

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂ DE FITA COMPÓSITA PARA
ISOLAMENTO TÉRMICO UTILIZADA EM DUTOS FLEXÍVEIS

João Victor de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

Março de 2018

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂ DE FITA COMPÓSITA PARA
ISOLAMENTO TÉRMICO UTILIZADA EM DUTOS FLEXÍVEIS

João Victor de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof.^a Marysilvia Ferreira da Costa, D. Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D, Sc.

Prof. Celio Albano da Costa Neto, PhD

Dr. Andreas Torsten Stefan Buchner, PhD

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2018

Oliveira, João Victor de

Avaliação dos efeitos de exposição ao CO₂ de fita compósita para isolamento térmico utilizada em dutos flexíveis / João Victor de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, 2018.

XI, 67 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 62-67.

1.Espuma Sintática 2. Descompressão 3. Alta temperatura 4. Dióxido de Carbono (CO₂) I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Aos meus amigos Flavia Omena, Susana Modiano, Ingrid Braum, Andrew Thompson, Carlos Ribeiro, Marlon Cozine, Diogo Lopes, Fabio Pires, Milton Cabral e Antônio Jr. da GE Oil & Gas do Brasil que dedicaram um pouco de seu tempo para contribuir com a realização desse trabalho;

Aos amigos Rafael Cidade e Daniel Castro do departamento de compósitos e ao Rafael Menezes do LPCM, por toda a colaboração na realização deste trabalho.

À minha família que sempre me incentivou a fazer entregar o meu máximo e buscar por desafios que me fizessem ser uma pessoa melhor a cada dia.

À minha namorada Rafaella que está do meu lado compartilhando momentos bons e ruins sempre com o mesmo entusiasmo.

Ao meu primeiro orientador Fernando Luiz Bastian que desde os primeiros momentos no mestrado sempre me apoiou e instruiu, não apenas como aluno, mas como cidadão. Exemplo de ser humano que sempre esbanjou humildade e conhecimento, mas que infelizmente nos deixou em 2017 e por mim sempre será lembrado.

À minha atual orientadora Marysilvia que aceitou me orientar mesmo em condições adversas, mas sempre mostrou comprometimento, profissionalismo e compreensão. Muito obrigado!

À todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que um dia eu chegasse até aqui.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂ DE FITA COMPÓSITA PARA ISOLAMENTO TÉRMICO UTILIZADA EM DUTOS FLEXÍVEIS

João Victor de Oliveira

Março/2018

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Diante dos desafios que a indústria do petróleo vem encontrando para viabilizar a exploração de óleo nos campos do pré-sal, se faz necessário a reavaliação ou busca por novos materiais que são empregados nos equipamentos submarinos. Dependendo da aplicação, são submetidos às condições mais severas de temperatura e pressão, grandes profundidades e exposição à diferentes componentes que podem acelerar de maneira brusca a sua degradação.

O isolamento térmico dos dutos flexíveis consiste em camadas de espuma sintática que tem ampla utilização nas indústrias marinha, aeroespacial, aeronáutica e de petróleo. O aumento da severidade das condições de aplicação desse material, como as altas concentrações de dióxido de carbono e o aumento de temperatura e pressão de produção de óleo, faz com que o CO₂ proveniente dos fluidos de produção se transforme em um poderoso solvente que tem a capacidade de causar mudanças físicas e químicas nos polímeros e, com isso, faz-se necessário sua avaliação.

Através da medição das propriedades físicas, térmicas e mecânicas foi possível quantificar a degradação das fitas de isolamento de dutos flexível após 10 ciclos de descompressão de amostras expostas ao CO₂ e água do mar sintética. Os resultados mostram que apesar do acondicionamento provocar mudanças nas propriedades do material, o mesmo ainda se mostra apto para a utilização. As maiores alterações das propriedades térmicas do material estão relacionadas ao aumento da cristalinidade devido a exposição ao CO₂, conforme demonstrado pelos resultados de calorimetria diferencial.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF EXPOSURE EFFECTS UNDER CO₂ OF COMPOSITE THERMAL INSULATION TAPE USED IN FLEXIBLE PIPES

João Victor de Oliveira

March/2018

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In the face of the challenges that the oil industry has encountered to make oil exploration possible in the pre-salt fields, it is increasingly necessary to re-evaluate or even search for new materials that are used in submarine equipment, that depending on the application, are subjected to the most severe conditions of temperature and pressure, greater depths and exposure to different components that can abruptly accelerate their degradation.

Flexible pipe's thermal insulation layer consists of syntactic foam that has wide use in marine, aerospace, aeronautics and petroleum industries. The increased severity of the conditions of flexible pipes, like high concentrations of carbon dioxide inside the equipment and increase of temperature and pressure of oil production, turns the CO₂ from the internal fluids a powerful solvent that in most cases has the capacity to cause physical and chemical changes in the polymers and thus requires material's evaluation.

Through the evaluation of the physical, thermal and mechanical properties it was possible to quantify the degradation of the flexible pipe insulation specimens after 10 decompression cycles of samples exposed to CO₂ and synthetic sea water. The results show that, although the packaging causes changes in the properties of the material, it is still suitable for use. Most of the changes in the material's thermal properties are related to increasing in the crystallinity level caused by CO₂ exposure, as demonstrated by DSC results.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	Dutos Flexíveis	3
3.2	Pré-Sal.....	5
3.3	O CO ₂ Supercrítico e o Pré-sal Brasileiro	7
3.4	Operações Logísticas com Dutos Flexíveis	10
3.5	Materiais Isolantes Térmicos	13
3.5.1	Espuma Sintática	14
3.6	Condutividade Térmica.....	17
3.7	Modelo de condução térmica para dutos	19
3.8	Permeação de Gases	22
3.9	Ambientes ricos em CO ₂ , água do mar e o efeito em polímeros.....	25
4	Material	28
4.1	Material de estudo	28
5	Experimentos.....	29
5.1	Descritivo dos experimentos.....	29
5.1.1	Acondicionamento das amostras (Ciclos de descompressão)	30
5.2	Caracterização física, térmica e mecânica.....	36
5.2.1	Determinação da Absorção de água	37
5.3	Microscopia.....	38
5.4	Ensaio de compressão	39
5.5	Determinação da Condutividade Térmica.....	40
5.6	Análise Termogravimétrica.....	41
5.7	Análise calorimétrica diferencial.....	42
6	Resultados	43
6.1	Determinação da absorção de água	43
6.2	Microscopia Eletrônica de varredura	47
6.2.1	Características morfológicas do material de estudo	47

6.2.2	Avaliação das mudanças relativas ao condicionamento.....	50
6.3	Ensaio de compressão:	56
6.4	Varição da Condutividade Térmica.....	58
6.5	Análises termogravimétricas – Resistência à degradação térmica.....	59
6.6	Análise calorimétrica diferencial – Variação de cristalinidade	60
7	Conclusões	61
8	REFERÊNCIAS	62

Lista de Figuras

Figura 3-1	Configuração usual de um duto flexível. Adaptado de [5].....	3
Figura 3-2	Localização geográfica do Pré-sal. Adaptado de [9].....	5
Figura 3-3	Esquemático da localização de um reservatório do Pré-sal. Adaptado de [11]..	6
Figura 3-4	Primeira plataforma de exploração de Petróleo Offshore no Brasil P-1. Retirado de [13].....	7
Figura 3-5	Esquema projeto EOR CO2 offshore. Retirado de [14]	8
Figura 3-6	Representação de um duto flexível em operação. Adaptado de [4]	11
Figura 3-7	Representação de um procedimento para recolhimento de um duto flexível. Retirado de [18].....	12
Figura 3-8	Exemplo de um módulo flutuador e seus componentes. Adaptado de [23]. ..	15
Figura 3-9	Efeito de fração volumétrica do preenchimento na resistência à compressão. Adaptado de [26].....	16
Figura 3-10	Esquemático dos parâmetros de medição de condutividade térmica	19
Figura 3-11	Modelo de resistência térmica para dutos.....	20
Figura 3-12	Caracterização do Fluxo térmico para a sobreposição de diferentes materiais (diferentes k)	20
Figura 3-13	Esquemático do fenômeno de permeação	22
Figura 3-14	Representação esquemática do fluxo de gás permeado.....	24
Figura 3-15 Características da Exposição	25
Figura 3-16	Diagrama de saturação do CO ₂ em H ₂ O (Adaptado de [36]).....	26
Figura 3-17	Diagrama de Fase e temperatura do Dióxido de carbono (Adaptado da referência [37]).....	26
Figura 4-1	Material a ser envelhecido e ensaiado. Adaptado de [23]	28
Figura 5-1	Fluxograma de ensaios realizados	29
Figura 5-2	Equipamentos utilizados.....	31
Figura 5-3	Parâmetros de Execução do Condicionamento das Amostras.....	31
Figura 5-4	Procedimento para acomodação das amostras e preenchimento de autoclave.....	33
Figura 5-5	Parâmetros para Controle dos Ciclos de descompressão.....	34
Figura 5-6	Esquemático de Retirada de Amostras	35
Figura 5-7	Balança de precisão para medição dos valores de absorção de água	37
Figura 5-8	Localização da superfície avaliada	38
Figura 5-9	Equipamento para ensaio de compressão Shimadzu	39
Figura 5-10	Metodologia de medição de condutividade térmica	40
Figura 6-1	Resultados: Variação de Massa	43
Figura 6-2	Aplicação de modelos de absorção de Água	45
Figura 6-3	Seção transversal da Fita de Isolamento –200x de aumento	47
Figura 6-4	Seção Transversal da Fita de Isolamento – 1000x de aumento.....	48

Figura 6-5	Seção Transversa da Fita de Isolamento – 2000x de aumento	49
Figura 6-6	Avaliação de MEV – 27x de aumento.....	51
Figura 6-7	Avaliação de MEV – 100x de aumento.....	53
Figura 6-8	Avaliação de MEV – 1000x de aumento.....	55
Figura 6-9	Módulo compressivo	56
Figura 6-10	Tensão Máxima	57
Figura 6-11	Resultados de medição da condutividade térmica.....	58
Figura 6-12	Resultado das análises termogravimétricas	59
Figura 6-13	Resultado das análises calorimétricas diferencial	60
Figura 6-14	Variação de Cristalinidade.....	60

Lista de Tabelas

Tabela 3-1	Classificação dos materiais Isolantes técnicos [19].....	13
Tabela 5-1	Condições de Ciclos de pressão	32
Tabela 5-2	Escopo Experimental.....	36

1 INTRODUÇÃO

Diante dos desafios que a indústria do petróleo vem encontrando para viabilizar a exploração de óleo nos campos do pré-sal, faz-se necessário, cada vez mais, a reavaliação ou até mesmo a busca por novos materiais que sejam empregados nos equipamentos submarinos, que por sua vez, dependendo da aplicação, são submetidos às condições mais severas de temperatura e pressão, grandes profundidades e exposição a diferentes componentes que podem acelerar de maneira brusca a sua degradação.

Dutos flexíveis são equipamentos submarinos utilizados na área de transportes de hidrocarbonetos e seus derivados e para a sua fabricação são empregados diversos tipos de materiais metálicos, poliméricos e compósitos que desempenham diferentes funções que, em conjunto, garantem as propriedades de projeto tais como resistência à pressão hidrostática, à pressão interna do fluido transportado e aos severos carregamentos relacionados à instalação, correntes marítimas e recolhimento. Dentre as camadas fundamentais para o bom desempenho do equipamento durante sua vida em serviço está aquela responsável pelo isolamento térmico, cuja função principal é manter a temperatura do óleo produzido, reduzindo as trocas térmicas entre o frio oceano e o fluido quente que é extraído. A zona de isolamento térmico dos dutos flexíveis é formada por camadas de espuma sintática, que, por definição, são materiais de origem polimérica ou até mesmo cerâmica que têm como principal característica o preenchimento com partículas ocas, aliando redução de peso e isolamento térmico [1].

Com o aumento da severidade das condições de serviço dos dutos flexíveis, como as altas concentrações de dióxido de carbono (CO_2) no interior dos equipamentos e o aumento de temperatura e pressão de produção de óleo, espera-se aumento das taxas de permeação desse gás, fazendo com que nessas condições, o CO_2 se torne um poderoso solvente com a capacidade de causar grandes alterações em polímeros [2, 3] e, com isso, torna-se essencial a avaliação do desempenho destes materiais nas explicitadas condições. Assim sendo, no presente trabalho, é apresentado um estudo das mudanças de propriedades térmicas, mecânicas e físicas de uma espuma sintática após exposição a alta pressão, temperatura e dióxido de carbono visando analisar a influência estas condições nas propriedades medidas.

2 OBJETIVOS

Diante da severidade das condições de aplicação que fitas de isolamento utilizadas em dutos flexíveis são submetidas, este trabalho tem como objetivo analisar as variações das propriedades físicas, mecânicas e térmicas do material de estudo quando submetido à ciclos de descompressão visando avaliar a resistência hidrostática em ambientes ricos em CO₂, conforme abaixo:

- Realizar o acondicionamento de amostras de espuma sintática nas condições propostas na seção 5.1.1;
- Determinar os efeitos da absorção de água;
- Mensurar a degradação térmica provocada pelas condições de exposição;
- Avaliar os efeitos das condições de exposição na resistência a compressão do material;
- Determinar a variação da condutividade térmica;

Responder à seguinte questão: O processo de descompressão relativo às atividades logísticas realizadas associado a alta solubilidade do CO₂ confere ao material degradação suficiente que limitem sua aplicação em dutos flexíveis utilizados no pré-sal?

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dutos Flexíveis

Dutos flexíveis são atualmente o meio de transporte de óleo e gás mais utilizados nas unidades de produção “*offshore*”. Consistem, basicamente, em estruturas tubulares formadas pela sobreposição de camadas de materiais metálicos, com função estrutural, sendo utilizados geralmente aço carbono e inox para a sua fabricação. As camadas poliméricas são responsáveis pela estanqueidade ou proteção do equipamento, e os compósitos, que geralmente são fitas, tem a função de auxílio estrutural ou isolamento térmico. Uma estrutura típica é mostrada na Figura 3-1. O arranjo das camadas confere à linha a capacidade de resistir às pressões do fluido interno, à pressão hidrostática devido à profundidade e às cargas dinâmicas de operação [4].



Figura 3-1 Configuração usual de um duto flexível. Adaptado de [5].

As camadas possuem uma função específica, conforme descrito a seguir [6]:

- Carcaça Interna– Geralmente fabricada em aço inoxidável, é projetada para suportar a pressão externa, evitando o colapso do duto quando submetidos à altas profundidades;
- Barreira de pressão – camada polimérica de selagem, sua função é manter o fluido interno no interior do equipamento, são utilizados polímeros com boa resistência à altas temperaturas e está posicionada sobre a carcaça interna;
- Armadura de pressão – Fabricada em aço carbono, sua função é suportar a pressão interna, ou seja, de bombeamento do fluido;
- Armaduras de tração –duas camadas metálicas sobrepostas com ângulo de hélice opostos, projetadas para resistirem aos carregamentos de tração na direção axial ao duto. Os ângulos opostos têm a finalidade de balancear a tensão residual exercida pelos esforços para aplicação da hélice durante a fabricação;
- Capa externa – Da mesma forma que o contato do fluido interno com as camadas em aço carbono é indesejável, é necessário evitar o contato das mesmas com a água do mar e sua alta salinidade para evitar corrosão, sua função é garantir a estanqueidade do tubo do meio externo para o interior. Esta camada também é fabricada com polímero.
- Isolamento térmico – Fabricada através de espuma sintática com preenchimento de esferas de vidro, tem como objetivo reduzir a troca térmica do interior do duto com a parte externa, que geralmente estão expostas às baixas temperaturas encontradas no leito marinho;
- Camada anti-abrasão – Durante a operação é provável a colisão deste tipo de equipamento seja na instalação ou durante a operação, sua função é garantir a proteção do duto durante estas movimentações logísticas.

Em um duto flexível, o espaço contido entre a barreira de pressão polimérica e a capa externa é conhecido como anular. No espaço anular encontram-se as armaduras de tração e as armaduras de pressão. [7].

Após a camada polimérica de selagem do anular para o meio externo (capa externa), pode ser encontrado a camada de isolamento, a qual encontra-se exposta à pressão

hidrostática da lâmina d'água, sendo assim exposta concomitantemente à água do mar e os gases permeados do anular do duto para o meio externo.

3.2 Pré-Sal

O Reservatório de óleo e gás natural conhecido como pré-sal está localizado nas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo, região litorânea entre os estados de Santa Catarina e o Espírito Santo. A Figura 3-2 apresenta uma estimativa de sua localização geográfica. Formada a partir da decomposição de materiais orgânicos durante 100 milhões de anos, esta zona está situada abaixo da camada de sal que pode ter até 2 km de espessura, estando, assim, entre 5 a 7 mil metros de profundidade abaixo do nível do mar. Diante das adversidades encontradas para a exploração desse campo, como as altas temperaturas, entre 80°C e 150°C para a produção de óleo, elevadas pressões podendo atingir até 400 bar no interior dos dutos e elevadas concentrações de dióxido de carbono e ácido sulfídrico que tornariam muito custosos os equipamentos necessários para a sua exploração, esses campos tem extremo valor estratégico na economia do Brasil e de muitos outros países, uma vez que há estimativa de alto potencial de produtividade, sendo este aproximadamente de 5 a 8 bilhões de barris de petróleo [8].

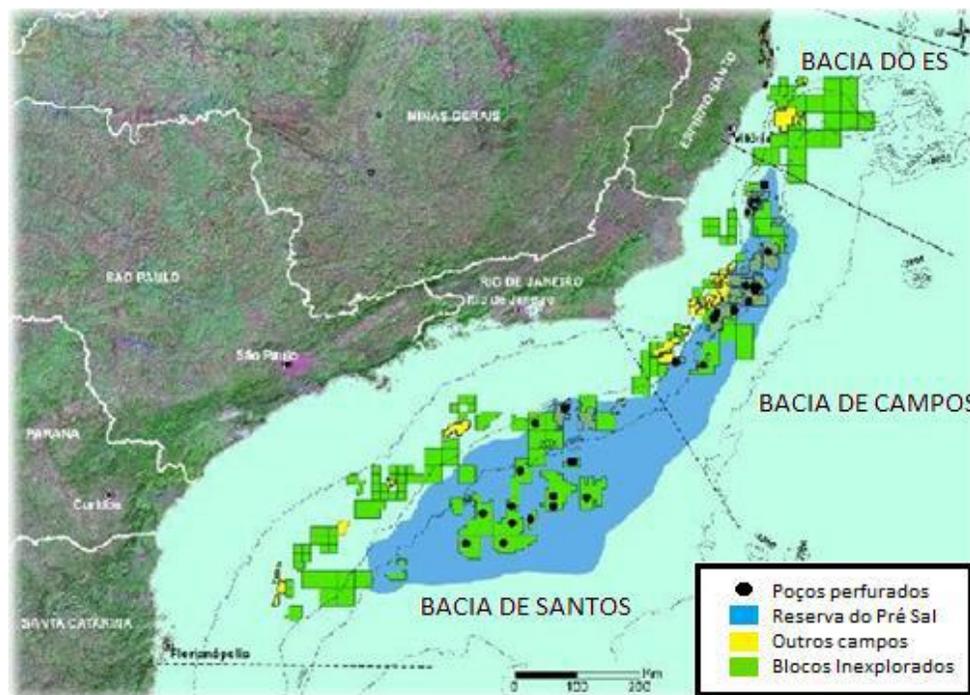


Figura 3-2 Localização geográfica do Pré-sal. Adaptado de [9].

A Figura 3-3 representa a geologia das reservas do litoral brasileiro. Somente na acumulação de Tupi, que representa uma pequena parte da nova fronteira na Bacia de Santos, aumentará em mais de 50% as atuais reservas de petróleo e gás do país, que já somam hoje 14 bilhões de barris [10].

As altas profundidades onde estão localizadas as reservas se traduzem em grandes desafios para as operações que envolvem sua exploração. Elevadas temperaturas devido a maior proximidade com o magma terrestre, necessidade de desenvolvimento de técnicas avançadas para perfuração e construção dos poços devido diferentes tipos de rochas além da espessa camada de sal.

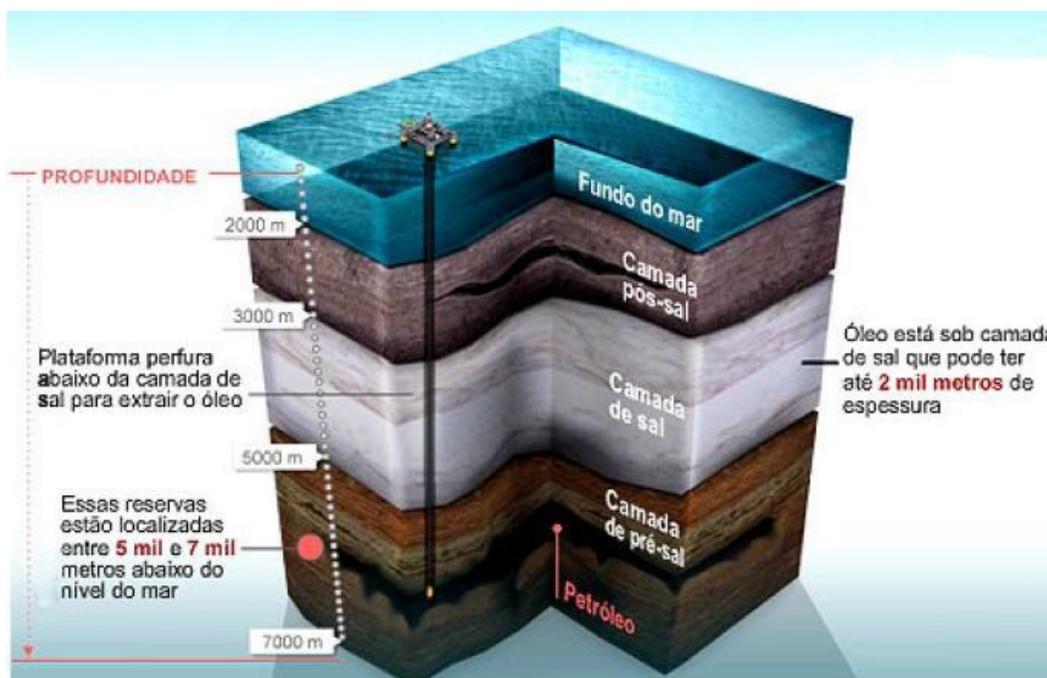


Figura 3-3 Esquemático da localização de um reservatório do Pré-sal. Adaptado de [11].

3.3 O CO₂ Supercrítico e o Pré-sal Brasileiro

Indústria do petróleo data do final do século XIX com a descoberta dos primeiros poços subterrâneos em 1859 pelo Coronel Drake em Titusville na Pensilvânia e foi impulsionada pela necessidade de iluminação e aquecimento. Em seguida alavancada pela criação do motor de combustão interna utilizado principalmente para geração de energia elétrica e nos automóveis [12].

No Brasil [13], a exploração do petróleo se deu início em 1892 no estado de São Paulo por Eugênio Ferreira de Camargo através de um poço de 488 metros. Em 03 de outubro de 1953 o então presidente do Brasil Getúlio Vargas Cria a empresa “Petróleo Brasileiro S.A.” mais conhecida nos dias de hoje como Petrobras. Primeiramente, o petróleo era extraído de poços em terra firme, mas ao longo da década de 60 o governo ampliou a atuação da empresa na economia brasileira, e em 1968 a Petrobras passou a desenvolver o projeto de extração de petróleo em águas profundas. A Figura 3-4 mostra a primeira plataforma de petróleo do Campo de Guaricema, Sergipe descoberta no mesmo ano.



Figura 3-4 Primeira plataforma de exploração de Petróleo Offshore no Brasil P-1.
Retirado de [13]

Os cenários de exploração com auto teor de CO₂ no Brasil se dão a partir do momento que a Petrobras inicia o projeto do Pré-sal, com a exploração do primeiro campo da Bacia de Santos em 2012 [14]. A exploração desses novos campos traz um novo problema relacionado à proteção do meio ambiente, já que não é permitido por regulamentação internacional a emissão contínua de CO₂ para o meio ambiente, sendo esse gás um dos responsáveis pelo efeito estufa [15].

Diante deste problema a prática de injeção de água e recuperação avançada com injeção de CO₂ conhecida como EOR, do inglês *enhanced oil recovery*, são utilizadas em conjunto para evitar que o CO₂ seja lançado diretamente na atmosfera como também aumento de produtividade dos poços. A Figura 3-5 abaixo detalha o processo EOR aliado à injeção de água nos poços [16].

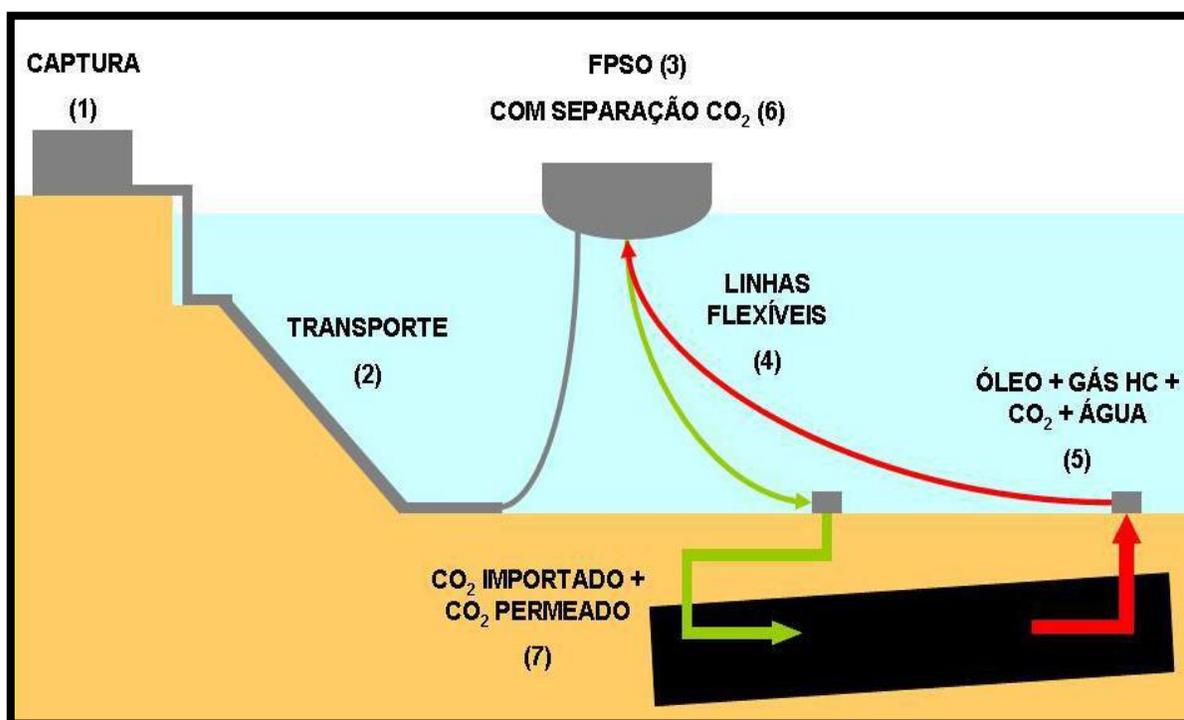


Figura 3-5 Esquema projeto EOR CO₂ offshore. Retirado de [14]

- 1- Captura: Reservatório de óleo bruto em terra firme;
- 2- Transporte: Sistema de transporte de óleo bruto;
- 3- FPSO: *Floating Production Storage and Offloading*, Navio/Plataforma de exploração e armazenagem de óleo;

- 4- Linhas Flexíveis: Dutos flexíveis utilizados para transporte dos fluidos de produção e injeção;
- 5- Linhas de Produção: Linhas flexíveis usadas para transporte do fluido de produção (petróleo bruto e fluidos de injeção)
- 6- Sistema de separação de CO₂: sistema de membranas responsável pela separação do CO₂ do petróleo bruto;
- 7- Linhas de Injeção: Dutos flexíveis utilizados para a Reinjeção do CO₂ e água tratada nos poços para aumento de produtividade.

O processo de reinjeção de CO₂ nos poços continuamente durante a sua vida útil faz com que os teores do gás aumentem consideravelmente para as linhas de produção quando se comparam o início da exploração aos últimos anos de vida útil de poço.

3.4 Operações Logísticas com Dutos Flexíveis

Frequentemente, por questões estratégicas, se faz necessário realizar operações logísticas com os equipamentos submarinos, seja para instalação, manutenção, recolhimento ou simplesmente reposicionamento. Essas operações são críticas em relação à vida útil dos equipamentos por alterarem de maneira abrupta as condições em que estão operando em termos de temperatura, pressão interna ou lâmina d'água.

No recolhimento para reposicionamento estratégico dos dutos flexíveis durante a operação, os fatores que afetam a vida útil da camada de isolamento são listados abaixo:

- **Temperatura interna do fluido de operação:** Quanto mais quente for o fluido transportado pela tubulação, maior será a temperatura associada às camadas de isolamento, através de condução térmica.
- **Profundidade de operação:** A profundidade de instalação do equipamento está diretamente relacionada com a pressão hidrostática aplicada nas camadas de isolamento.
- **Taxa de recolhimento do equipamento:** Nas operações logísticas, geralmente, os dutos têm que ser recolhidos, ou seja, retirados do fundo do oceano e reinstalados em outra localização. A velocidade com que as linhas são recolhidas afeta diretamente os fatores que causam a degradação dos materiais como pressão e temperatura.

Para as operações logísticas, são utilizados navios conforme apresentados na Figura 3-6.

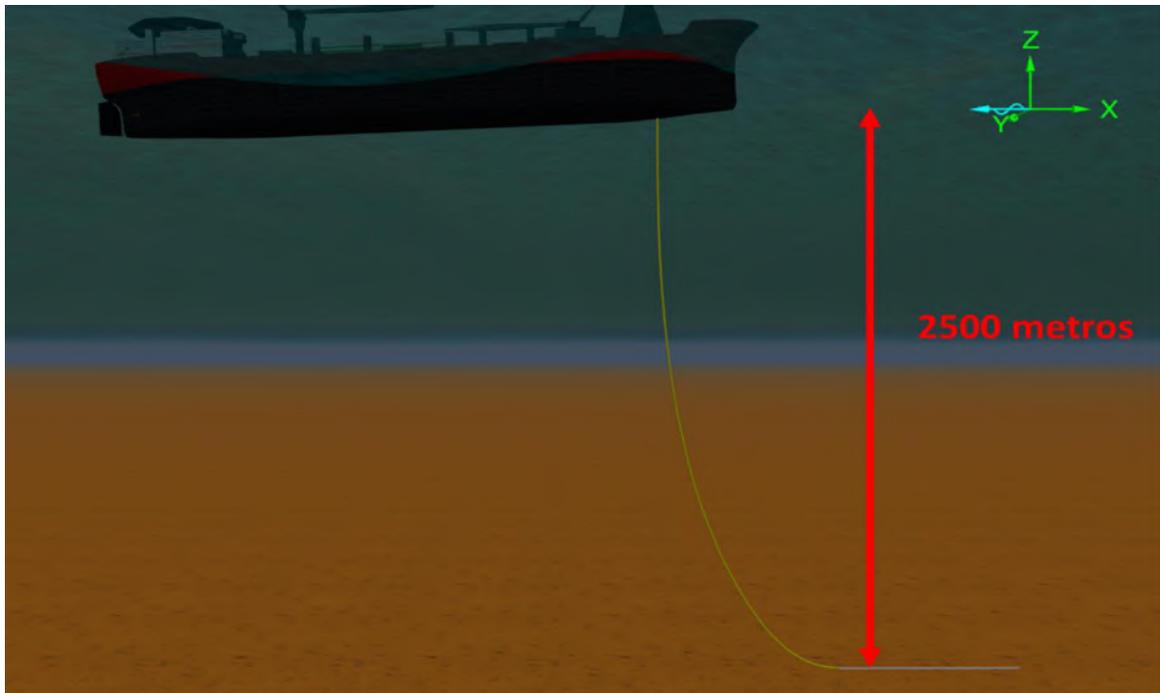


Figura 3-6 Representação de um duto flexível em operação. Adaptado de [4]

A Figura 3-7 representa o recolhimento de uma linha flexível da operação. Devido as características de operação dos campos do pré-sal, os altos teores de dióxido de carbono gasoso contidos no interior dos dutos permeiam através das camadas poliméricas e, após atingir o estado estacionário, limites máximos, o gás se aloja no interior dos polímeros, a retirada das linhas faz com que esses gases tendam a sair do material causando sua degradação precoce [17]. As operações logísticas, como o recolhimento das linhas, são as maiores responsáveis pelas mudanças bruscas nas condições de operações que por sua vez podem causar a degradação do equipamento. Os ensaios de laboratório visam representar tais alterações repentinas e quantificar os seus efeitos em todos os materiais que possam ser afetados por elas.

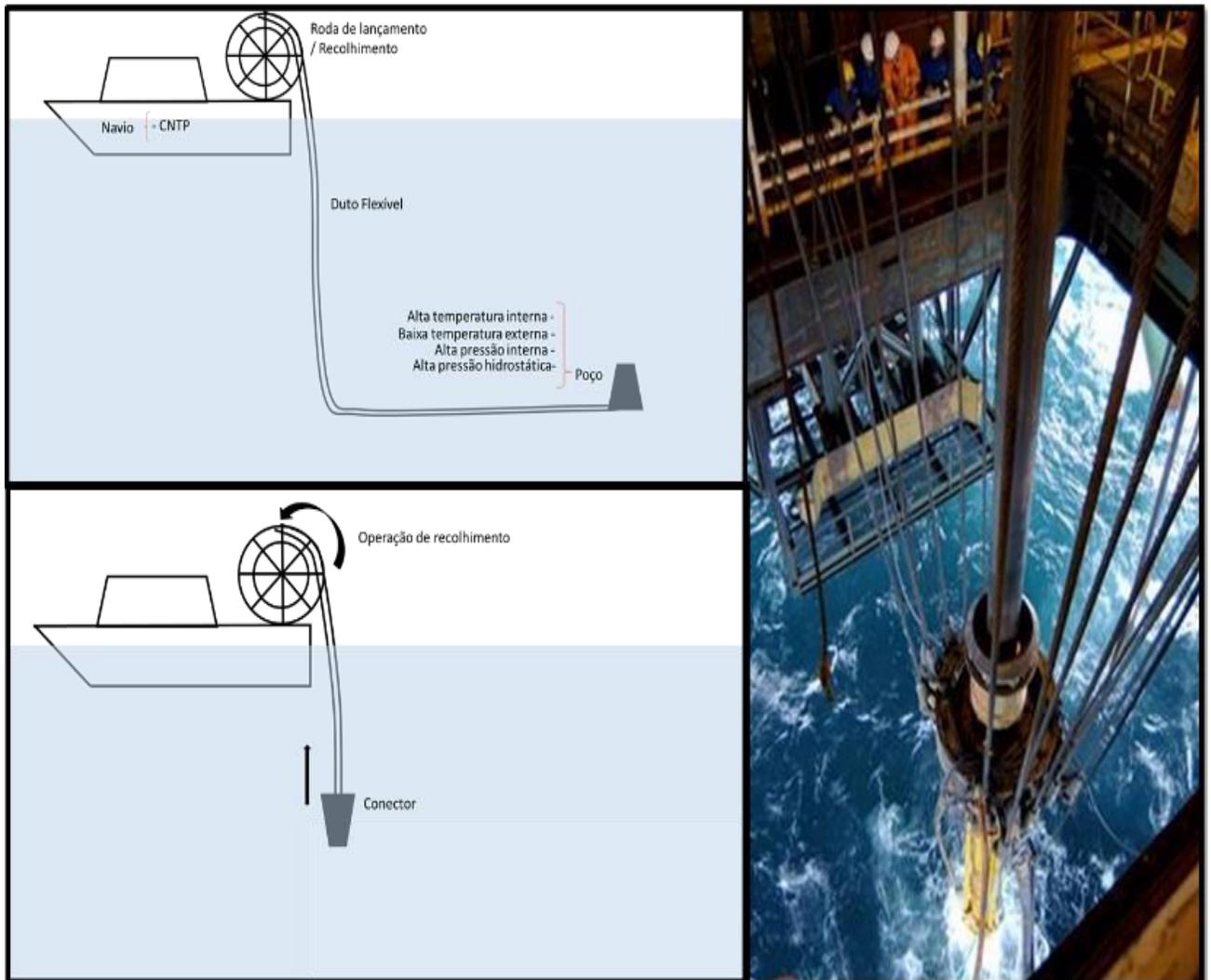


Figura 3-7 Representação de um procedimento para recolhimento de um duto flexível. Retirado de [18].

3.5 Materiais Isolantes Térmicos

Frequentemente utilizados para equipamentos que transportam fluídos derivados de petróleo, esse tipo de material pode ser fabricado de diversas maneiras [19] conforme ilustrado na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Classificação dos materiais Isolantes técnicos [19]

Estrutura do material	Tipos	
	Inorgânico	Orgânico
Fibras	Amianto	Feltro
	Espuma de Vidro	Madeira
	Lã de Vidro	Linho
	Fibra de vidro	Algodão
		Placas de Fibras Naturais
Materiais Porosos	Perlita expandida	Cortiça
	Vermiculita	Espuma de Poliestireno
	Concreto esponjoso	Espuma de Poliuretano
	Concreto poroso	Borrachas
Compósitos	Concreto leve	Matriz polimérica reforçada de esferas de vidro
	Concreto reforçado por fibras	

O material mais comumente utilizado como isolante térmico nos dutos flexíveis se enquadra na categoria de materiais compósitos, pois são constituídos por uma matriz polimérica de polipropileno, fabricado em forma de espuma sintática e preenchido com esferas ocas de vidro.

3.5.1 Espuma Sintática

Espumas Sintáticas são materiais porosos que podem ser fabricados a partir de uma matriz metálica, polimérica ou até mesmo cerâmica e têm como principal característica a grande quantidade de volume livre interno, visando o aprimoramento de algumas características, como incremento do isolamento térmico ou redução de peso próprio [20]. As inúmeras possibilidades de combinação entre esses materiais e suas diferentes propriedades fazem com que as espumas sintáticas tenham ampla utilização nas indústrias naval, aeroespacial, aeronáutica e de petróleo e gás.

Uma das estruturas mais comuns entre os diversos tipos de espumas sintáticas, consiste em uma matriz polimérica (espuma) preenchida com microesferas de material cerâmico [21]. Além da possibilidade de combinação entre outros materiais, uma espuma sintática também pode conter mais de 2 fases de preenchimento, dependendo das propriedades finais desejadas.

Estruturalmente, a adição das esferas ocas em espumas poliméricas, que por sua vez já contem em sua morfologia alta porosidade (volume livre), promove a proteção desses vazios uma vez que as esferas têm uma estrutura fechada. Ou seja, quando dispostas aleatoriamente na estrutura porosa, aumentam as propriedades mecânicas, geralmente resistência à compressão, sem de fato contribuir com o aumento da densidade além de reduzirem as características de absorção de umidade que as espumas poliméricas apresentam por preencherem os espaços vazios. Microesferas ocas são enchimentos versáteis quando comparadas às demais cargas pois fornecem uma variedade de melhorias tanto ao produto quanto ao processo de fabricação, já que o preenchimento pode ajudar na economia de materiais mais nobres. Dentre suas propriedades, destaca-se a baixa densidade, maior estabilidade dimensional, resistência, suavização do acabamento superficial, maior isolamento térmico além redução de custos na maioria dos casos que tornam seu uso recomendável [22].

A aplicação desse tipo de material na área de Petróleo e Gás geralmente está associada ao aumento da flutuabilidade de equipamentos submarinos, quando, por exemplo é utilizada em módulos flutuadores, onde a espuma sintática corresponde geralmente à uma matriz

polimérica enriquecida com macro esferas de material cerâmico, que por sua vez é revestido por uma camada de material que tem a função de selagem, geralmente outro polímero termoplástico (como o polietileno, por exemplo). A Figura 3-8 mostra em detalhes os componentes de um módulo flutuador. Outra finalidade do uso de espuma sintática na área de petróleo, ocorre quando o objetivo consiste no incremento do isolamento térmico, ou seja, redução da troca de calor entre um determinado equipamento e o meio externo.

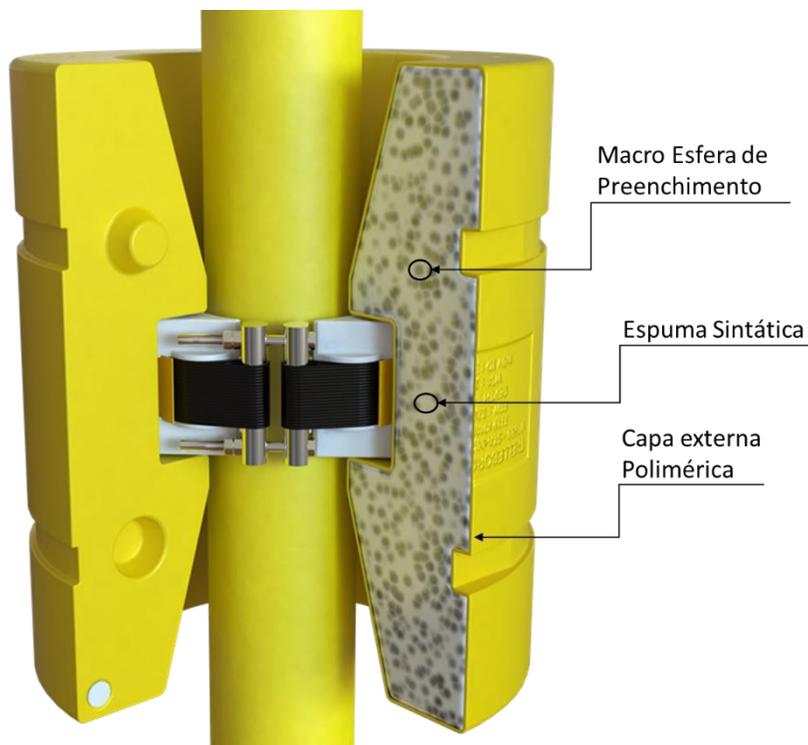


Figura 3-8 Exemplo de um módulo flutuador e seus componentes. Adaptado de [23].

Em se tratando de utilização *offshore*, alta resistência à pressão hidrostática geralmente é um requisito para o uso de espumas sintáticas, já que no caso de dutos flexíveis, por exemplo, as profundidades podem chegar à 2500 m, i.e., aproximadamente 250 bar de pressão. A alta tecnologia empregada nesses materiais é resultado de inúmeros estudos de resistência à compressão aliados a utilização de combinações diferentes entre matrizes e materiais de preenchimento [24]. Tais estudos demonstraram que quanto maior a fração volumétrica de matéria oca, menor a resistência à fratura e menor resistência do material. Sendo assim é necessário um balanço ideal da propriedade final desejada em relação à

quantidade de partículas ocas na espuma sintática em sua formulação [25]. A Figura 3-9 mostra o resultado de um estudo onde dois materiais compósitos foram reforçados com nano partículas com o objetivo do aumento de suas respectivas resistências à compressão [26]. Como se pode observar existe um incremento em tal propriedade com a adição dessas partículas, até determinada fração volumétrica, já que o ponto ótimo dessa propriedade se dá com aproximadamente 5% de preenchimento com partículas.

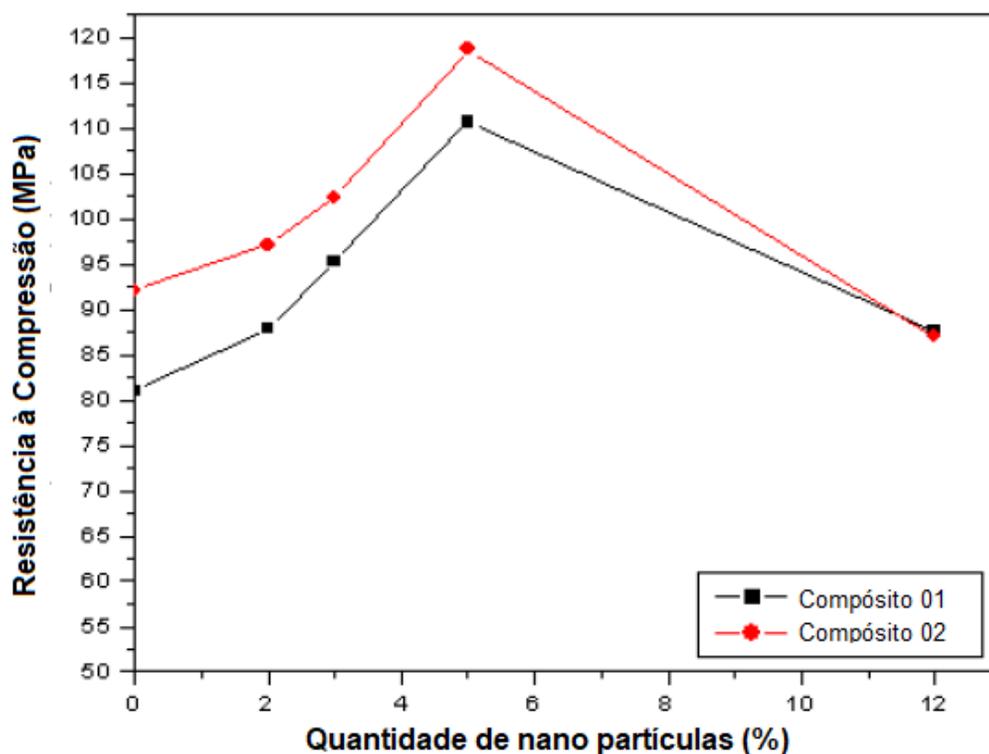


Figura 3-9 Efeito de fração volumétrica do preenchimento na resistência à compressão. Adaptado de [26]

Essas partículas funcionam como reforço para a estrutura do compósito quando submetidos à esforços compressivos aumentando de até 36% da resistência no material 01 e 45% no material 02.

Do ponto de vista de isolamento térmico, as principais propriedades que devem ser avaliadas são:

- ✓ Condutividade térmica,
- ✓ Temperatura máxima de aplicação,
- ✓ Taxa de absorção de umidade,
- ✓ Densidade,
- ✓ Propriedades Mecânicas (Compressão, Flexão, Limite de resistência à compressão).

A aplicação desses materiais em dutos flexíveis depende do decréscimo da condutividade térmica durante a vida em serviço quando submetido a faixa de temperatura de aplicação, pois o equipamento depende da manutenção dessa propriedade para garantir a vida útil.

3.6 Condutividade Térmica

A condutividade térmica k [W/m.K] de um material descreve o fluxo de calor q [W/m²] através do mesmo para uma determinada temperatura T [K], sendo o fluxo no sentido do meio mais quente para o mais frio. O valor de k é dado pela equação 3.5.1, que é baseada na lei de Fourier [27]:

$$K = -q \cdot \frac{dT}{dx} \quad (3.5.1)$$

Para um duto flexível, o somatório da capacidade de isolamento de todas as camadas deve prover valores de k entre 2 e 3 W/m.K, Ou seja, possuir TEC (*Thermal Exchange Coefficient*) entre esses valores para que um duto seja considerado de boa capacidade isolante [28].

Existem diversas maneiras de se medir a condutividade térmica, sendo cada uma delas adequada para por conta das características físicas dos materiais, das propriedades térmicas e a temperatura do meio. Outro fator importante na distinção entre as técnicas é a avaliação do regime em que se apresenta o fluxo térmico, ou seja, diferenciação entre estados estacionário e transiente.

As técnicas utilizadas para a medição da condutividade no estado estacionário são empregadas quando as temperaturas do material não são dependentes do tempo o que torna a análise simples, apenas sendo necessária a medição do sinal direto, ou seja, estado estacionário implica sinais constantes de condutividade (**k**) conforme já apresentado na equação 3.5.1.

Para a medição da condutividade térmica em estado não estacionários [29] (regimes transientes), onde a temperatura não é constante, as taxas são medidas em função do aumento da temperatura com o tempo. O modelo físico por trás deste método é dado para uma fonte térmica com potência constante por unidade de comprimento. O perfil de temperatura **T** (t, r) a uma distância **r** no tempo **t** é dado pela equação 3.5.2:

$$T(t, r) = \frac{Q}{4\pi k} Ei\left(\frac{r^2}{4at}\right) \quad (3.5.2)$$

Onde:

Q, é o potencial por comprimento de raio [W/m]

k, é a condutividade térmica do material [W/·mK]

E_i(x) integral exponencial dependente da espessura do material;

r, é a distância radial até fonte de calor;

a é a difusividade térmica [m²/s]

t tempo transcorrido [s]

Para efeitos de cálculos e metodologia de medição de condutividade térmica, deve ser adotado a norma ASTM C177 [42], que por sua vez está relacionado aos métodos de medição para regimes estacionários, o qual pode ser representado pela Figura 3-10.

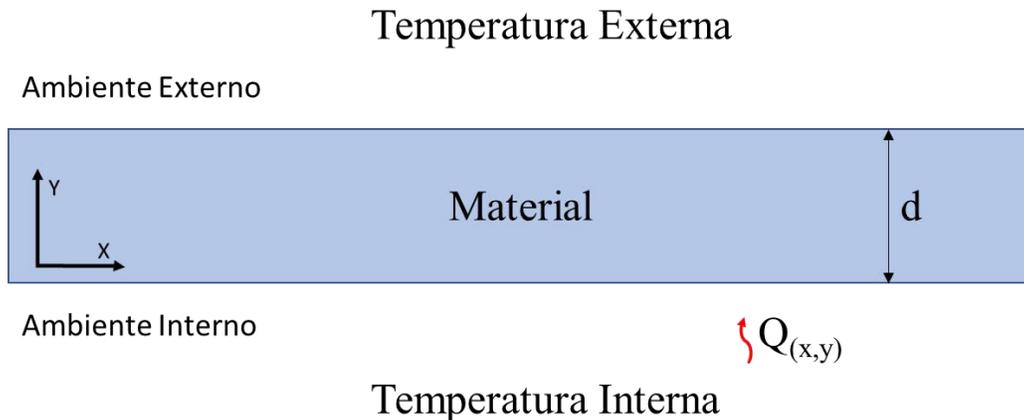


Figura 3-10 Esquemático dos parâmetros de medição de condutividade térmica

A Figura 3-8 exemplifica o fluxo térmico em suas componentes (q_x e q_y) que se desloca através do material com uma espessura d que está submetido a dois meios com diferentes temperaturas T_0 e T_1 . A quantidade de calor q que passa através do material é determinada pela equação 3.5.1.

3.7 Modelo de condução térmica para dutos

O calor pode ser transferido de três maneiras diferentes: condução, radiação e convecção. Geralmente, em espumas sintáticas, por se tratarem de materiais porosos, a transferência de calor se dá por condução e radiação, ou seja, a convecção natural entre os poros é praticamente desprezível. [30], fato esse que pode ser considerado como fator positivo, uma vez que essa condição funciona como fator redutor das propriedades de condução térmica desse tipo de material. A adição de esferas de vidro ocas em sua matriz, aliada ao fato de a condutividade térmica nos sólidos ser maior do que nos gases, faz com que a condutividade térmica seja diminuída ainda mais.

Os cálculos de condução térmica em dutos são bastante difundidos e sua modelagem não é uma tarefa complicada. O modelo representado na Figura 3-11 estabelece o fluxo térmico para condições conhecidas.

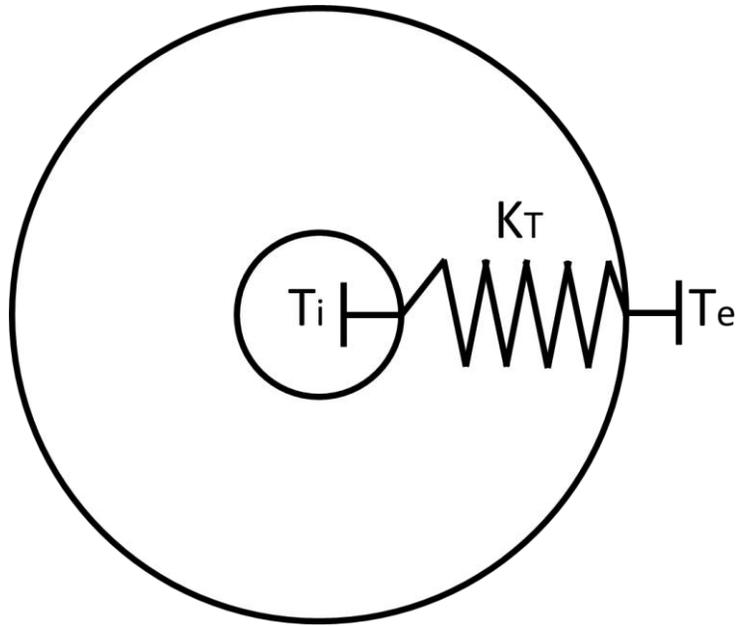


Figura 3-11 Modelo de resistência térmica para dutos

Esse modelo da Figura 3-11 estabelece o fluxo térmico para condições de contorno onde se conhecem os seguintes parâmetros:

T_i : Temperatura interna

T_e : Temperatura externa

K_T : Condutividade térmica

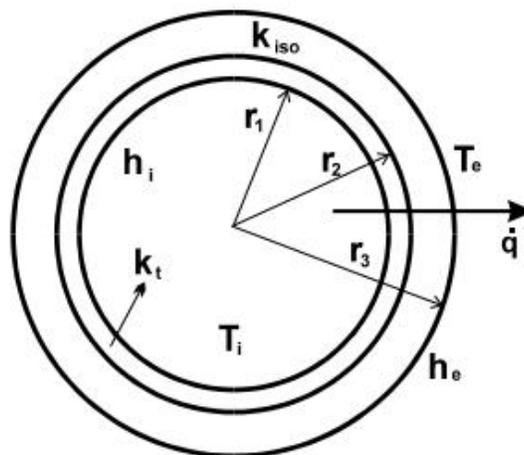


Figura 3-12 Caracterização do Fluxo térmico para a sobreposição de diferentes materiais (diferentes k)

O modelo da Figura 3-12 a descreve o comportamento de um fluxo térmico através de um cilindro formado por diferentes materiais [31], i.e., com diferentes condutividades térmicas, em relação à dois meios. O modelo considera as condutividades térmicas dos materiais como se fossem resistências à passagem do fluxo térmico, como em modelos da eletrodinâmica. Essa interação pode ser representada de uma maneira simplificada pela equação 2.4.3:

$$q_{i \rightarrow e} = k_i \rightarrow e (T_i - T_e) \quad (2.4.3)$$

$$q = kn. (T_i - T_e) = \frac{\Delta T}{R_1 + R_2 + R_3} \therefore \frac{T_i - T_e}{\frac{1}{h_i A_i} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{k_1 2\pi L} + \frac{\ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}{k_2 2\pi L} + \frac{1}{h_e A_e}} \quad (2.4.4)$$

Assim como na eletrônica, para cálculos de condutividade térmica com diferentes materiais se faz necessário calcular um valor para “k” equivalente, que considere as propriedades dos diferentes materiais, que na equação está representado pelo denominador ($1/[R_1+R_2+R_3]$), seu desenvolvimento completo está exemplificado na equação 2.4.4, onde os valores das resistências são substituídos pelas condutividades térmicas dos diferentes materiais ao final do desenvolvimento.

Essa metodologia é utilizada em dutos flexíveis para quantificar a temperatura entre as camadas bem como em um ponto específico ao longo da seção transversal do equipamento, considerando-se o fluido interno e a temperatura do fundo do mar. Onde a temperatura interna e a temperatura externa ao duto são conhecidas, tais modelos são amplamente difundidos no âmbito da engenharia para cálculo de fluxo térmico e as equações utilizadas são as mesmas apresentadas.

3.8 Permeação de Gases

Quando se trata de materiais poliméricos exercendo papel de selagem de ambientes pressurizados, é inevitável que ocorra um fenômeno de transporte conhecido como permeação. A permeação de gases é a movimentação dos componentes gasosos (no caso desse estudo, o CO₂) através dos vazios presentes nos materiais poliméricos, em outras palavras, o gás primeiramente, preenche os vazios presentes entre as cadeias poliméricas, processo conhecido como saturação [32].

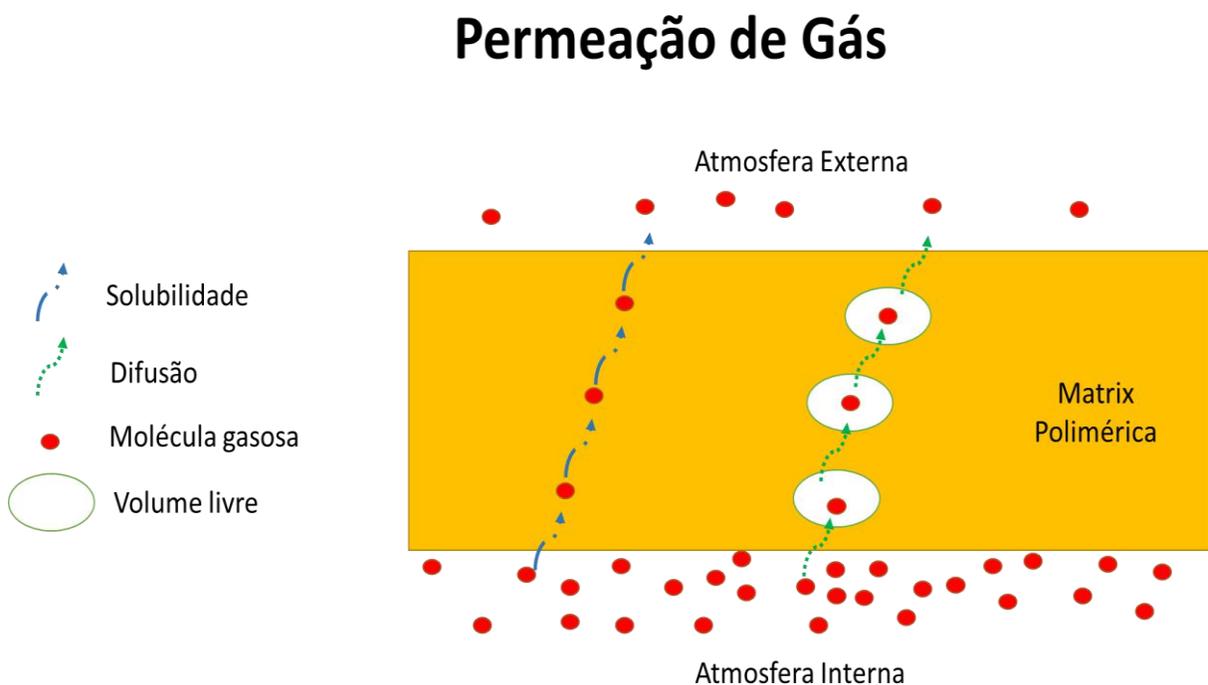


Figura 3-13 Esquemático do fenômeno de permeação

A Figura 3-13 ilustra esquematicamente o mecanismo de permeação de gases em uma matriz polimérica. A permeação depende de dois fenômenos: a difusão e a solubilidade do gás permeado [33]. As moléculas do gás se movem através do espaço conhecido como volume livre, durante esse movimento parte desse gás se dissolve (reage) na matriz, e o restante é transportado por difusão para superfície do material.

Alguns fatores influenciam nesse fenômeno de transporte, são eles [34]:

- **Natureza do Polímero:** A quantidade de volume livre varia para cada tipo de polímero. Polímeros com baixa temperaturas de transição vítrea (Tg) possuem maior mobilidade entre as cadeias, logo apresentam maior difusividade, logo permeiam mais gás, quando estão operando acima de sua Tg.
- **Natureza das ligações:** Polímeros reticulados como, borrachas e resinas epóxi por exemplo, tendem a apresentar diferentes propriedades de difusão de acordo com os diferentes métodos de obtenção de tais ligações em sua matriz.
- **Efeito de Plastificantes:** A adição de plastificante na matriz polimérica aumenta a mobilidade entre os segmentos de cadeia polimérica favorecendo o aumento de gás permeado.
- **Natureza do gás permeado:** Quanto maior a molécula de gás permeado, menos serão os coeficientes de permeação em um mesmo material polimérico.
- **Presença de material de preenchimento:** Se o material de preenchimento é incompatível com a matriz polimérica, a existência de micro vazios é inevitável, o que aumenta o volume livre no material e favorece a permeação de gás através do polímero. Por outro lado, se os materiais são compatíveis, a ligação entre a matriz polimérica é favorecida o que causa efeito contrário, redução do volume livre, logo, redução das taxas de permeação.

A força motriz para o fenômeno de permeação de gases através de polímeros envolve absorção, difusão, solubilidade e adsorção. A taxa de permeação depende principalmente da diferença de concentração da substância que permeia entre os meios que o polímero está separando. Este fenômeno de transporte tende a equalizar os meios e é descrito pela primeira lei de difusão de Fick, na direção de um fluxo **J** e proporcional ao gradiente de concentração ($\partial c/\partial x$):

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.7.1)$$

Onde:

J é o Fluxo na direção x

D é a difusão

$(\partial c/\partial x)$ é a concentração do gás em relação à espessura do polímero.

As taxas de permeação (P), absorção (S) e difusividade (D) podem ser descritas em função da temperatura seguindo a relação de Arrhenius, conforme as equações (3.7.2, 3.7.3 e 3.7.4):

$$P = P_0 \left(e^{\frac{-E_p}{R.T}} \right) \quad (3.7.2)$$

$$S = S_0 \left(e^{\frac{-H_s}{R.T}} \right) \quad (3.7.3)$$

$$D = D_0 \left(e^{\frac{-E_d}{R.T}} \right) \quad (3.7.4)$$

Onde:

P_0 é a permeação na temperatura inicial

E_p , H_s e E_d são as energias de ativação para permeação, absorção e difusividade, respectivamente

R é a Constante dos gases

T é a temperatura.

A Figura 3-14 mostra o fluxo de gases permeados que, nessas condições, são transportados do interior do duto para o anular e em seguida do anular para a camada de isolamento. A força motriz que impulsiona o gás é a pressão interna no duto e de acordo com a temperatura de cada camada polimérica (barreira de pressão e capa externa) é possível obter as taxas de permeação com as equações supracitadas.

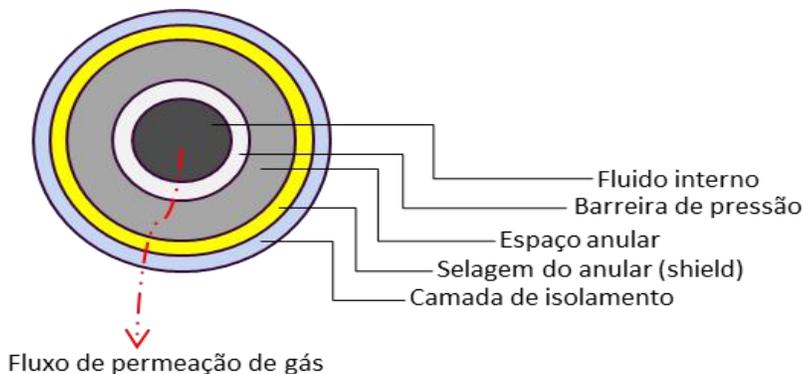


Figura 3-14 Representação esquemática do fluxo de gás permeado

3.9 Ambientes ricos em CO₂, água do mar e o efeito em polímeros

Conforme descrito na seção anterior e de acordo com a estrutura dos dutos flexíveis, o teor de CO₂ permeado para as camadas internas dos dutos flexíveis em altas profundidades fica alojado nas camadas mais externas dos dutos e ao mesmo tempo, em contato com a água do mar, conforme demonstra a Figura 3-15:

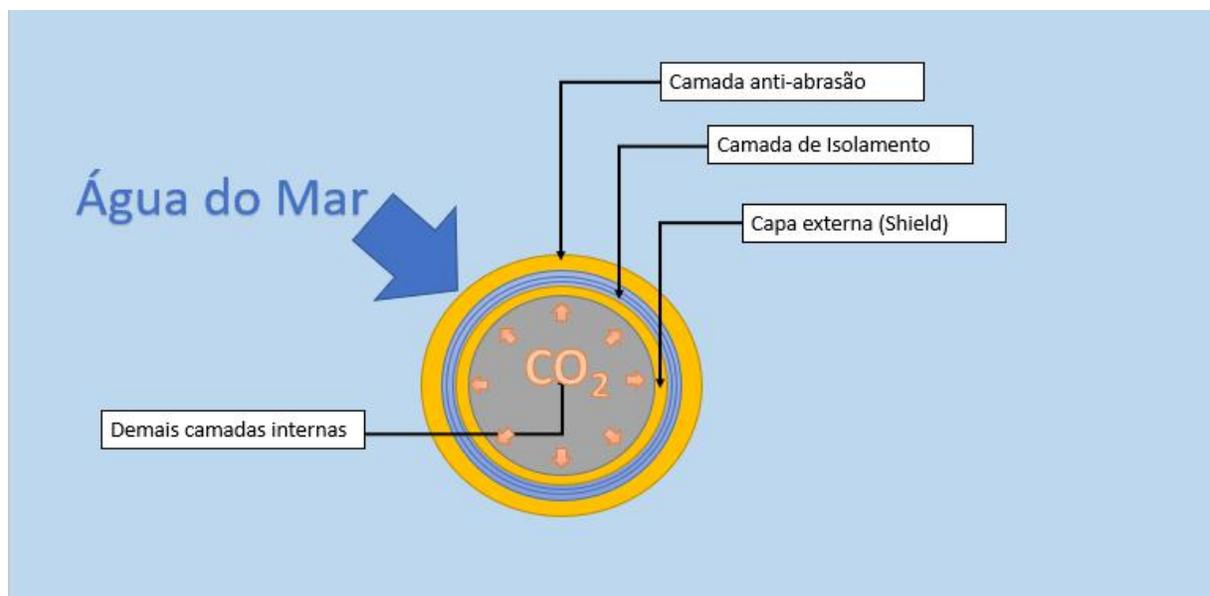


Figura 3-15 Características da Exposição

Como as camadas de abrasão não são seladas, a pressão hidrostática da coluna d'água força a entrada de água nas camadas de isolamento, que por sua vez também são continuamente municiadas do CO₂ e de altas temperaturas provenientes do petróleo deslocado.

Nessas condições, pode se considerar que o material estará exposto simultaneamente à água do mar e a altas concentrações de CO₂. O CO₂ quando submetido à temperatura e pressão elevadas atinge rapidamente sua fase supercrítica onde se torna um poderoso solvente, já que a fase crítica se dá a partir de 31,1 °C sob pressão de 73,8 bar [35]. Essa propriedade faz que o CO₂ seja amplamente utilizado pela indústria uma vez que não ameaça o meio ambiente, é inerte e não inflamável. No cenário proposto, esse gás está em uma mistura aquosa e tal comportamento não é esperado já que um fluido supercrítico depende de miscibilidade total entre os componentes e esses valores para água e CO₂ é de 266°C para

uma pressão de 2500 bar [36]. A Figura 3-16 mostra as razões de miscibilidade entre a água e o dióxido de carbono quando pressurizados a 250 bar em função da temperatura.

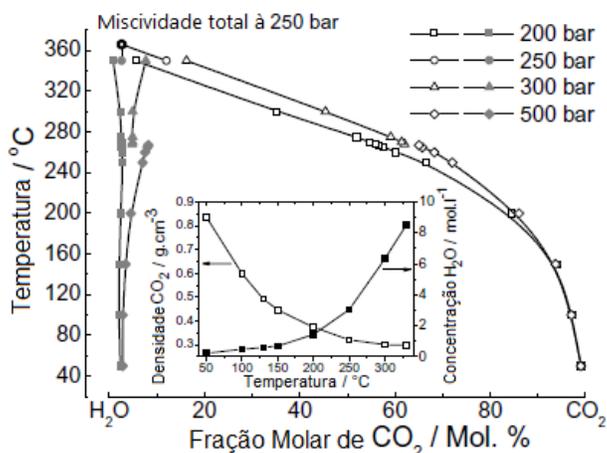


Figura 3-16 Diagrama de saturação do CO₂ em H₂O (Adaptado de [36])

Avaliando o gráfico da Figura 3-14, pode-se observar que solubilidade de CO₂ em H₂O que é muito baixa na condição ambiente, abaixo 10% mol, aumenta consideravelmente na faixa de temperatura de 40 a 180 °C, para atingir um máximo miscibilidade a 366 °C. Sendo assim o ambiente de condicionamento do material será composto de 3 fases: CO₂ puro (crítico), água e a mistura formada pelos componentes. A Figura 3-17 mostra o ábaco de criticidade do CO₂ e o ponto de interesse para esse estudo, 250 bar e 90°C (~363 K).

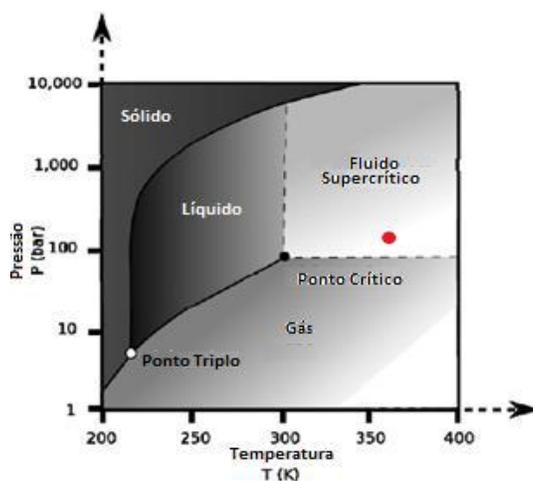


Figura 3-17 Diagrama de Fase e temperatura do Dióxido de carbono (Adaptado da referência [37])

Nessas condições, a tensão superficial do gás saturado diminui com o aumento da temperatura e torna-se zero no ponto crítico, significando que a tensão superficial é zero e a viscosidade também está perto de zero, o que torna o gás bastante invasivo [37]. Com isso o CO₂ se torna um solvente muito eficiente. Em eventos de descompressão há uma mudança gradual na entalpia e densidade à medida que a pressão decresce até o patamar vapor-líquido.

Testes para avaliar o inchamento em amostras de polímeros sem restrição física, ou seja, livres para se deslocarem quando submetidas às condições de ensaio, servem para determinar a resistência ao inchamento em função das taxas de descompressão, temperatura e pressão da exposição. Experimentos na condição restrita, onde as amostras são amparadas por uma moldura que impede a expansão do material, não são muito usuais. Estudos [38, 39] com diferentes tipos de polímero mostram que o inchamento está relacionado não só às condições de exposição, como por exemplo a temperatura de exposição, o teor de gás (geralmente o CO₂ devido a sua alta solubilidade), como também à natureza do material. Os resultados de tais avaliações demonstram que, apesar de existirem materiais com maior susceptibilidade ao inchamento quando expostos ao CO₂, o principal fator que causa o inchamento é o próprio gás, principalmente quando está na condição supercrítica e que o processo de descompressão, por sua vez, maximiza o potencial de inchamento dos polímeros expostos ao CO₂. Em outras palavras, polímeros expostos à descompressão de CO₂ são submetidos ao fenômeno de inchamento e o nível de incremento de volume do material está diretamente relacionado à sua natureza.

4 Material

4.1 Material de estudo

O material utilizado (Figura 4-1) é uma fita comercial fabricada pela Trelleborg da linha PT, de alta resistência fabricada com microesferas de vidro ocas para reduzir a condutividade térmica, que tem como matriz o material polipropileno adequado para aplicação em leito do mar. O material é normalmente utilizado por fabricantes de tubos flexíveis, devido a facilidade de aplicação em processo produtivo, sendo enrolado em espiral sobre o tubo como parte de sua construção, visando, por sua vez, manter as taxas de fluxo térmico e reduzindo a possibilidade de formação de parafina e hidratos que poderiam prejudicar a produção podendo causar até mesmo entupimento. A fácil aplicação deste material significa que ele pode ser aplicado em camadas únicas ou múltiplas dependendo dos níveis de isolamento necessários.

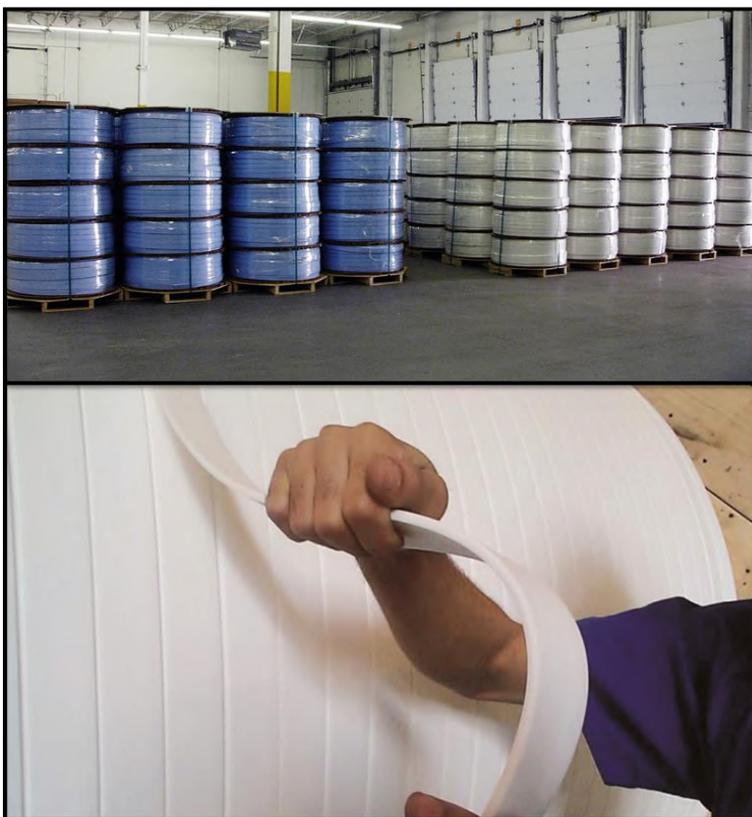


Figura 4-1 Material a ser envelhecido e ensaiado. Adaptado de [23]

5 Experimentos

5.1 Descritivo dos experimentos

Os experimentos realizados têm como objetivo reproduzir as condições de campo descritas na seção 3.2 em termos de temperatura, pressão e níveis de CO₂ bem como simular de forma conservativa as operações logísticas que as camadas de isolamento dos dutos flexíveis são expostas, conforme na seção 3.4. O acondicionamento das amostras foi feito em uma autoclave para simular a alta pressão hidrostática relacionada as altas profundidades de operação dos dutos flexíveis, com dispositivo de aquecimento para alcançar as temperaturas relacionadas a esse serviço. Com o objetivo de caracterizar o comportamento do material antes da realização dos ciclos de descompressão, foram realizados ensaios para determinação das propriedades mecânicas, térmicas e físicas das amostras de isolamento térmico. Para contabilizar as mudanças causadas no material pela exposição às condições das descompressões, amostras foram submetidas aos mesmos ensaios conforme descrito na Figura 5-1.

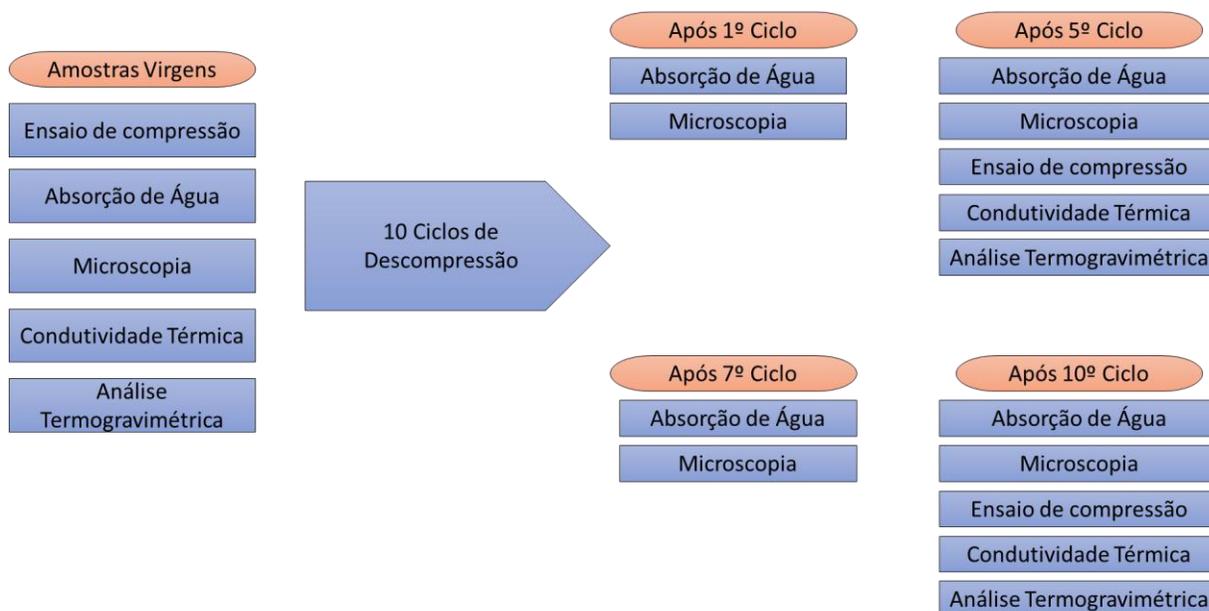


Figura 5-1 Fluxograma de ensaios realizados

As seções a seguir detalham como o processo de acondicionamento, os ciclos de descompressão, foram realizados, e também, um descritivo para cada uma das metodologias de avaliação das propriedades relacionadas.

5.1.1 Acondicionamento das amostras (Ciclos de descompressão)

Com base nas estimativas das envoltórias provenientes dos campos do pré-sal, citadas nas seções 3.2, 3.3 e 3.4, os ciclos de descompressão tem como finalidade submeter as amostras de teste à pressão de lâmina d'água mais severas que as camadas de isolamento dos dutos vão ser submetidas, ou seja, 2500 m de profundidade que são representadas por uma pressão hidrostática de aproximadamente 250 bar, simultaneamente, à uma temperatura de teste que represente as condições atuais de exploração de petróleo, em torno de 90°C.

Para a realização desta etapa foram necessários os seguintes equipamentos e matérias primas:

- ✓ 1 autoclave (Cortest) com capacidade de 5000 psi (\approx 345 bar) e controle automático de temperatura;
- ✓ 5 litros de solução de água do mar sintética fabricada segundo ASTM D1141[40];
- ✓ 1 suporte de nylon, para manter as amostras na fase líquida da solução dentro da autoclave;
- ✓ 1 manômetro com fundo de escala de 4000 psi (\approx 276 bar) (Value);
- ✓ 1 cronômetro para controle da taxa de descompressão (tempo);
- ✓ 1 sistema de injeção de CO₂ do fornecedor LORIMER (GB-30-316) instalado na autoclave.

A Figura 5-2 apresenta a autoclave utilizada no procedimento. Nos detalhes, pode-se observar os dispositivos usados para controle de temperatura, pressão e processo de despressurização controlado.

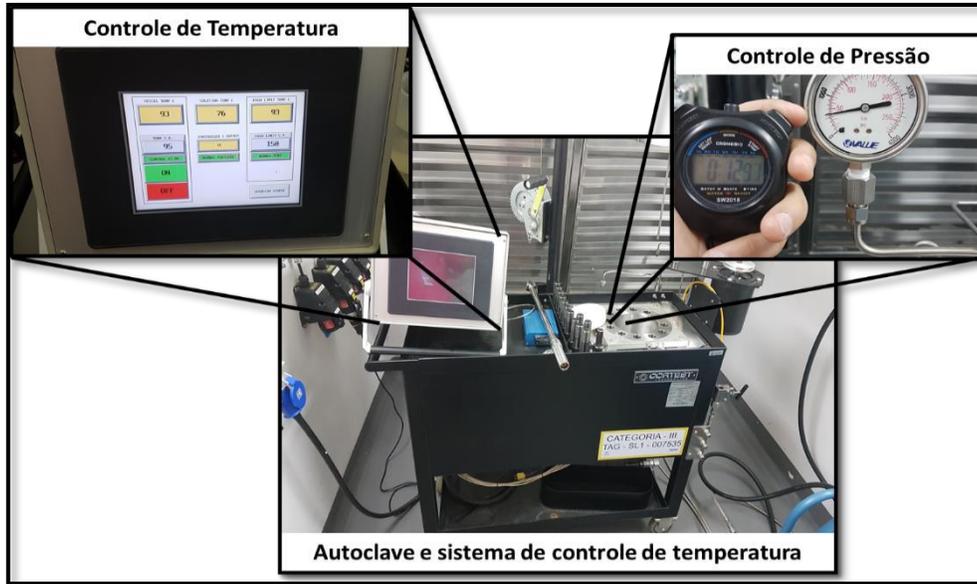


Figura 5-2 Equipamentos utilizados

Com base nas condições de contorno, os ciclos de compressão seguidos de descompressão foram definidos conforme representado pela Figura 5-3.

Parâmetros de execução Temperatura X Pressão X Número de Ciclos

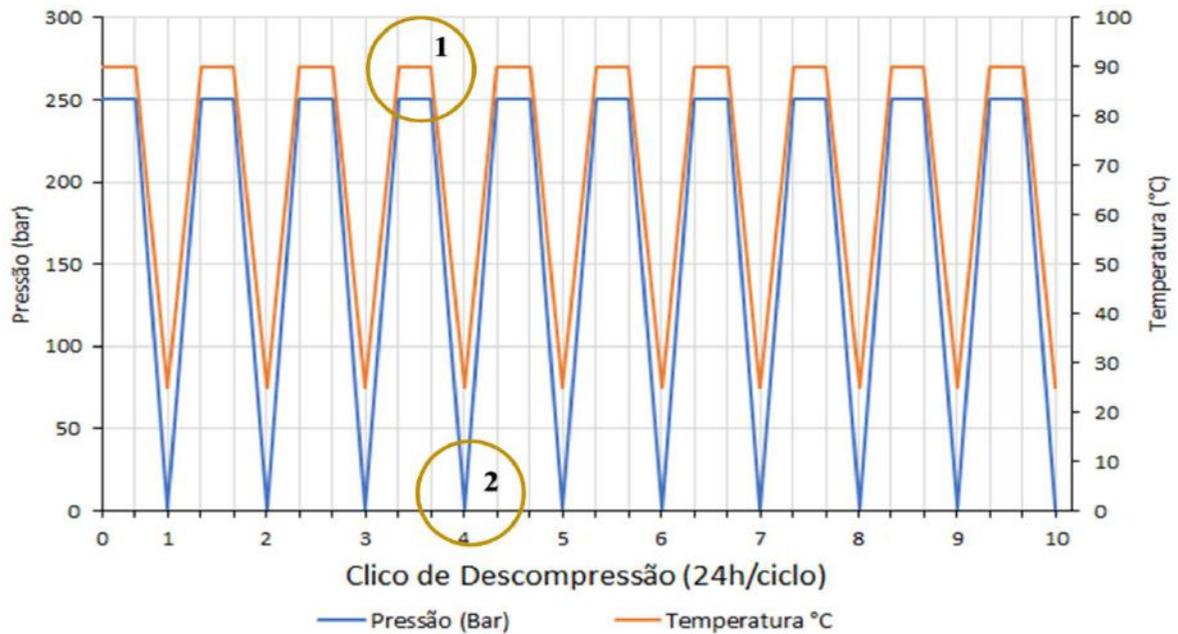


Figura 5-3 Parâmetros de Execução do Condicionamento das Amostras

O total de amostras a serem testadas após cada ciclo programado do acondicionamento foi inserido na autoclave e levado à condição de 250 bar, 90°C e imersas em uma solução de água do mar sintética saturada em CO₂. Após atingir a condição de ensaio, as amostras foram mantidas por 24 horas no patamar 1 (indicado na Figura 5-2). Após esse período, a pressão foi reduzida, com taxa de aproximadamente 10 bar/min, até o patamar 2, que representa a condição de temperatura e pressão ambiente (1 bar e 25°C). Após atingir as condições definidas no patamar 2 com taxa de despressurização de aproximada 10 bar/min, a autoclave é reconfigurada para início de um novo ciclo. A Tabela 5-1 detalha as condições de cada um dos patamares de mostrados na Figura 5-3.

Tabela 5-1 Condições de Ciclos de pressão

Patamar	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Taxas de pressurização e despressurização	Permanência (minutos)
1	250 Bar	90°C (-0 /+6)	>10bar/min	~1380
2	1 bar	25°C (+5 / -5)	>10bar/min	~10

5.1.1.1 Preparação do equipamento para realização de um ciclo de descompressão

A preparação da autoclave para a realização de um ciclo de descompressão consiste em simples etapas, conforme exemplificado na Figura 5-4.

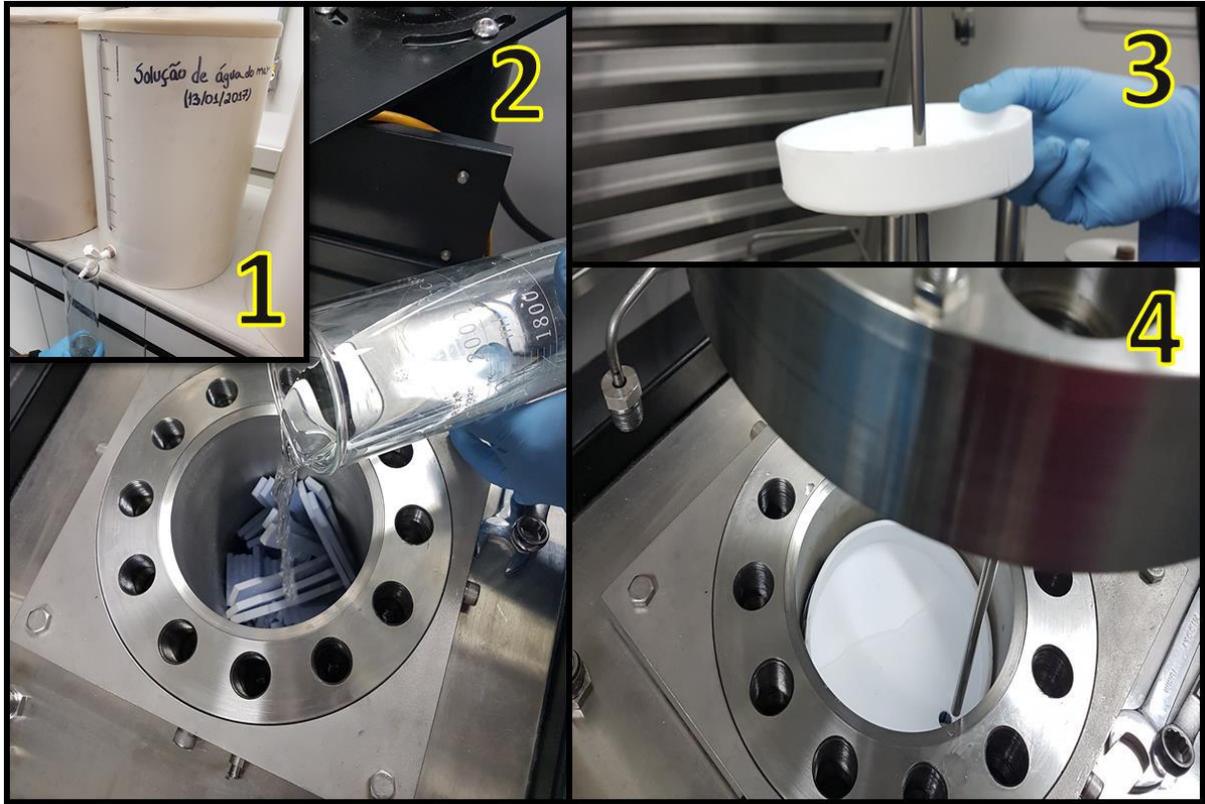


Figura 5-4 Procedimento para acomodação das amostras e preenchimento de autoclave

Primeiramente, separa-se a quantidade necessária de água do mar para preencher o nível recomendado da autoclave, cerca de 3 litros da solução de água do mar sintética (detalhe 1). Com as amostras já dentro da autoclave, completa-se com a solução (detalhe 2). Após o preenchimento o suporte de nylon no “pescador” da tampa da autoclave (detalhe 3) é colocado, a função desta peça é garantir que todas as amostras fiquem completamente imersas na solução durante o procedimento.

Com a autoclave fechada, e já programada para operar à 90°C, a pressão é elevada com o acionamento do sistema de injeção de CO₂ a uma taxa de aproximadamente 10 bar/min da pressão atmosférica até atingir 250 bar. Após estabilização no patamar 1 conforme Figura 5-3, o sistema de exaustão da autoclave deve ser acionado para que o CO₂ circule por 15 minutos no sistema, com o objetivo de saturar a solução de água do mar sintética com o gás. A figura 5-5 demonstra cada uma das etapas descritas para estabilização dos patamares de temperatura, pressão e solução de teste.

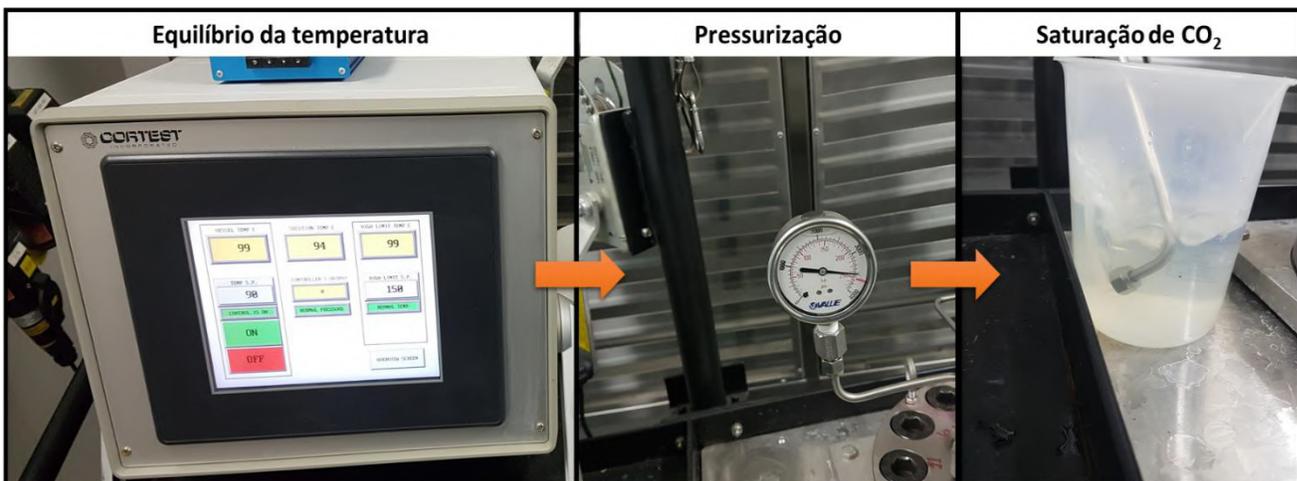


Figura 5-5 Parâmetros para Controle dos Ciclos de descompressão

Após estabilização das amostras à 250 bar e 90°C na solução de água do mar sintética saturada com CO₂ gasoso (patamar 1), as amostras são mantidas nessas condições por aproximadamente 24 horas (1380 minutos). Passado o tempo de condicionamento, a autoclave é despressurizada à uma taxa de aproximadamente 10 bar/min, ou seja, controla-se a vazão de exaustão de gás por 25 minutos até chegar à pressão atmosférica. Ao se atingir as condições de 1bar e temperatura ambiente (25°C) um ciclo estará completo. Após o término de cada ciclo, a autoclave é preparada para que se dê início a um novo ciclo, essa operação foi repetida até que 10 ciclos de descompressão fossem realizados.

Após a retirada das amostras, por ciclo de descompressão, foi realizado o armazenamento sobre papel absorvente, como mostrado na Figura 5-6, para que pós avaliações pudessem ser realizadas.

Para quantificar as alterações das propriedades químicas, físicas e térmicas, os ensaios realizados abaixo foram realizados:

- | | |
|--|----------------------|
| ✓ Absorção de água (Medição de massa): | virgem, 1, 5, 7 e 10 |
| ✓ Microscopia: | virgem, 1, 5, 7 e 10 |
| ✓ Ensaio de Compressão: | virgem, 5 e 10 |
| ✓ Condutividade Térmica: | virgem, 5 e 10 |
| ✓ Análise Termogravimétrica (TGA): | virgem, 5 e 10 |

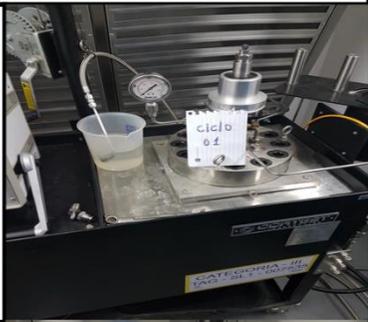
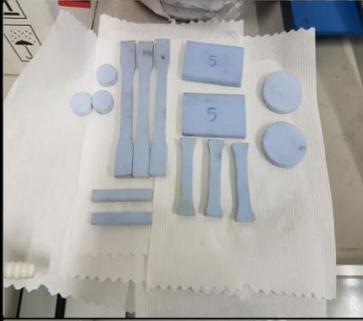
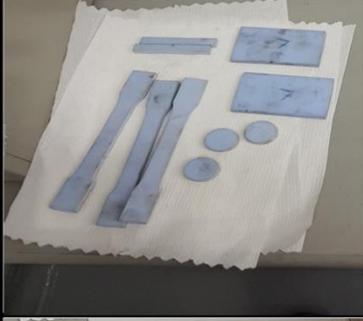
Ciclo	Amostras	Pós testes
01		 <ol style="list-style-type: none"> 1- Ensaio de Tração 2- Estabilidade de massa 3- Microscopia
05		 <ol style="list-style-type: none"> 1- Ensaio de Tração 2- Estabilidade de massa 3- Microscopia 4- Compressão
07		 <ol style="list-style-type: none"> 1- Ensaio de Tração 2- Estabilidade de massa 3- Microscopia
10		 <ol style="list-style-type: none"> 1- Ensaio de Tração 2- Estabilidade de massa 3- Microscopia 4- Compressão

Figura 5-6 Esquemático de Retirada de Amostras

5.2 Caracterização física, térmica e mecânica

Com o objetivo de quantificar o efeito dos ciclos de descompressão nas propriedades do material, ensaios foram realizados antes e depois do processo de exposição: Ensaio de compressão, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, condutividade térmica e estabilidade de massa para avaliação de absorção de água conforme Tabela 5-2:

Tabela 5-2 Escopo Experimental

Condição das Amostras	Propriedade	Ensaio
Amostras condicionadas e virgens	propriedades Físicas	Avaliação da Absorção de Água
		Microscopia
	Propriedades Mecânicas	Ensaio de Compressão
	Propriedades térmicas	Condutividade Térmica
		TGA

5.2.1 Determinação da Absorção de água

A massa de cada amostra foi medida antes e após o processo de acondicionamento conforme exemplificado na Figura 5-7. Foram pesadas 3 amostras para cada retirada à temperatura ambiente (23°C) em uma balança analítica (Sartorius, Cubis).

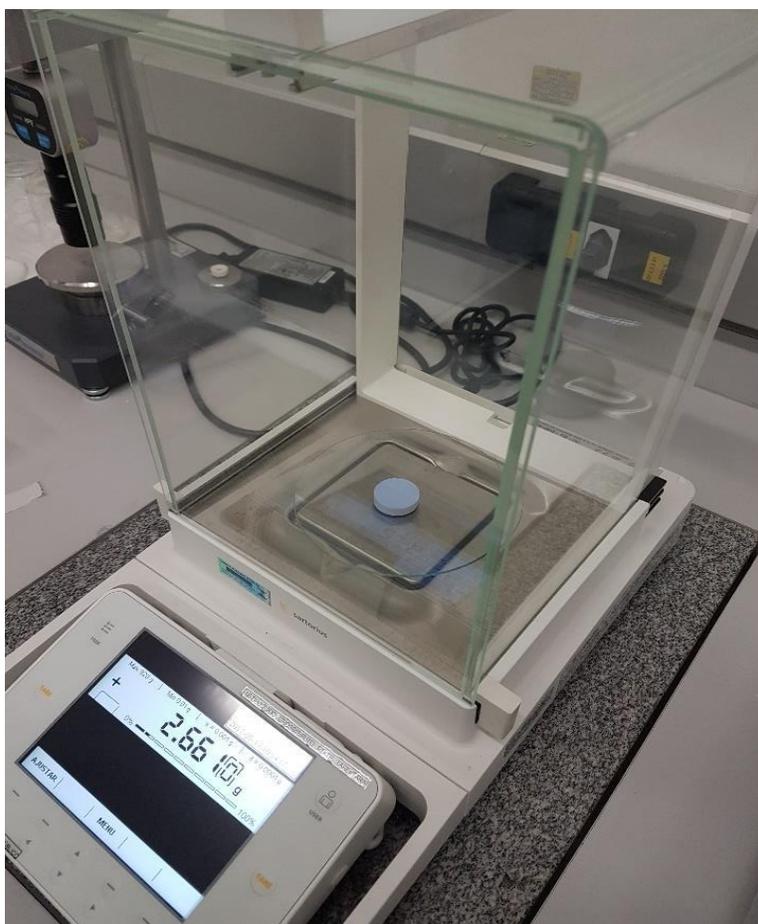


Figura 5-7 Balança de precisão para medição dos valores de absorção de água

5.3 Microscopia

As mudanças na microestrutura da fita de isolamento foram analisadas utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por elétrons secundários. Foram feitas avaliações das superfícies de todas as amostras ensaiadas além de uma amostra do material virgem para comparação das alterações causadas pelo acondicionamento. A Figura 5-8 mostra o local da superfície onde foram retiradas as amostras para avaliação em microscópio eletrônico de varredura. Foram feitas avaliações em 27x, 100x, 500x e 100x de aumento.

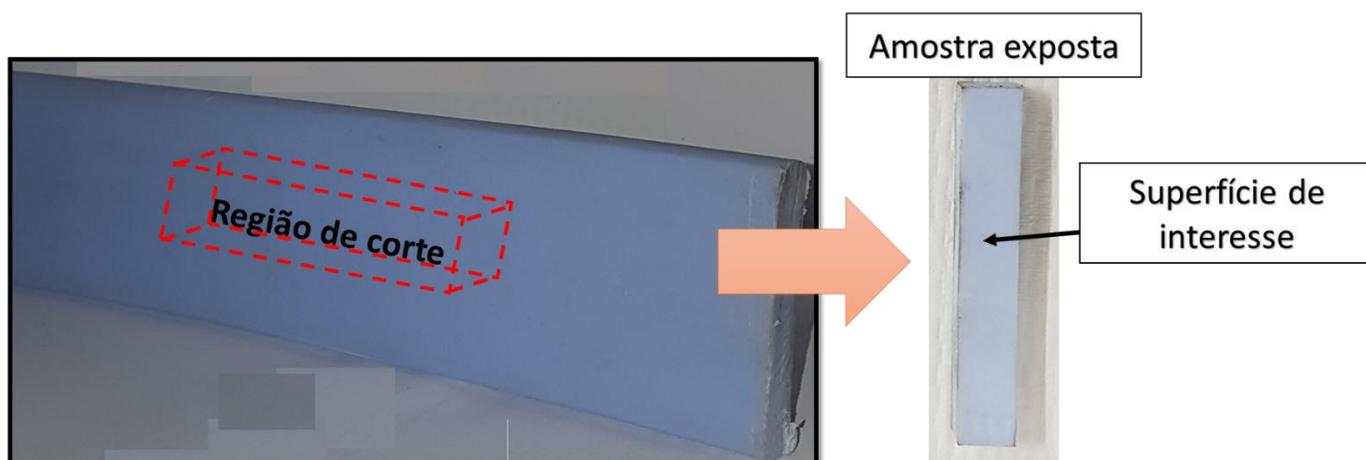


Figura 5-8 Localização da superfície avaliada

As observações de todas as amostras foram realizadas com pressão de vácuo de 50Pa com feixe de elétrons à 20kV. Sem realização de tratamento superficial.

5.4 Ensaios de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D695 [41] em um equipamento universal do fabricante Shimadzu modelo AG-X Plus 250 kN equipada com uma célula de carga de 100 kN conforme Figura 5-9.

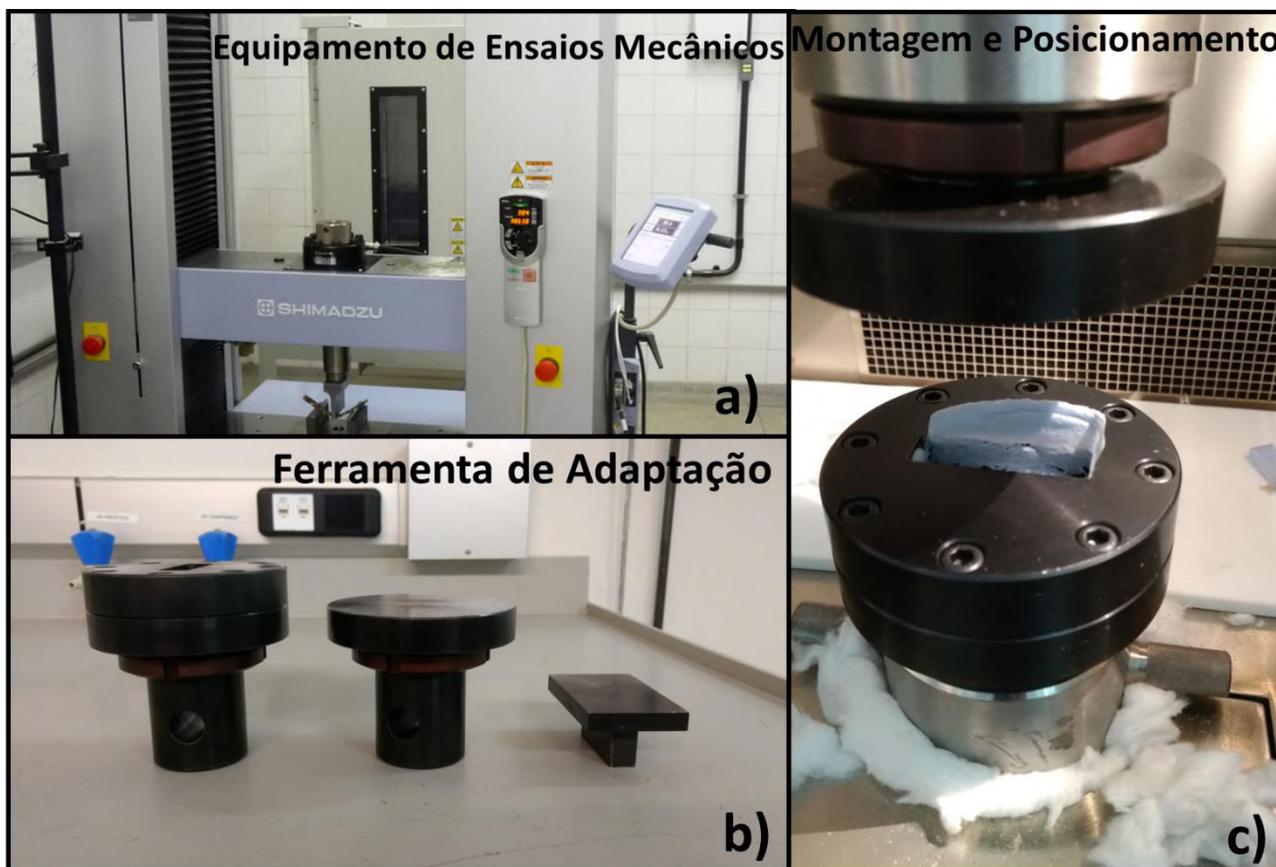


Figura 5-9 Equipamento para ensaio de compressão Shimadzu

O detalhe **a)** representa o equipamento universal de ensaios mecânicos do fabricante Shimadzu, o detalhe **b)** representa a ferramenta de adaptação para ensaio de compressão conforme sugerido pela norma, enquanto o **c)** apresenta a montagem do aparato e posicionamento da amostra. As dimensões dos corpos de prova, foram adaptadas da norma para que pudessem se encaixar no suporte. As amostras dos ensaios de compressão são: 50 mm x 7 mm x 12 mm (Comprimento x Espessura x Largura). Os ensaios foram realizados com velocidade de 1,3 mm/min.

5.5 Determinação da Condutividade Térmica

A Condutividade térmica é a propriedade mais importante para utilização desse material como camada isolante em dutos flexíveis. A avaliação dessa propriedade de acordo com as mudanças causadas pelo condicionamento ao processo de descompressão em ambiente de CO₂ foi determinada de acordo com a norma ASTM C177 [42] demonstrado pela Figura 5-10. As medições foram realizadas em amostras de 7 mm de espessura após retiradas no quinto e décimo ciclo, além de amostras virgens, conforme descrito anteriormente.



Figura 5-10 Metodologia de medição de condutividade térmica

Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca FOX 50.

5.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Torsus da fabricante Netzch, com o auxílio de uma balança de precisão. Os seguintes parâmetros foram utilizados:

Passo 1: Condicionamento da amostra à 23°C por 10 minutos para equalização da temperatura;

Passo 2: Aquecimento da amostra iniciando em 23°C até 600°C com taxa de 10°C/min com utilizando Nitrogênio (fluxo 20 mL/min);

Passo 3: Acondicionamento final à 600°C por 10 minutos.

O objetivo foi analisar mudanças na temperatura de degradação do polipropileno da matriz [43] e nas esferas de vidro, caso seja detectada. Os ciclos de descompressão e o acondicionamento em CO₂ aliados a alta temperatura causam

5.7 Análise calorimétrica diferencial

Análise calorimétrica diferencial, do inglês *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, foi realizada com o objetivo de quantificar a variação na cristalinidade da matriz polimérica do polipropileno causada durante o processo de exposição.

Para a realização das análises foi utilizado um equipamento Phoenix DSC 204 F1 da fabricante Netzch com o auxílio de uma balança de precisão. Os seguintes parâmetros foram adotados para a realização do procedimento:

- 1- Preparação das amostras, controle de massa entre 10g e 11g.
- 2- Pesagem das massas de referências;
- 3- Realização da análise com aquecimento do material de 25°C até 250°C;
- 4- Taxas de aquecimento de 10°C/min;
- 5- Taxa de resfriamento de 10°C/min.

Foi realizada corrida única já que o único objetivo é comparar a cristalinidade de amostras virgens com as mudanças após a realização de 5 e 10 ciclos de descompressão nas condições propostas. Para cada condição foram avaliadas duas amostras.

6 Resultados

As seções a seguir apresentam os resultados para os ensaios realizados.

6.1 Determinação da absorção de água

A Figura 6-1 mostra a variação de massa dos corpos de prova, onde é possível observar a média das pesagens das amostras virgens, a média do incremento de massa devido à exposição referente a cada ciclo de retirada e o aumento percentual que essas variações representam.

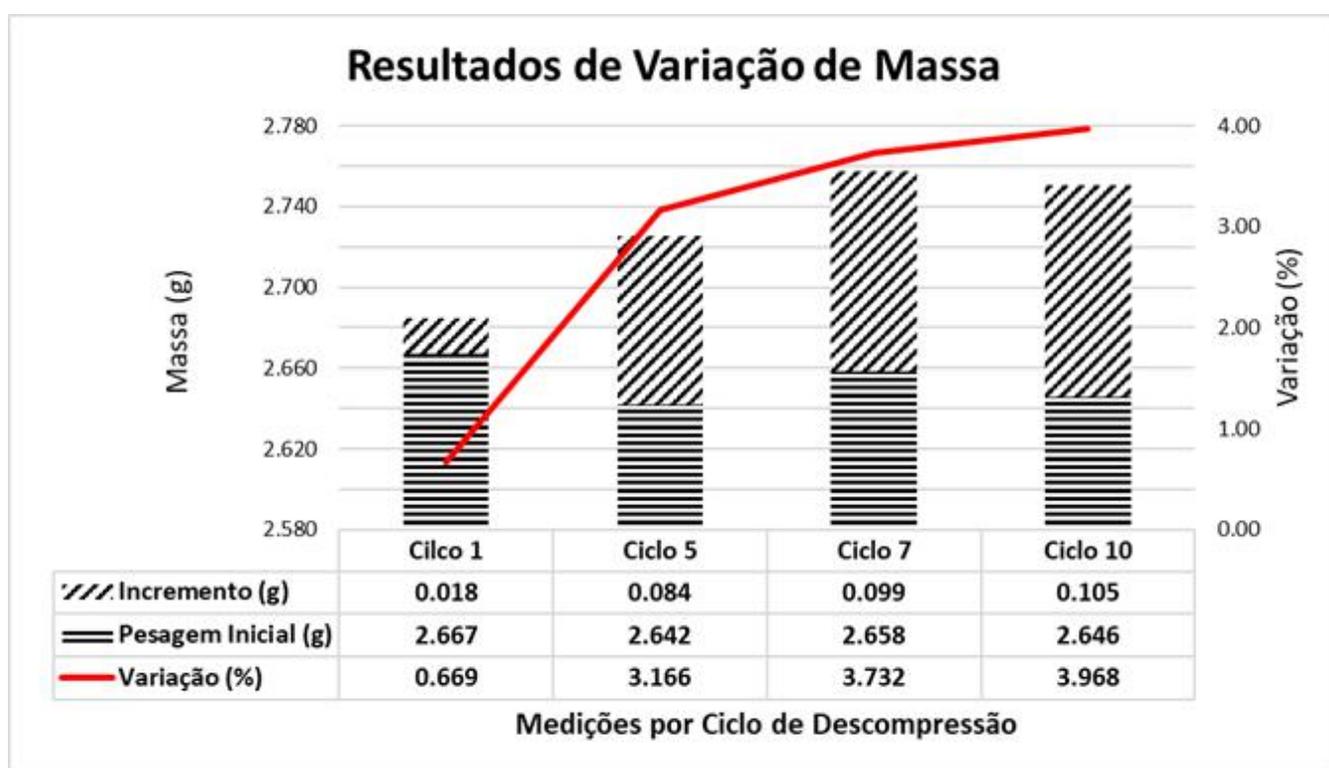


Figura 6-1 Resultados: Variação de Massa

Após consolidação dos dados medidos, é possível observar que o incremento total de massa obtido após 10 ciclos de descompressão foi de 0,105 gramas o que representa aproximadamente 4% de ganho de massa. Apesar da norma de práticas recomendadas para a projeto e fabricação de dutos flexíveis API 17J [6] não sugerir nenhum limitante para a absorção de água, os valores obtidos podem ser considerados satisfatórios.

Com base nos dados experimentais, foram utilizados 3 diferentes modelos [44] para predição do tempo de saturação do material para a absorção de água.

✓ Equação de Fick utilizada para pequenos períodos de exposição:

$$Mt = Mm \cdot \left[\frac{4}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{h^2}} \right] \quad (6.1)$$

✓ Equação de Fick utilizada para longos períodos de exposição:

$$D = \pi \cdot \left[\frac{1}{4 \cdot M_m} \right]^2 \cdot \left[\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right]^2 \quad (6.2)$$

✓ Equação de Langmuir utilizada para longos períodos de exposição:

$$D = \pi \cdot \left[\frac{1}{4 \cdot M_m} \right]^2 \cdot \left[\frac{\alpha + \beta}{\alpha} \right]^2 \cdot \left[\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right]^2 \quad (6.3)$$

Onde: D é a taxa de difusão;

M_t é a umidade absorvida no tempo;

M_m é a umidade absorvida (medida);

h é a espessura do material;

t é o tempo decorrido;

α é a probabilidade de a molécula de água absorvida ser liberada pelo material;

β é a probabilidade de a molécula livre de água ser absorvida pelo material;

A Figura 6-2 mostra o resultado para a modelagem para cada um dos modelos adotados juntamente com os dados experimentais. Para essa análise, foi utilizado o programa Python (versão 2.7.14).

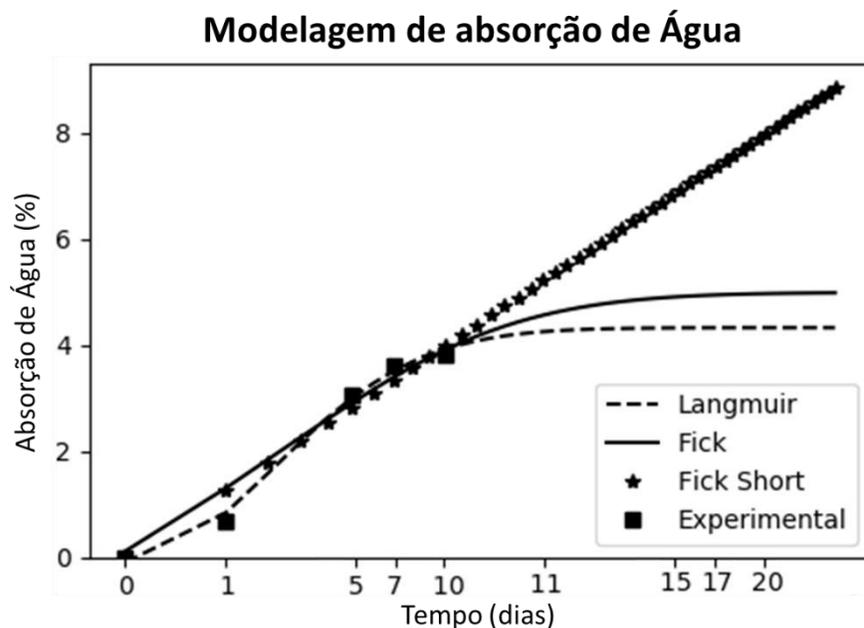


Figura 6-2 Aplicação de modelos de absorção de Água

Os modelos de Fick e Langmuir para grandes períodos de exposição apresentaram estabilização em aproximadamente 15 e 11 dias respectivamente.

Após cada um dos ciclos de descompressão e realização da medição da variação de massa, é possível compará-los aos resultados da modelagem do comportamento do material para a absorção de umidade percentual no tempo. Em relação aos resultados de variação de massa, apesar de haver a redução do teor de absorção de água, aumento da massa, não se pode afirmar que o material chega próximo da saturação ao fim dos 10 ciclos de descompressão. Se considerados os modelos de Fick e Langmuir, a exposição à alta temperatura, alta pressão e CO₂ aliados à descompressão tendem a acelerar taxa de difusão de água, que por sua vez aumenta a entrada de água na matriz do material levando à saturação total em até 15 dias.

Por outro lado, o resultado da modelagem por Fick para pequenos períodos de exposição, equação 6.1, mostra que por mais que esse modelo seja o mais adequado para os poucos intervalos de exposição e curtos períodos, o mesmo parece não ser capaz de reproduzir comportamento do material para as condições propostas. Tal fato, provavelmente esteja relacionado às altas taxas de absorção de água que o processo de descompressão causa no material, aliado a alta solubilidade do CO₂. Os resultados corroboram com a hipótese de

que as condições de exposição causam aceleração das taxas de absorção de água pelo material. Vale ressaltar que todos os modelos são equivalentes no intervalo de exposição estudado, i.e., nos primeiros 10 ciclos.

Para auxílio na compreensão dos resultados obtidos, um estudo [45] para avaliar a absorção de água em espumas sintáticas pode ser utilizado como base de comparação. Amostras de espuma sintática com matriz de resina epóxi e polipropileno, preenchidas de esferas de vidro, foram expostas à água deionizada, água do mar, e em umidade relativa de 90% (dentro de um forno) por 400 dias à uma temperatura de 80°C. Após exposição, o estudo constatou que a absorção das espumas sintáticas foram melhores representadas pela lei de Langmuir, quando se trata da exposição da imersão. Para exposição à umidade, os valores obtidos são mais próximos à lei de Fick, corroborando com os resultados obtidos na modelagem realizada neste estudo.

6.2 Microscopia Eletrônica de varredura

As análises visuais foram realizadas com o objetivo de caracterizar o material internamente, pela observação da seção longitudinal e avaliação das mudanças relacionadas ao processo de descompressão em CO₂ causadas na sua superfície, seções 6.2.1 e 6.2.2 mostram os resultados obtidos respectivamente.

6.2.1 Características morfológicas do material de estudo

Uma caracterização prévia da microestrutura do material de estudo foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde as imagens foram obtidas através de cortes longitudinais feitos em amostras virgens. As Figuras 6-3 até a Figura 6-5 mostram os resultados.

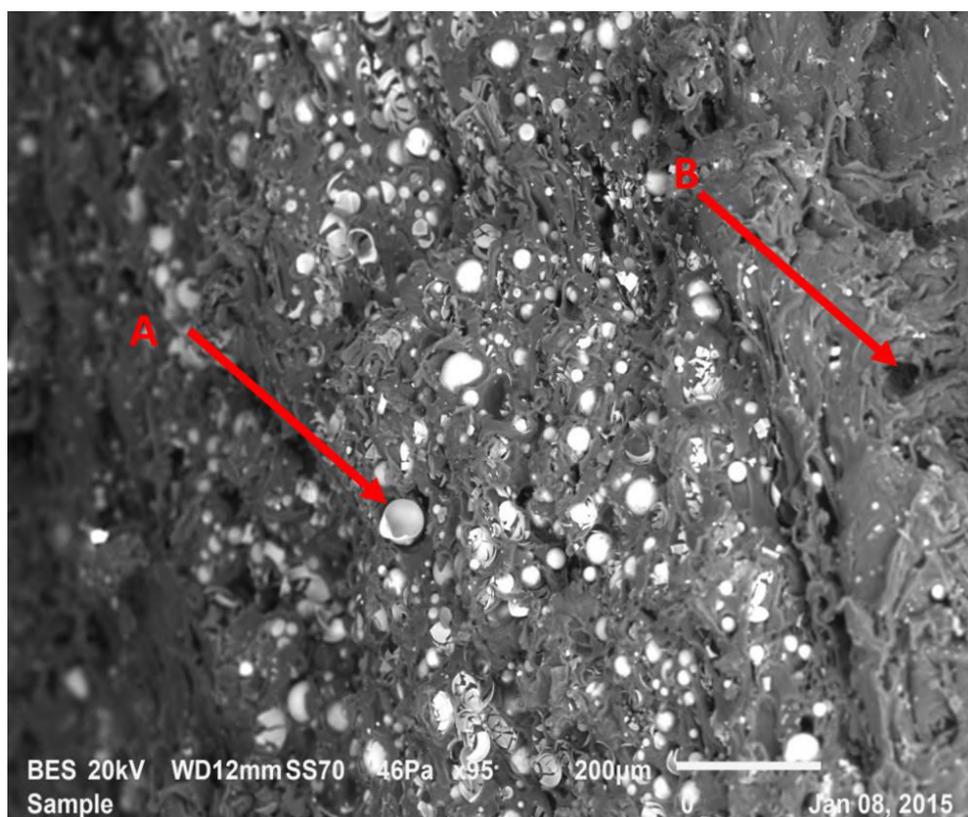


Figura 6-3 Seção transversal da Fita de Isolamento –200x de aumento

Na Figura 6-3 com o aumento de 200 vezes, pode se observar as esferas de vidro, detalhe A, dispersas na matriz de polipropileno. As imagens foram feitas de amostras cortadas, analisadas na superfície de corte. Também é possível observar a presença de pequenos poros, exemplificados pelo detalhe B, comuns a natureza deste material.

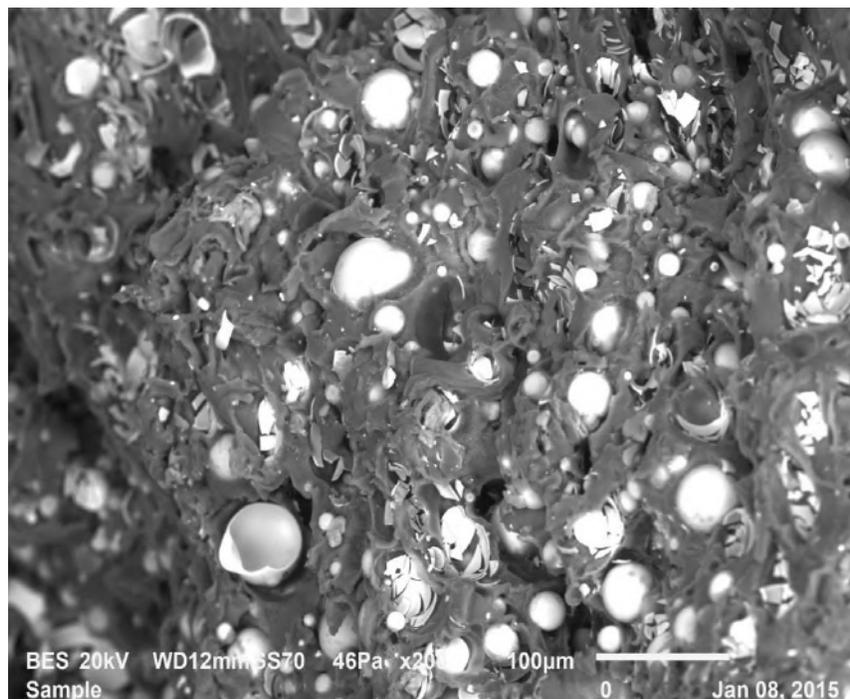


Figura 6-4 Seção Transversal da Fita de Isolamento – 1000x de aumento

Na Figura 6-4, com 10000 vezes de aumento, é possível observar as regiões de interface entre as microesferas de vidro e a matriz, em outras palavras, o acoplamento entre a matriz polimérica e material de preenchimento. O detalhamento dessa região de acoplamento pode ser observado na Figura 6-5 (detalhe C) com um aumento de 2000 vezes.

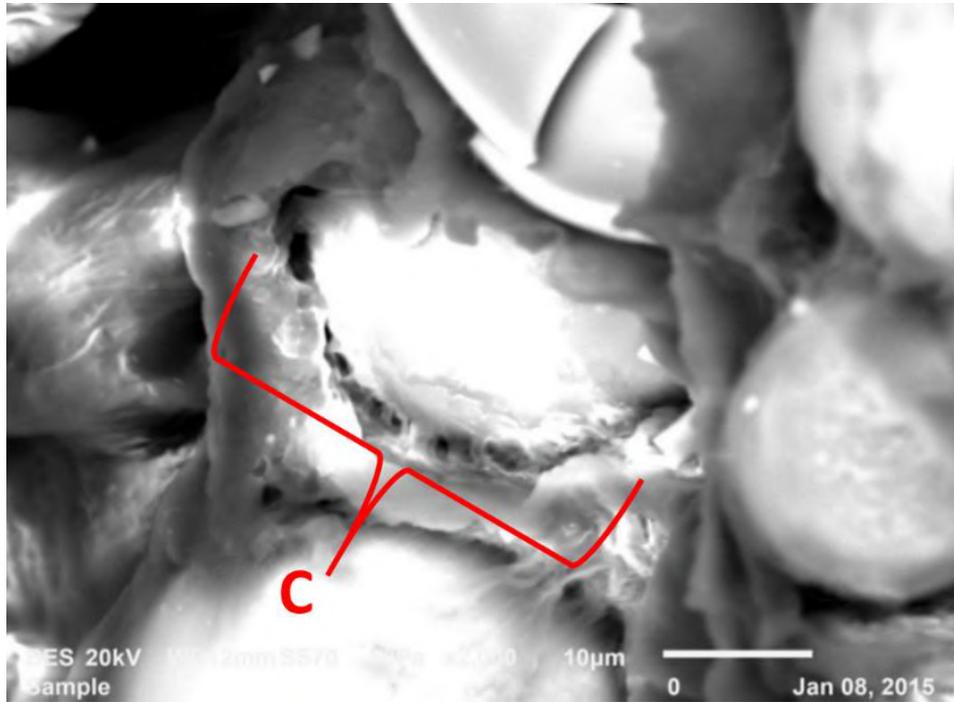


Figura 6-5 Seção Transversa da Fita de Isolamento – 2000x de aumento

6.2.2 Avaliação das mudanças relativas ao condicionamento

27x de aumento:

A Figura 6-6 mostra as imagens obtidas para o aumento de 27vezes. Na amostra virgem, foram observadas três características relevantes, o detalhe 1 destaca pequenos poros que são característicos do material por se tratar de uma espuma sintática. As marcas de extrusão por sua vez, apresentadas no detalhe 2, são marcações superficiais direcionadas, geradas durante a processo de fabricação onde algumas esferas são arrastadas na superfície do material formando alguns pequenos veios unidirecionais. O detalhe 3, representa as esferas de vidro, dispostas na superfície.

Após o Ciclo 01, os pequenos poros que são característica do material (detalhe 1), aparecem em maior número e as marcas de extrusão direcionadas ainda são visíveis (detalhe 2).

Após Ciclos 05 e 07, os poros continuam aumentando em quantidade e em tamanho e as marcas de extrusão ainda são visíveis, essas observações podem ser melhores identificadas nas imagens com aumentos superiores à 27x.

Após Ciclo 10, A quantidade de poros aumenta ainda mais e o tamanho deles também, esse aumento está relacionado com o desacoplamento das esferas de vidro da superfície do material, além disso, as marcas de degradação na superfície aumentam.

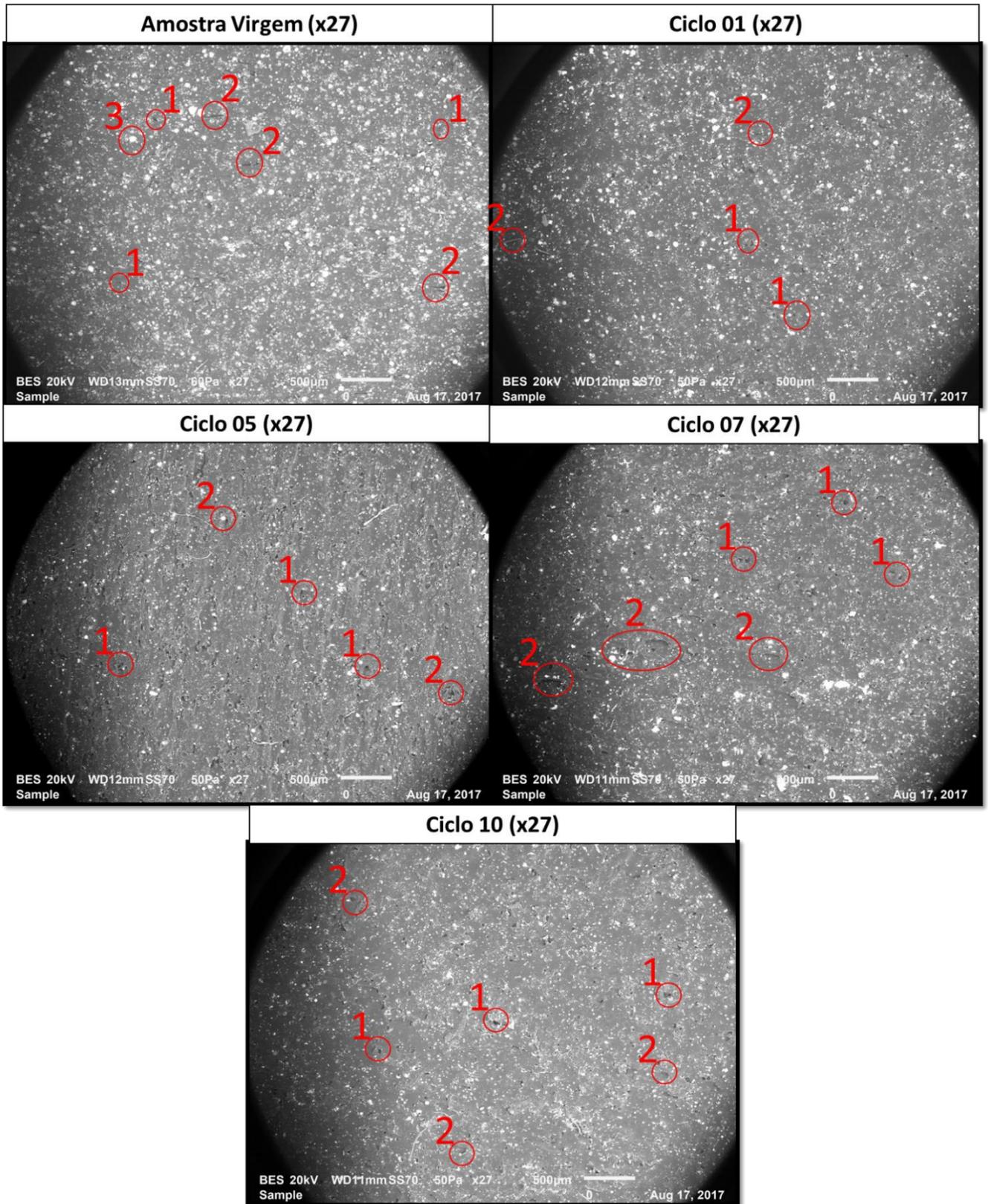


Figura 6-6 Avaliação de MEV – 27x de aumento

100x de aumento:

A Figura 6-7 mostra as imagens obtidas para o aumento de 100 vezes. As imagens obtidas nessa ordem de magnitude corroboram o que foi observado com aumento de 27 vezes.

Conforme apresentado, a amostra virgem demonstra os reflexos do processo de fabricação como linhas de extrusão causadas por arrastamento de esferas de vidro (detalhe 2), uma pequena quantidade de poros e esferas, danificadas durante a extrusão das fitas de isolamento e intactas (detalhes 1 e 3).

A partir do primeiro ciclo já é possível observar um aumento muito significativo na quantidade de poros (detalhe 1), possivelmente causadas pela passagem do gás durante o processo de descompressão.

Do qüito ao décimo ciclo, o processo de descompressão parece começar a causar a degradação da superfície (detalhe 4), com o aumento da quantidade de poros, mas acompanhado do aumento do diâmetro dos poros existentes, desacoplamento das esferas de vidro da superfície e até mesmo de material polimérico.

O detalhe 4 da imagem obtida após 10 ciclos de descompressão mostra um poro cujas proporções são maiores quando comparadas as outras imagens.

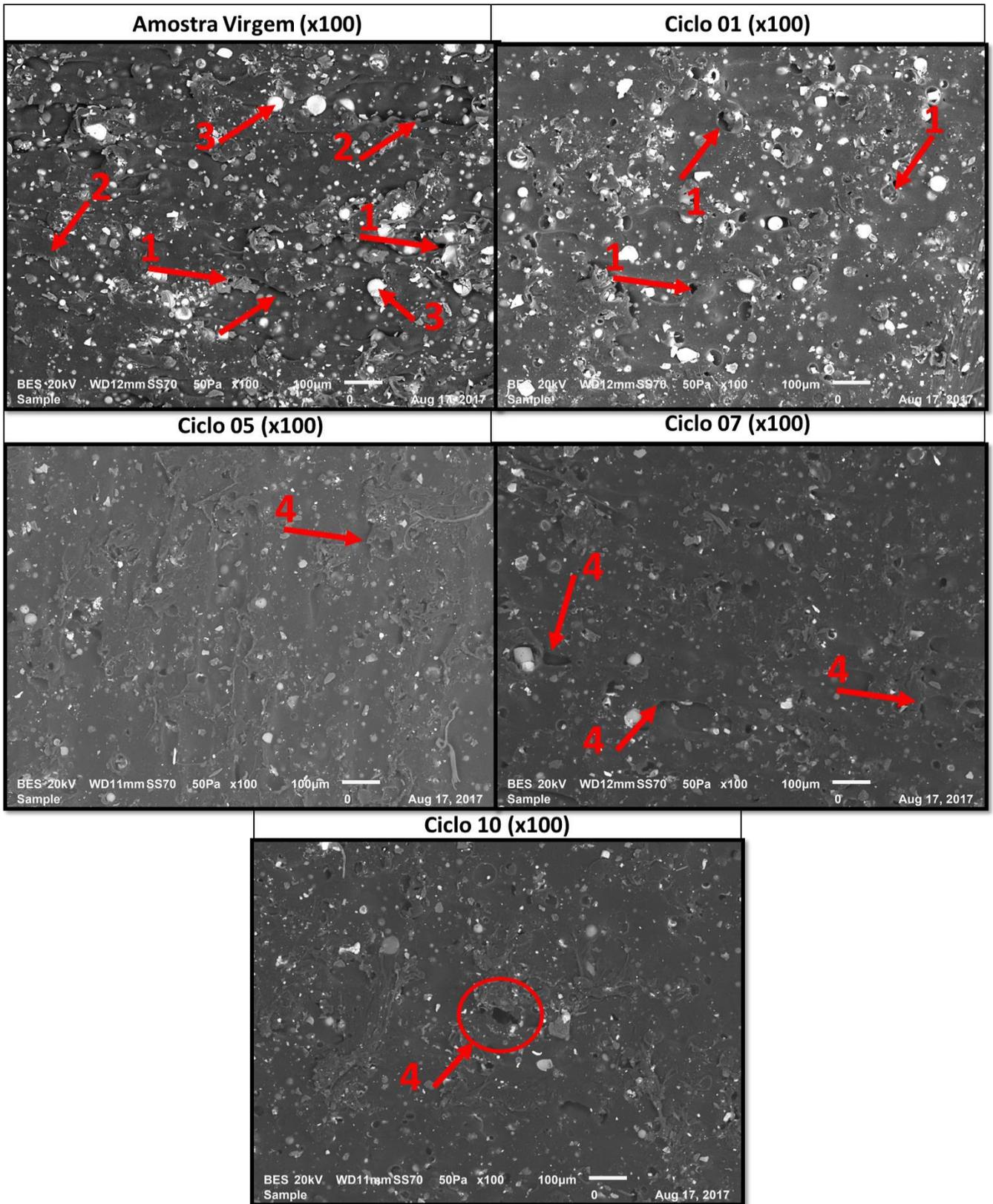


Figura 6-7 Avaliação de MEV – 100x de aumento

1000x de aumento:

A Figura 6-8 mostra as imagens obtidas para o aumento de 1000 vezes. O detalhe apresentado na imagem referente a amostra virgem, mostra um poro em seu tamanho inicial, antes do acondicionamento ao CO₂ e os ciclos de descompressão. Após o primeiro ciclo de descompressão, pode se observar que as ligações de acoplamento entre as esferas de vidro e matriz polimérica são removidas, se compararmos o detalhe do ciclo 01 com o apresentado na Figura 6-5, além de um pequeno aumento dos poros. Os detalhes apresentados para os ciclos 05 e 07 respectivamente, demonstram uma degradação ainda maior dessa região de interface. O detalhe referente ao ciclo 10 mostra uma região de provável degradação onde houve o desacoplamento de uma das esferas de vidro.

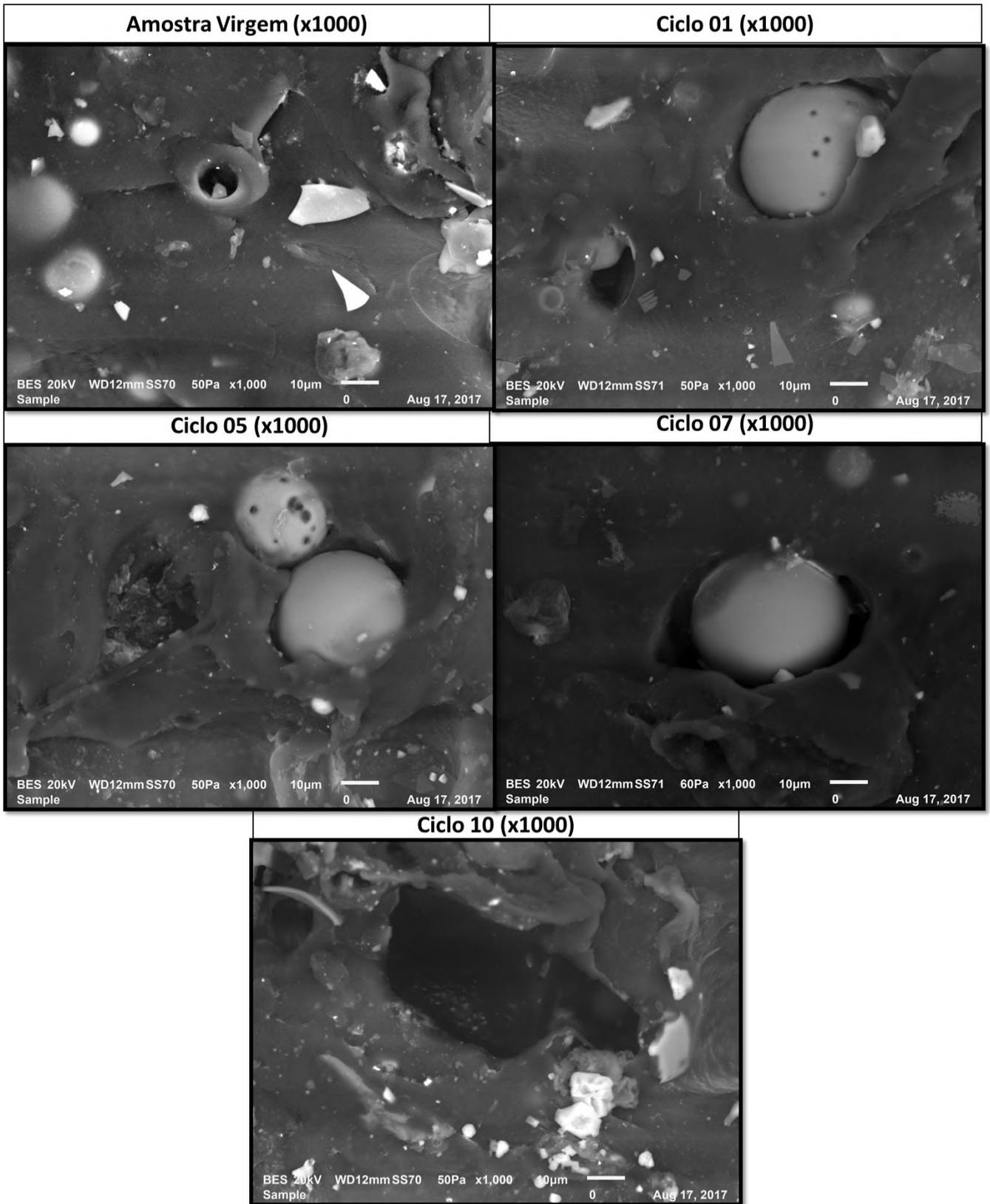


Figura 6-8 Avaliação de MEV – 1000x de aumento

6.3 Ensaios de compressão:

Após os ensaios de compressão foi possível observar que há um decréscimo nos valores de resistência mecânica observados após o 5º ciclo e o 10º ciclo de descompressão. Redução já esperada uma vez que, devido à alta solubilidade do CO₂ nas condições de teste o provável aumento do volume livre causado pela movimentação de CO₂ durante a descompressão, conforme apresentado na seção 6.2. A redução do módulo compressivo é mostrada na Figura 6-9.

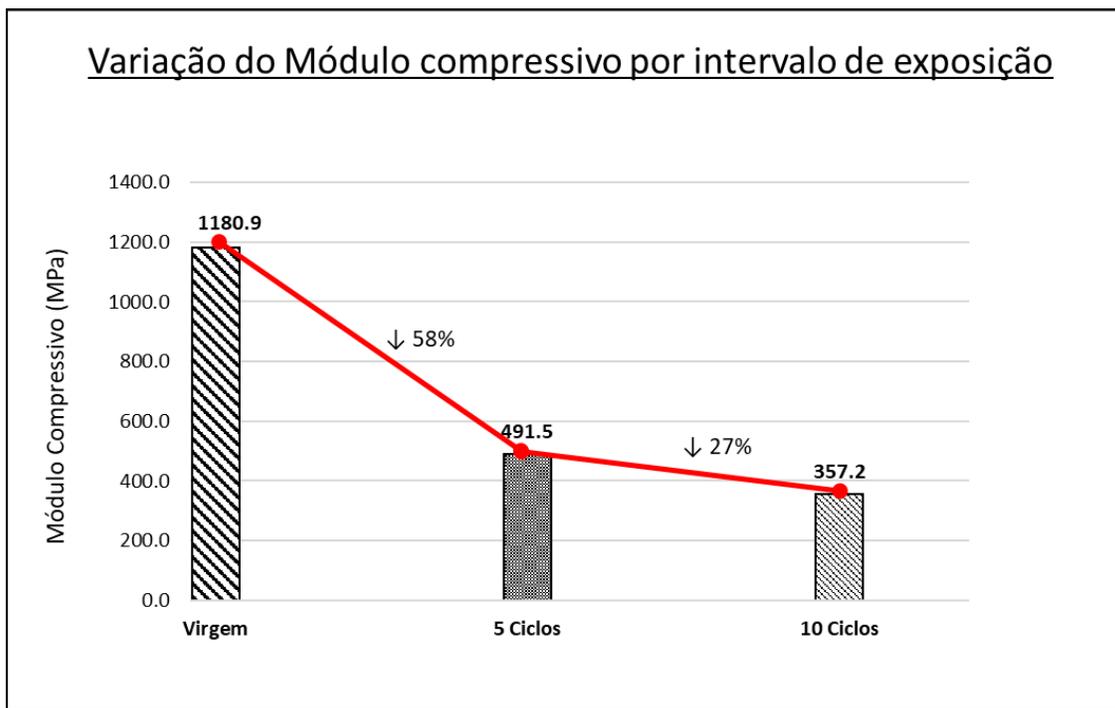


Figura 6-9 Módulo compressivo

Após a realização dos 10 ciclos de descompressão, o decréscimo do módulo compressivo do material está em torno de 70% entre material virgem para o último ciclo. Pode-se observar que a maior variação no módulo compressivo acontece entre o primeiro e o quinto ciclo (responsável por 58% do decréscimo), enquanto do quinto ao último ciclo a propriedade decai apenas 27%.

A Figura 6-10 apresenta o decréscimo dos valores de tensão última de resistência à compressão do material virgem, após o 5º ciclo e após o 10º ciclo. Mais uma vez, o maior decréscimo se dá nos primeiros 5 ciclos, decréscimo de 42% do primeiro ao quinto ciclo contra 13% do quinto até o último. A queda da resistência à compressão do material após os 10 ciclos de descompressão é 50% menor (59,6 MPa).

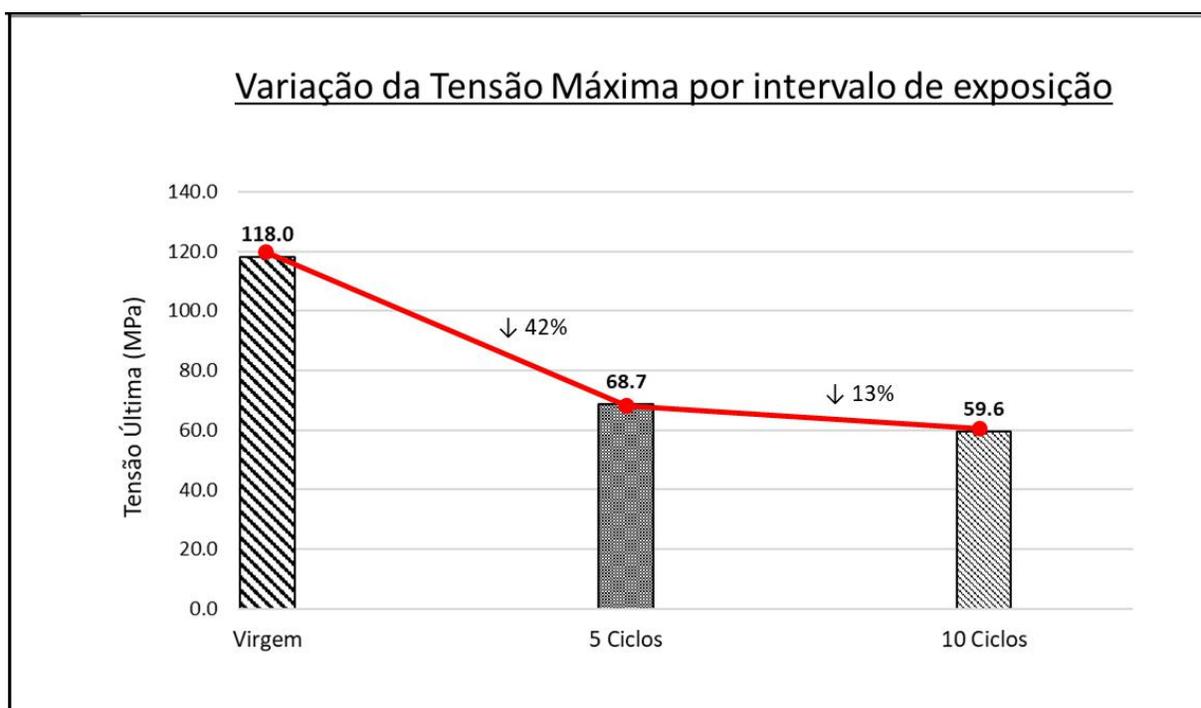


Figura 6-10 Tensão Máxima

Um estudo realizado com uma espuma sintática de poli(cloreto de vinila) [46], também utilizada como isolamento térmico em flutuadores, pode ser utilizado como base para comparação em relação à severidade do processo de exposição utilizados nesse estudo. No estudo de referência, as amostras foram expostas por até 12 meses em água do mar e 25°C temperatura, em que após esse período, foram realizados ensaios de compressão para avaliação dos efeitos nas propriedades do material devido à exposição. Os resultados para espumas sintáticas de alta densidade mostram que apesar de mudanças na morfologia do material, as alterações no módulo compressivo foram quase desprezíveis após o final da exposição. Tal resultado sugere que a exposição ao CO₂ juntamente com os ciclos de descompressão tem um potencial de degradação bastante elevado para o material de estudo quando comparamos a redução da propriedade do.

6.4 Variação da Condutividade Térmica

A Figura 6-11 mostra a variação da condutividade térmica em $w/m \cdot ^\circ K$ para cada ciclo de retirada de amostras. Pode-se observar um decréscimo nas propriedades de condutividade térmica, o que é desejável para sua aplicação, mesmo que em níveis muito baixos, podendo estar dentro do erro das medições.

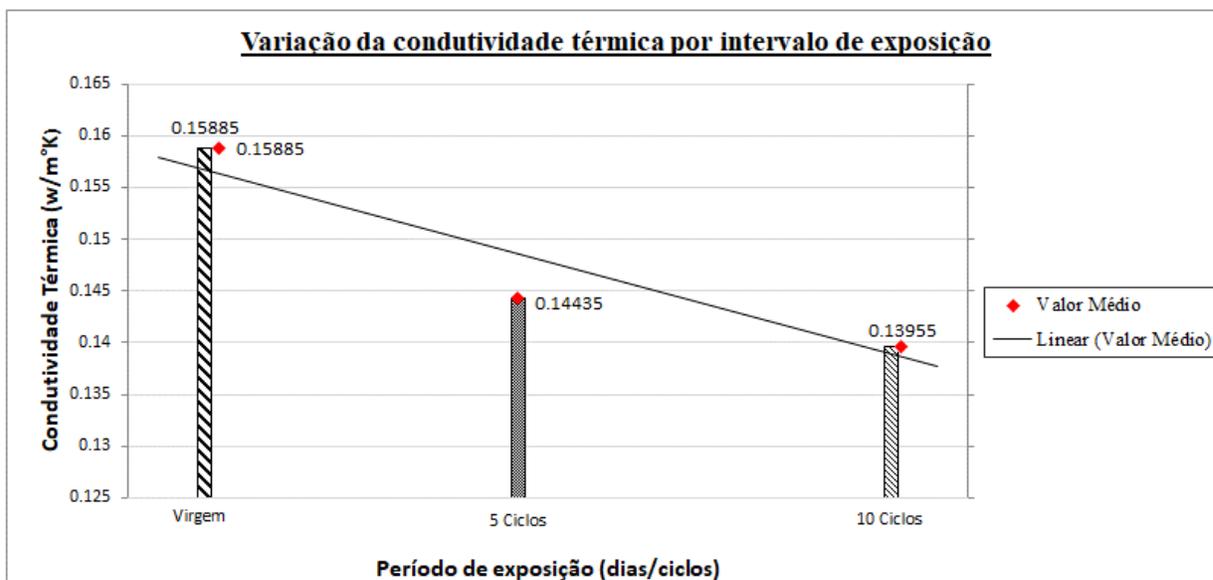


Figura 6-11 Resultados de medição da condutividade térmica

Os ensaios foram realizados à $23^\circ C$ após secagem e acondicionamento na temperatura de teste, ou seja, os efeitos de absorção de água podem estar sendo desconsiderados nessas medições, uma vez que não é possível realizar a medição dessa propriedade nas condições de operação, onde a alta pressão hidrostática aliada ao efeito solvente de CO_2 contribuiriam para entrada de água na matriz do material, reduzindo a resistência à troca de calor.

Os resultados mostram o decréscimo na condutividade térmica do material o que, em outras palavras, significa o aumento da resistência à troca de temperatura. Essa alteração provavelmente está relacionada ao aumento dos espaços vazios no interior do material aliado ao aumento da sua cristalinidade. Vale ressaltar que o teste foi realizado sem a presença de água devido a limitação do equipamento, e os efeitos do preenchimento do material pela água não podem ser considerados.

6.5 Análises termogravimétricas – Resistência à degradação térmica

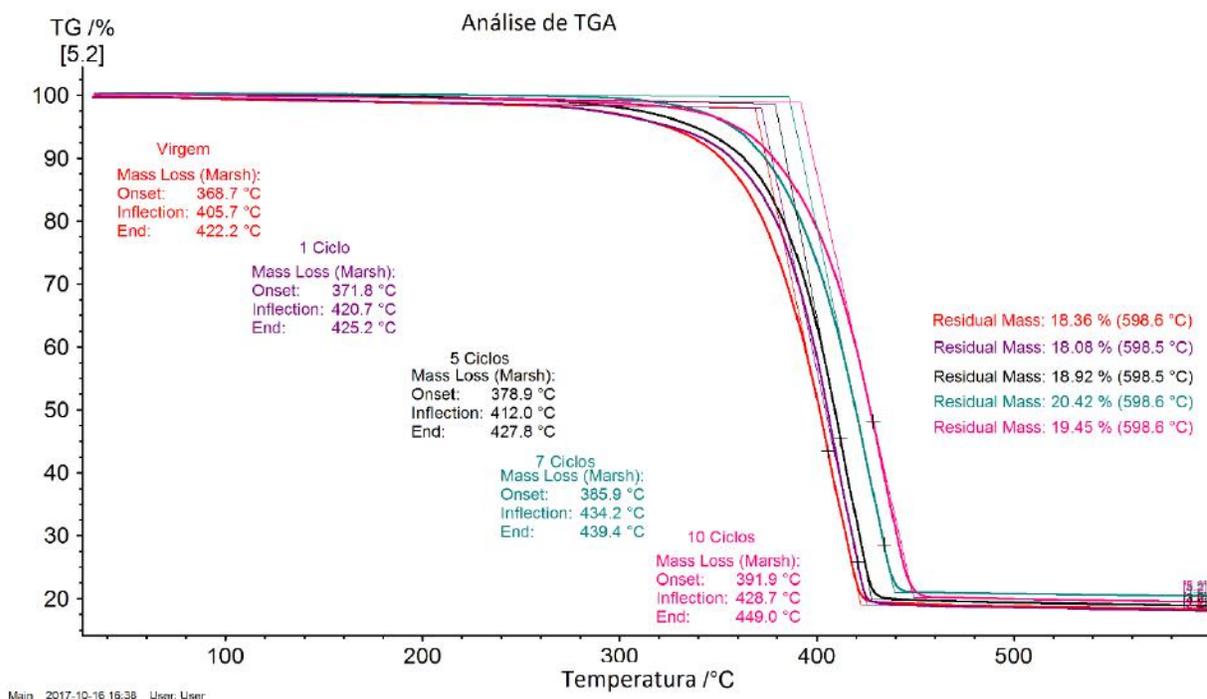


Figura 6-12 Resultado das análises termogravimétricas

Como se pode observar à cada ciclo de descompressão as amostras apresentam aumento gradativo da resistência à degradação térmica. As temperaturas de degradação aumentam de 368,7°C para 391,9°C, aproximadamente 6% de incremento, conforme Figura 6-12. Para justificar esses resultados, alguns trabalhos [3, 47] demonstram o comportamento de polímeros semicristalinos. A exposição ao CO₂ aliada à descompressão pode induzir, melhorar ou aumentar a cristalização de diversos polímeros, dentre eles o polipropileno, resultando no aumento da temperatura de fusão, como também degradação. Comparado com outros gases, o CO₂ difunde-se rapidamente pelos poros das espumas e sua rápida difusão pode, em alguns casos, contribuir para o seu colapso. Quando isso acontece, conseqüentemente, se faz necessário desenvolver aditivos que irão particionar para a interface CO₂-polímero e, em seguida, configurar uma barreira contra a difusão do gás. Adicionalmente, o O CO₂ promove a mobilidade das cadeias poliméricas e permite que ocorra reconfiguração da estrutura para uma estrutura de baixa energia, que por sua vez resulta na formação de cristais [48].

6.6 Análise calorimétrica diferencial – Variação de cristalinidade

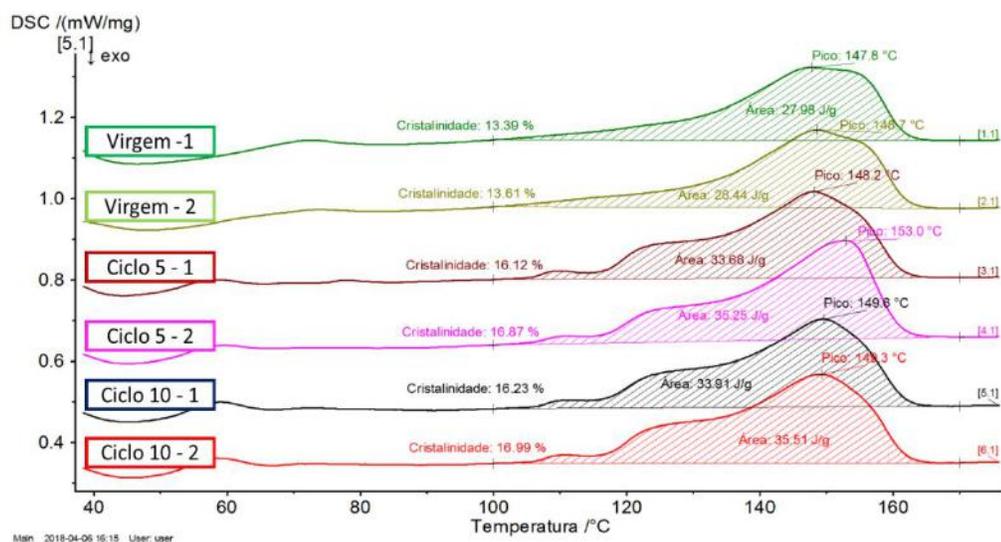


Figura 6-13 Resultado das análises calorimétricas diferencial

Como se pode observar na Figura 6-13 os resultados nas análises de DSC indicam aumento da cristalinidade da matriz polimérica em decorrer dos ciclos de descompressão. A Figura 6-14 mostra que a maior mudança na propriedade do material acontece nos primeiros 5 ciclos (18%) e com pouca alteração até o final dos 10 ciclos (0,7%). As análises de DSC corroboram os resultados apresentados nas análises de TGA, exposição ao CO₂ aliada à descompressão pode induzir, melhorar ou aumentar a cristalização da matriz polimérica do material justificando os resultados encontrados.

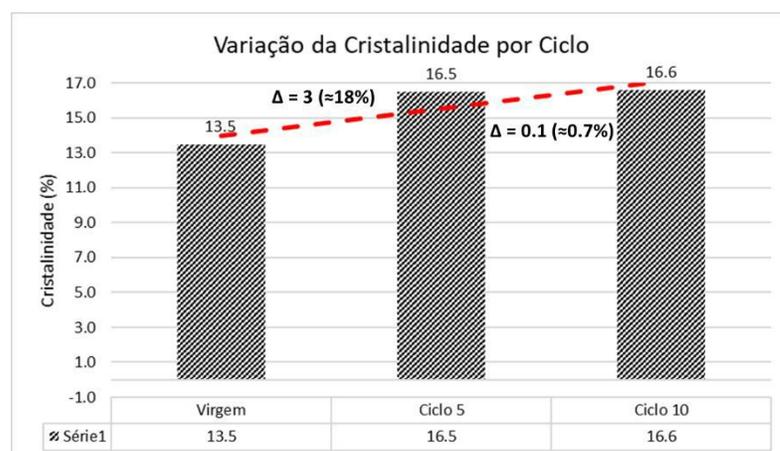


Figura 6-14 Variação de Cristalinidade

7 Conclusões

- 1- Após análise visual, microscopia eletrônica de varredura, observou-se que o CO₂ promove o aumento na dimensão dos poros existentes no material como também em sua quantidade (aumento do volume livre). O processo de condicionamento também causa degradação na matriz polimérica e nas ligações matriz-esferas de vidro
- 2- Análise termogravimétrica mostra a tendência ao aumento da temperatura de degradação térmica, cerca de 6%.
- 3- Ensaios de compressão reportaram redução em 70% do módulo de compressivo.
- 4- Variação da condutividade térmica mostra uma tendência de redução à resistência do isolamento térmico, 12% de decréscimo.
- 5- Ensaios de calorimétrica diferencial mostram um aumento na cristalinidade de aproximadamente 19% em relação à cristalinidade do polipropileno antes da exposição às condições propostas.
- 6- Com base na alteração das propriedades medidas após 10 ciclos, pode se afirmar que:
 - a. O material apresentou estabilidade de suas propriedades térmicas após o processo de envelhecimento, em outras palavras, as alterações observadas nas propriedades térmicas não significam risco à sua aplicação nos dutos flexíveis.
 - b. Apesar do módulo de resistência a compressão apresentar redução de aproximadamente 70%, resultando no valor final de 357 MPa, as cargas hidrostáticas à 2500 m de profundidade estão na ordem de 25 MPa, não comprometendo sua utilização nessas condições.
- 7- Através dos resultados obtidos após as 10 seções de descompressão sob a taxa de 10 bar por minuto, simulando de forma extrapolada uma operação de recolhimento de linha flexível de uma profundidade de 2500 m de profundidade, pode-se afirmar que esta operação não compromete a reutilização, em outras palavras a reinstalação, da camada de isolamento do equipamento.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Le GAC, P. Y., DAVIES, P., CHOQUEUSE, D. "Evaluation of Long Term Behaviour of Polymers for Offshore Oil and Gas Applications". *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 70 (2015), No. 2, pp. 279-289;
- [2] BUCHNER, S., CLEVELARIO, J., PIRES, F., et al. "Evaluation of the Hydrolysis Behaviour of PA in High-Pressure CO₂ Environments". *Offshore Technology Conference*, doi:10.4043/23988-MS, (2013, May 6);
- [3] BECKMAN, E. J., "Supercritical and Near-Critical CO₂ in Green Chemical Synthesis and Processing" *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 28 (2004) pp 121–191;
- [4] FERGESTAD, D., LØTVEIT, S. A., 2014, *Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes*. 1 ed. Trondheim, Noruega.;
- [5] GE Oil & Gas, Driving Cost Efficiency in Deeper Water Next-Generation Flexible Pipe, disponível em:

<https://www.geoilandgas.com/sites/geog/files/ge-next-generation-flexible-pipe-brochure.pdf>, Acesso em: 16 Jan. 2018, 21:02:23;
- [6] ANÔNIMO (2008), API 17J: Specification for Unbonded Flexible Pipe. United States of America. API – American Petroleum Institute
- [7] -BELTRÃO R. L. C., SOMBRA C. L., LAGE A. C. V. M., et al. "Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil". *Offshore Technology Conference - OTC*, 19880. Houston, Texas, USA, 4-7 Maio 2009;
- [8] Ministério de Minas e Energia, Novo Marco Regulatório do Pré-sal e áreas estratégicas, disponível em:

<http://www.mme.gov.br>, Acesso em: 28 Dez. 2017, 22:33:40;

[9] Aureojunior's Blog, Pré-sal, disponível em:

<https://professoraureojunior.wordpress.com>, Acesso em: 11 Nov. 2017, 23:06:18;

[10] RIBEIRO, D., COSTA, T., 2010, *Coppe UFRJ - Corrida para o mar, os desafios tecnológicos e ambientes do pré-sal*. 1 ed. Rio de Janeiro, Brasil;

[11] POLOPONSKY, I. B., 2013. *Aspectos Metalúrgicos e de Resistência à Corrosão de Juntas Soldadas com Processo de Soldagem de Topo por Resistência*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[12] YERGIN, D. *The Prize: the epic quest for oil money, & power*. New York. Free press, 1992;

[13] FRANCICO, M. L., 2011 *Uma Comparação Entre os Regimes de Taxação Sobre o Petróleo: Concessão e Partilha*. PhD. Tese. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio;

[14] NAVEIRO, J. T., 2012. *Presença de CO₂ em Projetos de Desenvolvimento de Campos de Petróleo: Arcabouço Teórico e Estudo de Caso*. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio;

[15] LIMA, L. M., 2016. *Análise do Processo de Injeção Contínua de CO₂ ou Água em Reservatórios Com Características do Pré-Sal*. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN – Brasil;

[16] ROCHA, C. C. M., 2015. *Análise Termodinâmica da Captura e Reinjeção de CO₂ no Processamento de Gás Natural em uma Instalação de Produção de Petróleo Offshore*. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio;

[17] ADVINCULA, R. C. “Polymer Materials and Nanotechnology for Oil and Gas”. *High Performance Polymers for Oil & Gas*, ISBN: 978-1-90930-99-2, Paper 9. Edinburgh, Scotland, 15-16 Abril 2014;

[18] Greg Locke Photo, Visual Communications. Offshore Oil. Disponível em:

<http://straylight.ca/galleries-5/offshore-oil/>, Acesso em: 18 ago. 2017, 15:08:23;

[19] RYZHENKOV, A. V., POGORELOV, S. I., LOGINOVA, N. A. et al. 2015. “Syntactic Foams Efficiency with the Use of Various Microspheres for Heat Supply Equipment and Pipelines Heat Insulation”. *Modern Applied Science*, Vol. 9, No. 4 (Março), pp. 319 -327;

[20] GUPTA, N., ZELTMANN, S. E.; SHUNMUGASAMY, V. C., et al. 2014- “Applications of Polymer Matrix Syntactic Foams”. *The Journal of the Minerals*, Vol. 66, No. 2, (Novembro), pp. 245-254;

[21] SAMSUDIN, S. S., ARIFF, Z. M., Zakaria, Z., et al. 2011. “Development and Characterization of Epoxy Syntactic Foam Filled with Epoxy Hollow Spheres”. *Express Polymer Letters*, Vol.5, No.7 (Janeiro), pp. 653–660;

[22] *Handbook of polymeric foams and foam technology*. 5 ed. Hanser Publishers. Munich, Germany, (1992). Chapter. 16, p. 355;

[23] Trelleborg Offshore International. Disponível em:

<http://www.trelleborg.com>, Acesso em: 20 jan. 2018, 23:58:50;

[24] MAHARSIA, R. R., 2005. *Development of High Performance Hybrid Syntactic Foams: Structure and Material Property Characterization*. Ph.D. Dissertation, Louisiana State University, Louisiana USA;

[25] CHOWDARY, M. S., NIRANJAN KUMAR, M. S. R. 2015 “Effect of Nanoclay on the Mechanical properties of Polyester and S-Glass Fiber (Al)”. *International Journal of Advanced Science and Technology*, Vol.74, pp.35-42;

[26] KUMAR, P. V. S., KUMAR, M. A., REDDY, C. B., et al. 2012. “Compression and Impact Properties of Clay /Epoxy Nanocomposites Reinforced with Short Weave

-
- Glass Fiber Reel”. *International Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol.2, No.3 (Agosto), pp. 50-54;
- [27] *American Institute of Physics Handbook*. 1 ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1957) seção. 4, p. 49;
- [28] NOVITSKY, A., SERTÃ, S., “Flexible Pipe in Brazilian Ultra-Deepwater Fields – A Proven Solution”. In: *Deep Offshore Technology Conference*, New Orleans 2002;
- [29] GOODSON, K. E., FLIK, M. I. 1994. “Solid layer thermal-conductivity measurement techniques”. *Applied Mechanics Reviews*, Vol.47, No.3 (Março), pp. 101-112;
- [30] HILYARD, N. C., CUNNINGHAM, A., 1994. *Low Density Cellular Plastics – Physical Basics of Behavior*. Ed. 9. USA, ed. Chapman & Hall;
- [31] NETO, C. B. 2009 *Transferência de Calor*. 1 ed Volume II. Instituto Federal de Santa Catarina, Santa Catarina Brasil;
- [32] VIETH, W. R., WUERTH, W. F., 1969 “Transport Properties and Their Correlation with the Morphology of Thermally Conditioned Polypropylene”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.13, No.4 (Abril), pp. 685-712;
- [33] BUCHNER, S., BLECHER, J., WILLIAMS, P., et al. “Pressure Build Up in Multilayer Flexible Pipe Barrier During Shut Down”. *Oilfield Engineering with Polymers*, Paper 13, London UK, November 2003;
- [34] GEORGE, S. C., THOMAS, S. 2001. “Transport Phenomena Through Polymeric Systems”. *Progress in Polymer Science*. Sci. 26. (Julho), pp 985-1071;
- [35] AQUINO, F. G., 2015 *Evaluation of PVDF Microstructure via Microbeam Small-Angle X-ray Scattering after the Exposure to Supercritical CO₂*. PhD. Dissertation, University of Hamburg, Hamburgo, Alemanha;
- [36] TASSAING, T., OPARIN, R., DANTEN, Y., et al. 2004. “Water-Carbon Dioxide Mixtures at High Temperatures and Pressures as Studied by Infrared and Raman

Spectroscopies”. In: *14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto*, Kyoto, Japão.

- [37] WARREN, P., WINTERBOTTOM, S., et al. 2014. “Rapid Gas Decompression Resistance of Elastomeric O-Rings to Supercritical CO₂”. *High Performance Polymers for Oil & Gas*, ISBN: 978-1-90930-99-2, Paper 5. Edinburgh, Scotland, 15-16 Abril 2014.
- [38] HERTZ, D. L. 2014. “HNBR in CO₂”. *High Performance Polymers for Oil & Gas*, ISBN: 978-1-90930-99-2, Paper 17. Edinburgh, Scotland, 15-16 Abril 2014.
- [39] WESSLING, M., SCHOEMAN, S., BOOMGAARD, T., SMOLDERS, C.A., 1991. “Plasticization of Gas Separation Membranes”. *Gas Separation & Purification*, Vol 5 (Dezembro), pp 222-228;
- [40] ANÔNIMO (2013), ASTM D1141: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. United States of America. ASTM – American Society for Testing and Materials;
- [41] ANÔNIMO (2015), ASTM D695: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. United States of America. ASTM – American Society for Testing and Materials;
- [42] ANÔNIMO (2013), ASTM C177: Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus. ASTM – American Society for Testing and Materials;
- [43] YUAN, Q. JIANG, W., AN, L., et al. 2004. “The Mechanical and Thermal Behaviors of Glass Bead Filled Polypropylene”. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol 15, No 7 (Fevereiro), pp 409-413;
- [44] SURATHI, P., KARBHARI, V. M., 2006. “Hygrothermal Effects on Durability and Moisture Kinetics of Fiber-Reinforced Polymer Composites” *The University of California*. Interim Report Submitted to the California Department of Transportation Under Contract No. 59A0309. San Diego, California;

-
- [45] GROSJEAN, F., BOUCHONNEAU, N., CHOQUEUSE, D., et al. “Comprehensive Analyses of Syntactic Foam Behaviour in Deepwater Environment”. *Journal of Materials Science*, Vol. 44(March 2009), N 6, PP 1462-1468;
- [46] MAY-PAT, A., AVILÉS, F., 2014. “Long Term Water Uptake of a Low Density Polyvinyl Chloride Foam and its Effect on the Foam Microstructure and Mechanical Properties”. *Materials and Design*. Vol 57. (Fevereiro) pp 728–735;
- [47] KEMMERE, M. F., MEYER, T., “Processing with supercritical fluids”. In: Kemmere, M. F., Meyer, T.(eds), *Supercritical Carbon Dioxide: In Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., chapter 10, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2006;
- [48] MANUEL G. L., LESSER, A. J., 2004. “Polimer-Clay Nanocomposites Prepared in Supercritical Carbon Dioxide”, *Society of Plastics Engineers*. In: ANTEC 2004, pp1528-1532.