## CIP - Catalogação na Publicação

R696a Rodrigues, Marcella Aguiar.  
Avaliação das propriedades de materiais nanocompósitos como estratégia de mitigação do fenômeno de SCC-CO2 em dutos flexíveis / Marcella Aguiar Rodrigues. -- Rio de Janeiro, 2024.  
105 f.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Dutos flexíveis. 2. Permeação. 3. Nanocompósitos. 4. PA11. 5. Grafeno. I. Borges, Cristiano Piacsek, orient. II. Título.

Marcella Aguiar Rodrigues

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS COMO  
ESTRATÉGIA DE MITIGAÇÃO DO FENÔMENO DE SCC-CO<sub>2</sub> EM DUTOS FLEXÍVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado em 8 de fevereiro de 2024.

---

Cristiano Piacsek Borges, D.Sc., UFRJ

---

Ricardo Schmitz Ongaratto, D.Sc., UFRJ

---

Marlon Demaurir Cozine Silva, D.Sc., Baker Hughes

Rio de Janeiro  
2024

*Dedico este trabalho à mulher incrível que, desde os meus primeiros passos, incentivou-me a buscar conhecimento e excelência. Minha mãe, que plantou as sementes do meu interesse pela engenharia quando fez o meu primeiro contato com a indústria de flexíveis em 2003. Este trabalho representa uma jornada construída desde a minha infância.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família, em especial à minha mãe Elian, por não ter medido esforços para me prover uma educação de qualidade. Obrigada por me ouvir, por me aconselhar, e por me incentivar a sair da minha zona de conforto.

À Baker Hughes, gostaria de expressar minha gratidão ao time incrível que estive ao meu lado durante meu estágio e a elaboração deste trabalho. A colaboração e o suporte técnico que recebi foram fundamentais para o meu crescimento profissional e acadêmico. Agradeço em especial aos meus gestores, Alexandre Barreto, Felipe Lanção, e Thalita Silva, por toda paciência e incentivo, à “turma 6D”, pelos momentos de descontração, e ao Marlon Cozine, por dedicar seu tempo e compartilhar sua expertise.

Gostaria de agradecer também ao meu orientador, professor Cristiano Borges, pelo incentivo, dedicação e ensinamentos transmitidos durante a minha graduação e ao longo deste projeto.

Agradeço de coração aos meus amigos, em especial ao período de 2016.2 e agregados. Obrigada por todas as *tours* que vivemos juntos durante essa jornada, pelos nossos grupos de estudo e, principalmente, pela presença constante, mesmo nos momentos em que a distância física parecia ser um obstáculo. Ao Breno, obrigada pela nossa amizade que supera fronteiras, e por acreditar no meu potencial como engenheira.

Este trabalho não seria completo sem reconhecer a importância de cada um de vocês na minha trajetória acadêmica. Obrigada por serem parte integral deste capítulo da minha vida.

## RESUMO

RODRIGUES, Marcella. **Avaliação das propriedades de materiais nanocompósitos como estratégia de mitigação do fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub> em dutos flexíveis**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

No Brasil, os dutos flexíveis submarinos desempenham um papel crucial na exploração de petróleo e gás, sendo constituídos por diversas camadas poliméricas e metálicas sobrepostas. Cada camada desempenha uma função específica para garantir o desempenho estrutural ideal. A primeira camada polimérica tem como principal função assegurar a estanqueidade. No entanto, o fenômeno de permeação permite que moléculas de baixa massa molar presentes no interior do duto (*bore*) atravessem essas camadas, alcançando o Espaço Anular. No contexto do pré-sal brasileiro, caracterizado por elevadas concentrações de CO<sub>2</sub>, surge o desafio adicional do fenômeno de Corrosão sob Tensão por CO<sub>2</sub> (SCC-CO<sub>2</sub>). A permeação desse gás ácido pode acelerar a corrosão das armaduras metálicas, reduzindo drasticamente a vida útil do duto. O presente trabalho aborda a aplicação de materiais nanocompósitos de Nylon 11 (PA11) incorporados por nanoplaquetas de grafeno em dutos flexíveis no intuito de reduzir a permeação de moléculas de baixa massa molar e mitigar o fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub>. Foram analisados três diferentes artigos científicos com o intuito de explorar as propriedades otimizadas desses materiais, com destaque para resistência mecânica e redução da permeabilidade. Os resultados indicam melhorias nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e tenacidade à fratura, ressaltando a importância da distribuição homogênea das partículas de reforço na matriz polimérica. Além disso, esses nanocompósitos apresentam propriedades aprimoradas como barreira de gases, evidenciando melhorias consideráveis na permeação, mesmo com baixos teores de grafeno. Adicionalmente, uma análise econômica foi conduzida para examinar os custos de matéria-prima entre dutos flexíveis convencionais e a proposta de substituição de uma camada metálica por uma nanocompósita. Os resultados apontam a viabilidade econômica da proposta, com reduções substanciais no peso do duto e, conseqüentemente, custos de instalação.

Palavras-chave: Dutos flexíveis; Permeação; Nanocompósitos; PA11; Grafeno; Corrosão sob Tensão; CO<sub>2</sub>; SCC-CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

RODRIGUES, Marcella. **Avaliação das propriedades de materiais nanocompósitos como estratégia de mitigação do fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub> em dutos flexíveis.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

In Brazil, submarine flexible pipelines play a crucial role in oil and gas exploration, consisting of various overlapping polymeric and metallic layers. Each layer serves a specific function to ensure optimal structural performance. The primary function of the first polymeric layer is to contain the process fluid within the pipe bore. However, the permeation phenomenon allows low molar mass molecules within the pipe bore to traverse these layers, reaching the Annulus Environment. In the context of the Brazilian pre-salt, characterized by elevated concentrations of CO<sub>2</sub>, the additional challenge of CO<sub>2</sub> Stress Corrosion Cracking (SCC-CO<sub>2</sub>) arises. Permeation of this acidic gas can accelerate the corrosion of metal reinforcements, significantly reducing the pipeline's service life. This study addresses the application of Nylon 11 (PA11) nanocomposite materials incorporated with graphene nanoplatelets in flexible pipelines with the aim of reducing the permeation of low molar mass molecules and mitigating the SCC-CO<sub>2</sub> phenomenon. Three different scientific articles were analyzed to explore the optimized properties of these materials, emphasizing mechanical strength and permeability reduction. The results indicate improvements in mechanical properties such as tensile strength and fracture toughness, highlighting the importance of a homogeneous distribution of reinforcement particles in the polymer matrix. Additionally, these nanocomposites exhibit enhanced gas barrier properties, demonstrating significant improvements in permeation even at low graphene concentrations. Furthermore, an economic analysis was conducted to examine raw material costs between conventional flexible pipelines and the proposal to replace a metallic layer with a nanocomposite. The results point to the economic viability of the proposal, with substantial reductions in pipeline weight and, consequently, installation costs.

Keywords: Flexible pipelines; Permeation; Nanocomposites; PA11; Graphene; Stress Corrosion Cracking CO<sub>2</sub>; SCC-CO<sub>2</sub>.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Camadas do pré-sal brasileiro .....	1
Figura 2: Delimitações dos reservatórios do pré-sal brasileiro .....	2
Figura 3: Arranjo submarino de exploração de poços petrolíferos .....	3
Figura 4: Vista esquemática do posicionamento de risers e flowlines .....	7
Figura 5: Diferentes configurações de <i>risers</i> flexíveis .....	8
Figura 6: Multicamadas de dutos flexíveis.....	9
Figura 7: Perfil de Carcaça interna .....	10
Figura 8: Processo de extrusão da Barreira de Pressão .....	11
Figura 9: Perfis de Armadura de Pressão .....	12
Figura 10: Duto flexível após sofrer falha por <i>birdcaging</i> .....	13
Figura 11: Multicamadas de dutos flexíveis com Isolamento Térmico.....	14
Figura 12: Ilustração de um end-fitting clássico .....	15
Figura 13: Espaço Anular de um duto flexível.....	16
Figura 14: Esquematização de Espaço Anular alagado pela água do mar após rompimento da Capa Externa.....	16
Figura 15: Permeação no Espaço Anular .....	17
Figura 16: Estrutura molecular do PVDF.....	19
Figura 17: Estrutura molecular do PA11 e PA12.....	20
Figura 18: Mecanismo simplificado da reação de hidrólise da poliamida .....	23
Figura 19: Curvas de predição da vida útil do PA11.....	25
Figura 20: Curvas de predição do tempo de vida útil do PA11 e PA12.....	26
Figura 21: Representação do processo de difusão através de uma membrana polimérica a uma temperatura fixa.....	27
Figura 22: Correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação dividida pela temperatura absoluta para diferentes penetrantes em polímeros. ....	30
Figura 23: Efeito da temperatura nos coeficientes de transporte para diferentes gases em PA11 .....	33
Figura 24: Efeitos do percentual de plastificante nos coeficientes de transporte de gases em PA11 .....	34
Figura 25: Efeito da temperatura nos coeficientes de transporte para diferentes gases em PVDF .....	37
Figura 26: Trincas de SCC-CO <sub>2</sub> geradas em laboratório .....	41

Figura 27: Estrutura atômica das nanoplaquetas de grafeno .....	45
Figura 28: Estruturas observadas em nanocompósitos poliméricos.....	46
Figura 29: Métodos de síntese de nanocompósitos de poliamidas (PAs) reforçadas com GnP .....	48
Figura 30: Esquematização do caminho criado pela incorporação de nanopartículas em um filme de matriz polimérica.....	49
Figura 31: Thermoplastic Composite Pipe (TCP).....	51
Figura 32: Duto flexível compósito Aptara™ desenvolvido pela Baker Hughes .....	52
Figura 33: Duto flexível compósito desenvolvido pela TechnipFMC e Magma .....	53
Figura 34: Perfis de XRD de PA11/GnP.....	62
Figura 35: Curvas de tensão-deformação do PA11 e nanocompósitos PA11/GnP.....	65
Figura 36: Tenacidade à fratura ( $K_{1c}$ ) do PA11/FG .....	67
Figura 37: Curvas de Força-Distância PA11/FG.....	67
Figura 38: Total de energia absorvida PA11/FG.....	67
Figura 39: Comparação das curvas (a) $E'$ , (b) $E''$ e (c) $\tan \delta$ do PA11/GnP .....	69
Figura 40: Representação esquemática da formação de ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos.....	70
Figura 41: Ângulo de contato do PA11 e nanocompósitos .....	71
Figura 42: Variação da viscosidade intrínseca corrigida (CIV) com o tempo de envelhecimento .....	72
Figura 43: Configuração de camadas de um duto compósito, em comparação com um duto convencional.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principal função atribuída a cada camada de um duto flexível .....	10
Tabela 2: Nomes comerciais de materiais utilizados como Barreira de Pressão.....	19
Tabela 3: Absorção de umidade a 23°C de diferentes poliamidas a 50 e 100% de umidade relativa (UR).....	24
Tabela 4: Relações matemáticas para o tempo para atingir CIV=1,2 dl/g .....	25
Tabela 5: Coeficientes de transporte de gases no PA11 .....	32
Tabela 6: Energias de ativação de permeação e difusão dos gases em PA11 .....	33
Tabela 7: Coeficientes de transporte de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em PA11 plastificado a 120°C e 4 MPa ..	35
Tabela 8: Coeficientes de transporte de gases no PVDF.....	36
Tabela 9: Energias de ativação de permeação e difusão dos gases em PVDF .....	37
Tabela 10: Lista de artigos abordados ao longo da análise técnica .....	57
Tabela 11: Abordagens utilizadas nos estudos selecionados.....	59
Tabela 12: Composição dos nanocompósitos produzidos em cada artigo .....	60
Tabela 13: Resultados obtidos por TGA .....	61
Tabela 14: Resultados obtidos por análise por DSC .....	63
Tabela 15: Propriedades mecânicas do PA11 e nanocompósitos PA11/GnP .....	65
Tabela 16: Propriedades mecânicas do PA11 e nanocompósitos PA11/FG .....	66
Tabela 17: Resultados obtidos por DMA .....	69
Tabela 18: Permeabilidade de vapor d'água e oxigênio em PA11 .....	73
Tabela 19: Características das camadas de um duto flexível convencional .....	76
Tabela 20: Características das camadas de um duto híbrido .....	77
Tabela 21: Custos de matéria-prima.....	78
Tabela 22: Custos do cenário 1.....	79
Tabela 23: Custos do cenário 2.....	80
Tabela 24: Custos do cenário 3.....	81
Tabela 25: Comparação de custos e peso entre os cenários .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIV	Viscosidade intrínseca corrigida
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FG	Grafeno funcionalizado
GnP	Nanoplaquetas de grafeno
GO	Óxido de grafeno
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
HIC	Fissuração Induzida pelo Hidrogênio
PA11	Nylon 11
PA12	Nylon 12
PC	Policarbonato
PET	Poli(etileno tereftalato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PNC	Nanofibras de carbono
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTMC	Poli(carbonato de tri metileno)
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
SCC	Corrosão sob Tensão
SCC-CO <sub>2</sub>	Corrosão sob Tensão por CO <sub>2</sub>
SSC	Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UEP	Unidades Estacionárias de Produção
X <sub>c</sub>	Grau de cristalinidade
XRD	Difração de raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D_i$	Coeficiente de difusão do componente $i$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$J$	Fluxo ( $\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$C$	Concentração ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$D_0$	Fator pré-exponencial para o coeficiente de difusão em polímeros
$P_0$	Fator pré-exponencial para o coeficiente para permeação em polímeros
$E_D$	Energia de ativação para o coeficiente de difusão em polímeros ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$E_p$	Energia de ativação para o coeficiente de permeação em polímeros ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$E'$	Módulo de armazenamento (MPa)
$E''$	Módulo de perda (MPa)
$K_{1c}$	Intensidade de tensão crítica ( $\text{MPa.m}^{0,5}$ )
$l$	Espessura (m)
$R$	Constante dos gases ideais ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$T$	Temperatura (K)
$\tan\delta$	Fator de amortecimento
$p_i$	Pressão parcial do componente $i$ (bar)
$\theta$	Ângulo de contato estático ( $^\circ$ )
$S$	Coeficiente de solubilidade ( $\text{mol m}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS NO BRASIL.....	1
1.2 DESAFIOS DO SCC-CO <sub>2</sub> NA EXPLORAÇÃO OFFSHORE BRASILEIRA.....	3
1.3 OBJETIVO DO TRABALHO.....	4
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO .....	5
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1 INTRODUÇÃO AOS DUTOS FLEXÍVEIS .....	6
<b>2.1.1 Classificação dos dutos flexíveis .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.2 Configurações de instalação de risers .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.3 Características das camadas.....</b>	<b>9</b>
2.1.3.1 Carcaça interna .....	10
2.1.3.2 Camada polimérica interna (“Barreira de Pressão”) .....	10
2.1.3.3 Armadura de pressão .....	11
2.1.3.4 Armaduras de tração .....	12
2.1.3.5 Camadas anti-desgaste.....	12
2.1.3.6 Capa externa .....	12
2.1.3.7 Camadas auxiliares .....	13
2.1.3.8 Acessórios.....	14
<b>2.1.4 Espaço Anular.....</b>	<b>15</b>
2.2 POLÍMEROS EM DUTOS FLEXÍVEIS .....	17
<b>2.2.1 Principais características .....</b>	<b>19</b>
2.2.1.1 Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) .....	19
2.2.1.2 Poliamida (PA) .....	20
<b>2.2.2 Comparação de materiais poliméricos aplicados na Barreira de Pressão .....</b>	<b>21</b>
2.3 DESAFIOS DA PERMEAÇÃO EM DUTOS FLEXÍVEIS .....	27
<b>2.3.1 Permeação em materiais poliméricos .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.2 Parâmetros que influenciam as propriedades de fenômeno de transporte.....</b>	<b>29</b>
2.3.2.1 PA11 .....	31
2.3.2.2 PVDF.....	35
2.3.2.3 Comparação das propriedades de PA11 e PVDF .....	38
<b>2.3.3 Mecanismos de falha em dutos flexíveis devido à permeação: SCC-CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>39</b>
2.4 MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS EM DUTOS FLEXÍVEIS .....	42

<b>2.4.1 Materiais compósitos e nanocompósitos.....</b>	<b>42</b>
<b>2.4.2 Nanocompósitos poliméricos a base de grafeno.....</b>	<b>44</b>
2.4.2.1 Formas de síntese .....	45
2.4.2.2 Propriedades de barreira .....	48
<b>2.4.3 Inovações tecnológicas na indústria de flexíveis: dutos não-metálicos e híbridos... </b>	<b>50</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>54</b>
3.1 SELEÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA.....	54
3.2 SELEÇÃO DO REFORÇO .....	55
3.3 CONSIDERAÇÕES .....	56
<b>4 DISCUSSÃO E RESULTADOS: ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA PARA MELHORIAS DE CAMADA DE BARREIRA.....</b>	<b>58</b>
4.1 ANÁLISE TÉCNICA.....	58
4.1.1 Incorporação de grafeno à matriz de PA11 .....	59
4.1.2 Análise termogravimétrica .....	60
4.1.3 Análise de cristalinidade .....	61
4.1.4 Análise de propriedades mecânicas .....	64
4.1.5 Análise de comportamento viscoelástico .....	68
4.1.6 Ângulo de contato e hidrofobicidade .....	70
4.1.7 Envelhecimento e análise da viscosidade intrínseca corrigida (CIV) .....	72
4.1.8 Permeabilidade .....	73
4.1.9 Principais resultados técnicos.....	74
4.2 ANÁLISE ECONÔMICA .....	75
4.2.1 Características do duto flexível convencional e proposição de um duto híbrido.....	75
4.2.2 Custos de matéria-prima.....	77
4.2.3 Análise de custos por cenário .....	79
4.2.3.1 Cenário 1 – Barreira em PA11 .....	79
4.2.3.2 Cenário 2 – Barreira em PVDF .....	79
4.2.3.3 Cenário 3 – Armadura de pressão em PA11 + GnP .....	80
4.2.4 Análise comparativa entre os cenários .....	81
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>

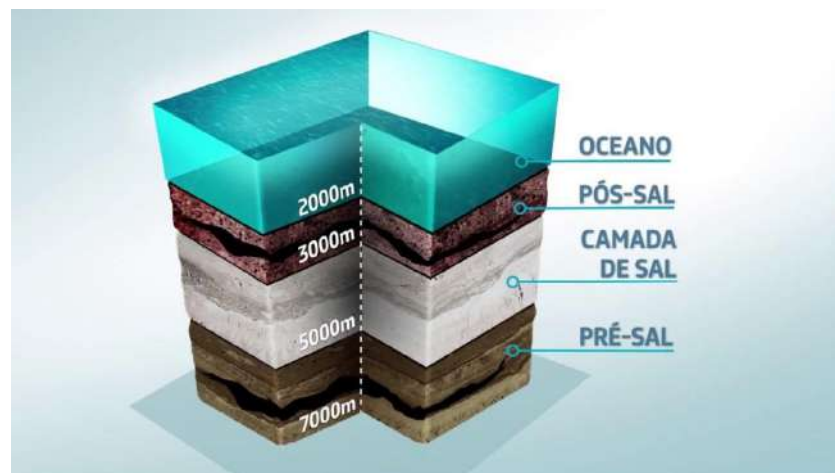
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 PANORAMA DA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS NO BRASIL

A indústria de óleo e gás desempenha um papel de destaque na economia brasileira, contribuindo significativamente para o crescimento e desenvolvimento do país. A descoberta do pré-sal brasileiro, localizada em águas profundas do litoral, trouxe uma transformação marcante para o setor energético nacional.

O pré-sal é uma camada de rochas abaixo do leito do oceano, que contém enormes reservas de petróleo e gás natural. Essas reservas são encontradas em formações geológicas profundas, abaixo de uma espessa camada de sal, o que torna sua exploração e produção um desafio técnico e operacional. As reservas de petróleo brasileiras estão situadas em uma área com profundidades de água que variam de mil a 2,5 mil metros, enquanto a profundidade do subsolo atinge entre 4 e 6 mil metros. Isso resulta em uma profundidade total que pode chegar a mais de 7 mil metros a partir da superfície do mar, incluindo uma camada de sal que se estende por até dois quilômetros (COELHO, 2013), conforme ilustrado na Figura 1.

**Figura 1: Camadas do pré-sal brasileiro**

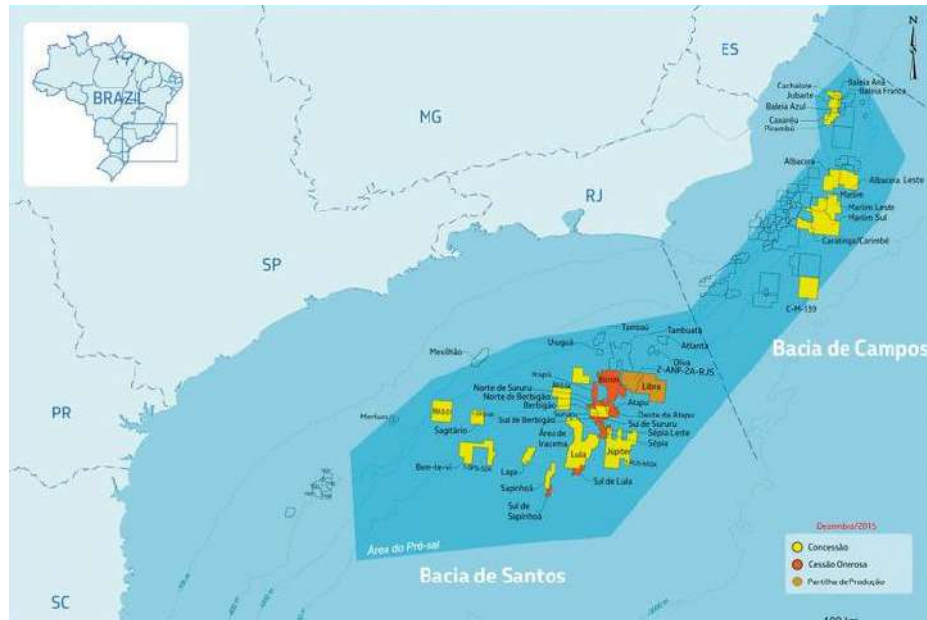


Fonte: (PETROBRAS, 2018)

Os campos de reservatórios do pré-sal brasileiro abrangem uma extensão de 800 km, estendendo-se desde o Espírito Santo até Santa Catarina. Além disso, esses reservatórios estão localizados a uma distância de até 300 km da costa (PETROBRAS, 2023a). Esse posicionamento demanda uma confiabilidade ainda mais robusta nos sistemas de exploração e produção de petróleo utilizados, considerando que o tempo de reação para a implementação de

planos de contingência é consideravelmente prolongado. A Figura 2 oferece uma representação visual da localização geográfica dos reservatórios do pré-sal brasileiro.

**Figura 2: Delimitações dos reservatórios do pré-sal brasileiro**



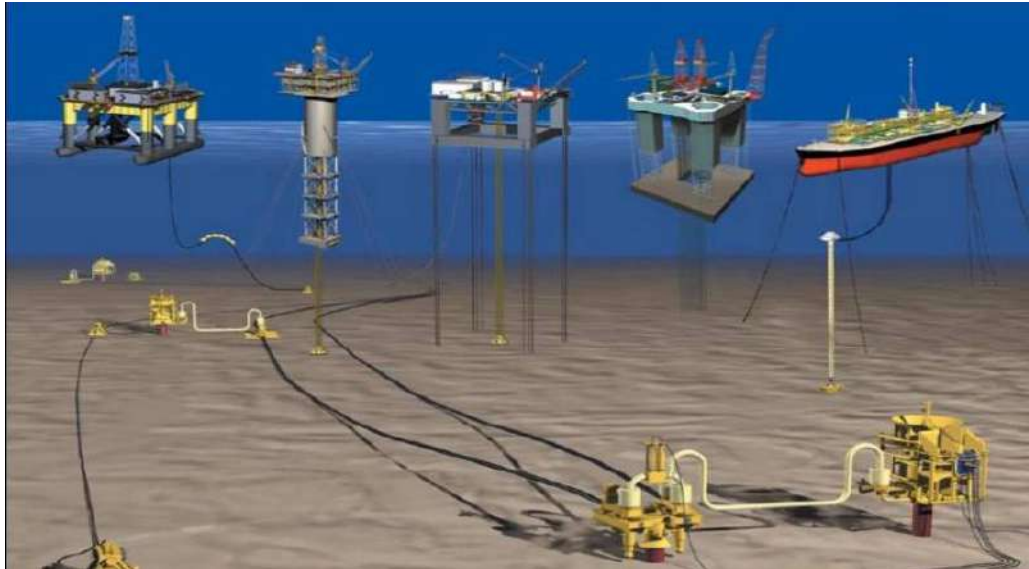
Fonte: (PETROBRAS, 2016)

O pré-sal se destacou por sua imensa capacidade de produção, atraindo a atenção de importantes *players* do mercado global de energia. Empresas como a Petrobras, empresa estatal brasileira, desempenharam um papel fundamental no desenvolvimento e exploração dessas reservas, enquanto também se firmaram como líderes na tecnologia *offshore*. Além disso, a abertura gradual do mercado brasileiro para investidores estrangeiros trouxe a participação de gigantes internacionais do setor, ampliando o potencial de exploração e produção. Em 2021, o Brasil ocupou a nona posição entre os países que mais produzem petróleo no mundo, produção diária média de 2,98 milhões de barris, sendo 3% do mercado global (EXAME, 2023). Em junho de 2023, a produção atingiu um recorde, alcançando a marca de 3,367 milhões de barris por dia (ANP, 2023). Essa conjunção de fatores culmina em um setor vital para a economia brasileira, impulsionando investimentos, inovações tecnológicas e contribuindo para a oferta de energia a nível nacional e global.

As operações *offshore* são realizadas por meio de Unidades Estacionárias de Produção (UEP), também conhecidas como plataformas de produção, podendo ser fixas ou flutuantes. As plataformas, ilustradas pela Figura 3, podem ser interligadas aos poços petrolíferos por meio de dutos flexíveis, que consistem em estruturas tubulares compostas por multicamadas metálicas

e poliméricas projetadas para suportar variações de pressão, temperaturas extremas e movimentações do solo oceânico, garantindo assim a integridade e a segurança das operações *offshore*.

**Figura 3: Arranjo submarino de exploração de poços petrolíferos**



Fonte: (BALDAN; MACHADO, 2010)

Em comparação aos dutos rígidos, a instalação dos dutos flexíveis ocorre de maneira mais ágil, utilizando embarcações de menor custo, o que agiliza a produção de óleo e gás em um prazo mais reduzido (COELHO, 2013). Além disso, esses dutos possuem a capacidade de adaptar-se a condições marítimas adversas e desníveis do leito oceânico, assim como de absorver tensões e deformações sem prejudicar a eficiência do escoamento de hidrocarbonetos. Essa flexibilidade torna os dutos flexíveis uma escolha vantajosa para ambientes marinhos rigorosos.

## 1.2 DESAFIOS DO SCC-CO<sub>2</sub> NA EXPLORAÇÃO OFFSHORE BRASILEIRA

As condições operacionais nos campos do pré-sal apresentam uma severidade substancialmente maior em comparação com situações convencionais. Fatores como a pressão hidrostática decorrente das profundezas de operação, as pressões dos reservatórios, a temperatura dos fluidos e a presença de gases como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> nos produtos extraídos são desafios enfrentados na exploração desses campos (COELHO, 2013).

A permeação desses componentes pela camada de estanqueidade do duto flexível pode resultar na corrosão das camadas metálicas subsequentes. Adicionalmente, quando combinada

com as cargas operacionais e as tensões residuais originárias do processo de fabricação, tal permeação pode desencadear um fenômeno de fragilização dos equipamentos chamado de Corrosão sob Tensão por CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> Stress Corrosion Cracking - SCC*) (BERNARDES, 2023).

Em 2017, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) emitiu um alerta à indústria sobre esse mecanismo de corrosão após um incidente envolvendo o rompimento de um duto flexível com apenas dois anos de operação, embora sua vida útil fosse estimada em 20 anos. As causas identificadas incluem a presença de água e CO<sub>2</sub> no Espaço Anular (região entre a primeira camada de estanqueidade do duto e a última estanque, ambas feitas de material polimérico), além da existência de tensões atuando no duto (ANP, 2017).

Dado que se refere a um fenômeno recente, ainda não plenamente compreendido pela indústria, torna-se fundamental estudar possíveis estratégias que reduzam a permeação de CO<sub>2</sub> no Espaço Anular, contribuindo para o avanço tecnológico no contexto de exploração *offshore* brasileira.

### 1.3 OBJETIVO DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo aprofundar a compreensão sobre como as características intrínsecas dos materiais utilizados na fabricação de dutos flexíveis podem influenciar dois aspectos críticos: a permeação de gases e, conseqüentemente, o fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub>. Será realizada uma análise comparativa entre os materiais poliméricos convencionalmente aplicados aos dutos flexíveis e a utilização de materiais nanocompósitos, considerando a relevância do fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub> nos campos brasileiros. Para tanto, serão investigadas e comparadas as características desses materiais, como estabilidade térmica, cristalinidade, rigidez, tenacidade, hidrofobicidade, além da resistência à permeação de moléculas de baixa massa molar. Ademais, almeja-se conduzir uma análise de viabilidade econômica, explorando os custos associados à matéria-prima para fabricação de dutos flexíveis, e a influência do material compósito na redução do peso final do duto.

O propósito é oferecer contribuições significativas para a indústria, promovendo a tomada de decisões embasadas na seleção de materiais para a fabricação de dutos flexíveis, considerando tanto a confiabilidade do desempenho estrutural quanto a viabilidade econômica do processo, visando prolongar a sua vida útil e garantir a segurança contínua das operações de transporte de óleo e gás no ambiente marinho.

#### 1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

No Capítulo 2, será feita uma revisão bibliográfica abrangente, apresentando o conceito de dutos flexíveis, os materiais que os constituem e suas principais características no panorama de exploração *offshore*. Também serão apresentados conceitos de transferência de massa, com enfoque no processo de permeação, e as implicações deste fenômeno corroborando a mecanismos de falha, como o SCC-CO<sub>2</sub>. Ao final da revisão, será apresentado o conceito de materiais nanocompósitos, e como suas características podem mitigar o processo de permeação de moléculas de baixa massa molar.

No Capítulo 3, será apresentada a metodologia do estudo em questão, os critérios de seleção dos materiais incorporados a fim de formar nanocompósitos destinados à indústria de dutos flexíveis, e as motivações para a seleção de artigos.

No Capítulo 4, será feita uma análise técnica com base nos artigos científicos selecionados, visando o aprimoramento de propriedades dos nanocompósitos em comparação à matriz polimérica pura. Também será feita uma análise econômica simplificada, comparando três cenários distintos, explorando os custos dos materiais e o peso do duto, a fim de complementar a viabilidade do estudo.

No Capítulo 5, serão apresentadas as conclusões deste trabalho.

No Capítulo 6, serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO AOS DUTOS FLEXÍVEIS

Dutos flexíveis têm a importante função de viabilizar o transporte de substâncias como petróleo, gás ou água, conectando plataformas de petróleo a poços petrolíferos. Essas estruturas são constituídas por múltiplas camadas de materiais metálicos e poliméricos, desenvolvidas para suportar condições rigorosas, tais como elevadas pressões internas e externas, forças axiais, operações em profundidades consideráveis e ambientes corrosivos que incluem a presença de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e água do mar. A configuração e o dimensionamento dessas camadas são realizados com o propósito de otimizar a adaptação da estrutura às exigências específicas de cada projeto, levando em consideração fatores como o tipo de fluido transportado, faixa de temperatura, pressão operacional, profundidade de projeto e vida útil (SANTOS, 2011).

Devido à sua estrutura multicamadas, os dutos flexíveis têm a capacidade de suportar curvaturas intensas, demonstrando uma rigidez à flexão relativamente baixa, mas uma rigidez axial elevada. As camadas metálicas são dispostas em um padrão helicoidal, enquanto as camadas poliméricas são extrudadas e não aderem umas às outras. Isso permite que os dutos flexíveis atendam às demandas de ambientes *offshore* complexos, garantindo uma operação eficaz e segura (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014a).

#### 2.1.1 Classificação dos dutos flexíveis

Os dutos podem ser categorizados, conforme sua aplicação no sistema submarino de escoamento, em classes estáticas ou dinâmicas. Os *risers* formam o trecho dinâmico entre as UEP e o solo marinho, enquanto os *flowlines* compõem o trecho estático entre os *risers* e equipamentos ou dutos submarinos (SANTOS, 2011). Esses dutos desempenham funções distintas, transportando diversos tipos de fluidos, tais como petróleo, gás e água, para atividades como produção, injeção e exportação no contexto do projeto (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014a).

Os *risers* têm várias aplicações, incluindo linhas de injeção para água e gás nos poços, bem como linhas de produção de gás e óleo. Eles conectam unidades flutuantes ou fixas às linhas *flowline*. Nas aplicações dinâmicas, as linhas flexíveis conectam unidades de produção e equipamentos submarinos, sujeitas a movimentos relativos devido a condições ambientais como ventos, ondas, correntes e irregularidades no leito marinho, o que torna as operações em

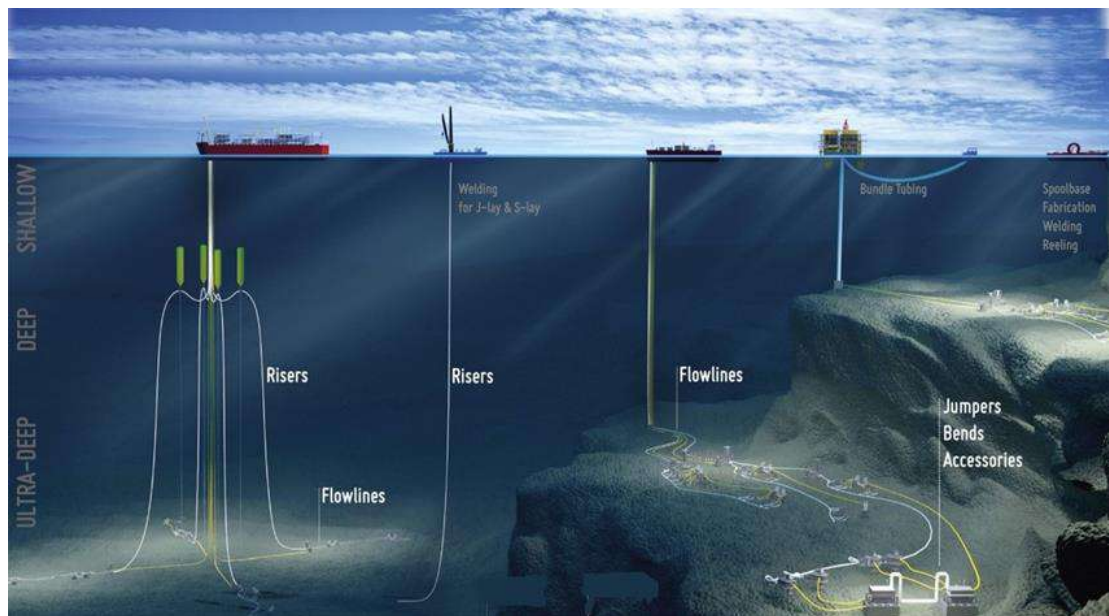
águas profundas mais desafiadoras (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014a), (SANTOS, 2011).

Os *flowlines* são instalados no leito marinho e são utilizados para conexões estáticas entre equipamentos submarinos, e possuem uma disposição ligeiramente diferente de camadas poliméricas, adaptadas para suportar o movimento relativo entre elas durante a fase de instalação (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014a), (SANTOS, 2011).

Já os *jumpers* podem ser tanto estáticos ou dinâmicos, e são aplicados em trechos curtos, comumente para interligar estruturas submarinas (RIBEIRO, 2016).

A Figura 4 esquematiza um campo petrolífero, destacando a disposição dos *risers*, *flowlines*, *jumpers* e plataformas.

**Figura 4: Vista esquemática do posicionamento de *risers* e *flowlines***

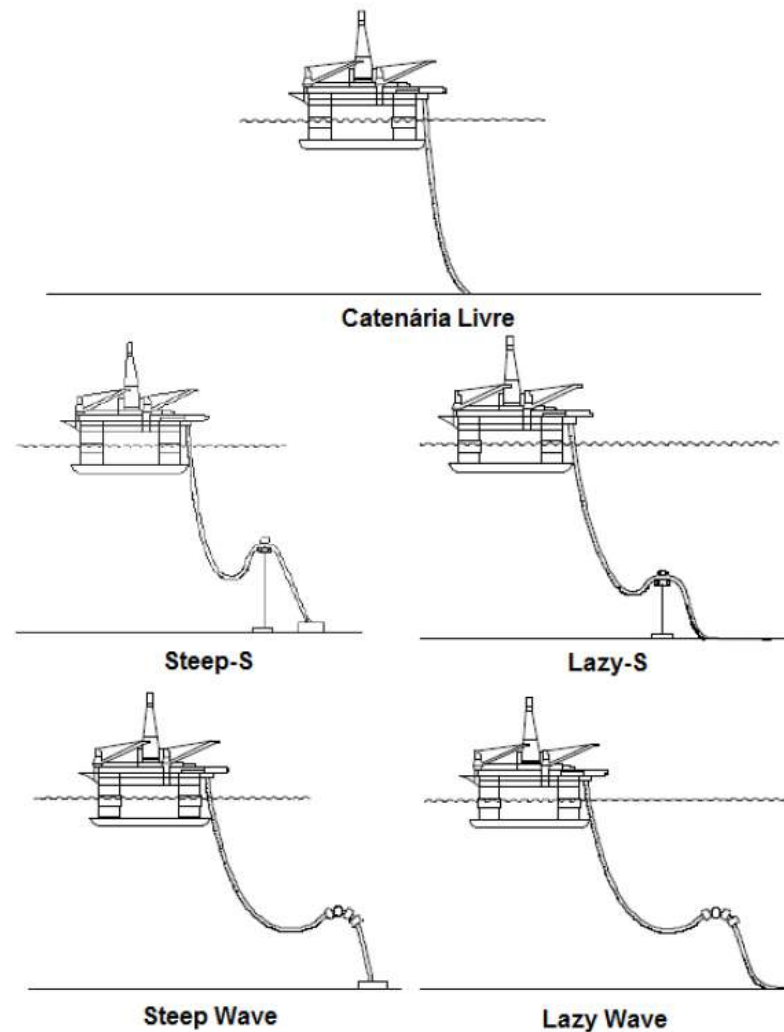


Fonte: (FAIRTEX, 2023)

### 2.1.2 Configurações de instalação de *risers*

No contexto da indústria *offshore*, a configuração adequada dos *risers* flexíveis desempenha um papel crucial na eficácia operacional e na segurança das unidades estacionárias de produção. Os *risers* adotam frequentemente a forma de catenária, uma representação matemática de um elemento flexível suspenso pelas extremidades e sujeito à ação da gravidade, e alguns exemplos de configurações são representados na Figura 5 (RIBEIRO, 2016).

**Figura 5: Diferentes configurações de risers flexíveis**



Fonte: (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b)

Dentre as diversas configurações disponíveis, destaca-se a Catenária Livre, considerada a mais simples e preferida sempre que possível. Em casos em que essa configuração não atende plenamente aos critérios de projeto, recorre-se à utilização de flutuadores, caracterizando os Sistemas Flutuados. Estes podem ser categorizados com os sufixos "S" para módulos de flutuação concentrados ou "Wave" para configurações com módulos distribuídos (RIBEIRO, 2016).

A configuração *Lazy Wave*, a segunda mais empregada, utiliza flutuadores para aliviar a tração no topo do *riser* e reduzir a movimentação na região do *touchdown point*. No entanto, apresenta desafios relacionados ao aumento do diâmetro e interferência entre *risers* adjacentes. Similar à *Lazy Wave*, a *Steep Wave* diferencia-se pelo trecho de flutuação que se estende

próximo à extremidade inferior da linha na ancoragem, conferindo menor complacência devido à ancoragem no leito marinho (RIBEIRO, 2016).

Outras configurações incluem *Lazy S*, que incorpora um elemento de flutuação concentrado em posição intermediária, e *Steep S*, mais suscetível à instabilidade de torção, podendo ser implementada com um suporte fixo em vez de uma boia, resultando na redução da complacência do sistema de *riser* (RIBEIRO, 2016).

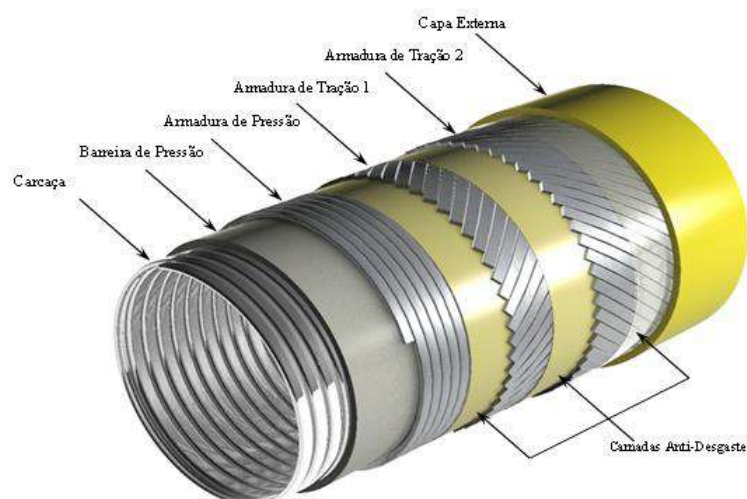
A escolha criteriosa entre essas configurações é fundamental para adaptar-se às especificidades de cada projeto, levando em consideração fatores como lâmina d'água, movimentação da plataforma e interferência entre *risers* (RIBEIRO, 2016).

### 2.1.3 Características das camadas

A estrutura dos dutos flexíveis pode variar de acordo com as condições de serviço para quais são destinadas. Cada camada possui uma função e características específicas, arranjadas de forma concêntrica. Ao serem combinadas, busca-se alcançar diversas propriedades essenciais para seu desempenho, incluindo alta resistência à tração, flexibilidade para bobinamento e armazenamento, rigidez axial significativa, capacidade de suportar o peso próprio durante o lançamento, capacidade de acomodar movimentos naturais e vibrações, resistência a pressões internas e externas, assim como a esforços resultantes de despressurização rápida, e uma estrutura esbelta que combina eficiência e funcionalidade (SANTOS, 2011).

A estrutura típica de um duto *unbonded* abordado neste trabalho encontra-se na Figura 6, e as principais funções de cada camada são descritas na Tabela 1:

**Figura 6: Multicamadas de dutos flexíveis**



**Tabela 1: Principal função atribuída a cada camada de um duto flexível**

<b>Camada</b>	<b>Principal função</b>
Carcaça interna	Resistência à pressão externa, ao colapso e à compressão mecânica radial
Barreira de Pressão	Estanqueidade do fluido interno
Armaduras de Pressão	Resistência à pressão interna, ao colapso e à compressão mecânica radial
Armaduras de Tração	Resistência a cargas axiais de tração
Camadas anti-desgaste	Reduzir o atrito entre camadas metálicas
Capa externa	Estanqueidade do fluido externo

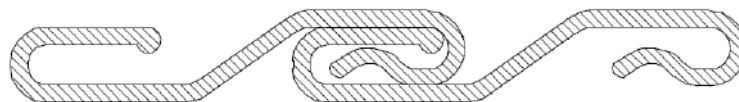
Fonte: (COELHO, 2013)

### 2.1.3.1 Carcaça interna

É a camada mais interna do duto, composta por aço inoxidável AISI 304L/316L, duplex ou superduplex (COELHO, 2013). Por ter contato direto com o fluido transportado, é produzida em liga de aço resistente a corrosão.

Também denominada como “carcaça intertravada”, essa camada é conformada a partir de fitas metálicas de seção transversal semelhante a um S, interconectadas entre si, conforme ilustrado na Figura 7. Esses perfis têm a capacidade de se entrelaçar, criando um encaixe com pequena folga que proporciona flexibilidade ao duto. Sua função principal é resistir ao colapso do duto, no entanto, não promove a estanqueidade do fluido interno para a camada subsequente (LEMOS, 2022).

**Figura 7: Perfil de Carcaça interna**



Fonte: (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b)

### 2.1.3.2 Camada polimérica interna (“Barreira de Pressão”)

É uma camada de polímero extrudada sobre a carcaça interna com o objetivo principal de vedar e impedir que o fluido transportado alcance as outras camadas do duto, sendo responsável por conferir estanqueidade ao duto e transmitir os esforços de pressão interna para as camadas de armadura, evitando corrosão, abrasão e danos mecânicos (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017).

A extrusão dessa camada, exemplificada na Figura 8, pode ser realizada com diversos materiais, sendo os mais comumente utilizados PVDF (polifluoreto de vinilideno), PA11 (Nylon 11) e PA12 (Nylon 12) (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b).

**Figura 8: Processo de extrusão da Barreira de Pressão**



Fonte: (SALGADO; AZEVEDO, 2016)

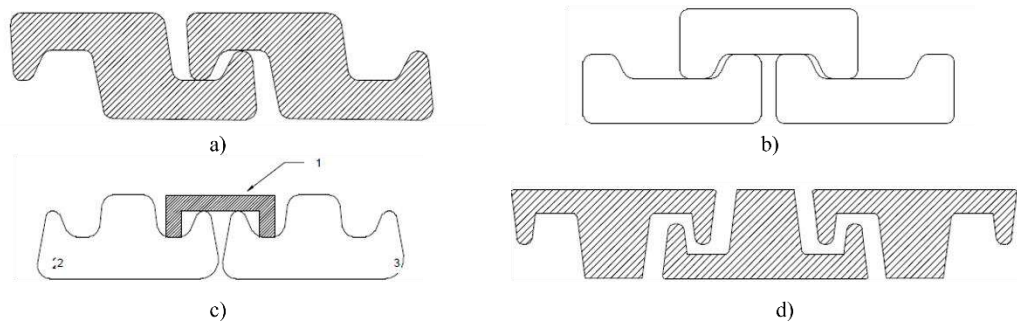
A Barreira de Pressão desempenha um papel crucial na preservação da integridade do duto flexível, visto que está em constante contato com o fluido transportado (SANTOS, 2011). Essa camada será o principal centro de interesse deste trabalho, assim como as características dos materiais que a compõe, e a influência de suas propriedades na permeação de moléculas de baixa massa molar.

#### 2.1.3.3 Armadura de pressão

É uma camada metálica composta de aço carbono que permite ajustes nos ângulos das armaduras de tração. Sua função principal é aumentar a resistência do duto flexível à pressão interna de operação, contribuindo para a prevenção de colapsos e explosões. Além disso, as armaduras de pressão auxiliam a carcaça interna a resistir a pressões externas, incluindo esforços radiais de lançamento, pressão hidrostática externa e efeito de estrangulamento das armaduras de tração (COELHO, 2013).

O projeto desta camada depende de pressões de contato. Se uma camada não for suficiente, pode-se considerar outra camada por cima para aumentar a resistência (RIBEIRO, 2016). A camada pode apresentar diferentes perfis, como apresentado na Figura 9, sendo o Z o mais utilizado.

**Figura 9: Perfis de Armadura de Pressão**



Perfis (a) Z, (b) C, (c) T com grampo, (d) T

Fonte: (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b)

#### 2.1.3.4 Armaduras de tração

São camadas compostas por arames de aço carbono de alta resistência, responsáveis por suportar as cargas axiais. Esses arames são aplicados em pares de forma helicoidal com direções opostas para evitar torções sob cargas de tração. A utilização de arames de seção retangular contribui para a compactação das camadas e otimização da espessura em relação à área resistente (COELHO, 2013).

A presença de um alto teor de carbono nos aços das armaduras de tração, que são submetidas a tensões de tração, torna essa camada particularmente suscetível aos efeitos de Corrosão sob Tensão (SCC). Sendo a mais sensível a esse problema, a camada de armadura de tração está propensa a desenvolver trincas quando submetida a esse tipo de tensão, tornando a seleção de materiais e estratégias de prevenção de SCC de suma importância (VIEIRA, 2021).

#### 2.1.3.5 Camadas anti-desgaste

São responsáveis por reduzir o atrito entre as camadas metálicas e, conseqüentemente, na minimização do desgaste resultante dos movimentos relativos entre elas. Compostas geralmente por fitas finas de polietileno ou poliamida, essas fitas poliméricas são enroladas ao longo do duto entre as camadas metálicas e não têm um impacto significativo na resistência global do duto (COELHO, 2013).

#### 2.1.3.6 Capa externa

É uma camada polimérica extrudada cuja função é proteger o duto contra danos mecânicos e garantir sua estanqueidade, inibindo a entrada de agente externos, como a água do mar. Além disso, é conformada de forma a garantir a manutenção da montagem das armaduras

de tração. É composta por materiais poliméricos, sendo HDPE (polietileno de alta densidade) o mais utilizado. Essa camada costuma ter carga inorgânica e pigmentos conforme requisitos do cliente, onde a cor pode estar diretamente ligada à proteção contra raios ultravioleta (COELHO, 2013).

#### 2.1.3.7 Camadas auxiliares

Dependendo das condições de projeto e do tipo de aplicação do duto flexível, outras camadas podem ser incorporadas à estrutura clássica.

A camada de fitas de alta resistência é inserida na parte externa da armadura de tração com o objetivo de garantir o posicionamento dos arames. Com isso, é possível aumentar a resistência à flambagem das Armaduras de Tração devido à compressão do duto flexível que ocorre no ponto de contato do duto com o leito marinho, fenômeno é conhecido como *birdcaging* (gaiola de passarinho), exemplificado na Figura 10. As fitas de alta resistência podem ser feitas de materiais como Kevlar, poliéster ou polipropileno (COELHO, 2013).

**Figura 10: Duto flexível após sofrer falha por *birdcaging***



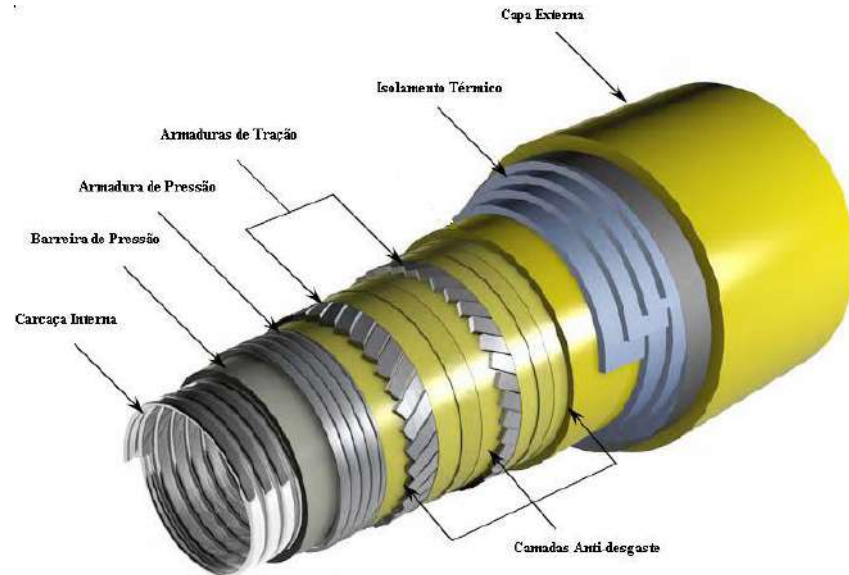
Fonte: (VIEIRA, 2021)

Além das fitas, pode-se incorporar uma camada de isolamento térmico, composta por fita de espuma expandida de polipropileno com microesferas de vidro, no intuito de limitar a perda de calor através da parede do duto para o ambiente externo. A quantidade de camadas de fita é especificada de acordo com as condições de serviço (COELHO, 2013).

A camada de isolamento térmico é aplicada após a camada polimérica externa dos dutos convencionais, denominada Capa Externa, conforme visto na Figura 6. Assim, é necessário realizar a extrusão de uma nova camada polimérica acima do isolamento térmico, conferindo

estanqueidade e resistência a abrasão. A configuração do duto com isolamento térmico é apresentada na Figura 11.

**Figura 11: Multicamadas de dutos flexíveis com Isolamento Térmico**



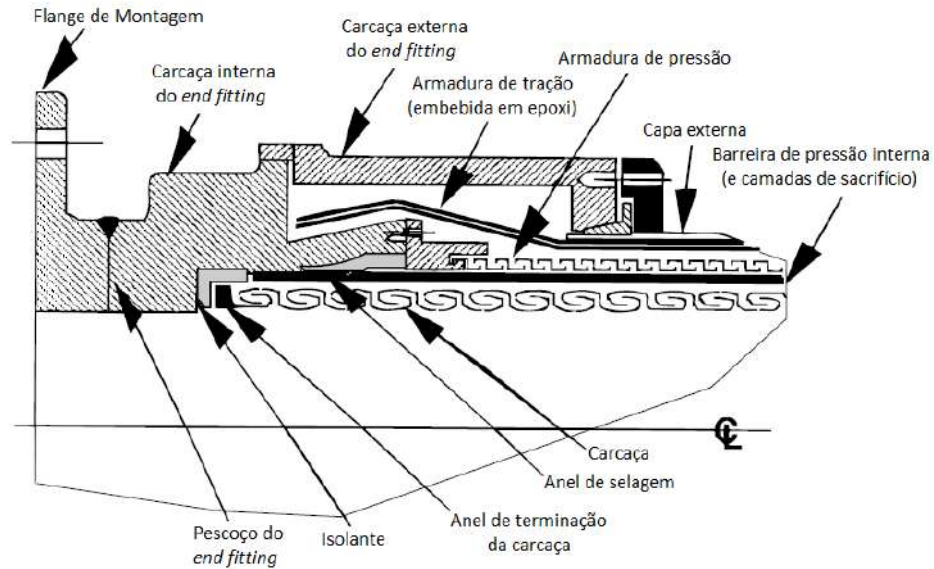
Fonte: (COELHO, 2013)

#### 2.1.3.8 Acessórios

Para garantir a instalação e operação dos dutos flexíveis num panorama *offshore*, alguns acessórios são acoplados aos dutos, entre eles conectores, enrijecedores de curvatura, restritores de curvatura, entre outros.

As camadas do duto são terminadas com um conector chamado de *end-fitting*, que realiza a ligação entre dois dutos flexíveis através de uma ligação flangeada e também permite a conexão do duto com outros equipamentos. Durante o processo de montagem dos conectores, são removidas as camadas que circundam a carcaça, que é então inserida na abertura do *end-fitting* e fixada com porca e parafusos, de forma a ter boa resistência a cargas de tensão axial e ao desenrolamento. As técnicas utilizadas para acoplar todas as camadas ao conector visam obter a melhor transição entre a estrutura flexível da tubulação e a estrutura rígida do *end-fitting* (SALGADO; AZEVEDO, 2016). Um exemplo de corte transversal de um *end fitting* é mostrado na Figura 12.

**Figura 12: Ilustração de um *end-fitting* clássico**



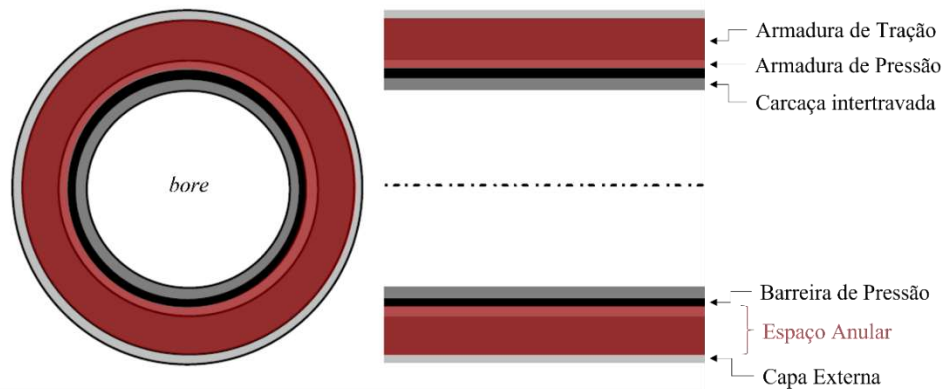
Fonte: (SALGADO; AZEVEDO, 2016)

O enrijecedor de curvatura, também chamado de *bend stiffener*, tem a função de impedir elevada taxa de deformação angular no flexível, limitando as tensões de flexão a níveis previamente determinados quando submetidos aos efeitos dinâmicos de operação e instalação. São utilizados geralmente em *risers* flexíveis, e podem ser montados diretamente sob o conector ou acoplado a um suporte solidário na plataforma. Já os restritores de curvatura tem a mesma função dos enrijecedores, porém são aplicados geralmente em *flowlines* (SALGADO; AZEVEDO, 2016), (RIBEIRO, 2016).

#### 2.1.4 Espaço Anular

A região situada entre as camadas interna e externa de termoplástico, isto é, entre a Barreira de Pressão e a Capa Externa, é conhecida como Espaço Anular do duto flexível, representada pela Figura 13. Nela se encontram as camadas metálicas responsáveis pela estruturação e resistência mecânica do duto. Portanto, para garantir uma operação em segurança, é fundamental assegurar a integridade dessas camadas.

**Figura 13: Espaço Anular de um duto flexível**

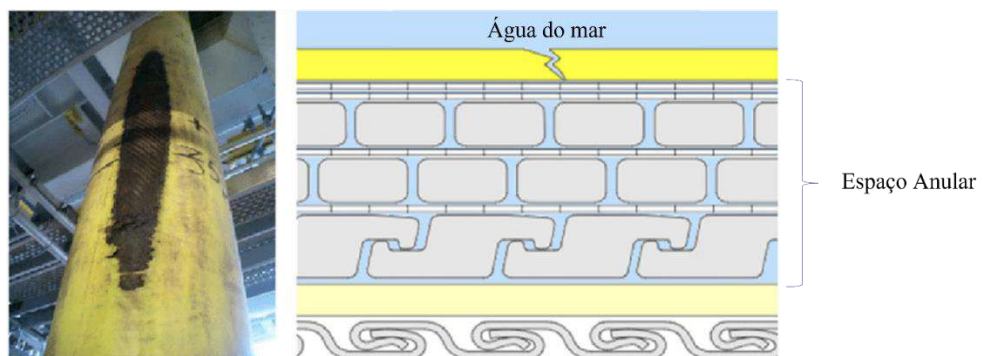


Fonte: Elaboração própria

As camadas poliméricas, apesar de apresentarem baixa permeabilidade e boa resistência ao ataque químico durante exposições prolongadas ao fluido transportado, não formam uma barreira completa às moléculas de gás ou vapor (FRANÇA DE SOUZA, 2002). Ou seja, dutos flexíveis transportando gás ou uma mistura de petróleo, água e gás em seu interior (*bore*) estão sujeitos ao fenômeno de difusão de compostos com baixa massa molar através da camada termoplástica interna. Dessa forma, algumas moléculas podem atravessar a Barreira de Pressão e se acumularem na região do anular.

O material que forma a Capa Externa também pode permitir a permeação de moléculas com massa molar, como a água que constitui o ambiente externo. Além disso, ao longo do tempo, a Capa Externa pode sofrer danos ou apresentar falhas na vedação do conector, o que intensifica a entrada de água do mar no duto (COELHO, 2013). Nessas circunstâncias, caracteriza-se que o Espaço Anular se encontra alagado, exemplificado na Figura 14.

**Figura 14: Esquematização de Espaço Anular alagado pela água do mar após rompimento da Capa Externa**

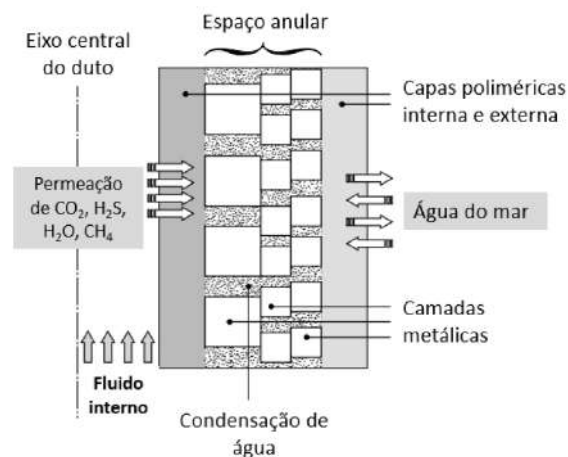


Fonte: Adaptado de (LI; JIANG; HOPMAN, 2021)

O surgimento de um ambiente agressivo e ácido é favorecido quando compostos presentes nos fluidos transportados pelos dutos, como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_4$ , se difundem através da Barreira de Pressão, e o Espaço Anular está alagado (COELHO, 2013). Esse cenário compromete a integridade do Espaço Anular e, conseqüentemente, afeta as camadas metálicas de função estrutural, tendo um impacto negativo na vida útil em serviço do duto.

Entretanto, mesmo sem o cenário de alagamento, o processo de permeação pela Barreira de Pressão e pela Capa Externa possibilita a presença de vapor de água em conjunto com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017). Esse modo de permeação é esquematizado pela Figura 15.

**Figura 15: Permeação no Espaço Anular**



Fonte: (GONÇALVES, 2018)

A previsão e consideração de cenários adversos nas condições de projeto de dutos flexíveis são de suma importância, e os critérios levantados para avaliar o desempenho e segurança do duto dentro da vida útil estabelecida serão discorridos ao longo deste trabalho.

## 2.2 POLÍMEROS EM DUTOS FLEXÍVEIS

A função principal das camadas compostas por polímeros em dutos flexíveis é assegurar a contenção de fluidos e gases ao longo da vida útil do duto. As propriedades da camada polimérica, como rigidez, ductilidade, expansão térmica, permeação e condutividade térmica, têm impacto significativo nos dutos flexíveis, afetando seu *design*, propriedades e função. Por exemplo, a rigidez à flexão dos dutos é influenciada pelas propriedades das camadas de polímero. Além disso, alguns polímeros podem apresentar desafios relacionados à vida útil e limitações operacionais devido ao envelhecimento químico.

A escolha adequada de materiais poliméricos desempenha um papel crítico na eficácia e segurança do transporte de petróleo, gás e outros fluidos, contribuindo para a viabilidade e confiabilidade desses sistemas. As normas publicadas pelo *American Petroleum Institute* fornecem diretrizes ao projeto de dutos flexíveis, entre elas a API 17B, que abrange análise, fabricação, teste, instalação e operação de dutos flexíveis. Essa norma complementa a API 17J e a API 17K, que especificam os requisitos mínimos para o projeto, seleção de materiais, fabricação, teste, marcação e embalagem de dutos flexíveis (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b).

Os materiais poliméricos precisam ser suficientemente resistentes para manter sua forma e posição em relação aos elementos de reforço, ao mesmo tempo em que devem ser resilientes para garantir a vedação e a integridade sob a curvatura necessária da parede do duto. Os principais critérios para os materiais poliméricos incluem (BAI; BAI; RUAN, 2017):

- Permitir altas deformações estáticas e dinâmicas a longo prazo;
- Estanqueidade interna e/ou externa aos fluidos;
- Resistência química a longo prazo;
- Baixa permeabilidade;
- Baixo intumescimento.

Ademais, dependendo da aplicação do duto flexível, requisitos adicionais podem incluir resistência contra formação de bolhas (fenômeno conhecido como *blistering*), resistência ao desgaste, resistência à abrasão, boa aderência a outros componentes estruturais do duto, além de atender critérios como a compatibilidade com fluidos transportados, pH do meio e taxa de depressurização do gás (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b), (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017).

No âmbito deste cenário, tanto os materiais poliméricos quanto os metálicos devem ser submetidos a testes de qualificação em conformidade com as normas estabelecidas pelo *American Petroleum Institute*. Além disso, é imperativo que atendam aos requisitos estabelecidos pelo cliente quando aplicáveis. A integralidade da estrutura do duto também requer um processo rigoroso de qualificação, assegurando, desse modo, que a estrutura satisfaça integralmente todos os requisitos do projeto, garantindo que sejam atendidas as demandas operacionais específicas e as condições ambientais variáveis.

Conforme visto no item 2.1.2.2, os materiais comumente utilizados são PVDF e poliamidas, como o PA11 e PA12. Esses materiais também são conhecidos por seus nomes comerciais, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2: Nomes comerciais de materiais utilizados como Barreira de Pressão**

Material	Descrição
Rilsan®	PA11 + plastificante
VESTAMID® LX9020	PA12 + plastificante
Solef® 60512	PVDF/CTFE*
Solef® 1015/078	PVDF + plastificante
Gammaflex®	PVDF/HFP**
Coflon®	PVDF + plastificante

\* Copolímero com cloro-trifluor-etileno

\*\* Copolímero com hexa-fluor-propileno

Fonte: (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017); (PIRES *et al.*, 2013)

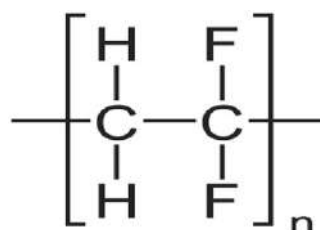
Dado que a função principal da camada polimérica se dá pela interação com camadas metálicas adjacentes e arranjos de vedação nas extremidades dos dutos, é importante destacar algumas diferenças-chave nas propriedades dos polímeros que as compõe.

## 2.2.1 Principais características

### 2.2.1.1 Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

O PVDF é um polímero termoplástico de cadeia linear composta por grupos  $\text{CF}_2$  e  $\text{CH}_2$  intercalados, conforme apresentado na Figura 16. É conhecido por ser fluoropolímero puro e altamente não-reativo, apresentando alta resistência química e estabilidade térmica. Além disso, destaca-se por sua baixa temperatura de fusão, aproximadamente  $177\text{ }^\circ\text{C}$ , e densidade de  $1,77\text{ g/cm}^3$  em temperatura ambiente, tornando-o uma escolha econômica em comparação com outros fluoropolímeros. O PVDF possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cerca de  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  e é predominantemente cristalino, aproximadamente 50-60% de sua estrutura, classificando-o como semicristalino (SAXENA; SHUKLA, 2021), (MARK, 1999), (SILVA, 2014).

**Figura 16: Estrutura molecular do PVDF**



Fonte: (SAXENA; SHUKLA, 2021)

O PVDF tem a capacidade de assumir diferentes formas de estrutura cristalina, dependendo do processo de preparação, conferindo versatilidade em suas aplicações (SAXENA; SHUKLA, 2021). Este polímero tem a capacidade de cristalizar-se em pelo menos quatro fases cristalinas distintas, denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , e todas essas fases são do tipo semicristalino (THURMER, 2010), (SILVA, 2014). Essas características únicas tornam o PVDF um material versátil e econômico para uma ampla gama de aplicações, incluindo aquelas na indústria de petróleo e gás.

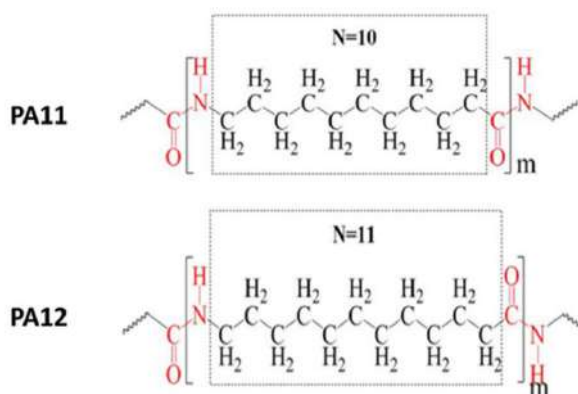
#### 2.2.1.2 Poliamida (PA)

O Nylon é um termo abrangente que se refere a uma variedade de polímeros termoplásticos da família das poliamidas. Esses polímeros são comercializados sob diversos nomes comerciais e podem ser classificados em dois tipos principais: nylon XY, como o nylon 66, e nylon Z, como o nylon 6, com base no número de átomos de carbono em seus monômeros.

As poliamidas alifáticas, como PA11 e PA12, se destacam devido à sua estrutura única, caracterizada por cadeias alifáticas mais longas, maior concentração de grupos metileno e menor quantidade de ligações de hidrogênio em comparação com outras poliamidas. Essas características conferem propriedades especiais a esses materiais, sendo amplamente utilizadas na indústria (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021).

Estruturalmente, o PA11 e o PA12 são compostos por grupos amida separados por 10 ou 11 grupos  $\text{CH}_2$ , como mostrado na Figura 17. Do ponto de vista da origem, o PA11 é considerado uma poliamida bioplástica composta a partir de recursos renováveis, como o óleo de mamona, e é considerada mais sustentável em comparação com o PA12, que é composto à base de petróleo (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021).

**Figura 17: Estrutura molecular do PA11 e PA12**



Fonte: (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021).

O PA11 é um termoplástico semicristalino que apresenta alta resistência ao impacto, alta resistência à fadiga, baixa absorção de umidade, tolerância de moldagem estreita, e resistência química e ao envelhecimento (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021). É um polímero cristalizável com densidade de  $1,03 \text{ g/cm}^3$ , temperatura de fusão de  $188^\circ\text{C}$ , temperatura de transição vítrea de  $42^\circ\text{C}$  a  $46^\circ\text{C}$  e com grau de cristalinidade na faixa de 25% a 36% (JACQUES *et al.*, 2002), (MARK, 1999), (WYPYCH, 2012). O PA11 apresenta polimorfismo dependendo das condições de cristalização, e suas seis fases são denominadas como  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\gamma$  e  $\beta$ , sendo a primeira a mais comum, de estrutura triclinica (JACQUES *et al.*, 2002), (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021).

O PA12, assim como o PA11, é uma poliamida termoplástica com estrutura semicristalina. Dependendo das condições de cristalização, pode apresentar formas cristalinas como  $\alpha$  e  $\gamma$ , sendo a última a sua principal forma cristalina, de estrutura de empacotamento hexagonal (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021). O PA12 possui densidade de  $1,01 \text{ g/cm}^3$ , e apresenta uma temperatura de fusão mais baixa entre as poliamidas, entre  $175$  e  $180^\circ\text{C}$ , temperatura de transição vítrea entre  $45$  e  $55^\circ\text{C}$ , além de uma capacidade de absorção de umidade mais baixa entre as poliamidas (MARK, 1999), (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021). O PA12 possui propriedades mecânicas excepcionais, como dureza, resistência à tração, fadiga e resistência ao impacto, um baixo coeficiente de atrito e resistência a hidrocarbonetos aromáticos (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021).

### **2.2.2 Comparação de materiais poliméricos aplicados na Barreira de Pressão**

Os polímeros aplicados a dutos flexíveis são termoplásticos semi-cristalinos, com uma mistura de regiões cristalinas e amorfas em um nível microscópico. Nesse contexto, a percentagem de volume do material que é cristalino e o tamanho da região cristalina irão variar entre os materiais e influenciarão as propriedades do material (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017).

A viscosidade e as propriedades elásticas do polímero variam com a temperatura. Uma das características das regiões cristalinas é uma temperatura de fusão, também chamada de temperatura de fusão cristalina. Acima dessa temperatura, todo o material é composto por uma fase amorfa viscoelástica; abaixo, apenas as regiões amorfas permanecem viscoelásticas (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017). Um material termoplástico também é caracterizado pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que corresponde ao ponto em que o material passa de um estado vítreo, cujo comportamento é mais sólido, para um estado elastomérico, mais maleável ou líquido (GRECO; NICOLAIS, 1976). A  $T_g$  é adotada para prever a estabilidade do material

ao longo do tempo, que está relacionada à temperatura ou ao teor de água (ROUDAUT *et al.*, 2004).

Cada polímero apresenta limitações específicas em termos de faixa de temperatura operacional, compatibilidade com fluidos e características de *blistering*. Um dos principais critérios para a seleção do material da Barreira de Pressão é a temperatura de operação (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017), isto é, a temperatura na superfície interna do duto ao longo da sua vida útil durante a operação normal permanente (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2017). O gradiente térmico resultante da diferença de temperatura entre o óleo produzido em alta temperatura e a água do mar afeta as propriedades dos polímeros nas camadas do duto flexível. Essas variações térmicas acabam por alterar as propriedades mecânicas do duto como um todo, impactando seu comportamento estrutural (SANTOS, 2008).

Segundo a norma API 17B, as poliamidas são geralmente aplicadas em dutos flexíveis de produção de petróleo, tipicamente na faixa de temperatura de -20°C a 80°C. Já o PVDF pode ser aplicado a uma faixa de temperatura mais extensa, de -20° a 130°C (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2017). É válido considerar que a norma define as faixas de temperatura considerando uma vida útil de 20 anos. No entanto, é essencial ressaltar que os limites de temperatura de operação podem ser modificados de acordo com a natureza dos fluidos a serem transportados (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003a).

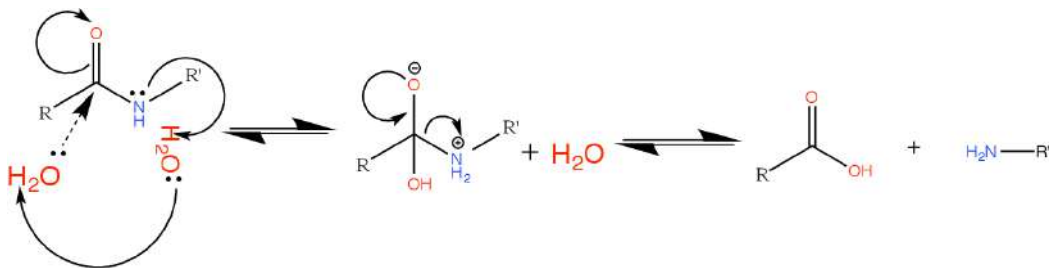
Na indústria de dutos flexíveis, alguns polímeros são modificados pela adição de plastificantes para melhorar as propriedades de processamento, como extrusão, reduzindo a ocorrência de defeitos e tornando os materiais mais dúcteis. Este é o caso do PA11 e PA12, e de alguns dos tipos de PVDF utilizados. No caso do PA11, o material Rilsan® contém cerca de 12% de plastificante. Já o PVDF, que tende a ser menos dúctil que as poliamidas, é sensível ao entalhe, e tende a ter 20% de plastificante incorporado ao homopolímero. Entretanto, é válido considerar que em condições típicas de exposição, os plastificantes podem ser extraídos do polímero para o ambiente circundante, resultando em uma redução no volume do material e geração de tensões. Consequentemente, a interação com as camadas metálicas vizinhas pode ser reduzida, apresentando desafios de vedação que precisam ser levados em consideração no projeto e fabricação dos dutos. Uma estratégia utilizada em dutos com Barreira de Pressão em PVDF é introduzir camadas de sacrifício para proteger a camada de estanqueidade principal. Dependendo da aplicação, dutos em PVDF podem possuir três camadas poliméricas (FERGESTAD; LØTVEIT, 2017).

Um outro fator importante a ser levado em consideração no projeto de dutos flexíveis é a compatibilidade com os fluidos transportados. O PVDF apresenta alta resistência ao

envelhecimento e rachaduras, e é compatível com a maioria dos fluidos produzidos ou injetados a altas temperaturas, incluindo álcoois, ácidos, solventes contendo cloretos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além do próprio petróleo. No entanto, o material possui baixa resistência aos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados, aminas fortes e fluidos alcalinos de uma forma geral. Dessa forma, recomenda-se aplicação do PVDF em meios com pH inferior a 8,5 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b).

Já as poliamidas, em especial o PA11, é resistente a hidrocarbonetos e rachaduras por estresse. Por outro lado, o material possui resistência limitada a ácidos a altas temperaturas, ao petróleo com altos índices de acidez, a brometos e ao metanol, além da resistência a umidade a temperaturas altas (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b). Em ambientes com alta umidade, as poliamidas podem sofrer hidrólise a temperaturas elevadas, uma vez que a polaridade da cadeia molecular apresenta um comportamento hidrofílico (JARIYAVIDYANONT; FOCKE; ANDROSCH, 2019), quebrando as ligações do polímero e tornando o material frágil (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003b), como visto na Figura 18.

**Figura 18: Mecanismo simplificado da reação de hidrólise da poliamida**



Fonte: (KOMATSU, 2014)

A Tabela 3 apresenta o percentual de absorção de umidade de diferentes poliamidas, onde é possível observar que um aumento de grupos metileno reduz o comportamento hidrofílico do polímero, reduzindo o percentual de absorção de umidade.

**Tabela 3: Absorção de umidade a 23°C de diferentes poliamidas a 50 e 100% de umidade relativa (UR)**

<b>Poliamida</b>	<b>50% UR</b>	<b>100% UR</b>
<b>PA66</b>	2,5	8,5
<b>PA6</b>	2,8	9,5
<b>PA11</b>	1,0	1,9
<b>PA12</b>	0,8	1,6

Fonte: (JARIYAVIDYANONT; FOCKE; ANDROSCH, 2019)

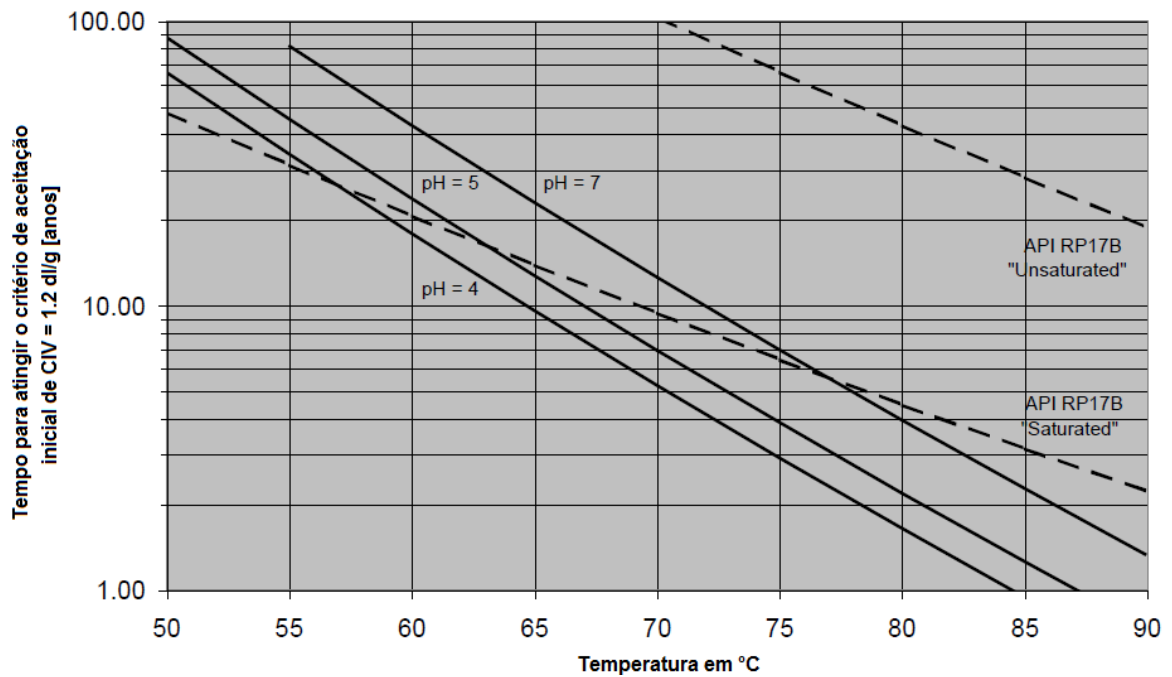
As propriedades mecânicas dos materiais de poliamida são influenciadas pelo peso molecular, sendo a viscosidade intrínseca corrigida (CIV) o método padrão de medição de degradação do material polimérico. Inicialmente, a CIV é superior a 1,8 dl/g em novas extrusões de PA11, mas tende a diminuir com o envelhecimento do material. A CIV necessária para a falha é estabelecida em 1,05 dl/g, com um critério inicial de aceitação fixado em 1,2 dl/g (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003b).

A diminuição do valor da viscosidade intrínseca corrigida (CIV) está diretamente vinculada à taxa de envelhecimento do polímero PA11, sendo esta influenciada por diversos fatores operacionais. Estes incluem o teor de água presente no fluido, a temperatura, a acidez resultante da presença de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, além de ácidos orgânicos e inorgânicos. Ademais, a composição do óleo e a presença de produtos químicos para o tratamento de campos petrolíferos, como o metanol, exercem um papel crucial nesse processo (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003b).

Prever a vida útil desses materiais em diferentes ambientes tem sido um desafio significativo. O envelhecimento das poliamidas e o limite de temperatura de operação tornou-se uma preocupação para os fabricantes de dutos flexíveis, uma vez que o processo causa fragilização e rachaduras na Barreira de Pressão, reduzindo o tempo de vida em serviço. Falhas devido ao envelhecimento podem ser observadas mais frequentemente para o PA11 em comparação a outros materiais poliméricos (MUREN, 2007).

Neste contexto, o *American Petroleum Institute* publicou o relatório API 17TR2, que discute detalhadamente o envelhecimento do PA11, apresentando uma metodologia que pode ser aplicada para a avaliação de poliamidas em geral. O material Rilsan®, fornecido pelo grupo francês Arkema, foi estudado e as curvas de previsão do tempo para atingir o critério de aceitação de CIV=1,2 dl/g são apresentadas na Figura 19.

**Figura 19: Curvas de predição da vida útil do PA11**



Fonte: (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003b)

Essas curvas são obtidas a partir de relações matemáticas apresentadas na Tabela 4, apresentadas pelo *American Petroleum Institute*, para diferentes condições de serviço. As curvas API RP 17B “*Saturated*” e “*Unsaturated*” referem-se à saturação, ou insaturação, da poliamida devido à presença de água .

**Tabela 4: Relações matemáticas para o tempo para atingir CIV=1,2 dl/g**

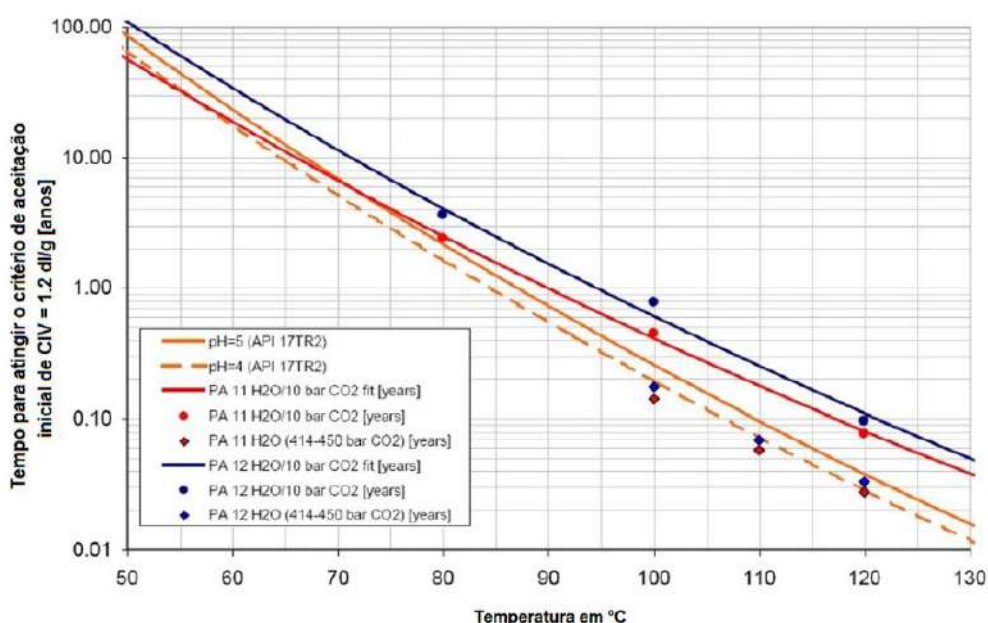
Condição de Serviço	Relação matemática
pH 7	$\ln(\text{Tempo em anos}) = \frac{14033}{T(K)} - 38,383$
pH 5	$\ln(\text{Tempo em anos}) = \frac{14033}{T(K)} - 38,974$
pH 4	$\ln(\text{Tempo em anos}) = \frac{14033}{T(K)} - 38,259$
API RP 17B “ <i>Saturated</i> ”	$\ln(\text{Tempo em anos}) = \frac{8991}{T(K)} - 23,968$
API RP 17B “ <i>Unsaturated</i> ”	$\ln(\text{Tempo em anos}) = \frac{10612}{T(K)} - 26,300$

Fonte: (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003b)

Os resultados fornecem uma correlação razoável entre o envelhecimento previsto e o real do PA11. A análise de CIV nas condições reais de projeto é essencial para a validação do material para aplicação na camada de estanqueidade de dutos flexíveis. Testes realizados com estruturas reais instaladas em linhas de injeção de gás e produção de petróleo recuperadas para teste verificaram uma boa correlação entre a degradação real e as previsões API 17TR2 quando a curva para pH=4 é aplicada (MUREN, 2007).

Em 2006, o PA12 desenvolvido pela empresa alemã Degussa, intitulado como VESTAMID® LX9020, obteve uma certificação internacional de qualificação para aplicação em dutos flexíveis (BUCHNER *et al.*, 2007). Com isso, o relatório API 17TR2 foi revisado e novos dados técnicos foram publicados de forma independente, prevendo o envelhecimento do PA12 devido à hidrólise (PIRES *et al.*, 2013).

**Figura 20: Curvas de predição do tempo de vida útil do PA11 e PA12**



Fonte: (PIRES *et al.*, 2013)

Os estudos demonstram que o PA12 apresenta uma vantagem significativa sobre o PA11 em termos de envelhecimento ao ar (oxidação) e resistência ao metanol, especialmente em aplicações de petróleo e gás sem exposição a produtos químicos injetados. Além disso, o PA12 exibe maior resistência à degradação devido à hidrólise, com curvas de Arrhenius que indicam tempos de vida mais longos em comparação com o PA11 a uma mesma temperatura, apresentado na Figura 20. A indústria ainda possui preocupações em relação à viabilidade de aplicar esses dados e métodos preditivos, uma vez que as novas aplicações demandarão a

extrapolação além dos limites já comprovados para as poliamidas no contexto de serviço (PIRES *et al.*, 2013).

Em termos de processamento, o PA12, devido à sua alta rigidez no estado fundido e menor sensibilidade à umidade, é mais fácil de processar, tornando-o um material ideal para dutos flexíveis de grande diâmetro e paredes espessas, especialmente em combinação com seu desempenho de envelhecimento (BUCHNER *et al.*, 2007), (PIRES *et al.*, 2013).

## 2.3 DESAFIOS DA PERMEAÇÃO EM DUTOS FLEXÍVEIS

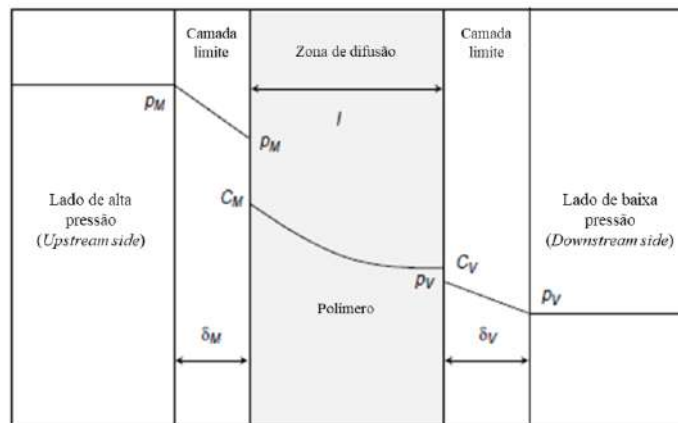
### 2.3.1 Permeação em materiais poliméricos

A permeação refere-se ao processo pelo qual moléculas de gás se movem através de um material sólido ou líquido. Isso ocorre quando as moléculas individuais conseguem passar através dos espaços intermoleculares ou poros do material de barreira, mesmo que o material pareça ser sólido ou impermeável à primeira vista (FELDER; HUVARD, 1980).

Esse fenômeno pode ser descrito em cinco etapas, esquematizado na Figura 21 (KLOPPFER; FLACONNÈCHE, 2001):

- Difusão através da camada limite do lado correspondente à maior pressão parcial;
- Absorção do gás pelo polímero, seja por afinidade química ou solubilidade;
- Difusão do gás dentro do polímero da membrana;
- Desorção do gás no lado de menor pressão parcial;
- Difusão através da camada limite do lado correspondente à menor pressão parcial.

**Figura 21: Representação do processo de difusão através de uma membrana polimérica a uma temperatura fixa**



Fonte: (KLOPPFER; FLACONNÈCHE, 2001)

A permeação de gases através de polímeros foi estudada inicialmente por Thomas Graham. Em 1855, Adolf Fick estabeleceu uma relação linear entre o fluxo  $J$  da substância que difunde através de uma membrana e o gradiente de concentração  $\nabla C$  entre ambos os lados da membrana, expressa por:

$$J = -D\nabla C \quad (2.1)$$

onde  $D$  é chamado de coeficiente de difusão. A Primeira Lei de Fick é aplicável no estado estacionário, alcançado quando a concentração não varia com o tempo e o fluxo é constante. No caso unidirecional, quando a difusão ocorre apenas em uma direção  $x$ , a relação se reduz a:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{D(C_M - C_V)}{l} \quad (2.2)$$

É válido considerar que a simplificação só é válida quando a espessura  $l$  pela qual o gás permeia é muito menor que as outras dimensões (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001) (BAI; BAI; RUAN, 2017).

Em uma temperatura específica, a concentração do gás dissolvido no polímero  $C$  pode ser expressa como uma função da pressão parcial  $p$  e do coeficiente de solubilidade  $S$ , o qual pode ser considerado independente da concentração (FELDER; HUVARD, 1980).

$$C = Sp \quad (2.3)$$

O coeficiente de permeação  $P$  é definido como o produto do coeficiente de difusão  $D$  e o coeficiente de solubilidade  $S$ :

$$P = DS \quad (2.4)$$

Assim, a Primeira Lei de Fick pode ser reescrita em função do gradiente de pressão nos dois lados da membrana ( $p_M > p_V$ ):

$$J = DS \frac{(p_M - p_V)}{l} \quad (2.5)$$

Tanto a difusividade quanto a permeabilidade são propriedades dependentes da temperatura, e elas podem ser expressas pela Equação de Arrhenius (2.6 e 2.7):

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right) \quad (2.6)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (2.7)$$

onde  $P_0$  e  $D_0$  são constantes,  $E_P$  e  $E_D$  são, respectivamente, as energias de ativação de permeação e difusão,  $R$  a constante dos gases ideais, e  $T$  a temperatura.

Vale ressaltar que, uma vez que o processo de difusão está relacionado à temperatura, neste contexto, surge um fenômeno adicional de transporte conhecido como transferência de calor. Contudo, é importante destacar que este último não será abordado no escopo deste trabalho.

### 2.3.2 Parâmetros que influenciam as propriedades de fenômeno de transporte

A permeabilidade de gases em polímeros é fortemente condicionada pela estrutura do polímero, envolvendo fatores como grau de cristalinidade, histórico térmico e mecânico. Além disso, as características do penetrante em termos de tamanho e natureza também influenciam o processo, além das condições de temperatura e pressão (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001).

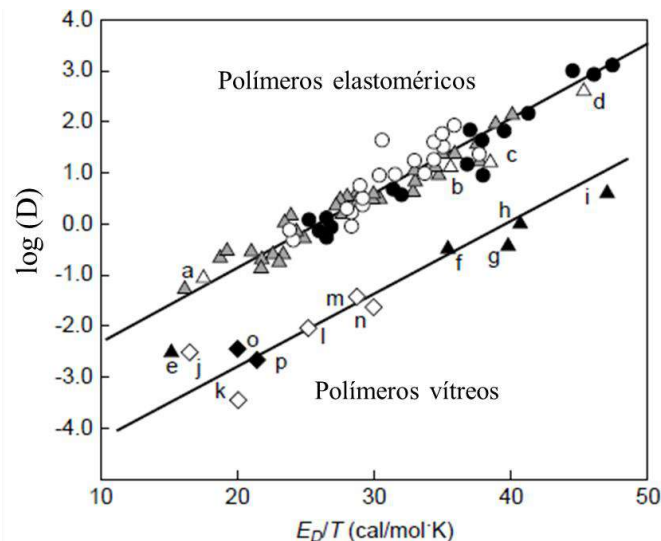
Uma abordagem teórica significativa é a Teoria do Volume Livre, que concebe a difusão de gases como uma série de saltos ativados entre cavidades na matriz polimérica (FELDER; HUVARD, 1980). A presença de agentes como plastificantes e moléculas penetrantes amplia a taxa de difusão, uma vez que as cadeias macromoleculares são separadas e as forças de atração intermolecular são reduzidas. Dessa forma, a mobilidade molecular aumenta e, conseqüentemente, o processo de difusão é favorecido. Por outro lado, estruturas que apresentam ligações cruzadas ou cristalitas apresentam o efeito contrário, visto que reduzem a mobilidade da cadeia polimérica, diminuindo a taxa de difusão (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001).

A cristalinidade em polímeros influencia significativamente as propriedades de transporte, tais como sorção e difusão. Segundo o modelo proposto por Michaels *et al.* (1959), a difusão ocorre exclusivamente nas regiões amorfas, enquanto as zonas cristalinas atuam como volumes excluídos para o processo de sorção e como barreiras impermeáveis para o processo de difusão. Esse fenômeno ocorre devido ao impacto das zonas cristalinas no comprimento efetivo do caminho de difusão, aparentando reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa e resultando em uma elevada energia de ativação da difusão. Esses fatores estão relacionados aos coeficientes de solubilidade ( $S$ ) e difusão ( $D$ ) na fase amorfa. Entretanto,

estudos mais recentes indicam que certas estruturas cristalinas podem permitir a sorção e difusão de moléculas pequenas (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001).

As medidas dos coeficientes de difusão revelam uma relação intrínseca com o formato e o diâmetro molecular do penetrante. Moléculas grandes necessitam de espaços maiores para se difundirem e, conseqüentemente, a energia de ativação  $E_D$  será maior, resultando em uma diminuição na taxa de difusão (FELDER; HUVARD, 1980). Estes termos estão relacionados por uma relação logarítmica, como apresentado na Equação 2.7 e representado na Figura 22, onde a evolução do  $\log(D)$  é representada de acordo com  $E_D$  dividido pela temperatura média de medição para toda uma série de sistemas polímero-gás (KOROS, 1990) (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001).

**Figura 22: Correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação dividida pela temperatura absoluta para diferentes penetrantes em polímeros.**



Polímeros elastoméricos: He (a), N<sub>2</sub> (b), CO<sub>2</sub> (c) e CH<sub>4</sub> (d) em PET elastomérico;

Polímeros vítreos: He (e), O<sub>2</sub> (f), CO<sub>2</sub> (g), N<sub>2</sub> (h) e CH<sub>4</sub> (i) em PET vítreo; H<sub>2</sub> (j), Ar (k), O<sub>2</sub> (l), CO<sub>2</sub> (m) e Kr (n) em PC vítreo; N<sub>2</sub> (o) e O<sub>2</sub> (p) em PTMC vítreo.

Fonte: (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001) adaptado de (KOROS, 1990)

No entanto, a compreensão completa dos mecanismos de transporte em polímeros semicristalinos é limitada, pois os coeficientes de difusão e solubilidade na fase completamente amorfa não podem ser medidos diretamente. Fatores como o tamanho e a forma dos cristais, sua distribuição espacial, a morfologia cristalina e a presença de ramificações curtas influenciam os processos de transporte. Existem lacunas nas correlações existentes, e o papel da fase cristalina na sorção ainda carece de uma compreensão completa (FLACONNÈCHE; KLOPFER, 2001).

Flaconnèche *et al.* (2001) publicou um estudo acerca dos coeficientes de transporte de diferentes gases, como hélio (He), argônio (Ar), nitrogênio (N<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em polímeros semicristalinos, como PA11 e PVDF. Para todos os polímeros estudados, observou-se que a dependência da permeabilidade, difusão e solubilidade pode ser expressa por Leis de Arrhenius (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001), conforme visto nas Equações 2.6 e 2.7. Além disso, inferiu-se que a difusão está intimamente relacionada ao tamanho das moléculas, conforme observado por Felder e Huvard, em 1980.

Dado a relevância do PA11 e do PVDF no contexto deste estudo, uma vez que são frequentemente aplicados na camada de estanqueidade de dutos flexíveis, serão apresentados os dados específicos desses polímeros, focando na compreensão de seu desempenho frente à permeação de gases.

#### 2.3.2.1 PA11

No caso do PA11, foram examinados os coeficientes de transporte para os cinco diferentes gases numa faixa de temperatura de 40°C a 130°C. A pressão aplicada para o CO<sub>2</sub> foi de aproximadamente 4 MPa e para os outros gases foi fixada em 10 MPa. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 5.

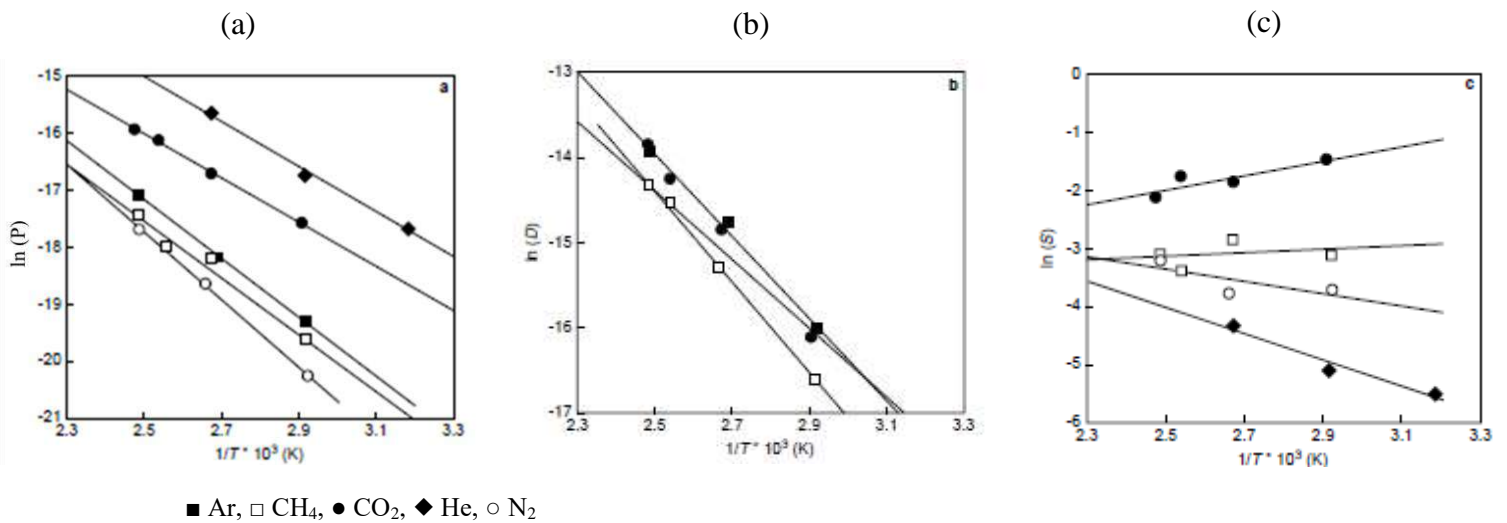
**Tabela 5: Coeficientes de transporte de gases no PA11**

<b>Gás</b>	<b>T</b> (°C)	<b>p</b> (MPa)	<b>l</b> (mm)	<b>P</b> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm.s.MPa)	<b>D</b> (cm <sup>2</sup> /s)	<b>S</b> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .MPa)
<b>He</b>	41	4	1,87	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$54,0 \cdot 10^{-7}$	0,04
	70	10	1,84	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$91,0 \cdot 10^{-7}$	0,06
	101	10	1,91	$16,0 \cdot 10^{-7}$	$130,0 \cdot 10^{-7}$	0,13
<b>Ar</b>	70	10	1,28	$0,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,39
	99	10	1,29	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,35
	130	10	1,24	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	0,44
<b>N<sub>2</sub></b>	69	10	1,86	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	0,24
	103	10	1,90	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	0,23
	129	10	1,86	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,40
<b>CH<sub>4</sub></b>	70	10	1,27	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$0,6 \cdot 10^{-7}$	0,44
	101	10	1,24	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,63
	120	10	1,27	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	0,34
	130	10	1,20	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,45
<b>CO<sub>2</sub></b>	71	10	1,24	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	2,30
	101	10	1,16	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1,54
	121	10	2,15	$10,0 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	1,70
	131	10	2,11	$12,0 \cdot 10^{-7}$	$10,0 \cdot 10^{-7}$	1,20

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

O autor investigou a influência da temperatura na permeabilidade, difusividade e solubilidade, de acordo com a Figura 23, e assim determinou as energias de ativação de permeação e difusão dos gases em PA11, como visto na Tabela 6.

**Figura 23: Efeito da temperatura nos coeficientes de transporte para diferentes gases em PA11**



(a) Coeficientes de permeabilidade, (b) Coeficientes de difusividade, e (c) Solubilidade *versus* temperatura

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

**Tabela 6: Energias de ativação de permeação e difusão dos gases em PA11**

Gás	$E_P$ (kJ/mol)	$E_D$ (kJ/mol)	$\Delta H_s$ (kJ/mol)
He	28	13	16
Ar	43	41	-2
N <sub>2</sub>	42	45	-3
CH <sub>4</sub>	42	46	-4
CO <sub>2</sub>	35	40	(-10)-(-4)

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

Dessa forma, foi possível obter uma classificação dos gases de acordo com os seus coeficientes de transporte em PA11 (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001):

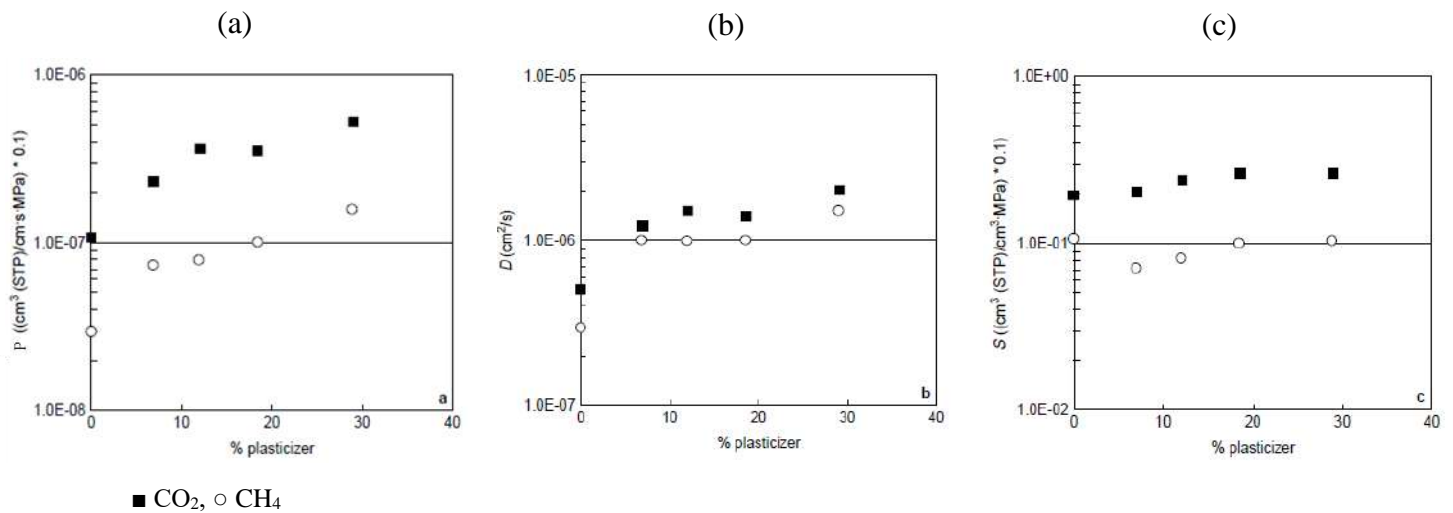
- Permeabilidade:  $P(He) > P(CO_2) > P(Ar) > P(CH_4) > P(N_2)$
- Difusividade:  $D(He) \gg \gg D(CO_2) \approx D(Ar) > D(CH_4) \approx D(N_2)$
- Solubilidade:  $S(CO_2) \gg S(CH_4) \approx S(Ar) > S(N_2) > S(He)$

Devido à sua elevada taxa de difusão, e apesar de sua solubilidade muito reduzida, o He é o gás que exhibe a maior permeabilidade no PA11 (Figura 23a). Já para os outros quatro gases,

que possuem coeficientes de difusão muito próximos (Figura 23b), a solubilidade governa a permeabilidade. Portanto, o CO<sub>2</sub>, bastante solúvel no PA11 (Figura 23c), apresenta uma permeabilidade mais elevada do que o Ar, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001).

Além disso, o autor também investigou a influência da quantidade de plastificante incorporada ao PA11. Como visto anteriormente, essa poliamida possui uma temperatura de transição vítrea na faixa de 42°C a 46°C (JACQUES *et al.*, 2002), (MARK, 1999), (WYPYCH, 2012), apresentando um comportamento vítreo a temperatura ambiente (25°C). Entretanto, para a aplicação em dutos flexíveis e evitar os riscos de fraturas devido à sua fragilidade, é incorporado um plastificante, que promove a redução do valor T<sub>g</sub> (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001). Assim, Flaconnèche *et al.* (2001) incorporou o plastificante BBSA (N-butil-benzeno-sulfonamida) à matriz polimérica em diferentes frações de peso, e analisou a sua influência nos coeficientes de transporte do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub> no PA11. Os resultados estão apresentados na Figura 24 e na Tabela 7.

**Figura 24: Efeitos do percentual de plastificante nos coeficientes de transporte de gases em PA11**



(a) Coeficientes de permeabilidade, (b) Coeficientes de difusividade, e (c) Solubilidade *versus* temperatura

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

**Tabela 7: Coeficientes de transporte de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em PA11 plastificado a 120°C e 4 MPa**

<b>Gás</b>	<b>Plastificante (%)</b>	<b>P (cm<sup>3</sup>(STP)/cm.s.MPa)</b>	<b>D (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>S (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>.sMPa)</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	0	2,9.10 <sup>-7</sup>	3,0.10 <sup>-7</sup>	1,07
	7,5	7,3.10 <sup>-7</sup>	10,0.10 <sup>-7</sup>	0,71
	12,5	7,8.10 <sup>-7</sup>	10,0.10 <sup>-7</sup>	0,80
	19	10,0.10 <sup>-7</sup>	10,0.10 <sup>-7</sup>	0,99
	29,5	15,9.10 <sup>-7</sup>	15,0.10 <sup>-7</sup>	1,04
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	10,6.10 <sup>-7</sup>	5,0.10 <sup>-7</sup>	1,96
	7,5	23,5.10 <sup>-7</sup>	12,0.10 <sup>-7</sup>	2,03
	12,5	36,5.10 <sup>-7</sup>	15,0.10 <sup>-7</sup>	2,40
	19	35,4.10 <sup>-7</sup>	14,0.10 <sup>-7</sup>	2,63
	29,5	52,7.10 <sup>-7</sup>	20,0.10 <sup>-7</sup>	2,60

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

A inclusão do plastificante na fase amorfa da PA11 proporciona maior mobilidade às cadeias macromoleculares, facilitando a difusão das moléculas de gás. Assim, é possível observar que a taxa de difusão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> é de quatro a cinco vezes mais lenta no PA11 puro em comparação com o PA11 contendo 29,5% de plastificante. O coeficiente de solubilidade (Figura 24 c) parece sofrer ligeiras modificações em resposta ao teor de plastificante, mas revela-se relativamente sensível à natureza do gás utilizado: o CO<sub>2</sub> apresenta aproximadamente o dobro de solubilidade em comparação ao CH<sub>4</sub>, em todas as concentrações de plastificante. Portanto, o aumento da permeabilidade pode ser atribuído à significativa variação do coeficiente de difusão. Adicionalmente, dada a proximidade das taxas de difusão dos dois gases no PA11, a discrepância na permeabilidade, mantendo uma fração constante de plastificante, pode ser associada à alta solubilidade do CO<sub>2</sub> nesse polímero (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001).

### 2.3.2.2 PVDF

Assim como feito para o PA11, o autor investigou os coeficientes de permeação, difusão e solubilidade dos cinco gases em PVDF numa faixa de temperatura de 40° a 130°C, e aplicou pressões de 4MPa para o CO<sub>2</sub>, 10 MPa para o Ar, He e CH<sub>4</sub>, e uma faixa entre 4 a 12 MPa para o N<sub>2</sub>.

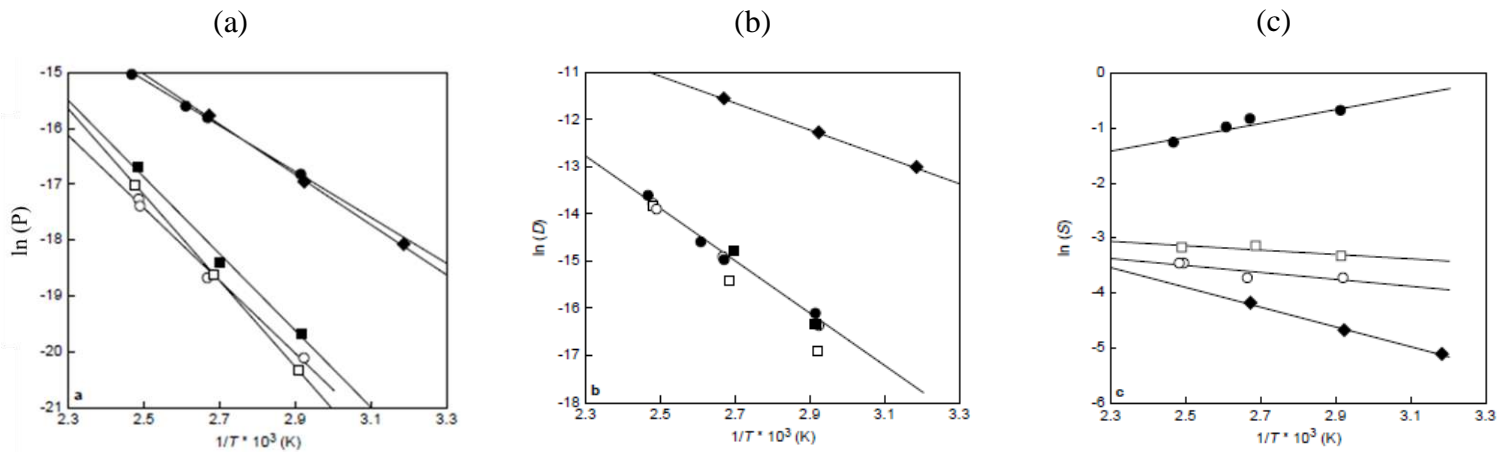
**Tabela 8: Coeficientes de transporte de gases no PVDF**

<b>Gás</b>	<b>T</b> (°C)	<b>p</b> (MPa)	<b>l</b> (mm)	<b>P</b> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm.s.MPa)	<b>D</b> (cm <sup>2</sup> /s)	<b>S</b> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .MPa)
<b>He</b>	41	10	2,10	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$22,0 \cdot 10^{-7}$	0,06
	69	10	2,13	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$46,0 \cdot 10^{-7}$	0,09
	101	10	2,10	$14,0 \cdot 10^{-7}$	$95,0 \cdot 10^{-7}$	0,15
<b>Ar</b>	70	10	1,20	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	0,36
	98	10	1,21	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0,28
	130	10	1,17	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	0,58
<b>N<sub>2</sub></b>	69	10	2,14	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-7}$	0,24
	102	10	2,06	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	0,24
	129	10	2,11	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	0,30
<b>CH<sub>4</sub></b>	129	4	2,07	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$10,0 \cdot 10^{-7}$	0,31
	128	12	2,10	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	0,31
	70	10	1,23	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	0,35
<b>CO<sub>2</sub></b>	100	10	1,20	$0,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	0,43
	130	10	2,18	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	0,42
	70	4	1,18	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	4,93
<b>CO<sub>2</sub></b>	101	4	1,16	$13,7 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	4,24
	110	4,1	1,33	$16,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	3,70
<b>CO<sub>2</sub></b>	132	4	2,10	$30,0 \cdot 10^{-7}$	$12,0 \cdot 10^{-7}$	2,80

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

Mesmo com diferentes pressões aplicadas, não foram observadas alterações significativas nos coeficientes de transporte para o N<sub>2</sub> a 130°C (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001). O autor também investigou o efeito da temperatura no fenômeno de transporte, e assim determinou as energias de ativação de permeação dos gases em PVDF, conforme visto na Figura 25 e na Tabela 9.

**Figura 25: Efeito da temperatura nos coeficientes de transporte para diferentes gases em PVDF**



(a) Coeficientes de permeabilidade, (b) Coeficientes de difusividade, e (c) Solubilidade *versus* temperatura

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

**Tabela 9: Energias de ativação de permeação e difusão dos gases em PVDF**

Gás	$E_P$ (kJ/mol)	$E_D$ (kJ/mol)	$\Delta H_s$ (kJ/mol)
He	37	24	14
Ar	57	44	-14
N <sub>2</sub>	59	50	8
CH <sub>4</sub>	60-62	59-64	(-3)-0
CO <sub>2</sub>	30-36	44-49	(-20)-(-10)

Fonte: (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001)

Para gases de tamanho molecular similar, como Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, os valores de  $E_D$  são bem próximos. Entretanto, o valor de  $E_P$  do CO<sub>2</sub> é quase duas vezes inferior em comparação aos outros três gases, o que pode ser explicado devido à sua alta solubilidade em PVDF (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001).

Com base nesses dados, foi possível obter uma classificação dos gases de acordo com os seus coeficientes de transporte em PVDF (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001):

- Permeabilidade:  $P(He) \approx P(CO_2) \gg P(Ar) > P(CH_4) > P(N_2)$
- Difusividade:  $D(He) \gg \gg D(CO_2) \approx D(Ar) \approx D(CH_4) \approx D(N_2)$
- Solubilidade:  $S(CO_2) \gg S(CH_4) \approx S(Ar) > S(N_2) > S(He)$

Como visto no caso do PA11, o valor de D depende fortemente do tamanho da molécula de gás, com o He apresentando uma taxa de difusão bem mais elevada que os outros gases de tamanho molecular similar, que apresentam coeficientes de difusão similares (Figura 25b). A alta solubilidade de CO<sub>2</sub> em PVDF (Figura 25c) corrobora uma permeabilidade (Figura 25a) quase idêntica ao He que apresenta, entretanto, um coeficiente de difusão 50 vezes maior (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001).

### 2.3.2.3 Comparação das propriedades de PA11 e PVDF

Independente da matriz polimérica analisada, é possível observar que há relações complexas entre o coeficiente de difusão D e o tamanho da molécula de gás. Conforme expresso na Equação 2.4, o coeficiente de permeação é dado pelo produto entre os coeficiente de difusão e de solubilidade. No caso de moléculas pequenas, como o He, o fenômeno de permeação é predominantemente governado pelo coeficiente de difusão. Por outro lado, para gases com tamanhos moleculares similares, a permeabilidade depende de interações entre o gás e o polímero, refletindo no coeficiente de solubilidade S (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001).

A comparação entre os dois polímeros frequentemente aplicados na camada de estanqueidade de dutos flexíveis revela que o PVDF demonstra ser aproximadamente duas vezes mais permeável em relação ao PA11 em relação ao CO<sub>2</sub>. Essa discrepância pode ser atribuída à elevada interação do PVDF com o CO<sub>2</sub>, resultando em uma notável solubilidade desse gás no polímero. Em contrapartida, no PA11, a presença de plastificante se destaca como um fator determinante para o aumento dos coeficientes de transporte, indicando uma influência significativa na difusão e solubilidade dos gases estudados (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001). O PVDF também pode ser afetado pela presença de plastificante, embora a análise específica dessa influência não tenha sido detalhada no estudo.

Para ambos os polímeros, a temperatura é um parâmetro importante que influencia os coeficientes de transporte, e as Leis de Arrhenius permitem descrever o comportamento do fenômeno de permeação de gases na matriz polimérica (FLACONNÈCHE; MARTIN; KLOPFER, 2001). A escolha da aplicação entre o PA11 e o PVDF em dutos flexíveis

dependerá das propriedades desejadas para condições específicas, levando em consideração não apenas o comportamento frente à permeação, mas também as características únicas de cada polímero, conforme visto no item 2.2.2.

### 2.3.3 Mecanismos de falha em dutos flexíveis devido à permeação: SCC-CO<sub>2</sub>

Durante o processo de fabricação de dutos flexíveis, o Espaço Anular é isolado do *bore* e do ambiente externo pela Barreira de Pressão e pela Capa Externa, ambas camadas poliméricas. No entanto, é válido considerar que nenhuma camada é completamente estanque, permitindo a passagem de pequenas moléculas gasosas presentes, tais como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub> (VERA *et al.*, 2018). Além disso, a entrada de água na região anular do duto, seja por danos na camada externa ou falhas nas conexões, agrava o cenário, transformando a área originalmente seca em um ambiente corrosivo.

As taxas de permeação de cada gás são influenciadas por variáveis distintas, como a pressão parcial, a temperatura, o tipo de polímero, a espessura da camada polimérica, entre outros. Embora outras espécies moleculares também possam permear, suas taxas geralmente são mais baixas (VERA *et al.*, 2018).

Como visto no item 2.3.2, os índices de permeação gasosa são regidos por constantes de permeabilidade que variam de acordo com as propriedades de solubilidade e difusão específicas de cada gás no polímero. Os fatores que impactam a permeação podem se modificar ao longo da vida útil do campo de exploração. Além disso, é importante ressaltar que a obtenção de um estado estacionário para a permeação do *bore* para o Espaço Anular pode demandar um tempo considerável (VERA *et al.*, 2018).

A principal consequência da permeação de gases no Espaço Anular é a susceptibilidade à fissura e à corrosão das camadas metálicas subsequentes. Alguns fenômenos já são bastante conhecidos pela indústria, como a Fissuração Induzida pelo Hidrogênio "*Hydrogen Induced Cracking*" (HIC) e a Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos "*Sulfide Stress Cracking*" (SSC), que são potencializados pela presença de H<sub>2</sub>S devido a sua natureza ácida e sua capacidade hidrogenante. Nesses cenários, o material metálico se fragiliza pelo acúmulo de hidrogênio molecular nas irregularidades da microestrutura do material metálico, levando à fissuração (HIC), e/ou apresenta trincamento devido à ação combinada de tensões trativas e corrosão em presença de água contendo H<sub>2</sub>S (SSC) (COELHO, 2013).

A Petrobras desenvolveu um modelo para calcular a permeação de H<sub>2</sub>S e a suscetibilidade ao fenômeno de HIC/SSC de aços das Armaduras de Pressão e Tração ao longo do tempo baseado na Lei de Fick. São considerados parâmetros como a pressão parcial e

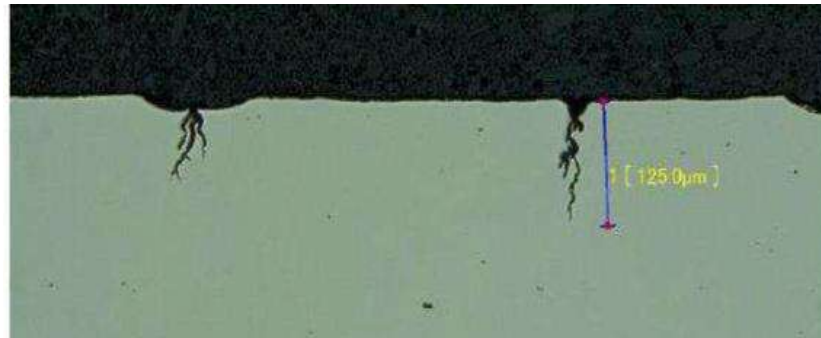
fugacidade de H<sub>2</sub>S no Espaço Anular, o fluxo de H<sub>2</sub>S que permeia a camada polimérica, e a presença de uma fase aquosa com seu respectivo pH. Além disso, também são consideradas as condições de pressão, temperatura e concentração de outras espécies, a geometria do duto flexível e as propriedades dos materiais que compõe as camadas poliméricas, como condutividade térmica, difusividade, permeabilidade e solubilidade de diferentes gases. Um balanço de massa é estabelecido entre a entrada através da Barreira de Pressão e a saída pela Capa Externa e válvulas de ventilação, não sendo consideradas reações no Espaço Anular (VERA *et al.*, 2018).

É válido considerar que a utilização da pressão parcial em detrimento da fugacidade é uma abordagem mais cautelosa para cálculos de permeação. A fugacidade, vinculada diretamente ao potencial químico e abrangendo o comportamento não ideal dos gases, tende a diminuir em relação à pressão parcial com o aumento da pressão total (VERA *et al.*, 2018).

Além da permeação de H<sub>2</sub>S e o mecanismo de HIC/SSC, o fenômeno identificado como Corrosão sob Tensão por CO<sub>2</sub> (SCC-CO<sub>2</sub>) tornou-se um foco de estudo relacionado a dutos flexíveis devido a recentes falhas relatadas na área do pré-sal por operadores de petróleo e gás. Historicamente, a relevância do fenômeno remonta à década de 60, quando ocorreram falhas em componentes destinados ao armazenamento e transporte de CO<sub>2</sub> pressurizado (TAGLIARI *et al.*, 2021). No setor de petróleo e gás, esse fenômeno adquiriu importância significativa, especialmente ao impactar os arames da Armadura de Tração e reduzir a vida útil dos dutos (ANP, 2017). No pré-sal brasileiro, o teor de CO<sub>2</sub> pode variar de 20% a 44% em fluidos transportados em dutos de produção de petróleo, e pode atingir valores de até 90% em dutos de injeção de gás (SANTOS *et al.*, 2022).

A Corrosão sob Tensão por CO<sub>2</sub> (SCC-CO<sub>2</sub>) é uma forma de trinca assistida ambientalmente caracterizada pela interação de três fatores cruciais: um ambiente corrosivo, susceptibilidade do material e tensões totais (SANTOS *et al.*, 2020). O ambiente corrosivo associado a esse fenômeno é uma consequência direta da presença de gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S no Espaço Anular alagado, influenciada diretamente pela taxa de permeação e pela pressão de equilíbrio desses componentes (DE MOTTE *et al.*, 2022), onde as armaduras metálicas tornam-se susceptíveis. As tensões totais são resultado tanto da carga aplicada quanto de tensões residuais, contribuindo para o aparecimento de trincas, que crescem de forma perpendicular à aplicação da carga e comumente apresentam ramificações (SANTOS *et al.*, 2020), como visto na Figura 26.

**Figura 26: Trincas de SCC-CO<sub>2</sub> geradas em laboratório**

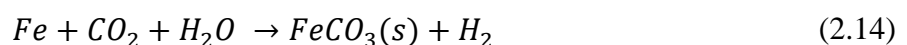


Fonte: (SANTOS *et al.*, 2020)

No caso específico do mecanismo SCC-CO<sub>2</sub> observado em arames de aço carbono, a corrosão é desencadeada por um processo eletroquímico, que envolve a dissolução de ferro e a evolução catódica de hidrogênio.

Inicialmente, ocorre a dissolução do gás e sua hidratação parcial com água, formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) conforme a Equação 2.8. Este ácido carbônico pode, então, dissociar-se para formar bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e, em seguida, carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), conforme as Equações 2.9 e 2.10. Quando o ferro começa a se dissolver de acordo com a Equação 2.11, na presença de ácido carbônico, a redução do hidrogênio pode ocorrer, conforme a Equação 2.12, impulsionando o processo corrosivo (GONÇALVES, 2018).

Assim, quando as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> excedem o limite de solubilidade, ocorre a formação do carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>), conhecido como siderita, de acordo com a Equação 2.13. Por fim, pode-se apresentar a reação global para este processo corrosivo conforme a Equação 2.14 (GONÇALVES, 2018).



A supersaturação dos íons de ferro e, conseqüentemente, a precipitação e morfologia do filme de FeCO<sub>3</sub>, está relacionada à baixa razão de confinamento do Espaço Anular, isto é, a

relação entre o volume livre e a área de superfície de aço exposta ( $\text{ml}/\text{cm}^2$ ) (SANTOS *et al.*, 2020). Além disso, vários aspectos ambientais influenciam o SCC- $\text{CO}_2$ , incluindo a pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , presença de contaminantes, teor de oxigênio, temperatura, características eletrolíticas como pH e força iônica, propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço, e o grau de estresse aplicado ou residual (ANP, 2021).

Encerrando esta revisão sobre os mecanismos de corrosão de aços ao carbono por  $\text{CO}_2$ , é crucial destacar que o presente trabalho não se aprofundará em detalhes específicos desses processos corrosivos. Em vez disso, a atenção será direcionada para estratégias eficazes na mitigação desses fenômenos, concentrando-nos na redução da permeabilidade do  $\text{CO}_2$  para o Espaço Anular.

## 2.4 MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS EM DUTOS FLEXÍVEIS

Como os dutos flexíveis são amplamente utilizados para o transporte de petróleo e gás, especialmente nas aplicações em águas ultra profundas do pré-sal brasileiro, a preocupação com a integridade dos dutos instalados e com o projeto de novos dutos flexíveis resultou em um amplo estudo acerca do SCC- $\text{CO}_2$ . Em 2021, a ANP divulgou um novo relatório estabelecendo uma série de medidas para mitigar esse fenômeno em sistemas submarinos que utilizam dutos flexíveis. Essas iniciativas abrangem (ANP, 2021):

- Aprofundamento da abrangência do fenômeno por meio de programas de dissecação de dutos em operação e testes laboratoriais, estabelecendo critérios de operação compatíveis com o SCC- $\text{CO}_2$ ;
- Criação de uma Gestão Centralizada de Riscos SCC- $\text{CO}_2$  e a implementação de sistemas de intertravamento para detecção e fechamento automático de dutos rompidos;
- Definição de envelopes de fugacidade de  $\text{CO}_2$  para materiais de alta resistência, onde não é identificada suscetibilidade de trincamento nos dutos;
- Estabelecimento de procedimentos de inspeção e controle de danos;
- Desenvolvimento de soluções para minimizar a permeação de  $\text{CO}_2$ , como a utilização de materiais compósitos como Barreira de Pressão.

### 2.4.1 Materiais compósitos e nanocompósitos

Os compósitos são materiais formados pela combinação de dois componentes distintos, a matriz e o reforço, resultando em um material cujas propriedades superam as dos componentes

individuais. A matriz pode ser de origem polimérica, cerâmica ou metálica, enquanto o reforço pode assumir a forma de particulados, fibras curtas ou fibras longas (GIACOMINI, 2003). A matriz caracteriza a forma do compósito, atuando como meio de transferência da carga para o reforço. Já o reforço tem a função de otimizar propriedades do material, como condutividade elétrica ou térmica, e blindagem do compósito (HARPER, 2006).

As propriedades desses materiais são dependentes da natureza específica do par matriz/material de preenchimento, bem como de parâmetros como tamanho, forma e dispersão das estruturas incorporadas (ESPUCHE, 2023).

De acordo com o tamanho das partículas de reforço, os compósitos podem ser divididos em (HARPER, 2006):

- Compósitos macroscópicos: suas fases podem ser facilmente distinguidas umas das outras sem o uso de um instrumento de ampliação, como nos compósitos de fibra de vidro;
- Compósitos microscópicos: geralmente possuem uma matriz com a fase de reforço embutida na matriz. Ambas as fases são separadas, mas para uma observação clara, são utilizadas técnicas microscópicas. Um exemplo é o material Cermet, compostos por partículas de metal dispersas na matriz cerâmica;
- Nanocompósitos: sistemas onde pelo menos uma das dimensões da fase de reforço está na faixa de 1 a 10 nm.

Os nanocompósitos poliméricos, uma categoria específica de compósitos, caracterizam-se pela dispersão de cargas em dimensões nanométricas dentro de uma matriz polimérica. Devido à sua área superficial elevada, essas cargas promovem melhor dispersão na matriz polimérica, cuja composição e homogeneidade influenciam diretamente as propriedades do material (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Em comparação aos materiais poliméricos convencionais, a incorporação de cargas inorgânicas origina materiais com maior resistência mecânica e maior estabilidade térmica, além de poderem oferecer propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004). Entre essas características, destacam-se maior resistência à umidade, redução da inflamabilidade, resistência química, dissipação de carga e, notadamente, redução da permeabilidade a gases (FIORI JÚNIOR, 2011). Essa classe de materiais representa um avanço significativo, impulsionado pela nanotecnologia, na busca por novos materiais e produtos com propriedades aprimoradas.

## 2.4.2 Nanocompósitos poliméricos a base de grafeno

O grafeno, uma estrutura formada por uma única camada de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  dispostos em uma configuração hexagonal, tem sido objeto de grande interesse em pesquisas recentes. Reconhecido como a unidade estrutural fundamental de todas as outras formas alotrópicas de carbono grafítico, como grafite, nanotubos de carbono e fulerenos (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016), o grafeno tem atraído significativa atenção devido às suas propriedades materiais superiores, como uma área específica elevada de  $\sim 2.630 \text{ m}^2/\text{g}$ , condutividade térmica notável de  $\sim 3.000 \text{ W/mK}$  e uma impressionante mobilidade de elétrons de  $\sim 200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . O grafeno monocristalino exibe um Módulo de Young de 1 TPa e uma resistência à tração de  $\sim 125 \text{ GPa}$  (MADHAD *et al.*, 2021).

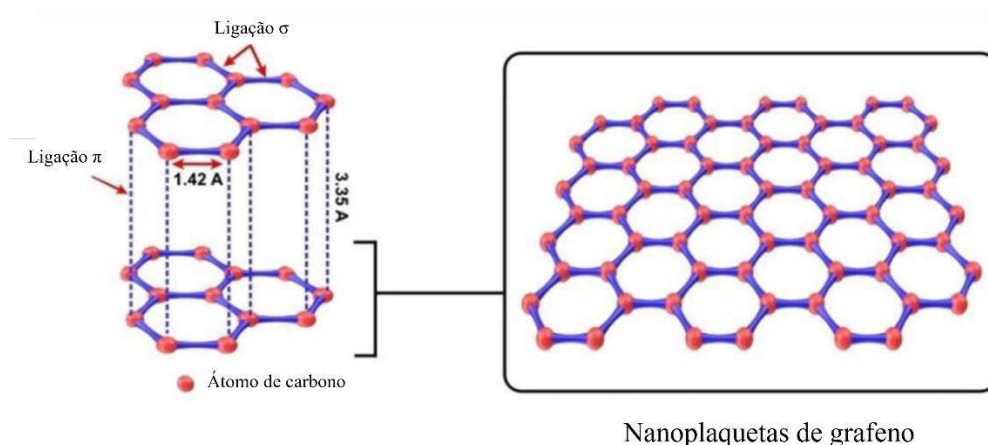
O grafeno monocristalino, isento de defeitos, apresenta não apenas excelentes propriedades mecânicas e alta transparência, mas também exibe impermeabilidade a gases. Diversas tentativas foram feitas para incorporar o grafeno e seus derivados como nanopartículas inorgânicas, visando aprimorar as propriedades físicas de compósitos poliméricos reforçados com nanofibras de carbono (PNCs) e proporcionar propriedades aprimoradas de barreira contra gases. Essas tentativas exploram as propriedades intrínsecas únicas do grafeno, bem como sua boa dispersão em solventes comuns (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

A notável razão de aspecto dos materiais bidimensionais baseados em grafeno permite caminhos consideravelmente mais longos para moléculas de gases penetrantes do que outras nanocargas, contanto que estejam completamente exfoliados e bem dispersos nas PNCs. Pesquisas indicam que as propriedades de barreira das nanofolhas de grafeno são aproximadamente 25 a 130 vezes superiores às das nanopartículas de argila em baixas concentrações. A completa exfoliação e boa dispersão das estruturas de grafeno na matriz polimérica são fundamentais para maximizar as propriedades de barreira de gases em compósitos de grafeno/PNCs (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

O crescente interesse na pesquisa de nanocompósitos é impulsionado pelas promissoras propriedades do grafeno, no entanto, a falta de sistemas de fabricação em larga escala para isolar esses materiais com desempenho excepcional representa um desafio significativo. Para contornar essas questões, as nanoplaquetas de grafeno (GnPs) surgem como uma alternativa viável, devido à sua acessibilidade, processabilidade, produção em larga escala e custos reduzidos. Essas GnPs, empilhadas em camadas na forma de plaquetas, são conhecidas como nanolâminas 2D. Comparadas ao grafeno puro, as GnPs apresentam-se como uma opção atrativa para substituir cargas nanoestruturadas em ciência de materiais. Sua produção é

comumente realizada pela técnica de exfoliação em fase líquida, mas métodos como exposição de grafite intercalado com ácido a radiação de micro-ondas, exfoliação por cisalhamento, moagem de bolas e moagem por jato de água também são empregados. As GnPs exibem propriedades notáveis, incluindo alta razão de aspecto, condutividade elétrica, mecânica e térmica, decorrentes de sua estrutura atômica bem definida, como visto na Figura 27 (MADHAD *et al.*, 2021).

**Figura 27: Estrutura atômica das nanoplaquetas de grafeno**



Fonte: (MADHAD *et al.*, 2021)

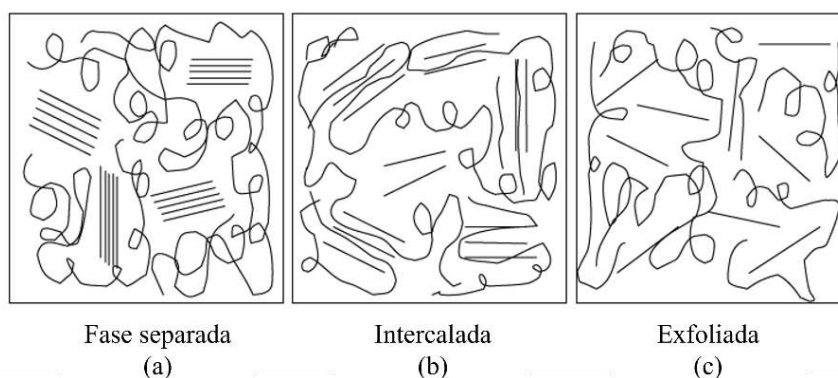
Além disso, as GnPs têm se destacado como impulsionadoras das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas de nanocompósitos resultantes, servindo como reforço eficaz para polímeros. A melhoria dessas propriedades está diretamente relacionada ao grau de dispersão das GnPs na matriz polimérica, sendo as interações interfaciais entre GnPs e polímeros de extrema importância para o desempenho e integridade dos nanocompósitos resultantes. A grande área específica das GnPs fortalece a resistência interfacial entre essas nanopartículas e os polímeros hospedeiros, principalmente por meio de forças de van der Waals. Essa interação robusta permite uma transferência eficiente de estresse do polímero para as GnPs, resultando em propriedades mecânicas aprimoradas dos nanocompósitos (MADHAD *et al.*, 2021).

#### 2.4.2.1 Formas de síntese

A formação de nanocompósitos poliméricos ocorre de acordo com a natureza dos componentes utilizados e o método de preparação. Existem três principais tipos de estruturas obtidas: (a) fases separadas, (b) intercalada e (c) exfoliada, como visto na Figura 28. A estrutura de separação de fases ocorre quando a falta de miscibilidade entre o polímero e o material de

reforço impede a intercalação. Já a estrutura intercalada ocorre quando cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de reforço, resultando em uma morfologia multicamada bem ordenada composta por camadas alternadas de polímero e inorgânico. A estrutura exfoliada é observada quando há uma alta interação entre o reforço e o polímero, resultando em nanodispersão e oferecendo a maior área interfacial entre as partículas de reforço e poliméricas. Essas estruturas têm implicações significativas nas propriedades finais dos nanocompósitos e resultam em melhores desempenhos, sendo frequentemente buscadas no nanocompósito final (HARPER, 2006).

**Figura 28: Estruturas observadas em nanocompósitos poliméricos**



Fonte: (HARPER, 2006)

Os métodos de incorporação de grafeno na matriz polimérica desempenham um papel crucial no desenvolvimento de nanocompósitos avançados com propriedades aprimoradas. Entre eles, destacam-se a mistura em solução, mistura por fusão e polimerização *in situ*.

Dentre esses métodos, a mistura em solução (*solvent mixing*) é uma abordagem amplamente utilizada, destacando-se pela facilidade de processamento em água ou solventes orgânicos. Esse método envolve a mistura de suspensões coloidais de materiais baseados em grafeno com o polímero desejado, seja já presente na solução ou dissolvido posteriormente. A sonicação é frequentemente empregada para melhorar a dispersão das nanopartículas de grafeno, e a funcionalização é necessária para aumentar a solubilidade, uma vez que o grafeno não modificado tem baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

Contudo, a evaporação lenta do solvente após a mistura pode levar à reagregação de partículas, e a presença residual de solventes é um desafio crítico a ser enfrentado nesse método. Além disso, o uso de grandes quantidades de solventes levanta preocupações ambientais,

limitando sua aplicabilidade em larga escala para a produção de compósitos de grafeno/polímero (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

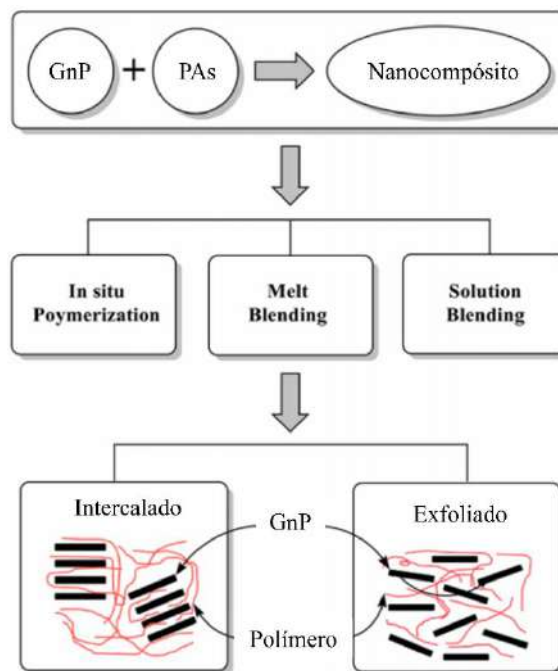
Outro método proeminente é a mistura por fusão (“*melt mixing*”, também chamada de “*melt compounding*” ou “*melt blending*”), que é comumente empregada na fabricação de compósitos termoplásticos. Nesse processo, o grafeno ou seus derivados são misturados com a matriz polimérica no estado fundido, sem a necessidade de solventes. Essa abordagem é econômica e ecologicamente amigável, sendo adequada para produção em massa. No entanto, a viscosidade elevada dos polímeros fundidos demanda forças de cisalhamento intensas, resultando frequentemente em uma dispersão não uniforme de nanolâminas de grafeno. Além disso, o *melt mixing* é limitado a polímeros termicamente estáveis, uma vez que a instabilidade térmica de muitos grafenos modificados quimicamente impede a aplicação desse método (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

A polimerização *in situ* (*in situ polymerization*), por sua vez, destaca-se pela eficiência na obtenção de dispersão homogênea de grafeno ou seus derivados na matriz polimérica, sem a necessidade de uma etapa prévia de exfoliação. Nesse processo, as nanolâminas de grafeno dispersas uniformemente em solvente são misturadas com uma solução monomérica (e/ou oligomérica) contendo um iniciador. A polimerização subsequente, iniciada por radiação ou energia térmica, leva à formação de nanocompósitos com fortes interações entre o enchimento e o polímero, graças às ligações químicas estabelecidas durante o processo (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

Apesar das vantagens, a *in situ polymerization* pode apresentar desafios relacionados ao aumento da viscosidade durante a polimerização, o que pode afetar a processabilidade dos nanocompósitos. Além disso, é essencial realizar a polimerização no estado de solução para eliminar solventes residuais, tornando esse método menos aplicável a polímeros naturalmente existentes (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

A Figura 29 sumariza esses métodos como forma de incorporação de grafeno em matriz polimérica de poliamida, assunto que será abordado ao longo deste trabalho. A obtenção de nanocompósitos com estrutura exfoliada é essencial na busca de propriedades aprimoradas, em especial propriedades de barreira.

**Figura 29: Métodos de síntese de nanocompósitos de poliamidas (PAs) reforçadas com GnP**



Fonte: (MADHAD *et al.*, 2021)

Além desses métodos tradicionais, há abordagens alternativas, como o processo de montagem camada por camada (*LbL assembly*), que propõe a construção de camadas alternadas de nanoplaquetas de grafeno e polímero. Esse método tem sido explorado para melhorar propriedades específicas, como a barreira a gases, conferindo maior versatilidade ao desenvolvimento de compósitos de grafeno/polímero (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

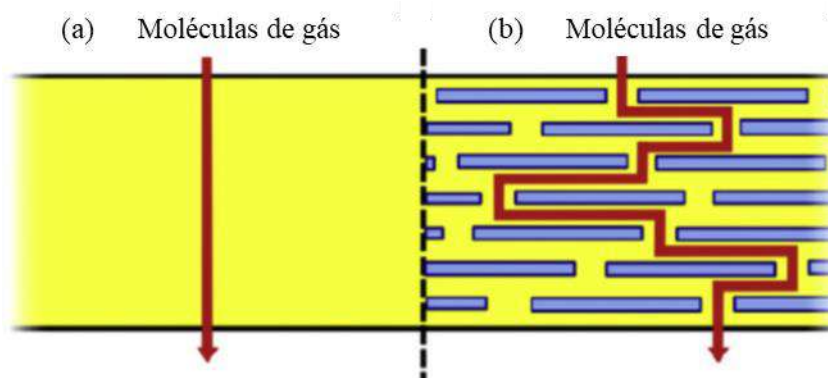
#### 2.4.2.2 Propriedades de barreira

Nanocompósitos apresentam vantagens adicionais em relação aos compósitos macroscópicos convencionais. Grande parte da ênfase tem se concentrado na melhoria das propriedades mecânicas dos diversos sistemas. Além disso, uma redução na permeabilidade do nanocompósito tem sido uma vantagem primária da tecnologia (HARPER, 2006).

No contexto da indústria de óleo e gás e dutos flexíveis, a adoção de nanocompósitos torna-se uma opção atrativa devido à sua eficácia aprimorada como barreira de gás. Isso se deve à capacidade das nanopartículas, quando incorporadas à matriz polimérica, de reconfigurar o trajeto de difusão das moléculas gasosas, compelindo-as a percorrer caminhos mais extensos e “tortuosos” ao atravessar o filme de nanocompósito (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016), conforme ilustrado na Figura 30. Essa característica resulta num material com menor

permeabilidade a gases, uma vez que esta propriedade está vinculada à difusividade, que, por sua vez, é inversamente proporcional à extensão do percurso das moléculas, como visto nas Equações 2.2 e 2.5.

**Figura 30: Esquemática do caminho criado pela incorporação de nanopartículas em um filme de matriz polimérica.**



- (a) Em um filme polimérico, as moléculas se difundem através de um caminho perpendicular à orientação do filme.  
 (b) Em um nanocompósito, moléculas navegam ao redor de plaquetas impenetráveis e através de zonas interfaciais.

Fonte: (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016)

Diversos materiais podem ser incorporados à matriz polimérica, tais como sílica, nanoargilas, nanoestruturas de carbono, e  $\text{TiO}_2$ . Historicamente, as argilas são amplamente utilizadas devido à sua alta proporção e compatibilidade com diversos polímeros. Já o grafeno, cuja estrutura é constituída por uma rede de carbonos ligados em hexágonos, apresenta não apenas propriedades aprimoradas de barreira de gás, mas também resistência mecânica, condutividade elétrica e propriedades térmicas aprimoradas quando adequadamente dispersos em uma matriz polimérica (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

A incorporação de derivados de grafeno, tais como nanoplaquetas de grafeno (GnP) e óxido de grafeno (GO), oferece possibilidade de reduzir a permeabilidade graças à sua estrutura em camadas, pois não permitem a passagem de pequenas moléculas de gases através de seu plano, sendo impermeável até mesmo ao Hélio (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

Essa incorporação também pode influenciar indiretamente as propriedades da matriz polimérica, provocando alterações na mobilidade da cadeia, especialmente em polímeros semicristalinos, onde tais modificações impactam o grau de cristalinidade, o tipo de fase cristalina e/ou a orientação das lamelas cristalinas (ESPUCHE, 2023). Estudos indicam que o GnP demonstra uma melhoria na cristalinidade quando incorporado em polipropileno (PP) e Nylon 6 (BOLDT *et al.*, 2020). Considerando que a fase cristalina desempenha um papel crucial

nas propriedades de barreira, sendo reconhecida como impermeável a gases, alterações nessa fase podem influenciar significativamente as propriedades de barreira do material, gerando efeitos sinérgicos ou antagônicos em relação à tortuosidade causada pelos materiais de preenchimento (ESPUCHE, 2023).

O estudo de Cui *et al.* (2016). realizou uma revisão abrangente sobre os métodos de produção e propriedades de barreira de gás de nanocompósitos poliméricos compostos por grafeno e várias matrizes poliméricas, como PLA (poli(ácido láctico)), PET (poli(etileno tereftalato)), PMMA (poli(metilmetacrilato)), PS (poliestireno) e PP (polipropileno), além do Nylon. Diversas abordagens foram exploradas na preparação de grafeno/PNCs, como mistura por solução, mistura por fusão e polimerização *in situ*. No processo de permeação, foram utilizados gases como He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Os resultados destacam que o tamanho, orientação de empilhamento e exfoliação das nanolâminas de grafeno na matriz polimérica são fatores cruciais que influenciam as propriedades de barreira de gás dos nanocompósitos. Em comparação com matrizes poliméricas puras, os nanocompósitos frequentemente apresentam melhorias significativas no desempenho de barreira de gás, muitas vezes na ordem de uma a três ordens de magnitude (CUI; KUNDALWAL; KUMAR, 2016).

### **2.4.3 Inovações tecnológicas na indústria de flexíveis: dutos não-metálicos e híbridos**

Como visto anteriormente, cada camada do duto flexível desempenha uma função específica. A carcaça interna é projetada para resistir ao colapso, a camada de barreira polimérica promove estanqueidade, e as armaduras de pressão e tração contribuem para a resistência global do duto.

Ao explorar águas profundas e ultraprofundas, a necessidade de uma carcaça metálica interna robusta para suportar a carga de pressão hidrostática torna-se evidente. No entanto, o aumento significativo no peso dessa carcaça adiciona uma carga axial substancial à estrutura do duto. Além disso, o uso do aço carbono para as Armaduras de pressão e tração também contribui significativamente para o peso do duto, o qual é uma limitação importante para o envelope operacional ou exige equipamentos volumosos na superfície para suportá-lo nas plataformas de produção (DODDS *et al.*, 2015).

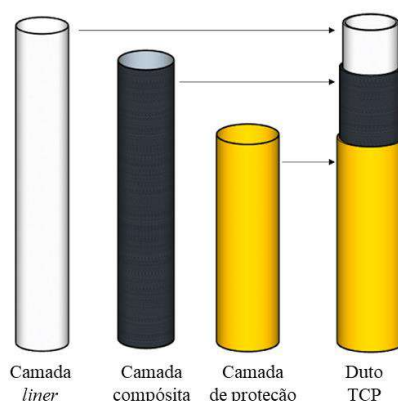
Na esfera de exploração do pré-sal brasileiro, também surge a preocupação com a corrosão das camadas metálicas, consequência do fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub>, conforme abordado no item 2.3.3. Nesse cenário, a indústria tem procurado o desenvolvimento de novos produtos capazes de resistir a ambientes agressivos caracterizados por alta pressão e alto teor de gases ácidos. Essa busca envolve a aplicação de materiais compósitos para substituir total ou

parcialmente as camadas metálicas nos dutos flexíveis, visando a diminuição do peso da tubulação e a redução da taxa de permeação de CO<sub>2</sub> e outros gases corrosivos no Espaço Anular. Por conseguinte, espera-se alcançar uma significativa redução nas taxas de corrosão, proporcionando maior durabilidade e desempenho aos sistemas utilizados em condições desafiadoras.

Os dutos compostos apenas por compósitos termoplásticos, sem camadas metálicas, são chamados de *Thermoplastic Composite Pipe* (TCP), conforme apresentado na Figura 31. Composto por três camadas – um revestimento interno (*liner*), um compósito e uma camada de proteção – conectadas entre si por meio de um processo de fusão, o TCP apresenta vantagens notáveis, como resistência à corrosão, vida útil aprimorada, fabricação contínua em comprimentos superiores a 4.000 metros, instalação rápida devido à leveza e enrolamento em bobinas, além de versatilidade e reusabilidade, proporcionando uma solução dinâmica e eficiente para as exigências desafiadoras das operações *offshore* (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021).

Atualmente, duas empresas se destacam nesse nicho do mercado: Strohm e Magma Global. Cada uma delas apresenta abordagens distintas em termos de materiais, processos de fabricação e terminação final: Strohm oferece uma combinação de vidro, fibra de carbono com uma gama diversa de matrizes poliméricas, como PE, PA12 e PVDF, enquanto Magma concentra-se no uso de poli(éter-éter-cetona) - (PEEK) como material polimérico, reforçado com fibras de vidro e carbono, e o registrou como “M-pipe” (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021).

**Figura 31: *Thermoplastic Composite Pipe* (TCP)**



Fonte: (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021)

Uma solução que está sendo explorada pela indústria é aquela que se posiciona como uma alternativa intermediária entre os tradicionais dutos flexíveis feitos inteiramente de

materiais metálicos e os dutos flexíveis compostos exclusivamente por materiais não-metálicos, chamados de dutos híbridos ou *Hybride Flexible Pipe* (HFP). Em 2013, a TechnipFMC reportou o uso de tiras compósitas de fibra de carbono retangular como fios de Armadura de Tração, concluindo que as propriedades mecânicas dos fios não eram afetadas por ambientes corrosivos contendo H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>. Além disso, os fios são elásticos por natureza e dobram mais facilmente do que os fios de aço carbono, resultando em menor rigidez à flexão para pequenas curvaturas (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021).

A Baker Hughes introduziu o *Hybrid Flexible Pipe* (HFP) com Armadura de Pressão compósita reforçada por fibras para substituir a Armadura de Pressão metálica tradicional em *risers* flexíveis, utilizando compósito polimérico termoplástico reforçado com fibra de carbono e PVDF (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021). Conforme informações disponíveis no site do fabricante, o duto flexível compósito, conhecido como Aptara™, foi especificamente desenvolvido para aplicações que demandam alta pressão, resistência à acidez e elevado teor de CO<sub>2</sub>, podendo ser aplicado em condições de águas ultraprofundas de até cerca de 3.000 metros (BAKER HUGHES, 2021).

Ainda de acordo com o fabricante, o Aptara™, visto na Figura 32, proporciona uma economia substancial de peso estimada em 30% sem comprometer o raio de curvatura ou a capacidade de carga compressiva do duto, o que reduz custos e tempo de instalação do duto, uma vez que elimina a necessidade de flutuadores. O HFP também reduz significativamente a taxa de fluxo de gás permeado no Espaço Anular, reduzindo o risco operacional e adicionando benefícios de custo ao longo do ciclo de vida do campo (BAKER HUGHES, 2021).

**Figura 32: Duto flexível compósito Aptara™ desenvolvido pela Baker Hughes**



Fonte: (BAKER HUGHES, 2021)

Em 2018, a TechnipFMC e a Magma anunciaram uma colaboração visando o desenvolvimento de um duto flexível híbrido. Nesse contexto, buscou-se otimizar as características do produto ao capitalizar a resistência química e o desempenho à fadiga do TCP,

composto por fibra de carbono e PEEK fornecidos pela Magma. Tal abordagem foi complementada pela incorporação da estabilidade e robustez oferecidas pelas armaduras de aço-carbono presente nos dutos tradicionais. No âmbito dessa colaboração, as camadas convencionais do duto, incluindo a Carcaça interna, Barreira de Pressão, e/ou Armadura de Pressão, foram substituídas por uma única camada composta de TCP (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021), visto na Figura 33.

**Figura 33: Duto flexível compósito desenvolvido pela TechnipFMC e Magma**



Fonte: (REPALLE; SHANKARAN; VIANA, 2021)

Em relação a regularização desses novos tipos de dutos flexíveis, o *American Petroleum Institute* publicou um anexo na última revisão da norma API 17B, indicando recomendações para aplicação de materiais compósitos nas armaduras de tração e pressão de dutos flexíveis. Segundo a norma, a seleção de materiais compósitos usados em ambiente *offshore* deve seguir as diretrizes publicadas pela DNV. Cada fabricante pode empregar diferentes metodologias de projeto, materiais de camada e configurações para as armaduras. Entretanto, é necessário seguir as diretrizes de DNV OS-C501 para assegurar o *design*, manufatura, instalação e condições de operação *offshore* de forma segura, além de prever e testar os possíveis mecanismos e modos de falha para cada camada compósita (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2014b).

A implementação de dutos flexíveis inteiramente compostos por materiais não metálicos proporciona notáveis benefícios, notadamente a significativa redução de peso, custos de instalação e despesas de transporte. Entretanto, é importante destacar que essa leveza pode acarretar desafios potenciais, incluindo a possibilidade de instabilidade estrutural do duto. Além disso, considerações como o envelhecimento acelerado em ambientes marítimos, a presença de substâncias oleosas e o fenômeno de fluência, que corresponde ao carregamento e tensões ao

longo do tempo, demandam precauções específicas. A avaliação da viabilidade a longo prazo desses dutos requer a realização de testes abrangentes e um esforço contínuo de desenvolvimento (RIBEIRO, 2016).

Já os dutos híbridos, mais leves que um duto convencional, mas não tão leves quanto dutos inteiramente não-metálico, têm como a maior vantagem a eliminação da necessidade de módulos de flutuação, que são tradicionalmente caros (TECHNIPFMC, 2021). Os *risers* submarinos exigem o uso de flutuadores para garantir que o duto permaneça na posição desejada na coluna d'água, conforme as configurações apresentadas na Figura 4. Ao dispensar esses módulos, o duto híbrido simplifica a arquitetura de implantação em catenária, reduzindo custos, economizando tempo de embarcação e contribuindo para a segurança operacional (RIBEIRO, 2016).

A utilização de dutos flexíveis fortalecidos com fibras, notadamente materiais compósitos, oferece uma extensa gama de propriedades vantajosas em comparação com o aço. Destacam-se a elevada relação resistência-peso, resistência à fadiga aprimorada, maior capacidade de resistência à corrosão e degradação, bem como uma notável redução na permeabilidade gasosa (RIBEIRO, 2016). Embora a introdução de novos materiais apresente desafios, as vantagens habilitadoras dos compósitos reforçados com fibras proporcionam flexibilidade ao projetista, permitindo a substituição seletiva de camadas dentro de um *design* híbrido. Essa abordagem sinérgica entre metais convencionalmente qualificados e compósitos confere uma posição atraente em aplicações em ambientes desafiadores, como o pré-sal brasileiro.

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 SELEÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA**

Na fabricação da Barreira de Pressão, é comum encontrar o uso de materiais como PVDF e poliamidas, ambos escolhidos por suas propriedades distintas. O PVDF destaca-se por sua resistência química, estabilidade dimensional, excelente resistência térmica e desempenho em ambientes agressivos. Por outro lado, o PA11, apesar de ser historicamente utilizado e economicamente mais acessível, enfrenta desafios relacionados ao seu intervalo de temperatura mais limitado, hidrólise em presença de água e suscetibilidade ao envelhecimento, uma preocupação particular para os fabricantes de dutos.

Apesar das limitações, poliamidas como PA11 e PA12 são amplamente utilizadas na fabricação de dutos flexíveis, tendo sua durabilidade comprovada em campo para uma vida útil superior a 20 anos (PIRES *et al.*, 2013). Entretanto, em ambientes com altas concentrações de CO<sub>2</sub>, novas dúvidas surgem sobre a adequação desses materiais, principalmente quando sujeitos a essas condições em presença de água.

No contexto do pré-sal brasileiro, as poliamidas foram utilizadas em 2009 num projeto de exploração do Campo de Tupi (PIRES *et al.*, 2013), o maior campo produtor em águas profundas do mundo (PETROBRAS, 2023b). Por ter sido um programa curto e com vida útil reduzida, de apenas 18 meses, as orientações técnicas apresentadas pelo relatório API 17TR2 foram suficientes na adequação do projeto (PIRES *et al.*, 2013). No entanto, as suposições feitas para o projeto do Campo de Tupi não podem confirmar ou refutar a adequação das poliamidas para projetos de longo prazo com uma vida útil superior a 20 anos quando fluidos em alta concentração de CO<sub>2</sub> são transportados.

Recentemente, estudos explorando nanocompósitos de matriz polimérica de poliamidas, trouxeram novos entendimentos para superar as limitações mencionadas, evidenciando melhorias notáveis em relação ao envelhecimento, estabilidade térmica, e propriedades de barreira.

Diante dessas considerações e do contexto histórico da aplicação de polímeros na camada de estanqueidade de dutos flexíveis, a busca por melhorar as propriedades de poliamidas atualmente empregadas torna-se relevante. A escolha de incorporar nanopartículas visa superar as atuais limitações, conferindo propriedades aprimoradas, como maior resistência térmica, durabilidade em ambientes úmidos, resistência ao envelhecimento, e menor permeabilidade.

Essa estratégia de aprimoramento visa equilibrar as vantagens econômicas do PA11 com a necessidade de atender a padrões mais rigorosos de desempenho, especialmente em condições críticas, como as encontradas na exploração do pré-sal brasileiro.

### 3.2 SELEÇÃO DO REFORÇO

As novas tecnologias de dutos flexíveis incorporando materiais compósitos mencionam a aplicação de fibras de vidro ou fibras de carbono, como mencionado na composição dos *Thermoplastic Composite Pipe* propostos pelos fabricantes Strohm e Magma. Estas fibras desempenham um papel fundamental como constituintes principais, ocupando a maior fração de volume em um laminado compósito e sustentando grande parte da carga aplicada à estrutura.

Fibras de vidro, compostas principalmente por sílica, são comumente empregadas em compósitos de matriz polimérica devido ao seu baixo custo e alta resistência. No entanto, apresentam desvantagens, como menor resistência à abrasão e um módulo inferior quando comparadas a fibras de carbono. Uma limitação crítica é a sua suscetibilidade à hidrólise em altas temperaturas, o que as torna menos ideais para aplicações *offshore* em que esse fenômeno pode ser pronunciado (COSTA, 2019).

Por outro lado, as fibras de carbono são extensivamente escolhidas quando se busca uma combinação de alta resistência e módulo. Apesar do custo mais elevado, destacam-se por sua excepcional relação entre resistência mecânica e peso, além de possuírem alta resistência à fadiga sob tração. Sua versatilidade é ressaltada, pois suas propriedades podem ser ajustadas por meio do controle de sua estrutura durante o processo de fabricação (COSTA, 2019).

O grafeno, surgindo como uma revolução tecnológica, demonstra propriedades distintas e excepcionais em comparação às fibras de carbono convencionais. Além de ser mais leve, o grafeno apresenta uma resistência extraordinária, flexibilidade e condutividade elétrica e térmica notáveis. A estrutura bidimensional do grafeno confere-lhe propriedades únicas que o destacam como um material de grande potencial. Ademais, o grafeno supera as limitações das fibras de carbono convencionais, como a presença de grãos e a natureza poliédrica, oferecendo uma estrutura covalente única que elimina contornos de grãos (XU; GAO, 2015).

Nesse contexto, o grafeno emerge como a opção de reforço preferencial para complementar a matriz polimérica de PA11 em dutos flexíveis. A escolha visa mitigar não apenas os desafios relacionados ao fenômeno de permeação de gases, mas também aumentar a resistência à hidrólise das poliamidas em ambientes de altas temperaturas, garantindo assim um desempenho duradouro e robusto em aplicações específicas.

### 3.3 CONSIDERAÇÕES

Este estudo optou por não realizar experimentos laboratoriais, focando em uma revisão bibliográfica dentro do contexto proposto. pesquisa de artigos foi conduzida mediante a utilização das palavras-chave 'Nylon 11', '*graphene*' e '*nanocomposites*' no mecanismo de busca do Google Scholar. A seleção dos artigos pertinentes foi realizada com base nos seguintes parâmetros:

- **Relevância dos nanocompósitos de PA11 com grafeno:** Foram considerados apenas artigos que abordassem diretamente o tema de nanocompósitos compostos por matriz

polimérica de PA11 incorporada com grafeno, assegurando uma relação direta com os materiais já aplicáveis a dutos flexíveis.

- **Diversidade de metodologias de análise:** Buscou-se uma variedade de metodologias de análise nos artigos selecionados. Essa diversidade permitiu uma abordagem abrangente, abarcando aspectos como estabilidade térmica, propriedades viscoelásticas e mecânicas, permeação, e envelhecimento. Essa abordagem multifacetada visa fornecer uma compreensão holística das propriedades do material no contexto proposto.
- **Contexto de aplicação em dutos flexíveis:** Priorizou-se a inclusão de artigos que considerassem a interpretação das características do material nanocompósito no contexto de dutos flexíveis.

Desta forma, foram selecionados três artigos científicos publicados independentemente visando melhorar o entendimento das propriedades dos nanocompósitos de PA11 e grafeno, e compará-las como o PA11 atualmente empregado como Barreira de Pressão de dutos flexíveis. Esses artigos estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10: Lista de artigos aborados ao longo da análise técnica**

Artigo	Autor	Título original	Tradução	Ano de publicação
1	Jin <i>et al.</i>	<i>Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites</i>	Preparação e caracterização de nanocompósitos de grafeno/nylon de alto desempenho	2013
2	Rashmi <i>et al.</i>	<i>Scalable production of multifunctional bio-based polyamide 11/graphene nanocomposites by melt extrusion processes via Masterbatch approach</i>	Produção escalonável de nanocompósitos multifuncionais de PA11/grafeno de base biológica por processos de extrusão por fusão via abordagem Masterbatch	2016
3	Da Cruz <i>et al.</i>	<i>Graphene nanoplatelets reinforced Polyamide-11 nanocomposites thermal stability and aging for application in flexible pipelines</i>	Nanoplaquetas de grafeno reforçam a estabilidade térmica e envelhecimento de nanocompósitos de PA11 para aplicação em dutos flexíveis	2022

Fonte: Elaboração própria

## 4 DISCUSSÃO E RESULTADOS: ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA PARA MELHORIAS DE CAMADA DE BARREIRA

### 4.1 ANÁLISE TÉCNICA

A análise dos resultados encontrados ao longo dos estudos de Jin *et al.* (2013), Rashmi *et al.* (2016) e Da Cruz *et al.* (2022) permite a compreensão detalhada das mudanças nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas induzidas pela presença do grafeno na matriz polimérica de PA11.

No artigo 1, Jin *et al.* (2013) sintetizou nanocompósitos de PA11 e PA12 com grafeno funcionalizado (FG), com foco na análise do comportamento mecânico e em melhorias nas propriedades de barreira. Entretanto, serão apresentados apenas os resultados referentes à matriz de PA11, uma vez que é o foco principal deste trabalho.

No artigo 2, Rashmi *et al.* (2016) concentrou-se em nanocompósitos de PA11 e nanoplaquetas de grafeno (GnP), explorando a influência nas propriedades elétricas e dielétricas, térmicas e mecânicas. Diante do contexto de aplicação do presente trabalho, os resultados referentes às propriedades elétricas e dielétricas não serão apresentados.

No artigo 3, Da Cruz *et al.* (2022) desenvolveu nanocompósitos de PA11 reforçados com nanoplaquetas de grafeno (GNP), assim como realizado no artigo 2. Foram avaliadas propriedades de estabilidade térmica, de comportamento viscoelástico, e de barreira. Além disso, este foi o único artigo que abordou o comportamento diante à hidrólise e o desempenho ao envelhecimento, fatores de extrema importância diante da aplicação do material em dutos flexíveis marinhos.

As abordagens utilizadas por cada autor estão consolidadas na Tabela 11. Foram assinalados com "X" os enfoques abordados por cada autor, enquanto aqueles que não foram contemplados foram marcados com "-".

A variedade de análises realizadas por esses estudos se revelará complementar, promovendo uma visão holística que proporciona um entendimento detalhado acerca das propriedades dos nanocompósitos de grafeno na matriz de PA11. Essa diversidade de abordagens é essencial para a compreensão aprofundada do material, especialmente no contexto da aplicação em dutos flexíveis.

**Tabela 11: Abordagens utilizadas nos estudos selecionados**

	<b>Artigo 1</b>	<b>Artigo 2</b>	<b>Artigo 3</b>
TGA	-	-	X
XRD	-	-	X
DSC	X	X	X
Teste mecânico	X	X	-
DMA	-	X	X
Hidrofilicidade	-	-	X
Envelhecimento	-	-	X
Permeabilidade	X	-	-

Fonte: Elaboração própria

#### **4.1.1 Incorporação de grafeno à matriz de PA11**

Como visto anteriormente, existem diferentes métodos de incorporação de nanopartículas em matriz polimérica categorizados em diferentes abordagens. Cada método possui suas próprias vantagens e desafios, sendo escolhido de acordo com as propriedades desejadas do compósito final e as características específicas do polímero e da fase de refoço utilizada.

Os estudos conduzidos por Jin *et al.* (2013), Rashmi *et al.* (2016) e Da Cruz *et al.* (2022) compartilham a abordagem metodológica de mistura por fusão na incorporação de grafeno em matrizes poliméricas, vista anteriormente no item 2.4.2.1. No artigo 1, Jin *et al.* (2013) empregou o PA11 ao grafeno funcionalizado quimicamente (FG). Tanto Rashmi *et al.* (2016), no artigo 2, quanto Da Cruz *et al.* (2022), no artigo 3, optaram pelo PA11, utilizando nanoplaquetas de grafeno (GnP) para a formação dos nanocompósitos. Vale destacar que o PA11 utilizado por Rashmi *et al.* (2016) e Da Cruz *et al.* (2022) pertence à gama Rilsan, fornecido pela Arkema, o qual é comumente aplicado como Barreira de Pressão.

Cada artigo sintetizou amostras com diferentes quantidades de grafeno incorporada, sempre mantendo uma amostra de PA11 sem adição de carga para controle. As nomenclaturas que serão utilizadas para referenciar cada nanocompósito de acordo com a composição encontram-se na Tabela 12, com as respectivas descrições e artigos de referência.

**Tabela 12: Composição dos nanocompósitos produzidos em cada artigo**

Artigo	Autor	Nomenclatura	Descrição
1	Jin et al	0.0 wt% FG	Poliamida 11 pura
1	Jin et al	0.1 wt% FG	Poliamida 11 + 0,1% em massa de FG
1	Jin et al	0.3 wt% FG	Poliamida 11 + 0,3% em massa de FG
1	Jin et al	0.6 wt% FG	Poliamida 11 + 0,6% em massa de FG
1	Jin et al	1.0 wt% FG	Poliamida 11 + 1,0% em massa de FG
1	Jin et al	3.0 wt% FG	Poliamida 11 + 3,0% em massa de FG
2	Rashmi et al	<i>Neat</i> PA11	Poliamida 11 pura
2	Rashmi et al	PA11+0.5wt%GnP	Poliamida 11 + 0,1% em massa de GnP
2	Rashmi et al	PA11+1.0wt%GnP	Poliamida 11 + 1,0% em massa de GnP
2	Rashmi et al	PA11+3.0 wt%GnP	Poliamida 11 + 3,0% em massa de GnP
2	Rashmi et al	PA11+5.0 wt%GnP	Poliamida 11 + 5,0% em massa de GnP
3	Da Cruz et al	PA11	Poliamida 11 pura
3	Da Cruz et al	PA11G1.0	Poliamida 11 + 1,0% em massa de GnP
3	Da Cruz et al	PA11G2.5	Poliamida 11 + 2,5% em massa de GnP
3	Da Cruz et al	PA11G5.0	Poliamida 11 + 5,0% em massa de GnP

Fonte: Elaboração própria.

Dados recuperados de (JIN *et al.*, 2013), (RASHMI *et al.*, 2016) e (DA CRUZ *et al.*, 2022).

É válido ressaltar que as nomenclaturas citadas na Tabela 12 foram retiradas diretamente dos artigos mencionados, e serão utilizadas como referência ao longo da análise de resultados. A expressão “wt.%” traduz-se por “m/m%”, isto é, percentagem em massa, como evidenciado na descrição de cada composição.

#### 4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada por Da Cruz *et al.* (2022) para avaliar a estabilidade térmica do PA11 puro e dos nanocompósitos. Foram obtidos os valores de  $T_{10\%}$  (temperatura de 10% de perda de massa),  $T_{início}$  (início da degradação) e  $T_{max}$  (temperatura máxima de degradação), apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13: Resultados obtidos por TGA**

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>início</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>
PA11	303	415	449
PA11G1.0	326	425	452
PA11G2.5	270	420	453
PA11G5.0	280	428	456

Fonte: (DA CRUZ *et al.*, 2022)

Em comparação a amostra de PA11 puro, a incorporação de GnP demonstra uma notável melhoria na estabilidade térmica, como evidenciado pelos aumentos de  $T_{início}$  e  $T_{máx}$ . Esse fenômeno pode ser atribuído à natureza impermeável das nanofolhas de grafeno, resultando na necessidade de os gases voláteis se difundirem em torno das nanopartículas em vez de seguir trajetórias lineares no interior do polímero. Assim, os caminhos de difusão de gases através dos nanocompósitos poliméricos são mais longos, o que ocasiona um retardo no processo de degradação do material (DA CRUZ *et al.*, 2022).

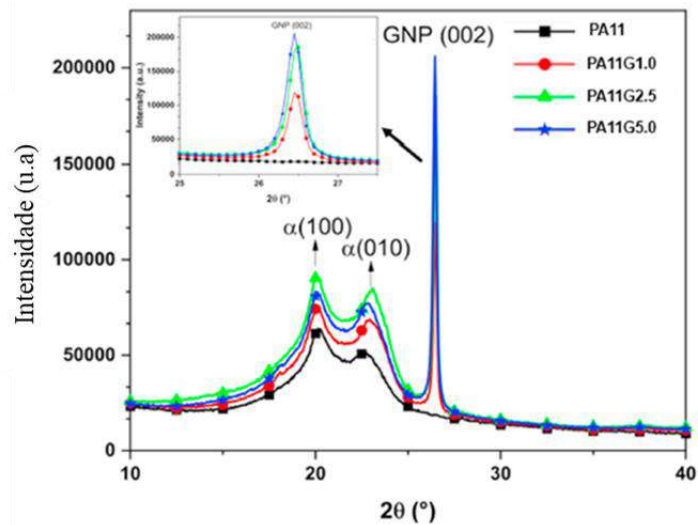
A distribuição uniforme das nanopartículas é crucial para disseminar o calor, uma vez que a elevada condutividade térmica do grafeno facilita a transferência de calor no compósito (DA CRUZ *et al.*, 2022). No estudo apresentado por Da Cruz *et al.* (2022), os resultados demonstram uma dispersão eficiente do GnP na matriz polimérica. Entretanto, a incorporação de teores mais elevados de nanopartículas podem formar aglomerados que concentram calor, acelerando o processo de degradação.

#### **4.1.3 Análise de cristalinidade**

Como visto anteriormente, o PA11 apresenta polimorfismo, sendo a estrutura  $\alpha$ -triclínica a mais comum (BAHRAMI; ABENOJAR; MARTÍNEZ, 2021). A análise da cristalinidade foi realizada por meio das técnicas de difração de raios X (XRD) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) por Da Cruz *et al.*, enquanto os outros autores realizaram apenas DSC para investigar a estrutura cristalina dos nanocompósitos.

Por meio da difração de raios X, Da Cruz *et al.* (2022) observou-se que a matriz polimérica de PA11 estudada apresentava somente cristais  $\alpha$ -triclínicos, a qual não se alterou com a incorporação de GnP. Os perfis de difração do PA11 puro e dos nanocompósitos é apresentado na Figura 34.

**Figura 34: Perfis de XRD de PA11/GnP**



Fonte: (DA CRUZ *et al.*, 2022)

A incorporação de GnP não alterou a estrutura  $\alpha$ -triclínica do PA11, entretanto houve um aumento gradual na área total dos picos nos nanocompósitos, indicando um tamanho de cristalito maior em comparação com ao PA11 puro. Esse aumento é atribuído ao efeito de nucleação das nanopartículas de GnP, atuando como sítios de nucleação heterogêneos (DA CRUZ *et al.*, 2022).

Ademais, há um pico nítido a  $26^\circ$ , cuja intensidade da curva aumenta de acordo com a quantidade de GnP incorporado na matriz polimérica. A ausência de um pico na curva do PA11 puro sugere que o grafeno não estava completamente disperso como monocamadas na matriz polimérica, indicando o possível empilhamento das nanolâminas de grafeno (DA CRUZ *et al.*, 2022).

Além da difração por raios X, a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma ferramenta bastante utilizada na caracterização de materiais poliméricos e, consequentemente, aplicada aos nanocompósitos. Todos os autores conduziram estudos utilizando DSC para investigar as propriedades térmicas de amostras específicas, destacando informações cruciais como temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ). Estas propriedades são de suma importância para entender o comportamento térmico e as transições de fase das amostras, impactando diretamente em suas aplicações práticas.

Os resultados dessas análises foram compilados na Tabela 14, que resume os dados obtidos pelos diferentes autores em seus respectivos artigos.

**Tabela 14: Resultados obtidos por análise por DSC**

Artigo	Amostra	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
1	0.0 wt% FG	154,4	191,4	-	16,9
1	0.1 wt% FG	163,7	192,0	-	15,7
1	0.3 wt% FG	161,2	192,3	-	19,2
1	0.6 wt% FG	164,4	191,8	-	19,8
1	1.0 wt% FG	165,9	194,7	-	16,8
1	3.0 wt% FG	167,8	193,4	-	17,9
2	Neat PA11	159	190	54,3	14,56
2	PA11+0.5wt%GnP	163	190	56,8	16,58
2	PA11+1.0wt%GnP	165	190	59,4	19,12
2	PA11+3.0 wt%GnP	167	189	60	20,01
2	PA11+5.0 wt%GnP	168	189	60,7	21,97
3	PA11	158	182	22	17
3	PA11G1.0	158	181	18	16
3	PA11G2.5	160	181	18	16
3	PA11G5.0	160	181	19	16

Fonte: Adaptado de (JIN *et al.*, 2013), (RASHMI *et al.*, 2016) e (DA CRUZ *et al.*, 2022).

Ao considerar os resultados dos três estudos, é possível observar algumas tendências similares. A incorporação de grafeno corroborou para um aumento da T<sub>c</sub>, sugerindo um papel de agente nucleante (RASHMI *et al.*, 2016) (DA CRUZ *et al.*, 2022), acarretando um aumento na energia de ativação para o processo de cristalização (JIN *et al.*, 2013). Já a T<sub>m</sub> permaneceu relativamente estável em todos os estudos, indicando que o tamanho e a perfeição dos cristais não foram drasticamente afetados pela presença de grafeno (DA CRUZ *et al.*, 2022).

Por outro lado, alguns resultados foram divergentes: enquanto os artigos 1 e 2 indicaram um aumento no grau de cristalinidade de 15,5% a 22%, o mesmo permaneceu praticamente constante no artigo 3. Além disso, enquanto o artigo 1 não publicou dados referentes à temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), os valores indicados nos artigos 2 e 3 são bastante divergentes entre si. Da Cruz *et al.*, no artigo 3, mencionou a possibilidade de fontes de erros nas medidas por DSC atribuídos a mudanças na cristalinidade das amostras durante o aquecimento.

Em relação à cristalinidade, o aumento observado pode ser interpretado como um indicativo de que o grafeno atua como nucleador, promovendo a formação de cristais na matriz polimérica de PA11 (RASHMI *et al.*, 2016). Por outro lado, os valores praticamente constantes sugerem que o efeito nucleante e o impedimento estérico das nanopartículas competem entre si (DA CRUZ *et al.*, 2022).

No que diz respeito às temperaturas de transição vítrea, é importante destacar que a literatura reporta valores de  $T_g$  para o PA11 puro na faixa de 42°C a 46°C (WYPYCH, 2012), (MARK, 1999). Entretanto, os resultados apresentados nos artigos analisados apresentam divergências em relação a esses valores de referência, indicando valores de  $T_g$  para o PA11 puro tanto acima quanto abaixo desse intervalo.

O aumento inicial na  $T_g$ , observado com a incorporação de baixos teores de carga de grafeno, pode ser atribuído à presença das nanopartículas, que exercem um efeito restritivo na movimentação das moléculas de PA11. As interações entre as superfícies das moléculas de PA11 e grafeno desaceleram a dinâmica molecular do sistema compósito, resultando num aumento da  $T_g$  (RASHMI *et al.*, 2016).

No entanto, à medida que a concentração de carga aumenta além de 3%, observa-se uma estabilização na  $T_g$ . Esse fenômeno é atribuído ao aumento do volume livre disponível em concentrações mais elevadas de carga de grafeno. Com uma carga maior de grafeno, o aumento do volume livre compensa as interações entre as partículas de grafeno e as moléculas de PA11. Consequentemente, a mobilidade molecular é apenas moderadamente reduzida, resultando em pouca ou nenhuma mudança na  $T_g$  (RASHMI *et al.*, 2016).

#### **4.1.4 Análise de propriedades mecânicas**

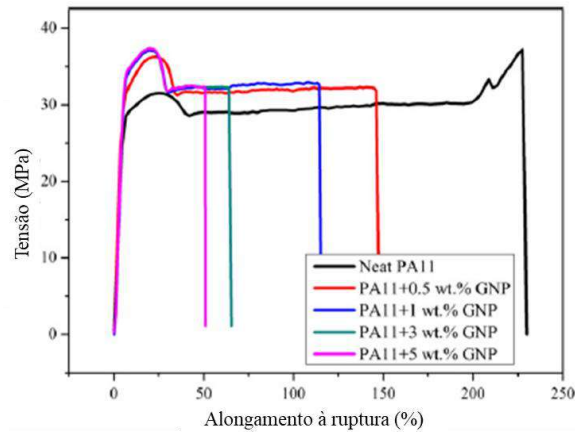
Dos artigos examinados, destaca-se que Da Cruz *et al.* (2022) concentrou-se exclusivamente em ensaios viscoelásticos, não explorando diretamente o comportamento mecânico dos materiais em questão. Esses resultados serão apresentados no item 4.1.5.

Em contrapartida, Rashmi *et al.* (2016) abordou propriedades como módulo de Young, resistência à tração e alongamento à ruptura, assim como Jin *et al.* (2013), que além disso também realizou testes de impacto e de tenacidade à fratura. A diversidade desses enfoques oferece uma visão abrangente das propriedades mecânicas e destaca a importância de uma análise multifacetada para compreender o desempenho dos materiais em estudo.

O estudo conduzido por Rashmi *et al.* (2016) empregou ensaios em corpos de prova moldados por injeção. Os resultados revelaram que a adição de GnP à matriz polimérica teve

um impacto significativo no comportamento dos nanocompósitos, evidenciando um aumento à resistência mecânica, conforme visto na Figura 35 e na Tabela 15.

**Figura 35: Curvas de tensão-deformação do PA11 e nanocompósitos PA11/GnP**



Fonte: (RASHMI *et al.*, 2016)

**Tabela 15: Propriedades mecânicas do PA11 e nanocompósitos PA11/GnP**

Amostra	Módulo de Young (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento à ruptura (%)
Neat PA11	1,126 ± 0,017	31,7 ± 1,1	249 ± 15,1
PA11+0.5wt%GnP	1,524 ± 0,013	36,2 ± 0,2	137 ± 14,1
PA11+1.0wt%GnP	1,630 ± 0,017	37,1 ± 0,2	88 ± 15,2
PA11+3.0 wt%GnP	1,689 ± 0,011	38,7 ± 0,4	64 ± 10,3
PA11+5.0 wt%GnP	1,756 ± 0,008	39,5 ± 0,5	50 ± 7,2

Fonte: (RASHMI *et al.*, 2016)

A concentração de 5% em massa de GnP resultou em melhorias notáveis no módulo de Young, com um aumento de até 56%, sugerindo que o material se tornou mais rígido. Isso implica uma capacidade aprimorada de resistir a deformações elásticas de maneira mais eficiente e suportar cargas de tração mais elevadas antes da falha.

A resistência à tração também apresentou um aumento, alcançando até 25% de melhoria para a mesma concentração de GnP. Esse aumento na resistência à tração sugere que a adição de GnP fortaleceu o material, tornando-o mais capaz de suportar forças de tração sem falhar. A observação de um aumento de 14% na resistência à tração para nanocompósitos com 0,5% em massa de GnP em comparação com o PA11 puro reforça essa tendência positiva.

Entretanto, é crucial observar que, apesar desses ganhos em rigidez e resistência à tração, houve uma redução drástica no alongamento à ruptura. Em termos simples, o material tornou-se menos extensível, e que a rigidez aprimorada foi alcançada à custa da ductilidade do material (RASHMI *et al.*, 2016). Apesar desta característica, o autor destacou que todos os nanocompósitos mantiveram um ponto de cedência e uma pequena deformação plástica sem exibir comportamento frágil com o aumento da concentração de grafeno.

Além disso, notou-se que incorporações mais elevadas de grafeno (1%, 3% e 5% em massa) não resultaram em um aumento significativo na resistência à tração. Isso foi atribuído à possível agregação de grafeno na matriz polimérica, causada pelas forças de Van der Waals, especialmente em concentrações mais elevadas. A agregação pode prejudicar a dispersão eficaz do grafeno, afetando negativamente suas propriedades reforçadoras (RASHMI *et al.*, 2016).

No estudo de Jin *et al.* (2013), as propriedades de tração em função da carga de FG estão resumidas na Tabela 16. Assim como observado por Rashmi *et al.* (2016), a incorporação grafeno na matriz polimérica aumentou o módulo de Young e reduziu o alongamento à ruptura. Os maiores valores foram observados a uma concentração de 0,3% em massa de FG, onde houve um aumento máximo de aproximadamente 17% na resistência à tração e 13% no alongamento à ruptura.

**Tabela 16: Propriedades mecânicas do PA11 e nanocompósitos PA11/FG**

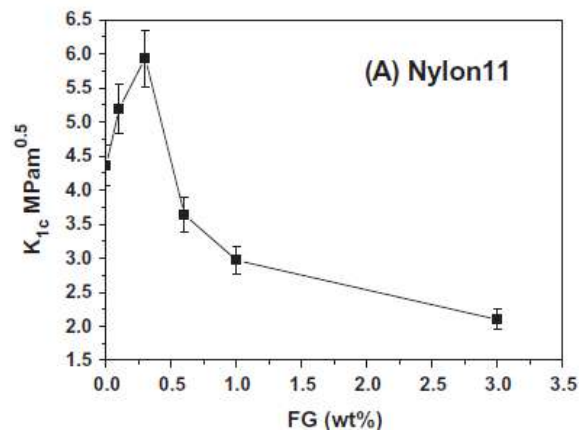
<b>Amostra</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Módulo de Yield (MPa)</b>	<b>Alongamento à ruptura (%)</b>
0.0 wt% FG	1,20	37,9	285,43
0.1 wt% FG	1,36	45,4	310,78
0.3 wt% FG	1,48	42,6	321,72
0.6 wt% FG	1,38	40,2	249,1
1.0 wt% FG	1,42	40,1	124,56
3.0 wt% FG	1,51	43,9	113,87

Fonte: (JIN *et al.*, 2013)

Em relação à tenacidade à fratura, os testes revelaram que a incorporação de FG resultou em um aumento significativo no fator de intensidade de tensão crítica ( $K_{1c}$ ), o qual pode ser usado para estimar a relação entre a tensão de falha e o tamanho do defeito de um material em serviço. Para o PA11 com 0,3% em massa de FG, observou-se um aumento de 37%, como

observado na Figura 36. No entanto, à medida que a concentração de FG aumentou, houve uma diminuição nos valores de  $K_{Ic}$ , sugerindo uma possível transição para comportamento mais frágil em concentrações mais altas de grafeno funcionalizado (JIN *et al.*, 2013).

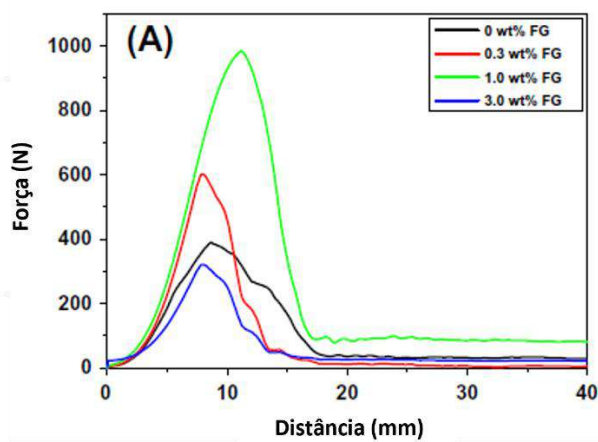
**Figura 36: Tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) do PA11/FG**



Fonte: (JIN *et al.*, 2013)

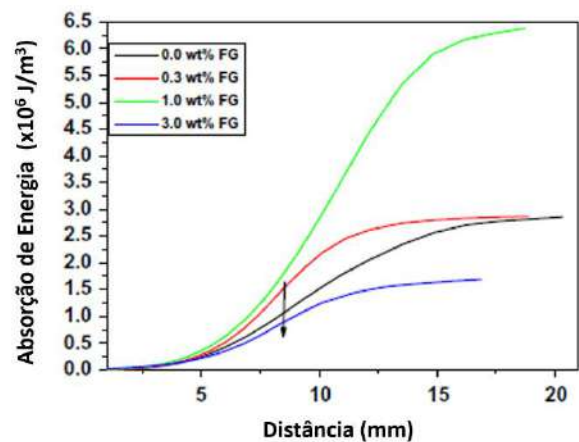
Os testes IFMI (*Impact Force Measurement and Initiation*) foram conduzidos a fim de investigar o desempenho ao impacto dos nanocompósitos. Os sinais representativos de carga-deslocamento são representados na Figura 37 e as características de absorção de energia na Figura 38.

**Figura 37: Curvas de Força-Distância PA11/FG**



Fonte: (JIN *et al.*, 2013)

**Figura 38: Total de energia absorvida PA11/FG**



Esses resultados apontam que os nanocompósitos têm a capacidade de suportar cargas externas consideravelmente mais elevadas antes de atingirem o ponto de ruptura. A introdução de grafeno funcionalizado resultou em um significativo aumento na carga máxima, indicando uma notável resistência ao dano do material. Os valores mais expressivos foram registrados para o PA11 com 1% em massa de FG, apresentando um aumento de 120% em relação ao polímero puro.

O ponto de pico na curva de carga máxima da Figura 37 corresponde ao ponto de dano de fratura radial, marcando o início da falha no material. A indução de dano provoca uma diminuição na rigidez do material, resultando em uma queda no perfil de carga ao longo do tempo, que delimita as duas fases distintas do processo: início da fratura e propagação da fratura. Isso implica que uma força mais substancial é necessária para iniciar uma fissura nos nanocompósitos (JIN *et al.*, 2013).

Como pode ser observado na Figura 38, a adição de grafeno funcionalizado resultou em uma considerável quantidade de energia absorvida, evidenciada pelo aumento máximo de 120% na energia de falha por impacto do PA11 quando incorporado a 1% em massa de FG. Entretanto, para cargas superiores a 1%, o aumento na energia de absorção diminuiu, atribuível a uma má dispersão do grafeno na matriz polimérica (JIN *et al.*, 2013).

Como visto anteriormente, a uniforme dispersão e distribuição nanométrica das folhas de grafeno na matriz polimérica é essencial para conferir propriedades aprimoradas ao material. Em relação às propriedades mecânicas, a uniformidade poderia iniciar mais trincas e alterar as rotas de propagação de trincas, consumindo grande quantidade de energia durante o teste de impacto. Entretanto, quando aglomerados relativamente grandes permanecem na matriz, uma trinca em propagação pode encontrar uma concentração de estresse localmente, facilitando a iniciação da falha final.

Por fim, ambos os artigos concluíram que a adição controlada de grafeno aos nanocompósitos de grafeno/PA11 resultou em melhorias nas propriedades mecânicas, como resistência à tração, tenacidade à fratura e desempenho ao impacto, sendo essencial manter uma distribuição homogênea das partículas reforço na matriz polimérica para otimizar essas propriedades.

#### **4.1.5 Análise de comportamento viscoelástico**

A análise das propriedades viscoelásticas foi abordada por Rashmi *et al.* (2016) e por Da Cruz *et al.* (2022), onde ambos os autores realizaram uma análise dinâmico-mecânica (DMTA). Enquanto Da Cruz *et al.* (2022) fez uma análise detalhada dos parâmetros levantados,

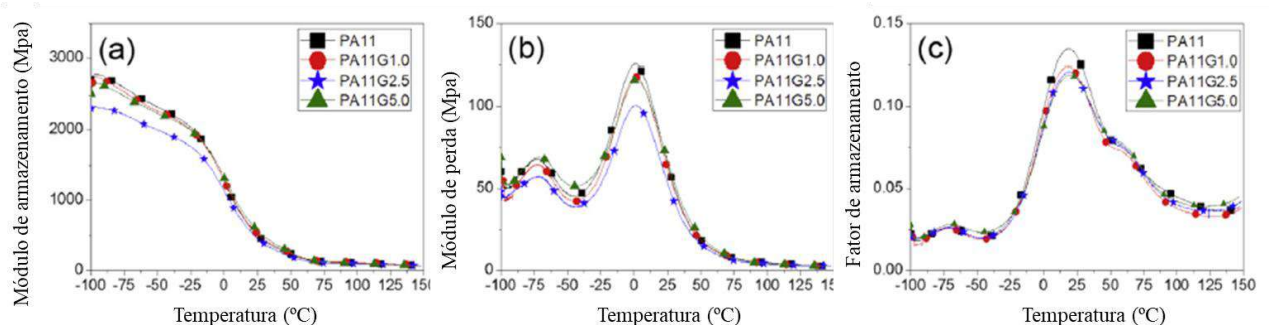
sendo eles módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ), e o fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ), Rashmi *et al.* (2016) foi mais sucinto e evidenciou apenas  $E'$  e  $\tan \delta$ .

É válido ressaltar quais são as características associadas a cada um desses parâmetros (DA CRUZ *et al.*, 2022):

- Módulo de armazenamento ( $E'$ ): Associado à energia absorvida e recuperada pelo material em cada ciclo de carga. Representa a resposta elástica do material.
- Módulo de perda ( $E''$ ): Mede a energia dissipada durante o ciclo em forma de calor e está relacionado à resposta inelástica do material.
- Fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ): Mede a eficiência do material em absorver energia e está relacionado à sua resistência ao impacto. É utilizado para indicar quando ocorreu a transição vítrea do material.

Os resultados obtidos Da Cruz *et al.* (2022) para cada um desses parâmetros encontram-se na Figura 39 e na Tabela 17.

**Figura 39: Comparação das curvas (a)  $E'$ , (b)  $E''$  e (c)  $\tan \delta$  do PA11/GnP**



Fonte: (DA CRUZ *et al.*, 2022)

**Tabela 17: Resultados obtidos por DMA**

Amostra	$E'$ (MPa)	$E''$ (MPa)	$\tan \delta$
PA11	504,8	65,7	0,1301
PA11G1.0	524,6	62,7	0,1195
PA11G2.5	455,3	53,5	0,1176
PA11G5.0	573,4	67,0	0,1169

Fonte: (DA CRUZ *et al.*, 2022)

Ao analisar as curvas, é possível observar um aumento de  $E'$  até atingir a  $T_g$ , principalmente para amostras com cargas mais elevadas de grafeno. Entretanto, acima da  $T_g$ , esse aumento é menos significativo. A mesma tendência foi observada por Rashmi *et al.* (2016), ainda que as temperaturas de transição vítrea observadas sejam diferentes. Enquanto o fator de perda do PA11 é associado a um pico à 54°C por Rashmi *et al.* (2016), a temperatura na qual a mesma tendência ocorre no estudo de Da Cruz *et al.* (2022) é de 18°C. Ambos os autores concluíram que o aumento de  $E'$  representa um aumento na rigidez mecânica viscoelástica.

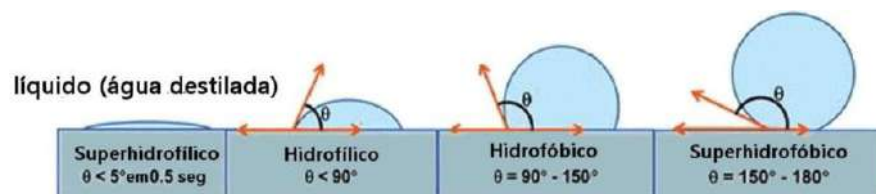
A redução de  $E''$  e  $\tan \delta$  observada por Da Cruz *et al.* (2022) sugerem uma diminuição do relaxamento do nanocompósito conforme maiores cargas de grafeno são incorporadas, provavelmente devido ao efeito reforçador que dificultam a mobilidade das cadeias moleculares do PA11. Ao analisar os valores do PA11 puro, um valor de  $\tan \delta$  maior indica uma dissipação significativa de energia durante a transição vítrea. No entanto, a incorporação de GnP resultou em uma redução de  $\tan \delta$ , sugerindo um aumento do comportamento elástico dos nanocompósitos em comparação com a matriz pura (DA CRUZ *et al.*, 2022).

Em resumo, os resultados de DMA sugerem que a incorporação de GNP melhora as propriedades viscoelásticas do PA11, tornando-o mais resistente e elástico. Essas informações são relevantes para avaliar o desempenho mecânico do nanocompósito, especialmente em aplicações como camadas de revestimento em *risers* flexíveis para ambientes marinhos.

#### 4.1.6 Ângulo de contato e hidrofilicidade

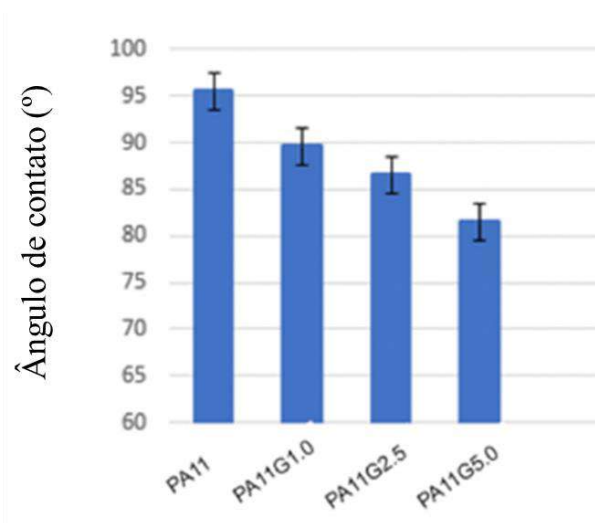
O ângulo de contato estático ( $\theta$ ) é um parâmetro físico utilizado para avaliar a molhabilidade de uma superfície, sendo definido como o ângulo formado entre um líquido específico e uma superfície sólida (VALENCIA; MENDES, 2017). A variação do nível de hidrofilicidade de acordo com os ângulos de contato é representado pela Figura 40, e os resultados do estudo publicado por Da Cruz *et al.* (2022) encontra-se Figura 41.

**Figura 40: Representação esquemática da formação de ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos**



Fonte: Adaptado de (VALENCIA; MENDES, 2017)

**Figura 41: Ângulo de contato do PA11 e nanocompósitos**



Fonte: (DA CRUZ *et al.*, 2022)

A amostra de PA11 pura apresentou um ângulo de contato de  $95,52^\circ$ , ligeiramente acima do valor relatado na literatura,  $84^\circ$  (DA COSTA MATTOS *et al.*, 2018). A adição de teores mais elevados de GnP nos nanocompósitos resultou em uma diminuição gradual no ângulo de contato. O nanocompósito com 1,0% em massa de GNP exibiu o maior ângulo entre as amostras, mostrando um caráter mais hidrofóbico, evidenciando que a baixa incorporação de GnP não impactou significativamente o ângulo de contato desejado para a PA11, mantendo sua característica hidrofóbica (DA CRUZ *et al.*, 2022).

Teores mais altos de GnP, como no nanocompósito com 5,0% em massa, resultaram em uma diminuição acentuada do ângulo de contato, indicando uma maior hidrofiliabilidade. Essa característica pode ser atribuída à formação de aglomerados de grafeno devido à distribuição não uniforme das nanopartículas, formando aglomerados de GnP que podem apresentar maior rugosidade superficial (DA CRUZ *et al.*, 2022).

No contexto da aplicação em dutos flexíveis, é válido ressaltar que um material de caráter hidrofílico irá absorver água, facilitando a hidrólise do PA11 e a permeação de vapor d'água pela camada de estanqueidade do duto. Entretanto, um caráter hidrofóbico não é interessante para a aplicação na indústria de petróleo e gás, uma vez que a afinidade por grupos orgânicos pode levar a interação com os fluidos transportados no duto, causando formação de crostas ou entupimento, o que prejudicaria a fluidez do transporte (DA CRUZ *et al.*, 2022).. Uma hipótese levantada pelo estudo de Da Cruz *et al.* (2022) é de que o valor ideal do ângulo de contato seja próximo a  $90^\circ$ .

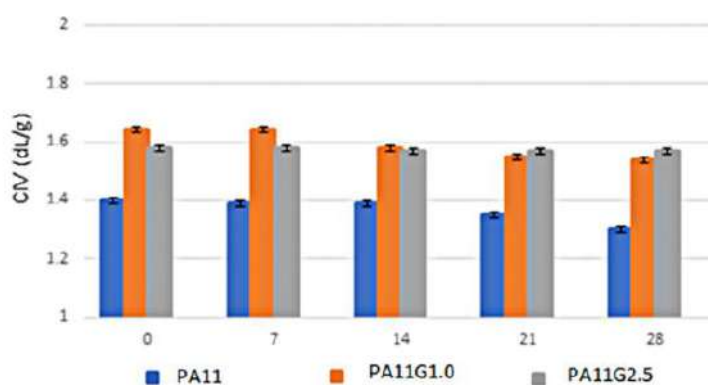
#### 4.1.7 Envelhecimento e análise da viscosidade intrínseca corrigida (CIV)

O envelhecimento da PA11 é caracterizado pela diminuição de sua massa molar devido à fissão das cadeias poliméricas, processo acelerado pela presença de água durante a produção de petróleo. A degradação ocorre em duas etapas: o envelhecimento físico pela absorção de água e a hidrólise, acelerada por temperatura e acidez (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), 2003b).

Os testes de envelhecimento conduzidos por Da Cruz *et al.* (2022) foram realizados para avaliar a viscosidade intrínseca corrigida (CIV) em amostras da matriz de PA11 pura e nanocompósitos com 1,0% e 2,5% de GnP, visto que o nanocompósito com 5,0% de GnP demonstrou propriedades diminuídas para esta etapa do estudo, como hidrofobicidade. A realização dos testes considerou a aplicação proposta dos nanocompósitos de PA11 na indústria *offshore*, seguindo a norma ISO 23936-1 para acelerar o processo de degradação do material.

A viscosidade foi analisada após 7, 14, 21 e 28 dias de exposição ao envelhecimento, e os valores de CIV obtidos antes e após a exposição encontram-se na Figura 42.

**Figura 42: Variação da viscosidade intrínseca corrigida (CIV) com o tempo de envelhecimento**



Fonte: (DA CRUZ *et al.*, 2022)

Como visto anteriormente, o critério inicial de aceitação publicado pelo *American Petroleum Institute* indica o valor de CIV acima de 1,2 dL/g. Ao atingir valores abaixo do recomendado pela API, o material pode perder propriedades mecânicas e apresentar falhas, comprometendo a integridade do duto. Nesse contexto, todas as amostras apresentaram valores de CIV acima do critério inicial de aceitação, mesmo após a exposição ao envelhecimento.

Além disso, observou-se um aumento na viscosidade nos nanocompósitos, que pode ser atribuído à formação de uma rede tridimensional de GnP na matriz, dificultando a solubilização

e o fluxo do material. A presença de GnP protege a matriz contra a redução na massa molar, atuando como uma barreira à umidade e mitigando os efeitos da hidrólise. Isso contribui para a estabilidade do material, sugerindo um aumento na vida útil de dutos flexíveis ao aplicar nanocompósitos como camada de barreira (DA CRUZ *et al.*, 2022).

#### 4.1.8 Permeabilidade

O estudo conduzido por Jin *et al.* (2013) demonstra a incorporação de grafeno na matriz polimérica de poliamidas, visando aprimorar as propriedades de barreira desses polímeros em relação à permeabilidade de água e gases. Como visto anteriormente, a estratégia de adição de nanopartículas, como o grafeno, é conhecida por reduzir a permeabilidade de gases, mantendo ao mesmo tempo a facilidade de processamento do polímero base.

Jin *et al.* (2013) observou que a adição de pequenas quantidades de grafeno nas amostras levou a uma diminuição significativa na permeabilidade de vapor d'água e oxigênio, conforme apresentado na Tabela 18.

**Tabela 18: Permeabilidade de vapor d'água e oxigênio em PA11**

Amostra	Vapor d'água		Oxigênio	
	Permeabilidade g.mm/(m <sup>2</sup> .dia)	Redução %	Permeabilidade cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> .dia)	Redução %
<b>0.0 wt% FG</b>	36,3	-	19,0	-
<b>0.1 wt% FG</b>	18,4	49	11,9	38
<b>0.3 wt% FG</b>	22,3	39	10,1	47
<b>0.6 wt% FG</b>	23,6	35	11,0	42
<b>1.0 wt% FG</b>	25,1	34	12,1	35
<b>3.0 wt% FG</b>	-	-	14,9	22

Fonte: (JIN *et al.*, 2013)

Analisando os resultados obtidos nos testes de permeação, é possível observar que a incorporação de baixos teores de grafeno foi extremamente eficaz para melhorias de resistência ao fenômeno de permeação. A 0,1% de grafeno, a permeabilidade do vapor d'água foi reduzida em aproximadamente 49%, e a 0,3% de grafeno, a permeabilidade de O<sub>2</sub> foi reduzida em 47%.

Surpreendentemente, à medida que a carga de grafeno aumentava, a permeabilidade dos nanocompósitos aumentava gradualmente, embora permanecesse inferior à da poliamida pura.

Este comportamento contraditório é explicado pelo fenômeno complexo que ocorre em sistemas multifásicos, como os nanocompósitos. Em cargas muito baixas de reforço, a redução na permeabilidade é impulsionada principalmente pela diminuição da solubilidade de gases no compósito. À medida que a carga aumenta, os efeitos de difusão tornam-se mais proeminentes (JIN *et al.*, 2013).

Como visto anteriormente, a presença das lâminas de grafeno na matriz polimérica cria camadas paralelas múltiplas, forçando os gases a percorrer um caminho "tortuoso" através do polímero. Esse caminho tortuoso cria uma barreira complexa aos gases e vapor d'água, resultando em propriedades de barreira mais elevadas. A dispersão homogênea e orientação das nanopartículas de grafeno na matriz de PA11 contribui para a criação desses caminhos tortuosos, dificultando a difusão do penetrante e, conseqüentemente, reduzindo a permeabilidade do material.

No entanto, é observado que, em cargas mais elevadas de grafeno, a dispersão inadequada pode ocorrer, resultando em um aumento da permeação. Portanto, o estudo destaca a importância da otimização da carga de grafeno para obter os benefícios desejados na redução da permeabilidade, considerando tanto a eficácia da barreira quanto a facilidade de dispersão no polímero.

#### **4.1.9 Principais resultados técnicos**

A análise abrangente dos nanocompósitos constituídos por PA11 e grafeno revela uma relação complexa entre o teor de carga e as propriedades do material. Os três diferentes estudos convergem para a constatação de que a incorporação de baixos teores de partículas de reforço resulta em melhorias notáveis nas características térmicas e mecânicas do material.

No contexto das propriedades mecânicas, os resultados sugerem um delicado equilíbrio entre melhorias de rigidez e resistência à tração, e a manutenção da ductilidade do material, destacando a importância do controle preciso das concentrações de grafeno para otimizar o desempenho do nanocompósito de PA11.

Ademais, a baixa concentração de grafeno ao PA11 apresentou melhorias notáveis diante à permeação de vapor d'água e oxigênio. Comparando este resultado com os dados apresentados ao longo da revisão bibliográfica relacionados à propriedade de barreira de nanocompósitos de grafeno com diferentes matrizes poliméricas e diferentes gases permeados, entre eles CO<sub>2</sub>, é possível inferir que um comportamento similar poderá ser observado no contexto de permeação de CO<sub>2</sub> no Espaço Anular de dutos flexíveis.

A análise da resistência ao envelhecimento e manutenção das características hidrofóbicas, fatores os quais são vistos como limitações no emprego de poliamidas em dutos flexíveis, mostrou que a incorporação do grafeno acarretou características aprimoradas que podem otimizar a estabilidade do PA11. Os critérios do padrão API 17 TR2 relacionados à viscosidade intrínseca corrigida (CIV) foram atingidos, com todas as amostras apresentando valores acima do critério inicial de aceitação.

Os três autores também observaram que a dispersão eficaz das partículas de reforço na matriz polimérica é essencial para alcançar as características desejáveis. Teores mais altos mostram-se ineficientes devido à formação de aglomerados, comprometendo as propriedades gerais do material, como a resistência à permeação.

## 4.2 ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica simplificada que será apresentada neste contexto se concentra exclusivamente nos custos iniciais de matéria-prima associados à implementação de nanocompósitos em dutos flexíveis. Este enfoque limitado busca proporcionar uma visão inicial e direcionada dos desafios financeiros iniciais e benefícios potenciais dessa transição. A análise abordará o custo comparativo entre os nanocompósitos e os materiais convencionais utilizados na fabricação de dutos flexíveis, destacando a importância desses custos iniciais na tomada de decisão para adoção de tecnologias mais avançadas. Vale ressaltar que esta análise simplificada servirá como ponto de partida, e análises mais abrangentes devem ser conduzidas para uma compreensão completa do impacto econômico ao longo do ciclo de vida do produto.

### 4.2.1 Características do duto flexível convencional e proposição de um duto híbrido

A análise econômica simplificada tomará como referência um duto flexível convencional de 6 polegadas, utilizando características documentadas na literatura, apresentadas na Tabela 19, onde:

- $r_i$ : raio interno da camada, em mm;
- $r_0$ : raio externo da camada, em mm;
- $\Delta r$ : espessura da camada, dada pela diferença entre  $r_i$  e  $r_0$ , em mm;
- $r$ : raio médio da camada, dado pela média entre  $r_i$  e  $r_0$ , em mm;
- $A$ : área da base da camada, expressa matematicamente pela Equação 4.1, considerando uma coroa circular de raios  $r_i$  e  $r_0$ , em  $m^2$ .

$$A = \pi(r_0^2 - r_i^2) \quad (4.1)$$

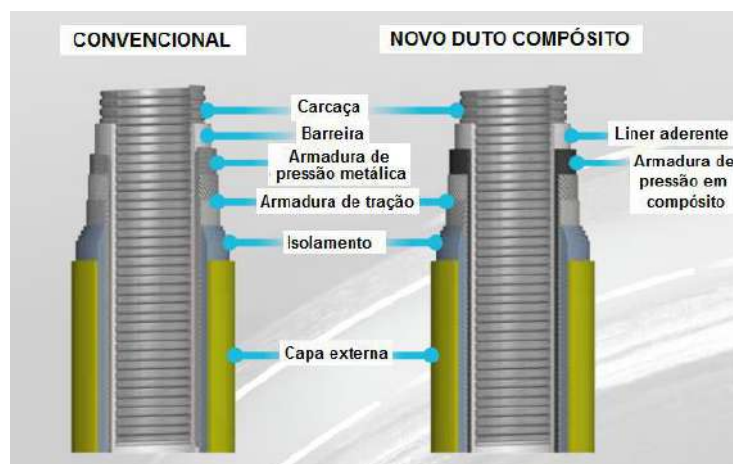
**Tabela 19: Características das camadas de um duto flexível convencional**

Nº	Camada	$r_i$ (mm)	$r_o$ (mm)	$\Delta r$ (mm)	$r$ (mm)	$A$ (m <sup>2</sup> )
1	Carcaça intertravada	152,40	159,90	7,50	156,15	0,0074
2	Barreira de pressão	167,40	171,90	4,50	169,65	0,0048
3	Armadura de pressão metálica	176,40	184,40	8,00	180,40	0,0091
4	Fita antidesgaste	192,40	193,90	1,50	193,15	0,0018
5	Armadura de tração interna	195,40	199,40	4,00	197,40	0,0050
6	Fita antidesgaste	203,40	204,90	1,50	204,15	0,0019
7	Armadura de tração externa	206,40	210,40	4,00	208,40	0,0052
8	Fita de alta resistência	214,40	216,45	2,05	215,43	0,0028
9	Camada polimérica externa	218,50	226,00	7,50	222,25	0,0105

Fonte: Adaptado de (LEMOS, 2022).

Ao considerar a transição para um duto híbrido composto por armadura de pressão compósita, conforme proposto por fabricantes como Baker Hughes, é importante observar que dados específicos sobre características de cada camada do duto híbrido não foram encontrados na literatura consultada.

A comparação das camadas de um duto flexível convencional e de um híbrido pode ser observada na Figura 43. Nesse exemplo, a Carcaça intertravada, as Armaduras de Tração, o isolamento térmico e a capa externa mantiveram a configuração original, entretanto a Barreira de Pressão foi substituída por um revestimento interno (*liner*) aderente, e Armadura de Pressão metálica por uma compósita.

**Figura 43: Configuração de camadas de um duto compósito, em comparação com um duto convencional**

Fonte: (RIBEIRO, 2016), adaptado de (JHA *et al.*, 2014)

Diante da ausência de dados específicos na literatura acerca das dimensões de cada camada do duto híbrido composto por armadura de pressão compósita, a caracterização das camadas será baseada na Figura 43, referência disponível na literatura. É reconhecido que esta abordagem é uma solução simplificada para contornar a falta de informações detalhadas.

Nesse contexto, será considerado que as dimensões das camadas permanecerão as mesmas, com a alteração principal sendo o tipo de material utilizado na armadura de pressão, conforme apresentado na Tabela 20. A manutenção das dimensões é uma suposição simplificada que permite explorar, mesmo que de maneira limitada, o potencial impacto econômico da substituição do material convencional por nanocompósitos.

**Tabela 20: Características das camadas de um duto híbrido**

Nº	Camada	r <sub>i</sub> (mm)	r <sub>o</sub> (mm)	Δr (mm)	r (mm)	A (m <sup>2</sup> )
1	Carcaça intertravada	152,40	159,90	7,50	156,15	0,0074
2	Liner aderente	167,40	171,90	4,50	169,65	0,0048
3	Armadura de pressão compósita	176,40	184,40	8,00	180,40	0,0091
4	Fita antidesgaste	192,40	193,90	1,50	193,15	0,0018
5	Armadura de tração interna	195,40	199,40	4,00	197,40	0,0050
6	Fita antidesgaste	203,40	204,90	1,50	204,15	0,0019
7	Armadura de tração externa	206,40	210,40	4,00	208,40	0,0052
8	Fita de alta resistência	214,40	216,45	2,05	215,43	0,0028
9	Camada polimérica externa	218,50	226,00	7,50	222,25	0,0105

Fonte: Elaboração própria

#### 4.2.2 Custos de matéria-prima

Na análise de custos proposta, serão explorados três cenários distintos para dutos flexíveis, visando comparar as opções convencionais com uma proposta inovadora de duto híbrido. Os cenários considerados incluem:

- Cenário 1: Duto flexível convencional com Barreira de Pressão em PA11;
- Cenário 2: Duto flexível convencional com Barreira de Pressão em PVDF;
- Cenário 3: Duto flexível híbrido com *liner* aderente em PA11 e Armadura de Pressão compósita em PA11 com 0,1% em massa de GnP.

Em cada cenário, são alteradas apenas as camadas número 2 e 3 apresentadas na Tabela 19 e na Tabela 20, mantendo as demais configurações inalteradas. Assim, a análise dos custos se concentrará nas matérias-primas dessas duas camadas, explorando custos de polímeros, aço carbono e nanoplaquetas de grafeno. Essa ênfase nas camadas 2 e 3 ressalta a importância de entender os custos associados à implementação de nanocompósitos na armadura de pressão, oferecendo uma visão específica sobre a diferença econômica entre as configurações convencionais e a proposta híbrida. Essa abordagem contribuirá para uma tomada de decisão informada sobre o novo conceito de duto flexível.

**Tabela 21: Custos de matéria-prima**

<b>Matéria-prima</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Valor por kg</b>	<b>Fonte</b>
Aço carbono	Não especificado	US\$ 2,00	(ALIBABA, 2024a)
PA11 Rilsan®	Arkema	US\$ 13,00	(ALIBABA, 2024b)
PVDF Solef® 60512	Solvay	US\$ 35,00	(ALIBABA, 2024c)
GnP	Shilpent	US\$ 1000,00	(SHILPENT, 2024)

Fonte: Elaboração própria

Os custos de matéria-prima utilizados nesta análise econômica foram obtidos diretamente do *site* Alibaba, por meio de uma pesquisa pelos nomes dos materiais. No caso dos materiais poliméricos, foi buscado especificamente pelos nomes dos polímeros e dos fabricantes mencionados na literatura. Além disso, os valores foram validados com os fornecedores listados, assegurando a consistência e confiabilidade dos dados.

No que diz respeito ao aço carbono, a pesquisa foi conduzida de maneira mais genérica, buscando-se por “*carbon steel*”, sem especificar um fabricante ou tipo particular de aço carbono.

Por fim, para as nanoplaquetas de grafeno, os valores foram obtidos a partir de produtos disponíveis no *site* Alibaba, além do *site* de fornecedores específicos, como GrapheneSupermarket e Shilpent, considerando as especificações apontadas pelos artigos de referência utilizados ao longo da análise técnica. Entre os valores, observou-se que as nanoplaquetas de grafeno oferecidas pela Shilpent oferecia uma pureza de 99,2% em comparação a uma de 97% oferecida pela GrapheneSupermarket, comercializadas no valor de US\$ 1000,00/kg por ambas as empresas. Assim, optou-se pela Shilpent devido o maior grau de pureza.

É importante ressaltar que, embora o Alibaba seja uma fonte amplamente utilizada, a validação direta com os fornecedores adiciona um nível adicional de verificação para garantir que os custos de matéria-prima considerados na análise estejam alinhados com as condições reais do mercado.

### 4.2.3 Análise de custos por cenário

#### 4.2.3.1 Cenário 1 – Barreira em PA11

Nesse cenário, considera-se a camada 2 composta por PA11 Rilsan® e a camada 3 por aço carbono, com densidades de 1,03 g/cm<sup>3</sup> e aproximadamente 7,86 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. A utilização desses materiais resulta em um custo total de US\$ 206,78 para cada metro de duto. Detalhadamente, esse custo é apresentado na Tabela 22, refletindo os valores associados ao polímero e ao aço carbono considerando as densidades e quantidades necessárias para a fabricação do duto no referido cenário.

**Tabela 22: Custos do cenário 1**

<b>Camada</b>	<b>Material</b>	<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Peso (kg/m)</b>	<b>Custo (US\$/m)</b>
2	PA11 Rilsan®	0,0048	1030	4,94	64,23
3	Aço carbono	0,0091	7860	71,27	142,55
<b>Total</b>					<b>206,78</b>

Fonte: Elaboração própria

#### 4.2.3.2 Cenário 2 – Barreira em PVDF

No cenário 2, a camada 2 é composta por PVDF Solef® 60512 e a camada 3 por aço carbono, apresentando densidades de 1,77 g/cm<sup>3</sup> e aproximadamente 7,86 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. A escolha desses materiais resulta em um custo total de US\$ 439,71 por metro de duto. Os detalhes desse custo estão apresentados na Tabela 23, destacando os valores associados ao polímero e ao aço carbono com base nas densidades e quantidades necessárias para a fabricação do duto no cenário mencionado.

**Tabela 23: Custos do cenário 2**

<b>Camada</b>	<b>Material</b>	<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Peso (kg/m)</b>	<b>Custo (US\$/m)</b>
2	PVDF Solef® 60512	0,0048	1770	8,49	297,16
3	Aço carbono	0,0091	7860	71,27	142,55
<b>Total</b>					<b>439,71</b>

Fonte: Elaboração própria

É válido ressaltar que o custo da camada polimérica composta por PVDF pode ser ainda mais elevado, uma vez que, muitas vezes, é necessário inserir camadas de sacrifício para proteger a camada de estanqueidade principal, conforme abordado anteriormente no item 2.2.2. Essa camada adicional pode implicar em um aumento não somente dos custos de matéria-prima, mas também os custos associados à produção, embora não estejam sendo abordados nesta análise econômica simplificada.

#### 4.2.3.3 Cenário 3 – Armadura de pressão em PA11 + GnP

No cenário 3, são apresentados os custos associados à proposição de um duto híbrido, onde o *liner* aderente é composto por PA11 Rilsan® e a armadura de pressão compósita é composta por PA11 e 0,1% em massa de nanoplaquetas de grafeno. A densidade do PA11, como visto anteriormente é de 1,03 g/cm<sup>3</sup>. As nanoplaquetas de grafeno apresentam densidade aparente de 0,1 g/cm<sup>3</sup> e densidade intrínseca de 2,3 g/cm<sup>3</sup>. A densidade da mistura foi calculada por uma média ponderada das densidades individuais, levando em consideração a proporção de cada componente na mistura de acordo com a Equação 4.2.

$$\rho_{mist} = \%PA11 \times \rho_{PA11} + \%GnP \times \rho_{GnP} \quad (4.2)$$

Os custos de matéria-prima neste cenário somam US\$ 194,74, e estão minuciosamente detalhados na Tabela 24.

**Tabela 24: Custos do cenário 3**

<b>Camada</b>	<b>Material</b>	<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Peso (kg/m)</b>	<b>Custo (US\$/m)</b>
2	PA11 Rilsan®	0,0048	1030	4,94	64,23
	PA11 Rilsan® + 0,1% GnP	0,0091	1029	9,33	130,51
3	PA11	-	1030	9,32	121,18
	GnP	-	100	0,01	9,33
<b>Total</b>					<b>194,74</b>

Fonte: Elaboração própria

É relevante destacar que, embora o custo por quilograma do GnP seja elevado, a incorporação em baixos teores de massa não resulta em um aumento tão expressivo no custo da camada compósita. No caso, a incorporação de 0,1% em massa de nanoplaquetas de grafeno representa somente 7% do custo da camada 3.

A escolha do percentual de 0,1% foi fundamentada nos resultados da análise técnica, particularmente no que se refere à permeabilidade, um fator essencial para o tema abordado, que é a redução da permeação de gases para o espaço anular. Essa abordagem estratégica busca equilibrar a eficácia técnica da incorporação do GnP com a gestão dos custos associados, permitindo uma otimização na relação custo-benefício para a solução proposta.

#### **4.2.4 Análise comparativa entre os cenários**

A viabilidade econômica de dutos compósitos emerge como um tema de crescente relevância na indústria, demandando uma análise criteriosa que ultrapasse os custos diretos de matéria-prima. Esta avaliação se propõe a considerar os custos associados aos materiais utilizados em cada configuração, e também ponderar o peso das camadas tanto nos dutos convencionais quanto nos híbridos. Reconhecendo as nuances e limitações inerentes à análise simplificada abordada ao longo deste estudo, busca-se também ressaltar as potenciais fontes de erro e os elementos que merecem uma consideração mais holística.

Na Tabela 25 são detalhadas as considerações específicas de cada cenário, ressaltando o custo e o peso das camadas avaliadas, além de fornecer a variação percentual desses parâmetros em relação ao cenário 3, evidenciando as diferenças econômicas entre as opções.

**Tabela 25: Comparação de custos e peso entre os cenários**

<b>Cenário</b>	<b>Custo (US\$/m)</b>	<b>Variação* (%)</b>	<b>Peso (kg/m)</b>	<b>Variação* (%)</b>
Cenário 1	206,77	6%	76,21	81%
Cenário 2	439,71	56%	79,76	82%
Cenário 3	194,74	-	14,27	-

\* Em relação ao cenário 3

Fonte: Elaboração própria

Ao comparar ao valor do custo final, é possível observar que o cenário 3, com um custo total de aproximadamente US\$ 195, destaca-se como a opção mais econômica dentre as consideradas. Em comparação aos custos dos cenários 1 e 2, obteve-se uma redução percentual de 6% e 56%, respectivamente.

A disparidade de custo no cenário 2 é atribuída ao PVDF, cujo valor é três vezes superior ao PA11, o que evidencia a atratividade econômica da opção do duto híbrido. Entretanto, é necessário levar em consideração que dutos flexíveis com Barreira em PVDF geralmente são aplicados em campos em que as condições operacionais apresentam temperaturas mais elevadas. Ainda que a matriz compósita apresente uma melhoria na estabilidade térmica em comparação ao PA11 puro, é necessário realizar análises técnicas mais específicas para determinar os limites de temperatura de operação para o material compósito.

No caso do cenário 1, é válido ressaltar que a economia de 6% abre brechas para a consideração de outros parâmetros além dos custos diretos de matéria-prima, levando em conta fatores operacionais, como o tempo de instalação do duto, além de eventuais investimentos em novos equipamentos para manufatura do duto híbrido.

Embora não quantificados diretamente na análise econômica, o material compósito oferece benefícios aprimorados, como redução da permeabilidade e boa resistência ao envelhecimento. Especialmente em aplicações sob condições desafiadoras, como exploração em lâminas d'água profundas e presença de altos teores de CO<sub>2</sub>, a adoção do duto híbrido se mostra atrativa, considerando que os custos são praticamente equivalentes aos dos dutos convencionais em PA11. A quantificação desses benefícios tornaria a análise mais holística e fundamentaria tecnicamente a escolha do duto híbrido na mitigação do fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub>.

Quanto à redução de peso, as configurações propostas para o duto híbrido apresentam drásticas reduções de mais de 80%, tanto para o cenário 1, quanto para o cenário 2. Esta redução expressiva é destacada como uma das principais vantagens do duto híbrido, principalmente na

exploração de águas profundas. A instalação de *risers* sem a necessidade de fluturadores, adotando uma configuração de catenária livre conforme ilustrado na Figura 4, não apenas otimiza o tempo de instalação, mas também resulta numa redução substancial dos custos relacionados a acessórios, contribuindo positivamente para a margem financeira do projeto.

Para assegurar a conformidade da proposta de configuração do duto híbrido em consonância com projetos em estágios mais avançados de pesquisa, é possível fazer uma análise do peso de um duto convencional de 6" como um todo, considerando as configurações apresentadas na Tabela 19. Ao supor que todas as camadas poliméricas e metálicas possuem densidades iguais a  $1,03 \text{ g/cm}^3$  e  $7,86 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente, um duto convencional apresenta um peso de aproximadamente 232 kg/m. Em contrapartida, o duto híbrido, com as configurações delineadas na Tabela 20, e mantendo o pressuposto de densidades uniformes para as demais camadas poliméricas e metálicas, registra um peso aproximado de 170 kg/m, traduzindo-se em uma redução de peso de 27%.

Esse resultado está em conformidade com a proposta da Baker Hughes para o duto Aptara™ que, segundo informações do site do fabricante, apresenta uma redução de peso de 30%. Desta forma, a validação da redução do peso final, alinhada com a proposta de configurações de camadas do duto, desempenha um papel fundamental na aferição da viabilidade dessa abordagem inovadora. Ao confirmar que as configurações propostas resultam efetivamente em uma substancial redução de peso, fortalece-se a base para a análise de custos associada à implementação dessas configurações no contexto da indústria de dutos flexíveis.

Como visto anteriormente, a redução de peso é um indicador crítico para a eficiência estrutural e operacional do duto híbrido, influenciando diretamente diversos aspectos, desde a facilidade de instalação até a demanda de acessórios e, conseqüentemente, os custos envolvidos no projeto. Portanto, a validação dessa redução de peso confirma a eficácia das configurações propostas, fornecendo um respaldo para a análise de custos e contribuindo para a fundamentação técnica e econômica da viabilidade da implementação dessas inovações na indústria de dutos flexíveis.

## 5 CONCLUSÕES

A utilização de dutos flexíveis compostos por camada nanocompósita representa uma abordagem inovadora na indústria, buscando superar desafios relacionados aos custos e peso associados aos materiais metálicos convencionais. Essa inovação destaca-se como uma solução eficaz e versátil, atendendo a requisitos rigorosos em ambientes submarinos desafiadores.

Com base na análise técnica realizada neste trabalho, fica evidente que a incorporação de nanopartículas de grafeno nos dutos flexíveis, especialmente em teores entre 0,1% e 1%, resultou em melhorias significativas nas propriedades dos nanocompósitos de matriz polimérica em PA11. A incorporação homogênea de grafeno revela-se crucial para maximizar a eficácia na redução da permeabilidade, não apenas otimizando as propriedades de barreira aos gases, mas também oferece melhor manutenção dessas propriedades mesmo após carregamentos mecânicos ou térmicos moderados.

Além disso, a análise econômica respalda a viabilidade da proposta de duto híbrido, uma vez que a redução de peso observada é consistente com referências de fabricantes, resultando em custos de matéria-prima inferiores aos de dutos convencionais. Embora seja necessário considerar investimentos adicionais em testes de qualificação do produto e possíveis adaptações de maquinário e processos de manufatura, o duto híbrido se apresenta como uma alternativa promissora para exploração em águas profundas, especialmente no contexto do fenômeno de SCC-CO<sub>2</sub>.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, é interessante quantificar a redução da permeabilidade nas configurações propostas de um duto híbrido, e realizar testes específicos focados na permeação de gases. Implementar experimentos controlados para medir a taxa de permeabilidade dos dutos convencionais em comparação com os dutos híbridos em condições simuladas de operação proporcionaria dados cruciais. Técnicas como permeação de gás em câmaras de vácuo, conforme especificações normativas pertinentes, poderiam ser empregadas para quantificar numericamente a eficácia da redução da permeabilidade.

Considerando as curvas de CIV apresentadas pela API 17 TR2, é possível estender a análise para compreender a vida útil do duto híbrido. Realizar testes de envelhecimento acelerado em condições ambientais representativas do local de operação (tais como temperaturas elevadas, pressões, e composições gasosas) permitiria a obtenção de dados sobre a degradação ao longo do tempo do material compósito.

Além disso, é interessante expandir a análise para incluir a resistência à corrosão, principalmente das armaduras de tração metálicas, considerando as novas taxas de permeação de gases corrosivos graças a implementação do material nanocompósito. Essa análise pode ser feita tanto por meio de modelos de simulação computacional ou por testes em escala média e completa.

Assim, ao aplicar as curvas de CIV em conjunto com dados experimentais obtidos desses testes, seria possível apresentar uma estimativa mais precisa da durabilidade do duto híbrido. Esse enfoque analítico contribuiria para a compreensão do desempenho a longo prazo do material em ambientes operacionais desafiadores.

Em síntese, este estudo oferece contribuições significativas para o desenvolvimento de dutos flexíveis mais eficientes e resistentes, proporcionando uma abordagem inovadora na mitigação do fenômeno SCC-CO<sub>2</sub>. A integração de nanocompósitos de PA11 com nanopartículas de grafeno demonstrou ser uma estratégia promissora, alinhada às diretrizes de pesquisa e desenvolvimento estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Este trabalho sugere futuras investigações e aplicações práticas na indústria de exploração de petróleo em ambientes desafiadores, como águas profundas.

## 7 REFERÊNCIAS

ALIBABA. **Top Quality Q345b Q345c Q345D Q345e Q390 Q390b Hot Rolled Mild Ms Carbon Steel Coil**. Disponível em: <[https://www.alibaba.com/product-detail/Top-Quality-Q345b-Q345c-Q345D-Q345e\\_1600914659813.html?spm=a2700.galleryofferlist.p\\_offer.d\\_title.3f6215451q7t5E&s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Top-Quality-Q345b-Q345c-Q345D-Q345e_1600914659813.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.3f6215451q7t5E&s=p)>. Acesso em: 25 jan. 2024a.

ALIBABA. **PA11 Rilsan**. Disponível em: <[https://www.alibaba.com/product-detail/-PA11-Rilsan-MB-3610-BLACK\\_62458084988.html](https://www.alibaba.com/product-detail/-PA11-Rilsan-MB-3610-BLACK_62458084988.html)>. Acesso em: 25 jan. 2024b.

ALIBABA. **PVDF Solef**. Disponível em: <[https://www.alibaba.com/product-detail/-PA11-Rilsan-MB-3610-BLACK\\_62458084988.htmlhttps://www.alibaba.com/product-detail/-PVDF-Solef-60512-60512-0000\\_62499519082.html](https://www.alibaba.com/product-detail/-PA11-Rilsan-MB-3610-BLACK_62458084988.htmlhttps://www.alibaba.com/product-detail/-PVDF-Solef-60512-60512-0000_62499519082.html)>. Acesso em: 25 jan. 2024c.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Evaluation standard for Internal Pressure Sheath polymers for high temperature Flexible Pipes - API Technical Report 17TR1**. Washington: [s.n.].

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **The Ageing of PA-11 in Flexible Pipes - API Technical Report 17TR2**. Washington: [s.n.].

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **API Recommended Practice 17B: Recommended Practice for Flexible Pipe**. 5. ed. Washington: [s.n.].

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Recommended Practice for Flexible Pipe - API Recommended Practice 17B**. 5. ed. Washington: [s.n.].

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **Specification for Bonded Flexible Pipe - API Specification 17K**. 3. ed. Washington: [s.n.].

ANP. **Alerta de segurança 001-ANP/SSM: corrosão sob tensão por CO2 (SCC-CO2)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/seguranca-operacional/incidentes/arquivos-alertas-de-seguranca/alerta-01/alerta-de-seguranca\\_001\\_ssm\\_scc-co2\\_pt.pdf](https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/seguranca-operacional/incidentes/arquivos-alertas-de-seguranca/alerta-01/alerta-de-seguranca_001_ssm_scc-co2_pt.pdf)>. Acesso em: 22 ago. 2023.

ANP. **Alerta de Segurança 012-ANP/SSM Corrosão Sob Tensão por CO2 (SCC-CO2)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/seguranca-operacional/incidentes/arquivos-alertas-de-seguranca/alerta-12/alerta-seguranca-12-ssm-scc-co2.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2024.

ANP. **Boletim da produção de petróleo e gás Natural**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2023/boletim-junho-pdf.pdf>>. Acesso em: 27 ago. 2023.

BAHRAMI, M.; ABENOJAR, J.; MARTÍNEZ, M. A. Comparative characterization of hot-pressed polyamide 11 and 12: Mechanical, thermal and durability properties. **Polymers**, v. 13, n. 20, 1 out. 2021.

BAI, Q.; BAI, Y.; RUAN, W. **Flexible Pipes - Advances in Pipes and Pipelines**. 1. ed. [s.l.] Wiley-Scrivener, 2017.

BAKER HUGHES. **Aptara composite flexibles**. Disponível em: <<https://www.bakerhughes.com/subsea/flexible-pipe-systems/aptara-flexible-pipes/aptara-composite-flexibles>>. Acesso em: 9 jan. 2024.

BALDAN, E. L.; MACHADO, K. C. **Condicionamento e comissionamento de dutos flexíveis: da fabricação à montagem em campo**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, mar. 2010.

BERNARDES, M. **Permeação de dióxido de carbono em fluoreto de polivinilideno (PVDF) e seus efeitos no comportamento mecânico do material**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, fev. 2023.

BOLDT, R. *et al.* Barrier properties of GnP-PA-extruded films. **Polymers**, v. 12, n. 3, 1 mar. 2020.

BUCHNER, S. *et al.* **PA 12 for flexible flowlines and risers**. San Diego: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.asme.org/about-asme/terms-of-use>>.

COELHO, P. P. DA S. **Estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão em atmosfera de H<sub>2</sub>S das armaduras de tração de dutos flexíveis**. Rio de Janeiro: Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, set. 2013.

COSTA, E. S. DA. **Estudo comparativo por elementos finitos entre as tecnologias de riser convencional e compósito: projeto e análise estatística de sensibilidade**. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2019.

CUI, Y.; KUNDALWAL, S. I.; KUMAR, S. **Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites**. CarbonElsevier Ltd, , 1 mar. 2016.

DA COSTA MATTOS, H. S. *et al.* A unified expression to estimate the stress-strain curve of polyamides at different temperatures. **Materials Research Express**, v. 6, n. 1, p. 015304, 12 out. 2018.

DA CRUZ, B. DE S. M. *et al.* Graphene nanoplatelets reinforced Polyamide-11 nanocomposites thermal stability and aging for application in flexible pipelines. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 1842–1854, 1 maio 2022.

DE MOTTE, R. *et al.* CO<sub>2</sub>-SCC in Flexible Pipe Carbon Steel Armour Wires CO<sub>2</sub>-SCC in Flexible Pipe Carbon Steel Armour Wires. 2022.

DODDS, N. *et al.* **Unbonded Flexible Pipe: Composite reinforcement for optimized hybrid design.** [s.l: s.n.].

ESPUCHE, E. Nanocomposites for gas barrier applications: Governing factors, single and coupled effects, new routes to optimise the function properties. **Polymer Testing**, v. 125, 1 ago. 2023.

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos** *Quim. Nova.* [s.l: s.n.].

EXAME. **Os 15 maiores produtores de petróleo do mundo (Brasil está na 9ª posição).** Disponível em: <<https://exame.com/mundo/os-15-maiores-produtores-de-petroleo-do-mundo-brasil-esta-na-9a-posicao/>>. Acesso em: 27 ago. 2023.

FAIRTEX. **Supply of Subsea Umbilicals, Risers And Flowlines (SURF).** Disponível em: <<https://fairtex.com.ng/procurement.of/subsea-umbilicals-risers-and-flowlines-surf/129/>>. Acesso em: 10 set. 2023.

FELDER, R. M.; HUVARD, G. S. **Methods in Experimental Physics.** 1. ed. Saint Louis: Academic Press, 1980. v. 16, Parte C

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes.** 3. ed. Trondheim: MARINTEK / NTNU / 4Subsea, 2017.

FIORI JÚNIOR, J. **Compósitos e nanocompósitos de poliolefinas/argilas com propriedades retardantes de chamas.** Santa Catarina: [s.n.].

FLACONNÈCHE, B.; MARTIN, J.; KLOPFER, M.-H. **Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride)** *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP.* [s.l: s.n.].

FRANÇA DE SOUZA, A. P. **Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2002.

GIACOMINI, N. P. **Compósitos reforçados com fibras naturais para a indústria automobilística.** São Carlos: [s.n.].

GONÇALVES, R. **Metodologia de análise em vida em fadiga da armadura de tração de dutos flexíveis submetidos a meios agressivos, um estudo comparativo.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

GRECO, R.; NICOLAIS, L. **Glass transition temperature in nylons.** Napoli: [s.n.].

HARPER, C. A. (ED.). **Handbook of plastic processes.** New Jersey: y John Wiley & Sons, Inc, 2006.

JACQUES, B. *et al.* **Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water.** Paris: [s.n.]. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer)>.

JARIYAVIDYANONT, K.; FOCKE, W.; ANDROSCH, R. Thermal Properties of Biobased Polyamide 11. Em: **Advances in Polymer Science**. [s.l.] Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2019. v. 283p. 143–187.

JHA, V. *et al.* Flexible fiber-reinforced pipe for 10,000-foot water depths: performance assessments and future challenges. **Offshore Technology Conference (OTC)**, p. 5–8, 2014.

JIN, J. *et al.* Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 9, p. 2617–2626, set. 2013.

KLOPFER, M.-H.; FLACONNÈCHE, B. Transport Properties of Gases in Polymers. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, p. 223–244, 2001.

KOMATSU, C. H. **Evaluation of the Tensile, Water Diffusion, and Water Hydrolysis Properties of Graphene Oxide/Polyamide-11 Composites and Their Synthesis**. Nova York: College of William and Mary, 2014.

KOROS, W. J. **Barrier polymers and structures: Overview**. Austin: UTC, 1990. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

LEMOS, G. G. **Corrosão sob tensão em armaduras metálicas de dutos flexíveis utilizados na exploração de petróleo e gás offshore**. Niterói: Universidade Federal Fluminense UFF, 2022.

LI, X.; JIANG, X.; HOPMAN, H. Development of an analytical model for predicting the wet collapse pressure of curved flexible risers. **Ocean Engineering**, v. 232, p. 109132, jul. 2021.

MADHAD, H. V. *et al.* **Graphene/graphene nanoplatelets reinforced polyamide nanocomposites: A review**. **High Performance Polymers**SAGE Publications Ltd, , 1 nov. 2021.

MARK, J. E. (ED.). **Polymer Data Handbook**. Oxford: Oxford University Press, 1999.

MUREN, J. **Flexible Pipes: Failure modes, inspection, testing and monitoring**. [s.l.: s.n.].

PETROBRAS. **Petrobras - Fatos e Dados**. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossa-producao-de-petroleo-no-pre-sal-ultrapassa-1-milhao-de-barris-por-dia.htm>>. Acesso em: 5 set. 2023.

PETROBRAS. **10 anos de Pré-Sal | História e desenvolvimento de tecnologias**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=IvdDXljIiS8>>. Acesso em: 27 ago. 2023.

PETROBRAS. **Pré-sal**. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 27 ago. 2023a.

PETROBRAS. **Pré-sal: explore águas ultraprofundas em um mergulho de 7.000 metros e descubra tudo sobre o pré-sal.** Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pre-sal#2000m>>. Acesso em: 6 jan. 2024b.

PIRES, F. *et al.* **Evaluation of the hydrolysis behavior of PA in high-pressure CO2 environments.** Houston: [s.n.].

RASHMI, B. J. *et al.* Scalable Production of Multifunctional Bio-Based Polyamide 11/Graphene Nanocomposites by Melt Extrusion Processes Via Masterbatch Approach. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 4, p. 1067–1075, 1 jun. 2016.

REPALLE, N.; SHANKARAN, R.; VIANA, P. **Composite Flexible Pipe: Enabling the Next Generation of Dynamic Riser Systems.** Disponível em: <<https://2hoffshore.com/knowledge/composite-flexible-pipe-enabling-the-next-generation-of-dynamic-riser-systems>>. Acesso em: 21 nov. 2023.

RIBEIRO, M. G. DE M. **Dutos Flexíveis: Passado, Presente e Futuro.** Rio de Janeiro: COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

ROUDAUT, G. *et al.* **Molecular mobility around the glass transition temperature: A mini review.** **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, jun. 2004.

SALGADO, A. L. DE P.; AZEVEDO, D. A. **Corrosão nas estruturas metálicas de tubos flexíveis utilizados para exploração de petróleo offshore.** Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2016.

SANTOS, F. P. DOS. **Avaliação dos efeitos da pressão parcial de CO2 no processo de corrosão-fadiga em armaduras de tração de dutos flexíveis.** Rio de Janeiro: Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, set. 2011.

SANTOS, M. S. DOS. **Avaliação do PVDF como material para aplicação na indústria do petróleo.** Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2008.

SANTOS, F. *et al.* Evaluation of the SCC-CO2 susceptibility of flexible pipe tensile armor wires. **Rio Oil and Gas Expo and Conference**, 2020.

SANTOS, F. *et al.* Study of CO2 high pressure effect in polymeric layers of flexible pipes. **Rio Oil and Gas Expo and Conference**, v. 22, n. 2022, p. 467–468, 26 set. 2022.

SAXENA, P.; SHUKLA, P. **A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF).** **Advanced Composites and Hybrid Materials** Springer Science and Business Media B.V., , 1 mar. 2021.

SHILPENT. **Graphene Nanoplatelets.** Disponível em: <<https://shilpent.com/graphene/70-1552-graphene-nanoplatelets.html#/131-size-10kg>>. Acesso em: 25 jan. 2024.

SILVA, M. C. D. **Geração do efeito whitening em polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

TAGLIARI, M. DOS R. *et al.* Stress corrosion cracking of carbon steels on CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>O systems. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 18, p. e2411, 2021.

TECHNIPFMC. **Hybrid Flexible Pipe (HFP) – a game-changing technology**. Disponível em: <<https://www.technipfmc.com/en/media/news/2021/12/hybrid-flexible-pipe-hfp-a-game-changing-technology/>>. Acesso em: 26 jan. 2024.

THURMER, M. B. **Preparação e caracterização de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2010.

VALENCIA, G.; MENDES, L. C. **Nanocompósitos poliméricos e a perspectiva de aplicação na indústria têxtil**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

VERA, J. *et al.* Methodology for predicting cracking susceptibility of flexible pipes armor wires in environments containing H<sub>2</sub>S. **Rio Oil and Gas Expo and Conference**, 2018.

VIEIRA, J. M. B. **Difusão de gases em dutos flexíveis submarinos: uma análise pelo método dos elementos finitos**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, maio 2021.

WYPYCH, G. PA-11 polyamide-11. Em: **Handbook of Polymers**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 235–238.

XU, Z.; GAO, C. Graphene fiber: a new trend in carbon fibers. **Materials Today**, v. 18, n. 9, p. 480–492, nov. 2015.