



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## COMPORTAMENTO MECÂNICO DA POLIAMIDA 11, DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E DE SEUS COMPÓSITOS COM ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÕES OFFSHORE

Vinícius Pereira Maia

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Celio Albano da Costa Neto

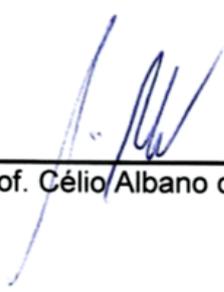
Rio de Janeiro  
Março/2016

COMPORTAMENTO MECÂNICO DA POLIAMIDA 11, DO POLIETILENO DE  
ALTA DENSIDADE E DE SEUS COMPÓSITOS COM ÓXIDO DE ZINCO  
PARA APLICAÇÕES OFFSHORE

Vinícius Pereira Maia

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:



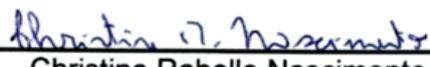
---

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.



---

Prof<sup>a</sup>. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



---

Christine Rabello Nascimento, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

Março/2016

Maia, Vinícius Pereira.

Comportamento Mecânico da Poliamida 11, do Polietileno de Alta Densidade e de seus Compósitos com Óxido de Zinco para Aplicações Offshore/ Vinícius Pereira Maia. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.

IX, 57 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Celio Albano da Costa Neto

Projeto de Graduação – UFRJ/ POLI/ Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referências bibliográficas: p. 53 - 57.

1. Polímeros com partículas de ZnO. 2. Poliamida 11  
3. PEAD. 4. Riser flexível. 5. Envelhecimento em H<sub>2</sub>S.

I. Costa Neto, Celio Albano da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica  
III. Comportamento Mecânico da Poliamida 11, do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e de seus Compósitos com Óxido de Zinco para Aplicações Offshore.

## AGRADECIMENTOS

A meus pais, pelo amor, educação e incentivo.

Ao Professor Celio Albano da Costa Neto, pela orientação e paciência.

A Samara El Kouri Carneiro, por estar do meu lado durante esta etapa da minha vida

A equipe do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da UFRJ, pelo apoio na realização dos ensaios.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela realização do envelhecimento dos corpos de prova em H<sub>2</sub>S e ao Telmo Roberto Strohaecker, pelo favor prestado.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Comportamento Mecânico da Poliamida 11, do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e de seus Compósitos com Óxido de Zinco para Aplicações Offshore

Vinícius Pereira Maia

Março/2016

Orientador: Celio Albano da Costa Neto

Curso: Engenharia Metalúrgica

Neste trabalho dois polímeros de grande utilização offshore, o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e a Poliamida 11 (PA11), ambos processados com óxido de zinco foram envelhecidos na presença de  $H_2S$ . O objetivo é analisar as alterações mecânicas sofridas pelos polímeros após a adição das partículas de  $ZnO$ , e comparar sua composição e propriedade mecânica de tração antes e após o envelhecimento. Em sua metodologia ensaios de tração, DRX, MEV e EDS foram utilizados. Os resultados um aumento do módulo de Young do PEAD após a adição do  $ZnO$ , enquanto para a PA11 permanece constante. Perda de resistência de ambos os polímeros após o envelhecimento, e uma menor solubilidade do gás no PEAD quando comparado com a PA11.

Palavras-chave: Poliamida 11, PEAD, compósitos com partículas de  $ZnO$ , Envelhecimento em  $H_2S$

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

Mechanical Behavior of Nylon 11, HDPE and their composites filled with Zinc Oxide for Offshore Applications

Vinícius Pereira Maia

March/ 2016

Advisor: Celio Albano da Costa Neto

Course: Metallurgical Engineering

In this study two major polymers used in offshore applications, the High Density Polyethylene (HDPE) and Polyamide 11 (PA11), both processed with zinc oxide have been aging in the presence of H<sub>2</sub>S. The aim was to analyze the mechanical changes in the polymers after the addition of Zinc Oxide particles, and to compare their chemical composition and mechanical properties before and after the exposure to the gas. Tensile tests have been performed in order to evaluate the mechanical behavior. In its microstructural characterization, XRD, SEM and EDS techniques were used. The results show an increase in the Young modulus of PEAD when it's filled with ZnO, while the PA11 remains constant. Decreasing in modulus of the polymer after aging, and a less solubility of the gas in HDPE than in PA11.

Keywords: Nylon 11, HDPE, Composite filled with ZnO, Aging in H<sub>2</sub>S

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1 Motivação</b> .....	1
<b>1.2 Objetivo</b> .....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1 Linhas flexíveis</b> .....	4
2.1.1 Camadas de um duto flexível .....	6
<b>2.2 Características do Polietileno e da Poliamida</b> .....	11
2.2.1 Polietileno .....	11
2.2.2 Poliamida .....	13
2.2.3 Efeito do grau de cristalinidade nas propriedades dos polímeros .....	14
<b>2.3 Difusão, solubilidade e permeabilidade em Polímeros</b> .....	19
2.3.1 Difusão de H <sub>2</sub> S em Polímeros com ZnO .....	22
<b>2.4 Propriedades mecânicas dos polímeros e seus compósitos</b> .....	25
2.4.1 Propriedades mecânicas dos Polímeros visco-elásticos .....	25
2.4.2 Características mecânicas de polímeros com cargas descontínuas .....	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
<b>3.1 Materiais</b> .....	30
<b>3.2 Metodologia</b> .....	31
3.2.1 Envelhecimento em H <sub>2</sub> S .....	34
3.2.2 Ensaios de Tração .....	35
3.2.3 Caracterização microestrutural .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	37
<b>4.1 Distribuição granulométrica das partículas de ZnO</b> .....	37
<b>4.2 Efeito mecânico do ZnO nos polímeros</b> .....	37
<b>4.3 Efeitos do envelhecimento em H<sub>2</sub>S</b> .....	41
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	51
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	52
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	53

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema da permeação do H <sub>2</sub> S na barreira de pressão. (A) H <sub>2</sub> S presente no fluido de produção. (B) H <sub>2</sub> S permeando através da barreira (Área já reagida). (C) Frente de reação do H <sub>2</sub> S com o ZnO. (Adaptado de [4]) .....	3
Figura 2 - Arranjo de diversos tipos de linha em um sistema submarino. (Adaptado de [8]) .....	6
Figura 3 – Exemplo de uma estrutura típica de um duto flexível. (Adaptado de [9]).....	7
Figura 4 - Seção transversal típica de um duto flexível. (adaptado de [10]).....	7
Figura 5 - Seção transversal típica de uma carcaça intertravada. [10] .....	8
Figura 6 - Seções transversais de armaduras de pressão. (a) Perfil Z, (b) Perfil C, (c) Perfil T (com grampo ligando os perfis), (d)Perfil T. (Adaptado de [10]) .....	9
Figura 7 - Representação estrutural da cadeia de um polietileno [13].....	11
Figura 8 - Tipos de PE: (a) PEAD ou PEUAPM, (b) PEBD, (c) PELBD, (d) PEUBD. (Adaptado de[13]) .....	13
Figura 9 – Representações estruturais das cadeias de diferentes tipos de poliamidas. (Adaptado [18]) .....	14
Figura 10- Modelo de Micela Franjada de um material semicristalino (Adaptado de [20]) .....	15
Figura 11 - Modelo das Cadeias Dobradas (Modificado de [22]).....	15
Figura 12 - Estrutura de um esferulito. (Adaptado de [12]).....	16
Figura 13 - Variação do módulo de Young, E, com o grau de cristalinidade do polietileno e seus copolímeros. (Adaptado de [13]) .....	17
Figura 14 - Esquema de absorção de água pelas poliamidas.[23] .....	18
Figura 15 - Processo de difusão de um soluto através de uma membrana.....	20
Figura 16 – Características do volume de um polímero acima e abaixo da temperatura de transição vítrea. (Modificado de [28]).....	22
Figura 17 - Evolução da frente de reação no interior da partícula de ZnO. (Modificado de [30]) .....	23
Figura 18 - Avanço da frente de reação do H <sub>2</sub> S em um compósito PEAD/ZnO em função do tempo observado por diferentes técnicas. (Modificado de [3]) .....	25
Figura 19 - Comportamento dos modelos de Maxwell e Voigt durante diferentes tipos de carregamentos. (a) Fluência (Tensão constante), (b) Relaxação (Deformação Constante). (Modificado de [33]).....	26

Figura 20 - Razão da área de superfície por volume em função da razão de aspecto do reforço. (Modificado de [34]).....	27
Figura 21 - Relação entre rigidez e o tipo e orientação dos reforços em compósitos poliméricos. (Modificado de [34]).....	28
Figura 22 - Fitas e Corpos de Prova da PA11 e do PEAD. ....	30
Figura 23 - Diagrama da metodologia experimental utilizada. ....	31
Figura 24 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração segundo a norma ISO 527-2.33	
Figura 25 - Cuba para ensaio de envelhecimento acelerado do LAMEF.....	34
Figura 26 - Máquina de tração (Modelo Instron 5567).....	35
Figura 27 - Distribuição granulométrica do Óxido de Zinco.....	37
Figura 28 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados na poliamida 11 pura .....	38
Figura 29 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados na poliamida 11 compósito .....	38
Figura 30 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados no PEAD puro.....	39
Figura 31 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados no PEAD compósito .....	39
Figura 32 - Relação entre o módulo de Young e o tempo de exposição ao H <sub>2</sub> S da Poliamida 11 e de seu compósito com o ZnO. ....	41
Figura 33 - Relação entre o módulo de Young e o tempo de exposição ao H <sub>2</sub> S do PEAD e de seu compósito com o ZnO. ....	42
Figura 34 - DRX da Poliamida 11 compósita e pura antes e depois do envelhecimento.....	44
Figura 35 - DRX do PEAD compósito e puro antes e depois do envelhecimento .....	44
Figura 36 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova da Poliamida 11 pura para diferentes tempos de envelhecimento.....	46
Figura 37 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova de compósitos de Poliamida 11 para diferentes tempos de envelhecimento. ....	46
Figura 38 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova do PEAD puro para diferentes tempos de envelhecimento.....	47
Figura 39 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova do PEAD compósito para diferentes tempos de envelhecimento.....	47
Figura 40 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova de PA11 na forma pura e de compósito com ZnO. ....	48
Figura 41 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova de PEAD na forma pura e de compósito com ZnO. ....	48

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo é uma área que investe cada vez mais em pesquisa e desenvolvimento para superar as barreiras tecnológicas que surgem com a necessidade de localizar, alcançar e extrair de forma economicamente viável a matéria prima responsável por grande parte do combustível mundial e dos bens de consumo.

Os poços de extração *offshore* apresentam algumas dificuldades adicionais comparados com poços *onshore*, já que entre a plataforma e a rocha reservatório (formação aonde o petróleo se encontra), além da extensão rochosa, ainda apresentam lâminas d'água que podem chegar a mais de 2000 metros de profundidade. Isso implica em uma ampliação dos fatores mais críticos da produção, como carregamentos mecânicos, gradientes térmicos e ambientes altamente corrosivos.

O uso de novos materiais se torna uma alternativa a se considerar quando se trata da integridade estrutural dos componentes mais críticos de um sistema submarino. Onde muitas vezes é necessário otimizar certas propriedades para determinada aplicação.

## 1.1 Motivação

Um dos maiores problemas de operação na indústria de petróleo são os gases corrosivos que estão misturados ao petróleo e ao gás. Um exemplo disso é no próprio pré-sal brasileiro, onde o problema é agravado devido à presença em altos teores de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) e principalmente de H<sub>2</sub>S (ácido sulfídrico), gases que aceleram a corrosão em materiais em contato com o petróleo. [1]

Poços que operam com uma concentração elevada de H<sub>2</sub>S presente no fluido de produção, que são chamados em inglês por "*sour service*", apresentam uma maior susceptibilidade de desenvolver fragilização causada por sulfeto ou fragilização por hidrogênio. Muitos aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis a esse tipo de corrosão.

Quando a produção se dá a partir de dutos flexíveis, os fluidos transportados para as plataformas ficam em contato com algumas das camadas do riser, uma delas é a barreira de pressão. Esta barreira tem a função de manter a estanqueidade da linha, fazendo com que o fluido não permeie para as camadas seguintes e impedindo as substâncias presentes no fluido de reagirem com as partes metálicas. Para isso, o material presente nessa barreira deve ser quimicamente resistente e não deve ser

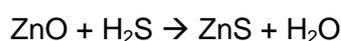
afetado pelas condições de serviço. Os materiais mais comuns empregados para a barreira de pressão incluem a Poliamida 11 e 12 (PA11/12 ou Nylon 11/12), o Polietileno de alta densidade (PEAD) e o PVDF (Fluoreto de polivinilideno). [2]

Devido à molécula de H<sub>2</sub>S ser uma molécula pequena, ela pode se difundir através da barreira interna de polímero nos dutos flexíveis, e acabar reagindo com as camadas metálicas do mesmo, diminuindo assim o tempo de vida útil da estrutura.

Uma maneira de contornar essa situação é a utilização de aços com elevada resistência ao H<sub>2</sub>S em poços onde a presença desse composto é alta. Estes aços, apesar da boa resistência química, são mais caros e normalmente apresentam propriedades mecânicas inferiores à dos aços utilizados em poços do tipo “*sweet service*” (poços com pouca presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S). Muitas das vezes essa menor propriedade mecânica é compensada com maiores espessuras das camadas metálicas [3], o que aumenta também o peso da estrutura. Isso tem um impacto muito grande, sobretudo no que se trata de aplicações em águas ultra profundas.

Uma maneira alternativa encontrada para contornar este problema sem aumentar significativamente o peso do duto foi o desenvolvimento de uma nova camada protetora formada de um novo material termoplástico. Esta camada possui componentes que reagem quimicamente com o H<sub>2</sub>S de forma a parar a difusão e impedir que o gás alcance as regiões metálicas e cause danos de maiores proporções. [4]

Esta nova barreira é feita de material compósito compreendendo um polímero e partículas de ZnO (óxido de zinco). Estas partículas são capazes de reagir com o H<sub>2</sub>S, alterando a composição química do gás através da reação:



O ZnS proveniente da reação ocupa uma porção interna da barreira de pressão, enquanto o ZnO remanescente ocupa o restante da porção da camada externa da barreira, a que se encontra mais próxima do espaço anular do riser. Esta reação ocorre em uma superfície pequena conhecida como “frente de reação” [5]. A Figura 1 exemplifica o que foi citado.

Apesar de ainda não ser utilizado industrialmente, pesquisas recentes [3] apontam resultados satisfatórios em ensaios realizados em escala laboratorial.

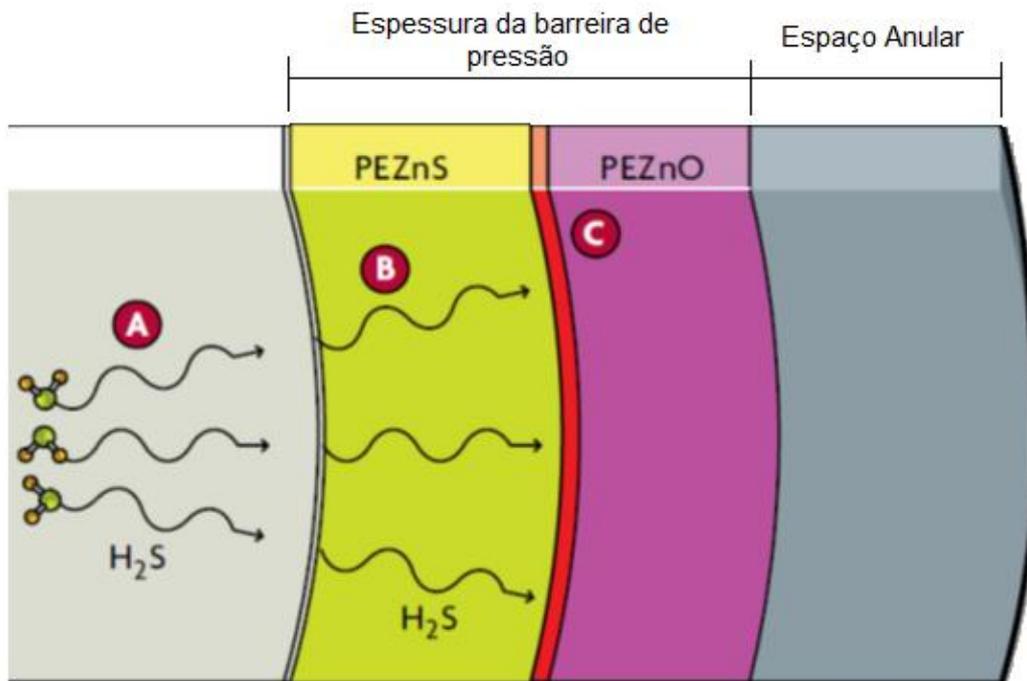


Figura 1 - Esquema da permeação do  $H_2S$  na barreira de pressão. (A)  $H_2S$  presente no fluido de produção. (B)  $H_2S$  permeando através da barreira (Área já reagida). (C) Frente de reação do  $H_2S$  com o ZnO. (Adaptado de [4])

## 1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é analisar as alterações mecânicas sofridas pelos polímeros após a adição das partículas de ZnO e estudar os reflexos em sua composição e em suas propriedades mecânicas provocados pelo envelhecimento do compósito na presença de  $H_2S$ .

Para o estudo foram escolhidos dois tipos de termoplásticos: o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e a Poliamida 11 (PA11) visto que são os polímeros mais utilizados em aplicações na indústria do petróleo, sobretudo em barreira de pressão de risers.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Linhas flexíveis

A primeira estrutura de um duto flexível foi desenvolvida pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) EM 1960, mas só ganhou mercado em 1972. Inicialmente, eles eram utilizados apenas em ambientes relativamente favoráveis para a extração do petróleo [6]. Hoje, estima-se que mais de 3500 dutos flexíveis tenham sido produzidos e implantados ao redor do mundo nos últimos 40 anos. [7]

As principais características de uma linha flexível são a sua baixa rigidez a flexão e sua elevada rigidez axial. Essas características se devem ao uso de camadas de diferentes materiais usados na confecção das paredes do tubo. A baixa rigidez a flexão é devido ao deslizamento entre as camadas, quando há solicitação de cargas internas ou externas. As partes metálicas da parede do tubo são compostas de aços de elevada rigidez responsável por dar resistência a estrutura, enquanto a parte polimérica provê a estanqueidade da linha. Esse tipo de configuração faz as linhas flexíveis se destacarem em alguns aspectos quando comparados com outros tipos de dutos rígidos, como por exemplo, no que se refere à facilidade de instalação, recuperação, transporte e armazenamento, este último, podendo ser realizado com ajuda de carretéis. [2]

Não há um modelo único de linhas flexíveis, e suas características são determinadas a partir das condições do poço para o qual são destinadas. Porém, podemos dividi-las em dois grupos: linha com camadas aderentes (“*bonded*”) e linha de camada não aderente (“*unbonded*” ou “*nonbonded*”). Essas linhas são diferenciadas pelo processo de fabricação. Enquanto nas linhas aderentes as camadas de elastômero, aço e tecido são unidas através do processo de vulcanização, nas linhas não aderentes, essas camadas ficam sobrepostas, podendo deslizar uma em relação à outra.

Os dutos de camadas aderentes foram os primeiros modelos a serem fabricados, e foram projetados principalmente para a pressão externa de explosão. Segundo Dawans e Jarrin (apud SOUSA, 2002) [6] a estrutura aderente parece inadequada para evitar falha no caso de despressurização rápida devido à sua alta absorção de óleo e gás sob pressão e temperatura. Tornando-a, segundo os autores, menos apropriada para condições mais severas de serviço.

Neste estudo abordaremos apenas as linhas flexíveis de camadas não aderentes, por elas serem as mais empregadas em aplicações *offshore*.

Vale ressaltar para melhor esclarecimento e padronização da nomenclatura utilizada neste texto que tubos, dutos ou linhas flexíveis estão relacionados ao mesmo tipo de estrutura. Risers, flowlines e jumpers flexíveis são as denominações dessa estrutura de acordo com a sua posição em um sistema submarino. Onde segundo a norma API 17J temos que:

- Flowlines ou Linhas de fluxo são dutos que ficam dispostos por inteiro ou parcialmente sobre o fundo do mar, ou enterrados sob a areia do leito marinho. Eles são usados em aplicações estáticas e tem a função de unir equipamentos submarinos aos dutos flexíveis de uso dinâmico, como risers, por exemplo, ou dois equipamentos submarinos, como uma árvore de natal a um manifold de produção.
- Risers flexíveis são dutos que ligam as plataformas ou navios a uma flowline ou uma instalação submarina. O riser pode ficar livremente suspenso (livre, catenária), contido em alguma extensão (boia), totalmente retido ou fechado em um tubo (tubos I ou J). Podem ser estáticos ou dinâmicos, o que depende se o equipamento de superfície está fixo ou não.
- Jumpers são curtos trechos de dutos flexíveis usados no fundo do mar ou na superfície em aplicações dinâmicas ou estáticas.

A Figura 2 a seguir exemplifica as aplicações de cada tipo de linha.

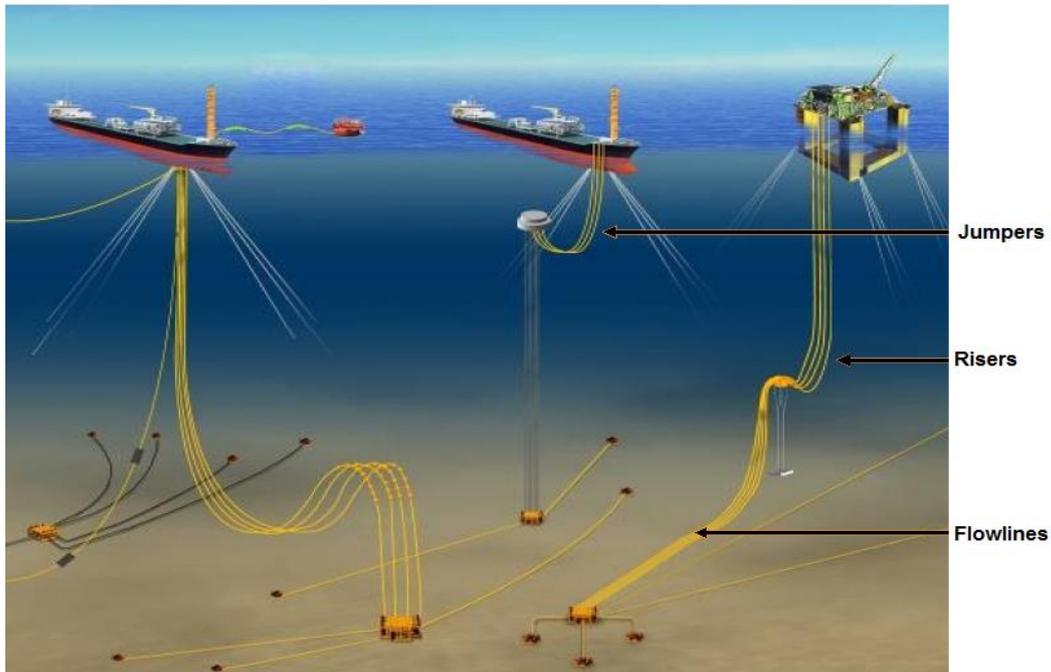


Figura 2 - Arranjo de diversos tipos de linha em um sistema submarino. (Adaptado de [8])

### 2.1.1 Camadas de um duto flexível

Como descrito anteriormente, todas as propriedades estruturais de um riser dependem principalmente da disposição de suas camadas e das propriedades individuais de cada uma. Essas camadas serão analisadas separadamente, de acordo com suas principais funções e posicionamento.

As camadas típicas de um duto flexível assim como sua seção transversal são apresentadas nas Figuras 3 e 4 respectivamente.



Figura 3 – Exemplo de uma estrutura típica de um duto flexível. (Adaptado de [9])

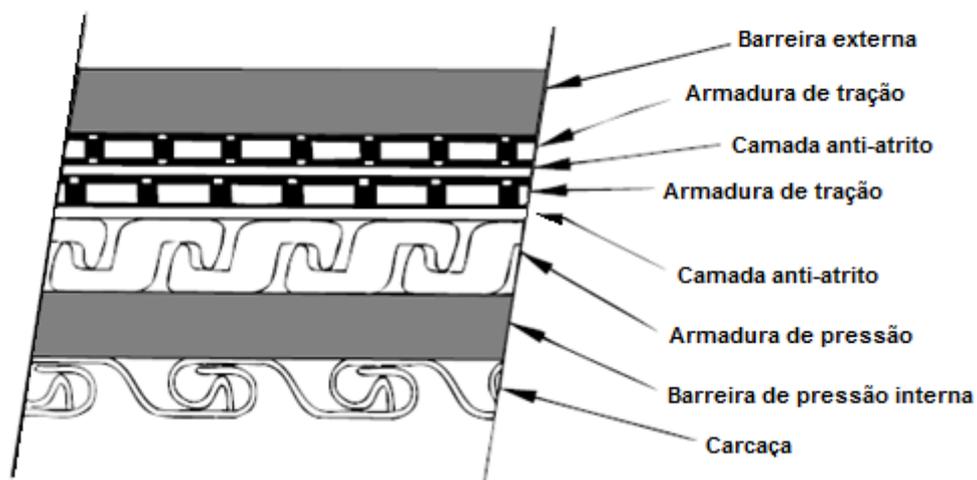


Figura 4 - Seção transversal típica de um duto flexível. (adaptado de [10])

### 2.1.1.1 Carcaça Intertravada

É a primeira camada de dentro para fora do tubo e mantém contato com o fluido transportado no interior do duto. Ela é constituída pelo intertravamento de fitas metálicas. A presença um pequeno passo e de uma pequena folga entre as fitas confere a esta camada uma alta flexibilidade. Uma seção transversal desta camada é apresentada na Figura 5 a seguir:

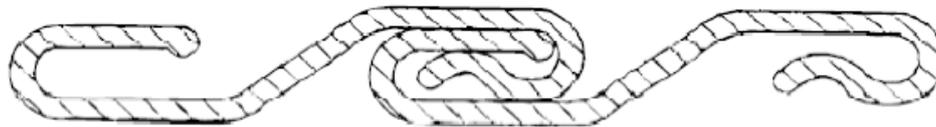


Figura 5 - Seção transversal típica de uma carcaça intertravada. [10]

Suas principais funções são:

- Prevenir o colapso do tubo, que pode ocorrer caso a pressão interna sofra uma queda repentina. Queda esta que se deve principalmente pela presença de gases no fluido transportado.
- Conceder resistência a abrasão devido as partículas presentes nos fluidos transportados ou pela passagem de ferramentas por dentro da linha.
- Prevenir o colapso devido a atuação de cargas radiais distribuídas, como pressão externa e *squeeze*, e de cargas radiais concentradas, como o *crushing*.

Os aços utilizados em sua fabricação devem possuir boa resistência a corrosão. Sua seleção deve ser baseada na composição dos fluidos internos e nos carregamentos que esta camada será submetida. Os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L são os mais comumente utilizados nessa aplicação, podendo ou não passar por tratamentos para aumentar sua resistência a corrosão [6].

#### 2.1.1.2 Camada interna ou barreira de pressão

Esta camada é o foco deste estudo, ela é mais simples que as camadas metálicas quando se trata de seus aspectos construtivos. Sua aparência é a de um tubo comum que é extrusado sobre a carcaça interna e recobre o tubo por toda a sua extensão.

Como já enunciado, sua principal função é não permitir que o fluido transportado pelo *riser* entre em contato com as camadas mais externas do mesmo, ou seja, garantir sua estanqueidade. Por esta razão os materiais que compõem esta camada devem possuir resistência química ao fluido e não comprometer a estrutura do *riser* quando submetidos a condição de operação. Sendo mais comum a utilização da Poliamida 11 e 12, PEAD e PVDF. [6]

Apesar de possuir uma boa resistência química, em poços com uma concentração elevada de gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no fluido transportado, a barreira de pressão é permeada por esses gases deixando-o alcançar o espaço anular, onde se encontram as próximas camadas metálicas do *riser*.

### 2.1.1.3 Armadura de pressão

Esta camada é conhecida como armadura de pressão devido a sua funcionalidade. Ela é opcional e funciona como suporte da carcaça intertravada, auxiliando a resistir a cargas de colapso do tubo; e da camada polimérica, ajudando esta camada a suportar a pressão interna do fluido no interior do tubo.

Ela é constituída por um ou dois arames de aço enrolados em espiral de pequeno passo. Apresenta baixa rigidez a axial e a flexão por estar assentada com ângulos próximos a  $90^\circ$ .

A armadura de pressão pode apresentar diversas geometrias, como mostrado na Figura 6 abaixo. Porém, a mais utilizada nas linhas flexíveis é o perfil Z, de onde vem a denominação espiral ou camada zeta.

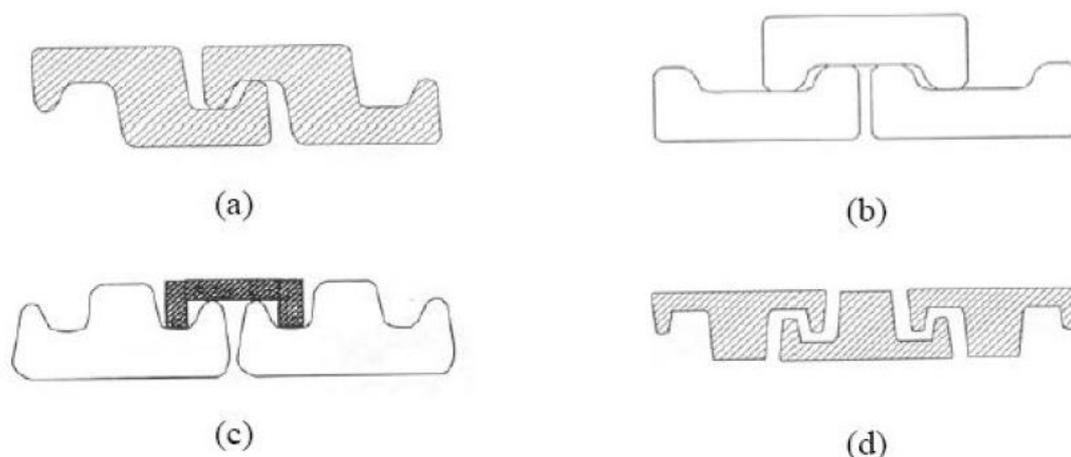


Figura 6 - Seções transversais de armaduras de pressão. (a) Perfil Z, (b) Perfil C, (c) Perfil T (com grampo ligando os perfis), (d) Perfil T. (Adaptado de [10])

Esta camada é geralmente fabricada com aço carbono, e o teor de carbono depende das tensões impostas sobre a estrutura quando o *riser* se encontra em operação. Quando há necessidade de uma maior resistência mecânica, aumenta-se o teor de carbono, em contrapartida, a resistência a corrosão do aço diminuirá.

#### 2.1.1.4 Camada Anti-atrito

Camada que tem a função de evitar a fricção e o desgaste das camadas metálicas devido ao movimento relativo entre elas. Ela é feita de uma camada não metálica, normalmente Polietileno ou Poliamida, e apresentam formato de tubo ou fitas de pequena espessura.

#### 2.1.1.5 Armadura de Tração

Esta armadura é formada por um número par de camadas de arame, geralmente duas ou quatro, que são enroladas de forma helicoidal em sentidos opostos. O perfil dos arames pode ser plano, retangular ou circular e eles são enrolados sobre uma camada que serve de suporte. O ângulo de enrolamento desses arames é um fator importante para o balanço da resistência axial e radial da estrutura. Ângulos entre 20° e 35° conferem uma grande resistência radial e são usados em linhas de alta pressão, porém, é mais comum encontrar dutos que apresentem uma angulação próxima a 55°, uma vez que ângulos maiores podem comprometer a flexibilidade da linha.

A principal função dessa armadura é resistir a cargas axiais e a pressão interna, além de conferir rigidez à torção ao *riser*.

O material normalmente empregado nessa camada é o aço carbono, ele costuma apresentar teores de carbono superiores aos aços utilizados na armadura de pressão, já que a tensão sobre os arames devido ao carregamento aplicado na linha é maior.

#### 2.1.1.5 Camada polimérica externa

Ela é semelhante à da barreira polimérica interna de pressão. Esta camada também é extrusada sobre a camada imediatamente anterior e são fabricadas normalmente de RILSAM 400 TL para os *risers* e polietileno de alta densidade para os *flowlines*.

Suas funções principais são: proteger a integridade dos componentes internos do ambiente externo e evitar a instabilidade estática da armadura de tração.

## 2.2 Características do Polietileno e da Poliamida

Uma característica distinta dos polímeros, quando comparado com outros tipos de materiais (metais e cerâmicos), é que os polímeros são visco elásticos. Este comportamento mecânico está relacionado com a maneira que o material responde mecanicamente a cargas ou deformações aplicadas. A dependência do tempo dessas solicitações afeta diretamente a resposta do polímero que pode apresentar, como por exemplo, diferentes tensões de escoamento dependendo da taxa de deformação imposta. Fenômenos de relaxação e fluência são comuns durante a vida de serviço desses materiais. A dependência do tempo pode ocorrer em intensidades diferentes de acordo com a disposição química e molecular das cadeias poliméricas de cada polímero. [11]

O polietileno e a poliamida, além da viscoelasticidade, apresentam outra característica similar; ambos são termoplásticos. Polímeros termoplásticos, ao contrário dos termofixos, sofrem perda gradual de resistência com o aumento da temperatura. Esta perda de resistência está relacionada com a quebra das ligações secundárias existentes entre as cadeias poliméricas nas fases cristalinas do material, facilitando o movimento relativo entre elas quando uma carga é aplicada. [12]

Apesar das características similares, suas propriedades sofrem grande influência de suas estruturas moleculares distintas.

### 2.2.1 Polietileno

O polietileno é o polímero mais conhecido no mundo. Suas aplicações são as mais diversas, podendo estar presente desde sacolas de supermercado a tubulações de água ou gás.

A sua estrutura é bastante simples, o que fez deste material um dos pioneiros no estudo de diversas características dos materiais poliméricos. A Figura 7 exemplifica a estrutura química de uma macromolécula de polietileno.

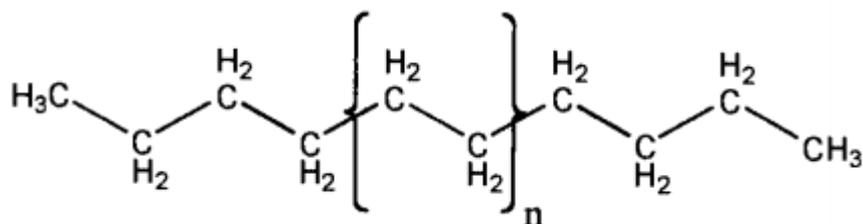


Figura 7 - Representação estrutural da cadeia de um polietileno [13]

Ela é formada através da polimerização do composto orgânico etileno ( $C_2H_4$ ), onde a dupla ligação de cada molécula desse composto é quebrada, e os dois elétrons remanescentes fazem ligações simples com outros dois átomos de carbono pertencentes a outras moléculas etileno. [14]

Em sua formação, dependendo das condições da reação e do sistema catalítico empregado em sua polimerização, podem ser formados cinco tipos diferentes de polietileno [15]:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM)
- Polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD)

As diferenças desses tipos de polietileno são basicamente as ramificações e o peso molecular que acabam modificando a natureza do material. O número de ramificações das cadeias principais acaba aumentando a quantidade de defeitos na estrutura semicristalina dos polímeros, como veremos mais adiante neste trabalho, afetando assim suas propriedades. [13] A Figura 8 ilustra esquematicamente a diferença entre os diversos tipos de polietileno.

A estrutura química do polietileno de ultra-alto peso molecular é bastante parecida com ao polietileno de alta densidade e eles se diferenciam apenas no peso molecular, onde no PEAD é 500.000 e no PEUAPM ela fica em torno de  $3 \times 10^6$  (ASTM D4020), ou seja, os PEUAPM apresentam cadeias mais longas. [15]

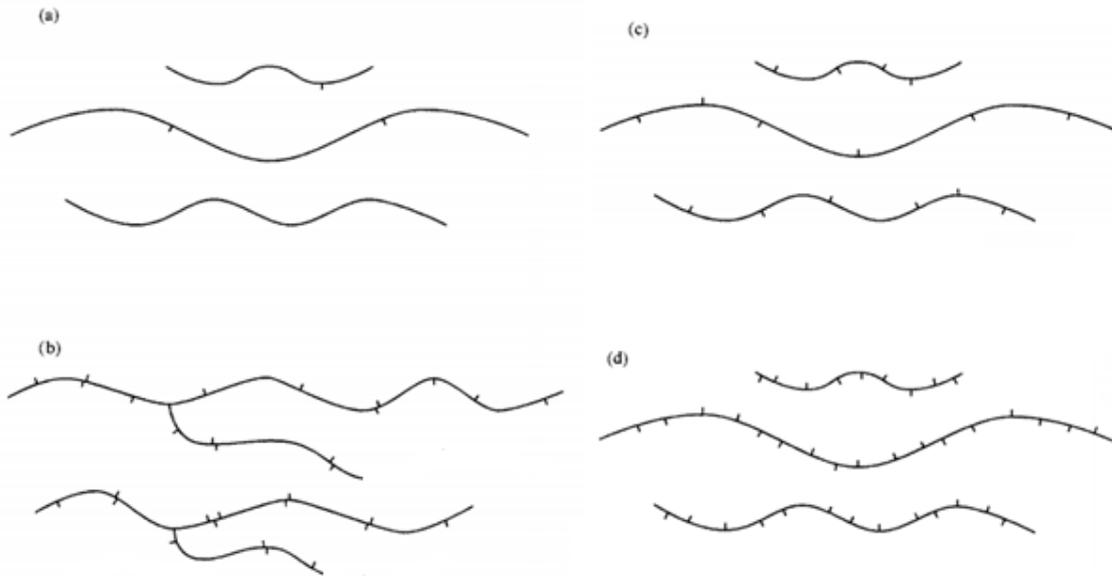


Figura 8 - Tipos de PE: (a) PEAD ou PEUAPM, (b) PEBD, (c) PELBD, (d) PEUBD. (Adaptado de[13])

### 2.2.2 Poliamida

As poliamidas, também conhecida por nylons, são polímeros que contêm o grupo amida ( $R-CO-NH-R'$ ) repetidas vezes em sua cadeia polimérica. Sua aplicação na indústria teve início em 1938, inicialmente em forma de fibras, sendo posteriormente fabricados em formas de filmes, perfis extrusado, moldados, etc. Os diferentes meios de processamento ampliaram sua gama de aplicações desde então [16]. Atualmente, a poliamida 6 e a 6,6, tipos mais comuns de poliamidas, são bastante utilizadas nas indústrias mecânicas, elétricas e químicas além de substituírem alguns aços comerciais na construção civil enquanto que a poliamida 11 é mais usada na indústria automobilística e em aplicações *offshore*, como em umbilicais, etc. [17]

Algumas propriedades que podemos destacar na poliamida que a torna um material técnico com uma variedade bem grande de aplicações é a facilidade de processamento, resistência ao desgaste e a abrasão, alta temperatura de fusão quando comparado aos poliésteres e boa resistência ao impacto. Apesar de possuir inúmeras vantagens, a aplicação deste material é limitada pela sua sensibilidade a triaxialidade de tensões, fragilidade ao entalhe, natureza higroscópica e instabilidade dimensional, segundo Tzika (2000, apud NOVAES, 2005) [16].

Assim como o polietileno, existem diferentes tipos de poliamidas que dependem diretamente do sistema catalítico empregado e dos monômeros utilizados em sua síntese. Quando a poliamida é preparada a partir de um único monômero, sua

nomenclatura é dada através do número de carbonos do monômero que deu origem a cadeia linear formada. Quando dois reagentes são utilizados na sua produção, sua nomenclatura é dada por dois números, onde o primeiro se refere ao número de carbonos da diamina (moléculas com dois grupos de  $\text{NH}_2$ ) e o segundo número se refere ao número de carbonos no ácido dicarboxílico. A Figura 9 abaixo ilustra a estrutura química dos monômeros de alguns tipos de poliamidas.

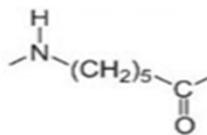
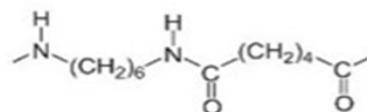
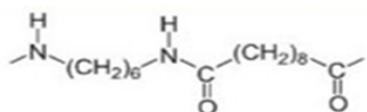
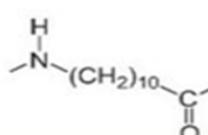
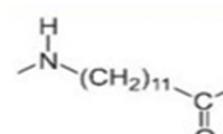
Poliamida (Náilon)	Monômero
6	
6,6	
6,10	
11	
12	

Figura 9 – Representações estruturais das cadeias de diferentes tipos de poliamidas. (Adaptado [18])

### 2.2.3 Efeito do grau de cristalinidade nas propriedades dos polímeros

Os polímeros semicristalinos são caracterizados por apresentarem regiões cristalinas, que possuem um arranjo atômico tridimensional e ordenado das cadeias moleculares, e regiões, amorfas que não apresentam ordenação bem definida. As fases cristalinas são responsáveis pela resistência mecânica e térmica, e as fases amorfas são responsáveis por conceder ao material tenacidade e flexibilidade [19]. A Figura 10 ilustra a morfologia do modelo simplificado criado inicialmente para o estudo

dos polímeros, ele ficou conhecido como Modelo da micela franjada. Nele, as regiões cristalinas estão dispersas de maneira aleatória em meio a regiões amorfas.

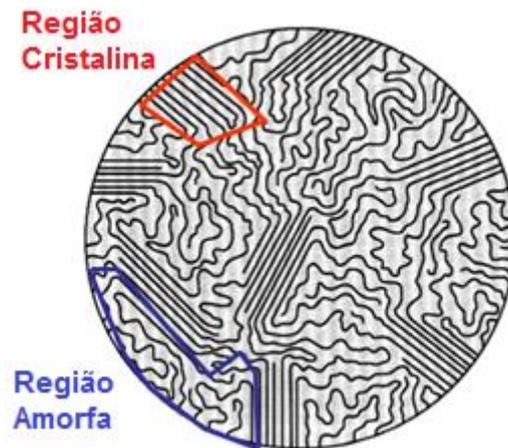


Figura 10- Modelo de Micela Franjada de um material semicristalino (Adaptado de [20])

Keller (1957, apud Sperling L.H., 2006) [21] propôs posteriormente que as cadeias poliméricas se dobras sobre elas mesmas e a região cristalina apresenta uma forma plana e fina. Com essa descoberta, um novo modelo surgiu para complementar o modelo simplificado anterior, este modelo foi conhecido como modelo das cadeias dobradas, ilustrado na Figura 11. Neste modelo, a molécula se dobra de maneira regular sobre um plano de dobramento.

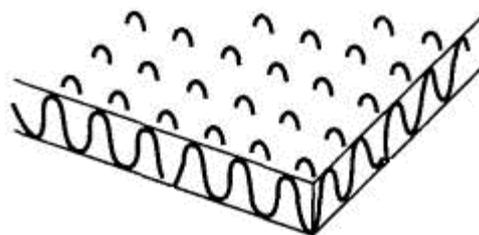


Figura 11 - Modelo das Cadeias Dobradas (Modificado de [22])

O processo de cristalização dos polímeros a partir do estado fundido é similar aos dos metais devido ao surgimento de núcleos de crescimento. A partir destes núcleos, as cadeias crescem até encontrarem as cadeias formadas pelo núcleo vizinho, formando estruturas análogas aos grãos nos metais. Nos polímeros esta estrutura é chamada de esferulito. Entretanto, devemos ressaltar que os esferulitos

são constituídos de diversos cristais lamelares e regiões amorfas. A Figura 12 a seguir ilustra a morfologia de um esferulito.

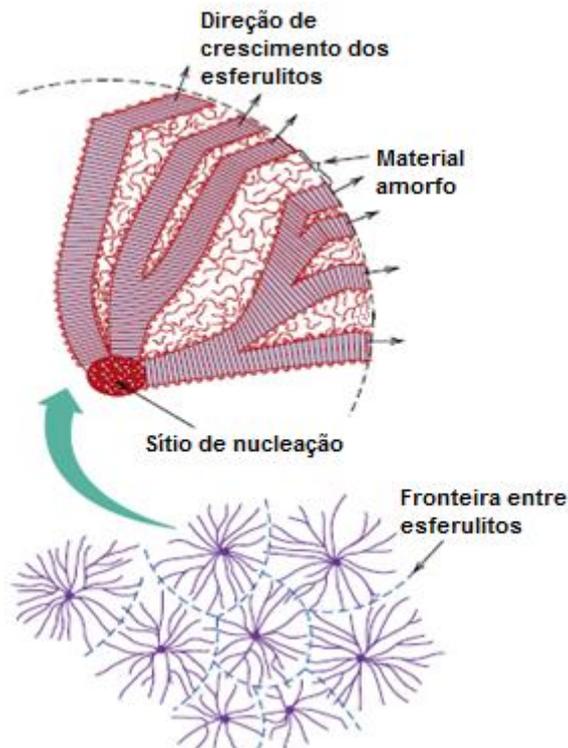


Figura 12 - Estrutura de um esferulito. (Adaptado de [12])

Polímeros cristalizados a partir do estado fundido nunca são completamente cristalinos. Isto ocorre porque o alto grau de emaranhamento das cadeias neste estado torna impossível a total ordenação das mesmas durante a cristalização. Logo, o polímero pode ser totalmente amorfo até quase totalmente cristalino, e com base na proporção de cada região podemos definir o seu grau de cristalinidade. A ordenação das cadeias emaranhadas durante a cristalização está relacionada com alguns fatores, tais como: resfriamento a partir da temperatura de fusão e estrutura das cadeias moleculares. Visto que quanto mais rápido o resfriamento, menor o tempo das cadeias moleculares se ordenarem e menor será a cristalinidade do polímero. Já em relação à complexidade das cadeias, polímeros que apresentam uma estrutura das cadeias moleculares complexas, como polímeros de ligação cruzadas, apresentam uma maior dificuldade em sua cristalização. Ao contrário, polímeros com cadeias moleculares lineares são mais propensos à cristalização. [12]

No Polietileno, assim como em outros polímeros semicristalinos, o grau de cristalinidade está diretamente ligado às características físicas e mecânicas do

material, como por exemplo, o Módulo de Young, como é observado na Figura 13 abaixo.

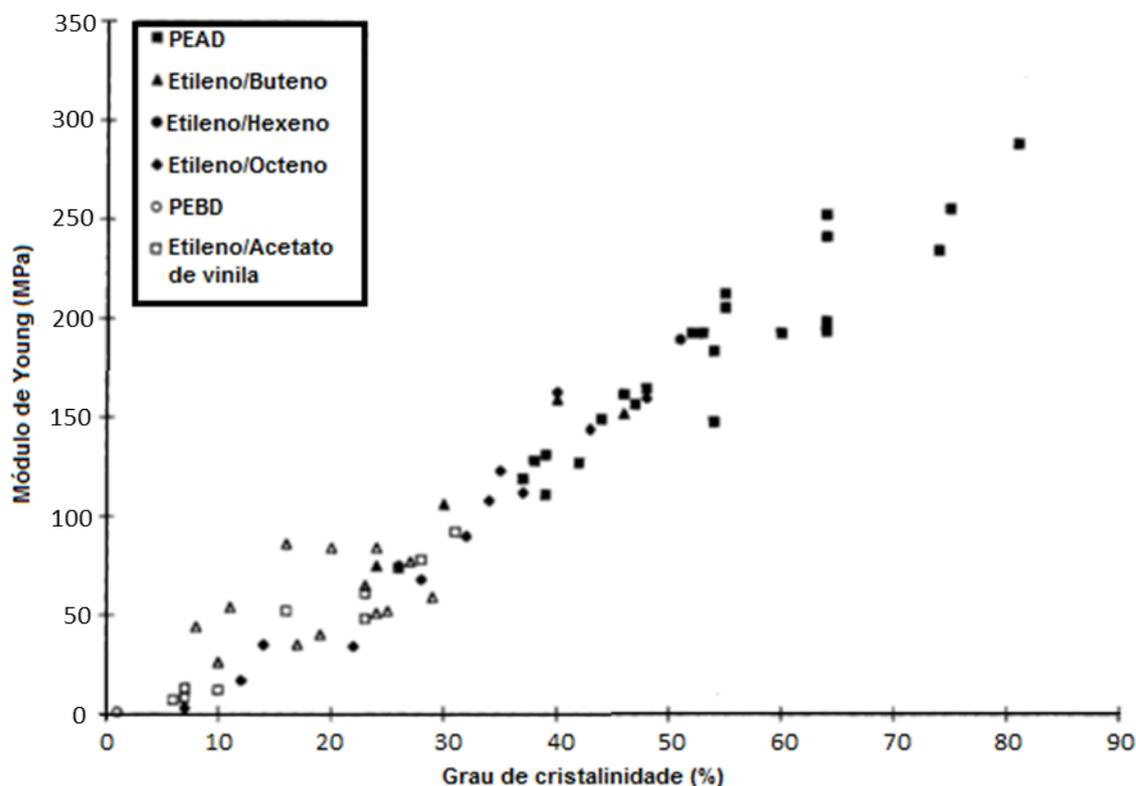


Figura 13 - Variação do módulo de Young, E, com o grau de cristalinidade do polietileno e seus copolímeros.

(Adaptado de [13])

No que diz respeito a propriedades físicas podemos citar, como por exemplo, que a diminuição dos espaços intermoleculares presentes nas zonas amorfas dificulta a difusão de líquidos e gases através do polímero, diminuindo a sensibilidade do polímero a solventes. Podemos destacar também efeito na densidade do polímero, uma vez que a região cristalina é mais densa do que a região amorfa. [14]

A temperatura de fusão, um dos maiores limitadores comerciais da utilização de polímeros, também sofre o efeito da morfologia de suas cadeias, como massa molar e grau de ramificações. Isto ocorre, pois o aumento das pontas das cadeias aumenta a quantidade de defeitos nos cristais, diminuindo sua temperatura de fusão.

Outros exemplos do efeito da cristalinidade nos polímeros são visivelmente observados entre os diversos tipos de polietilenos, conforme a tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietilenos. (Modificado de [13])

	PEUBD	PEBD	PEAD	PEUAPM
<b>Densidade (g / cm<sup>3</sup>)</b>	0,910 - 0,925	0,915 - 0,935	0,941 - 0,967	0,93
<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>	125	106 - 112	130 - 133	132
<b>Tensão de ruptura (MPa)</b>	14 - 21	6,9 - 17.2	18 - 30	20 - 41
<b>Elongação até a ruptura (%)</b>	200 - 1200	100 - 700	100 - 1000	300
<b>Módulo de flexão (MPa)</b>	248 - 365	415 - 795	689 - 1654	---
<b>Resistencia ao Impacto Izod (J/m)</b>	---	0,67 - 21	27 - 160	Não quebra
<b>Dureza (Shore D)</b>	41 - 53	45 - 60	60 - 70	---

A influência do grau de cristalinidade da poliamida, assim como no Polietileno, é marcante em suas propriedades físicas. Porém, o efeito da cristalinidade nesse polímero não pode ser abordado sem se levar em conta a absorção de água. Isso ocorre devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio que mantêm unidas às amidas adjacentes. A presença de água nas poliamidas funciona como plastificantes, reduzindo o emaranhamento e as ligações entre as moléculas da região cristalina, aumentando com isso o seu volume e mobilidade. A temperatura de transição vítrea (Tg) de polímeros que absorveram água é menor após a absorção, [23] A Figura 14 abaixo exemplifica a quebra da ligação de hidrogênio entre as cadeias de poliamida.

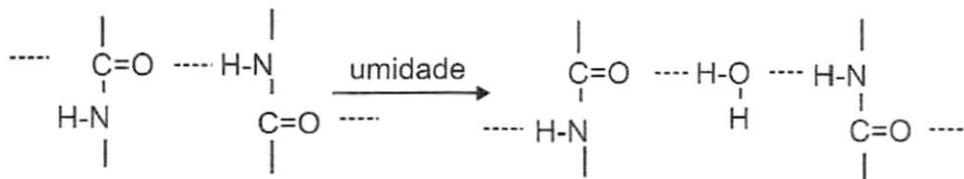


Figura 14 - Esquema de absorção de água pelas poliamidas.[23]

O grau de cristalinidade e a absorção de água apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas da poliamida, a absorção de água representa uma menor resistência mecânica, maior ductilidade e menor encolhimento pós-moldagem. Aumento do grau de cristalinidade tem o efeito oposto em todas as propriedades referidas acima. [23]

O grupamento amida presente na estrutura da poliamida está relacionado com a quantidade de água absorvido pelo polímero. Segundo MARGOLES (1985, Apud NOVAES, 2005) [16], a poliamida 6, possui 38% de amida em sua estrutura, absorvendo 5 vezes mais água (Ensaio ASTM D570) que a poliamida 12, que possui 22% de amida em sua estrutura. A Tabela 2 abaixo detalha a porcentagem de água

absorvida em diferentes tipos de poliamidas após a exposição em atmosferas com presença de água.

Tabela 2 - Absorção de água em diferentes tipos de poliamida. [19]

	PA11	PA12	PA 6	PA 66	PA 6-12
<b>Após 24h de imersão em água</b>	0,3	0,25	1,7	1,5	0,4
<b>50% UR, No equilíbrio</b>	0,9	0,8	3,3	3,2	1,5
<b>Saturação</b>	1,9	1,8	10,5	8,5	2,8

### 2.3 Difusão, solubilidade e permeabilidade em Polímeros

Difusão é o fenômeno de transporte de massa por movimentos atômicos em materiais sólidos. Para que um átomo no interior de um sólido se mova, duas condições são necessárias: (a) A existência de um espaço vazio adjacente e (b) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações com seus átomos adjacentes e causar alguma distorção da estrutura durante o seu deslocamento. Normalmente, esta energia adquirida pelo átomo é vibracional, o que torna este mecanismo de deslocamento atômico dependente da temperatura. Ou seja, com o aumento da temperatura, uma maior fração do número total de átomos adquire energia suficiente para serem capazes de realizar os movimentos difusionais. [12]

Uma das forças que promove o transporte de soluto entre dois meios separados por uma membrana é a diferença de concentração. O fenômeno de transporte tenta lentamente equalizar a concentração ou o potencial químico do soluto nas fases separadas pela membrana. Este processo pode ser descrito pela equação 1, também conhecida como primeira lei de Fick, que relaciona o fluxo  $J$ , e o gradiente de concentração unidirecional  $(\delta c / \delta x)$ , da seguinte maneira:

$$J = -D \left( \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (1)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão. Quando falamos de um regime não estacionário, o tempo se torna uma variável, devemos então utilizar a equação 2, também conhecida como segunda lei de Fick:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{x} \left( D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (2)$$

A equação acima pode ser simplificada quando o coeficiente de difusão é invariante com o tempo,  $t$ , a distância,  $x$  e a concentração,  $c$ , [24] conforme a equação 3 abaixo.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (3)$$

O processo de difusão de moléculas através de um material a partir de um ambiente com maior concentração para um com menor concentração é chamado de permeação, e ocorre conforme a Figura 15.

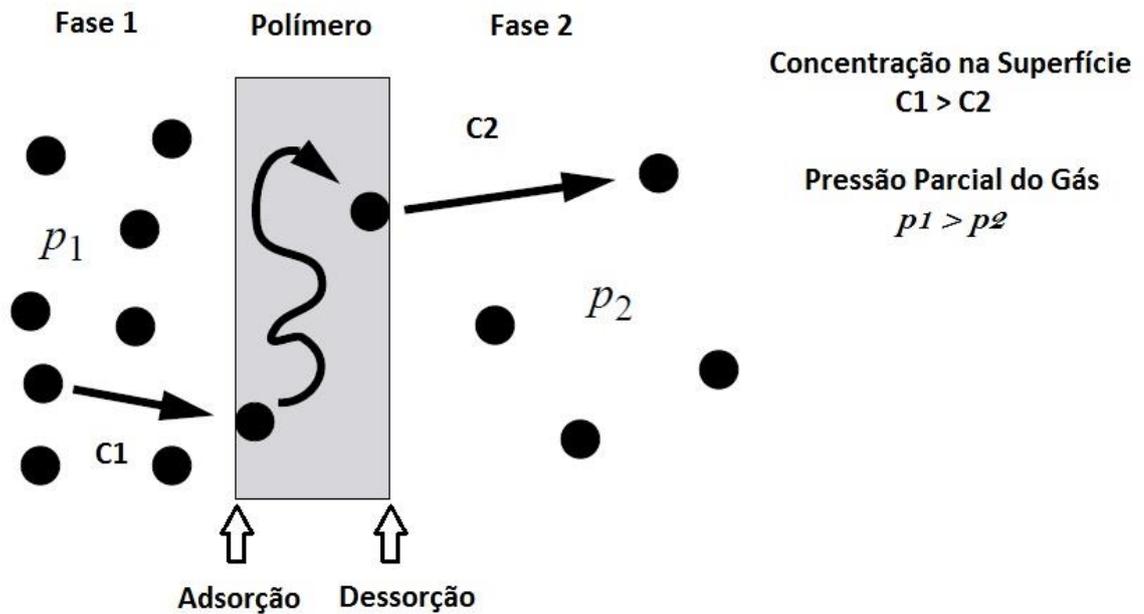


Figura 15 - Processo de difusão de um soluto através de uma membrana.

Normalmente este processo se dá em 3 etapas:

- Adsorção da molécula de gás na superfície do material
- Difusão através da membrana
- Dessorção na superfície oposta da membrana

A permeabilidade de uma molécula em um polímero pode ser quantificada e é definida como o produto do coeficiente de solubilidade,  $S$ , referente à adsorção do

soluto e do coeficiente de difusão, referente a difusão do soluto no interior do polímero [25]. Conforme a equação abaixo:

$$P = D \cdot S \quad (4)$$

Esta equação mostra que a permeabilidade de um gás através de um polímero pode ser determinada através do cálculo de D e de S separadamente. Estas duas variáveis estão intimamente relacionadas com a temperatura e são independentes da espessura da membrana [26]. Se considerarmos que a adsorção dessas moléculas é muito mais rápida que a difusão delas para o interior do polímero, podemos assumir que a difusão comanda o processo de permeação das moléculas.

Já a distribuição de concentração de soluto entre o ambiente e a membrana polimérica é descrita pela lei de distribuição de Nernst [27] que em casos de transporte de gases ou vapores é descrita da seguinte maneira:

$$c = S(T, c) \cdot p_1 \quad (5)$$

Onde c é a concentração de soluto no interior o polímero e p é a pressão parcial do gás na superfície da membrana. Para um gás ideal que não interaja quimicamente com a membrana polimérica em questão ou presente em baixas concentrações, o termo S da equação acima pode ser associada à lei de Henry se tornar constante, e a concentração no interior do polímero fica linearmente relacionada a pressão parcial do gás para uma determinada temperatura. [28]

O fenômeno de transporte de um soluto costuma variar de acordo com o material utilizado como membrana e como soluto. Quando se trata de membranas poliméricas, este fenômeno é afetado basicamente por 2 características: o volume livre no interior do polímero e a mobilidade das cadeias em seu interior. [27]

Essas duas características são profundamente afetadas pela temperatura de transição vítrea do polímero. Polímeros com menores temperaturas de transição vítrea possuem maior mobilidade das cadeias poliméricas por possuírem maior volume livre, portanto apresentam maior coeficiente de difusão. A Figura 16 a seguir ilustra esta relação.

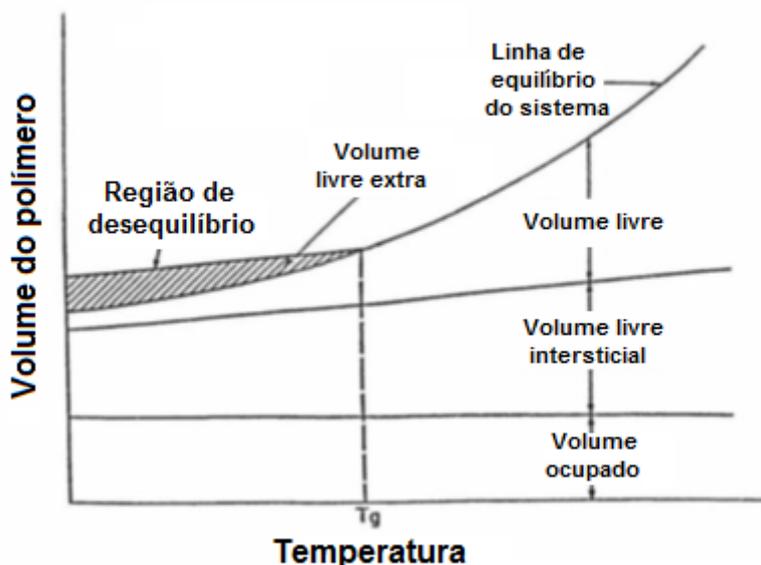


Figura 16 – Características do volume de um polímero acima e abaixo da temperatura de transição vítrea.  
(Modificado de [28])

Para os polímeros tratados aqui, temos que para o PEAD a temperatura de transição vítrea está em uma faixa em torno de  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  e para a PA11, esta temperatura está por volta dos  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . [29]. Isso mostra que o polietileno está mais propenso a apresentar uma maior mobilidade molecular do que a poliamida nas temperaturas usuais de operação.

### 2.3.1 Difusão de $\text{H}_2\text{S}$ em Polímeros com ZnO

Recentemente X. Lefebvre [3] publicou um artigo a respeito do desenvolvimento de barreiras Anti- $\text{H}_2\text{S}$  utilizando partículas de óxido de zinco. Neste artigo ele cita que o processo no qual o gás permeia através de um polímero que contenha partículas de óxido dispersas em seu interior é o resultado da disputa entre dois mecanismos: Difusão do  $\text{H}_2\text{S}$  na matriz polimérica e reação do gás com as partículas de óxido. Estes dois mecanismos geram uma frente de reação numa pequena área que avança através da espessura do polímero. Para um dado coeficiente de difusão de  $\text{H}_2\text{S}$ , quanto mais reativa for a partícula de ZnO, menor a área de reação.

A reação química ocorre nas partículas de óxido de zinco que estão presentes no interior do polímero, por isso a quantidade de gás que circunda cada partícula disponível para a reação é função do mecanismo de difusão descrito no tópico anterior. Tanto a difusão quanto a reação podem ser tratados de maneiras

independentes quando ocorre na escala do material, visto que a concentração de gás ao redor das partículas de ZnO depende de ambos, transporte do H<sub>2</sub>S por difusão e sua taxa de neutralização na partícula.

X. Lefebvre [3] trata desta reação Sólido-Gás através do modelo desenvolvido por Yagi e kunii, conhecido por modelo de núcleo minguante. Esse modelo propõe que a reação química ocorre primeiramente na camada externa da partícula e então se move para seu interior, deixando para trás uma região totalmente convertida e inerte comumente chamada de 'cinza'. A Figura 17 a seguir ilustra o processo.

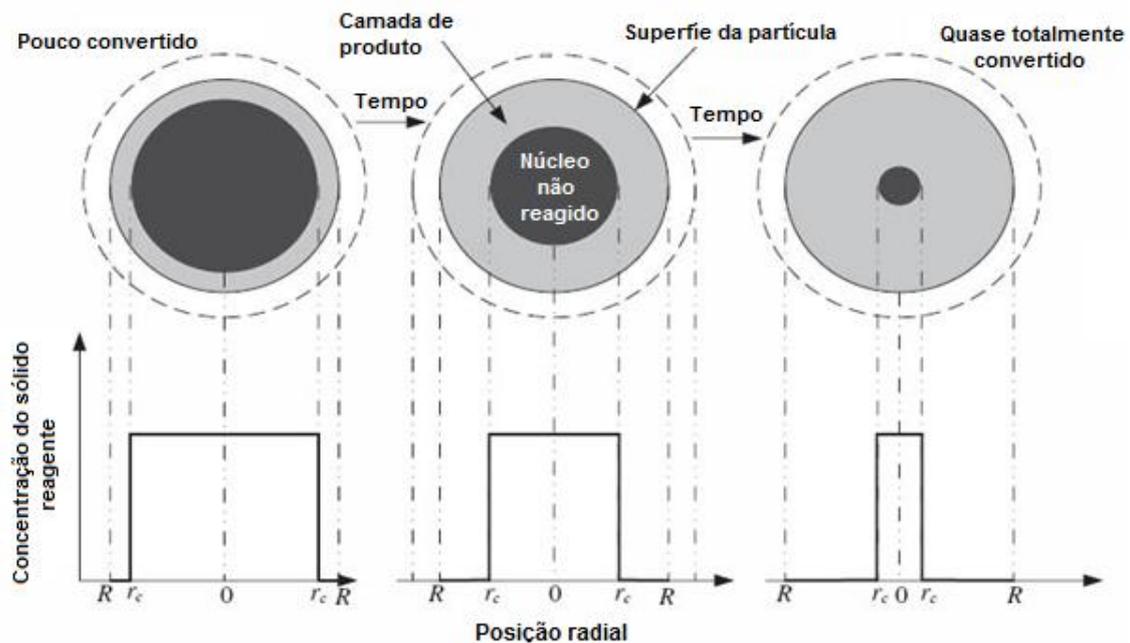


Figura 17 - Evolução da frente de reação no interior da partícula de ZnO. (Modificado de [30])

A cinética de reação deste modelo está baseada em processos que ocorrem sucessivamente. As resistências a reação provocada por cada um desses processos costumam ser diferentes umas das outras, logo, por ocorrerem sucessivamente, é possível considerar apenas um desses processos como controlador da cinética de reação. Portanto, o processo mais lento impõe a sua velocidade nos outros processos e se torna o processo limitador da reação. De maneira geral, os processos intermediários da reação sólido-líquido são divididos em [31, 3]:

- Transferência de massa do meio gasoso para a superfície da partícula sólida reagente. No caso estudado, esta superfície é a camada entre o polímero e a partícula. Este mecanismo está relacionado com a habilidade do gás de sair do polímero e adentrar na partícula. O

coeficiente de transferência de massa entre o polímero e a partícula,  $k_D$ , é por definição igual a  $D_{pol.}/R_0$  [32]: a taxa de difusão no polímero dividido pelo raio das partículas de ZnO;

- Difusão dos reagentes através dos poros do produto formado ou da parte sólida já reagida. Ou seja, a difusão do  $H_2S$  através da camada de ZnS já formada até a parte não reagida. A difusão através desta camada é controlada pelo coeficiente de difusão do gás através do sulfeto de zinco,  $D_{ZnS}$ .
- Reação química entre o gás e o núcleo sólido que ainda não reagiu. Nesta etapa, o  $H_2S$  é transformado em  $H_2O$  e o ZnO é transformado em ZnS. A velocidade da reação é controlada pela constante cinética da reação,  $k_c$ ;
- Difusão dos produtos gasosos de volta a parte externa da partícula. O  $H_2O$  formado através da reação difunde de volta para a superfície externa. De acordo com X. Lefebvre a presença de água tende a favorecer a reação global.
- Transferência de massa do produto formado ( $H_2O$ ) da partícula (ZnO) para o polímero (PA11 ou PEAD).

Alguns resultados obtidos por Lefebvre [3], Figura 18, mostram o avanço da frente de reação do gás  $H_2S$  em corpo de prova de Polietilenos com presença de ZnO, imersos em meio com  $H_2S$ , em pressões menores que 6 bar e temperaturas entre 20°C e 60°C. O acompanhamento foi feito através de microscopia óptica para identificar as diferenças de coloração entre as partes reagidas e não reagidas e ensaio de microsonda eletrônica (EPMA) para distingui-las através da composição química.

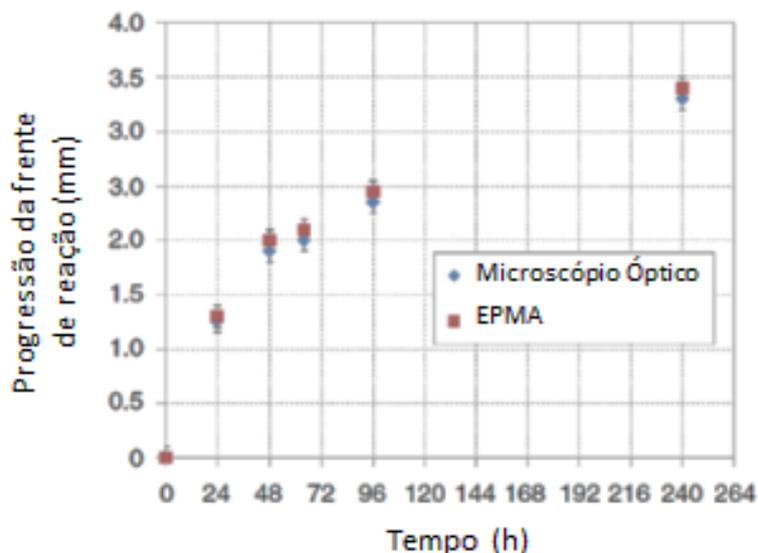


Figura 18 - Avanço da frente de reação do H<sub>2</sub>S em um composto PEAD/ZnO em função do tempo observado por diferentes técnicas. (Modificado de [3])

## 2.4 Propriedades mecânicas dos polímeros e seus compósitos

### 2.4.1 Propriedades mecânicas dos Polímeros visco-elásticos

Uma característica mecânica dos polímeros, é que a resposta a uma determinada tensão ou deformação é bastante dependente da taxa e do tempo que o carregamento é aplicado. Esse fenômeno que ocorre nos polímeros é o meio termo do que acontece para os sólidos elásticos, onde há uma proporção entre a carga aplicada e a deformação (Lei de Hook), e o que acontece para os líquidos viscosos, onde a tensão é proporcional a taxa de deformação e independente da deformação. A esse comportamento mútuo, se dá o nome de visco – elasticidade.

Por se comportar de tal maneira, os polímeros tendem a se deformar até mesmo quando o carregamento nele aplicado é constante, ou vice-versa, tendem a sofrer uma relaxação da tensão quando a deformação é mantida constante. Logo, é necessário prever tais fenômenos para estipular em que condições e durante quanto tempo o polímero pode permanecer em serviço. Para isso, alguns modelos foram criados [33], tais como o modelo de Maxwell e o modelo de Voigt.

Ambos os modelos fazem associações do comportamento mecânico dos polímeros com sistemas onde molas e amortecedores são dispostos em diferentes configurações. Sem entrar no mérito de cada modelo, será exemplificado o comportamento desses polímeros de maneira geral através da Figura 19, que

apresenta a resposta de cada modelo aos esforços de relaxação e fluência. Nesta imagem,  $\sigma$  é a tensão,  $\sigma_0$  é a tensão inicial,  $e_0$  é a deformação inicial,  $E$  é o módulo de Young,  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade,  $t$  é o tempo.

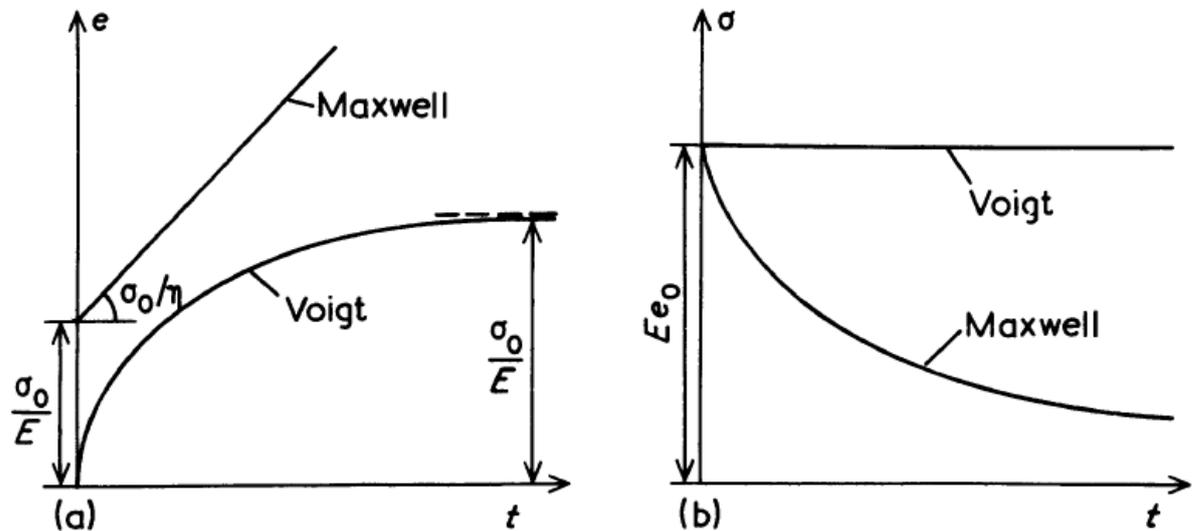


Figura 19 - Comportamento dos modelos de Maxwell e Voigt durante diferentes tipos de carregamentos. (a) Fluência (Tensão constante), (b) Relaxação (Deformação Constante). (Modificado de [33])

#### 2.4.2 Características mecânicas de polímeros com cargas descontínuas.

Compósitos poliméricos são misturas de polímeros com aditivos que contêm certas características geométricas. Os aditivos podem ser contínuos, como fibras e fitas, que são envoltos na matriz polimérica em uma geometria regular e se estendem ao longo das dimensões do produto; como podem ser também descontínuos, como por exemplo, fibras curtas, flocos, esferas ou irregulares. Pequenos aditivos descontínuos também podem ser chamados de carga.

Normalmente, as cargas presentes nos compósitos poliméricos não aumentam significativamente o módulo de elasticidade da matriz polimérica, mantendo a resistência mecânica do compósito praticamente inalterado em relação à do polímero, ou causando até mesmo uma redução. Algumas cargas passam por modificações de forma ou superficial para aumentarem as propriedades mecânicas dos polímeros, particularmente, sua resistência. Cargas inorgânicas são mais rígidas do que a matriz polimérica e deformam menos, especialmente nas regiões vizinhas a partícula, devido a presença da interface matriz-polímero. Logo, para as cargas que tem por finalidade o aumento da resistência mecânica do compósito, é recomendado uma maior razão de

aspecto e uma relação de área por volume relativamente elevados, como apresentado na Figura 20 abaixo. Assim, a área superficial onde ocorre a transferência de carregamento será maior e as características mecânicas do polímero serão aumentadas. Razão de aspecto é a razão entre o comprimento da carga e sua largura. [34]

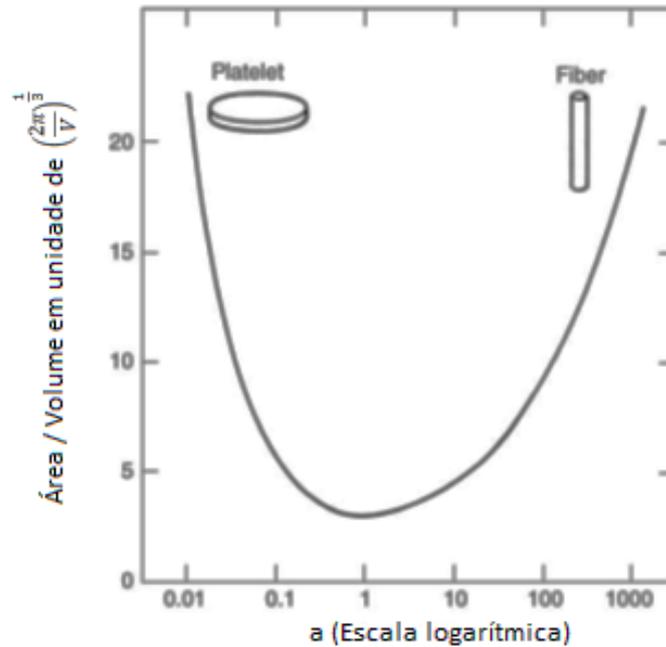


Figura 20 - Razão da área de superfície por volume em função da razão de aspecto do reforço. (Modificado de [34])

Basicamente, os 3 principais parâmetros que afetam as características dos compósitos estão relacionados a: [34]

- Características do próprio reforço, incluindo sua geometria, sua área superficial e porosidade, e suas propriedades físicas, químicas, térmicas, mecânicas, etc.
- O tipo e a extensão das interações entre as fases, a qual afeta a adesão e a transferência de tensões da matriz para a carga ou reforço.
- A fração volumétrica da carga, a distribuição no interior do polímero, seu tamanho e a sua distribuição de tamanho.

No que diz respeito ao módulo de Young do compósito, Kerner (Apud XANTHOS, 2010) [34] elaborou uma equação que descreve o comportamento da rigidez de um compósito com presença de partículas. Essa equação prevê teoricamente que o módulo de rigidez de compósitos com cargas em forma de partículas é menor do que em compósitos que apresentam cargas direcionais, como pequenas fitas ou fibras, porém a rigidez nesses compósitos é maior do que em compósitos que apresentam vazios em seu interior ou cargas formadas por elastômeros. A Figura 21 abaixo ilustra esse comportamento.

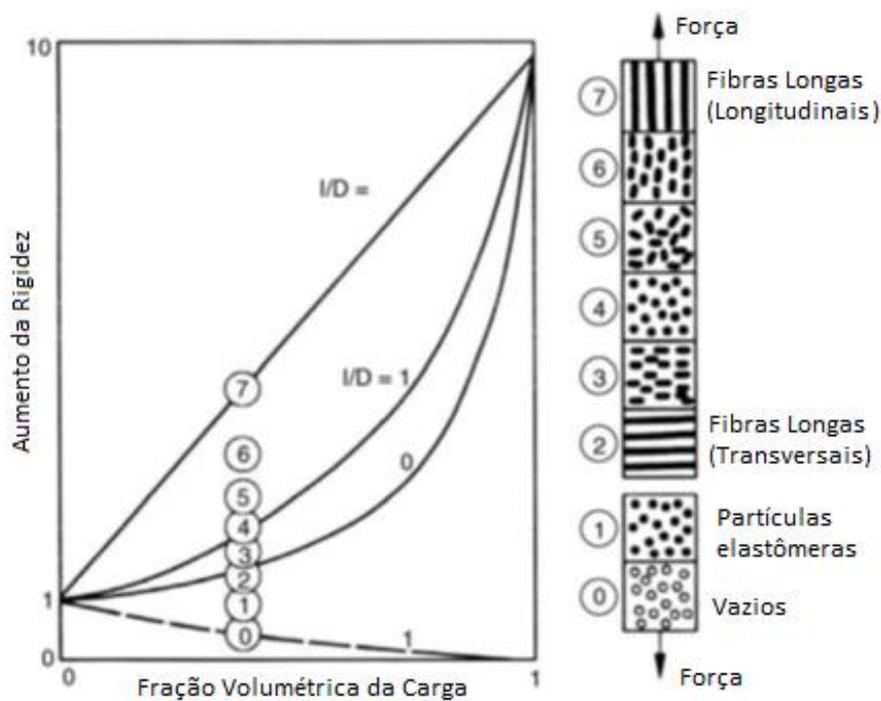


Figura 21 - Relação entre rigidez e o tipo e orientação dos reforços em compósitos poliméricos. (Modificado de [34])

A teoria também prevê que o módulo de elasticidade de compósitos que contem partículas com razão de aspecto igual a unidade, são independentes do tamanho da carga e dependem apenas da relação entre o módulo da matriz e da carga, da sua fração volumétrica, e dos fatores geométricos. Apesar de a teoria prever esta independência do tamanho da partícula, experimentos mostram que os compósitos apresentam um aumento no módulo de elasticidade com a diminuição do tamanho das partículas e uma diminuição correspondente do módulo quando a distribuição de tamanhos das partículas alcança valores elevados. Essa discrepância pode ser atribuída ao aumento da área superficial da partícula e conseqüentemente de sua energia, e também a um aumento no fator de empacotamento das mesmas. [35]

No que diz respeito ao limite de resistência, a utilização de equações como a equação 6 também são utilizadas para descrever o comportamento de compósitos com cargas em forma de partículas.

$$\sigma_c = \sigma_{mu}(1 - 1,21V_f^{2/3}) \quad (6)$$

Onde  $\sigma_c$  a tensão máxima do compósito,  $\sigma_{mu}$  é a tensão máxima na matriz e  $V_f$  é a fração volumétrica da carga. Essa equação prevê a falha do compósito por falha da matriz. Também é possível prever a falha através de falta de adesão do compósito com a matriz através de equações mais complexas, que não serão abordadas neste trabalho.

Resultados experimentais de uma variedade de compósitos com partículas unidimensional mostram que na maioria dos casos, o limite de resistência cai com o aumento da fração volumétrica do reforço; entretanto valores relativamente maiores são obtidos quando se aumenta a adesão da carga. [34]

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

A primeira etapa de elaboração da pesquisa foi a escolha dos polímeros que seriam estudados. A Poliamida 11 (PA11), o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e o Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) foram inicialmente selecionados. Essa escolha se baseou na aplicabilidade desses polímeros na indústria de petróleo, sobretudo em barreiras de pressão de risers flexíveis.

Apesar do crescente uso do PVDF para esta aplicação, não foi possível prosseguir com os estudos desse polímero devido a complicações encontradas na fase de processamento. As escolhas de parâmetros para a extrusão do PVDF com o óxido de zinco não foram satisfatórias, por isso este trabalho trata apenas da Poliamida 11 e o Polietileno de Alta Densidade.

Abaixo segue a imagem dos materiais utilizados em formato de fitas, assim como os corpos de prova utilizados para ensaios de tração e caracterizações microestruturas posteriores. (Figura 22).

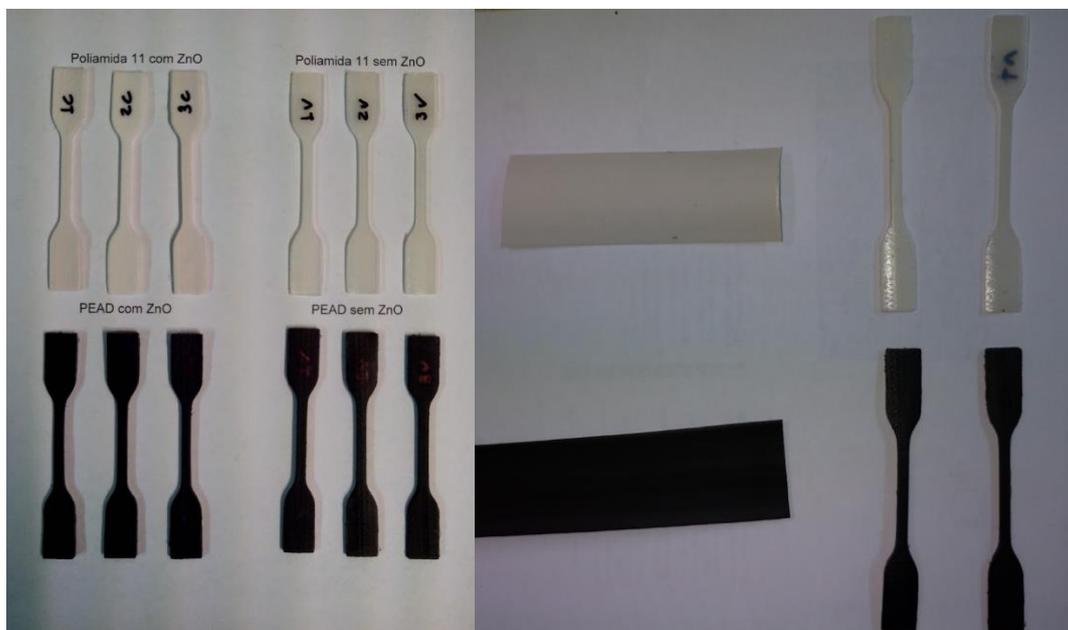


Figura 22 - Fitas e Corpos de Prova da PA11 e do PEAD.

A poliamida 11 é do grade Rilsan® BESNO P40 TL e foi fabricada pela empresa Arkema. O polietileno de alta densidade de cor preta foi fabricado pela empresa Ipiranga e não apresenta informações mais detalhadas sobre suas características.

O óxido de zinco utilizado neste trabalho é um reagente para análise com especificação conforme ACS (American Chemical Society) com dosagem mínima de 99% fornecido pela empresa ISOFAR.

### 3.2 Metodologia

A metodologia utilizada pode ser detalhada segundo o diagrama abaixo (Figura 23).

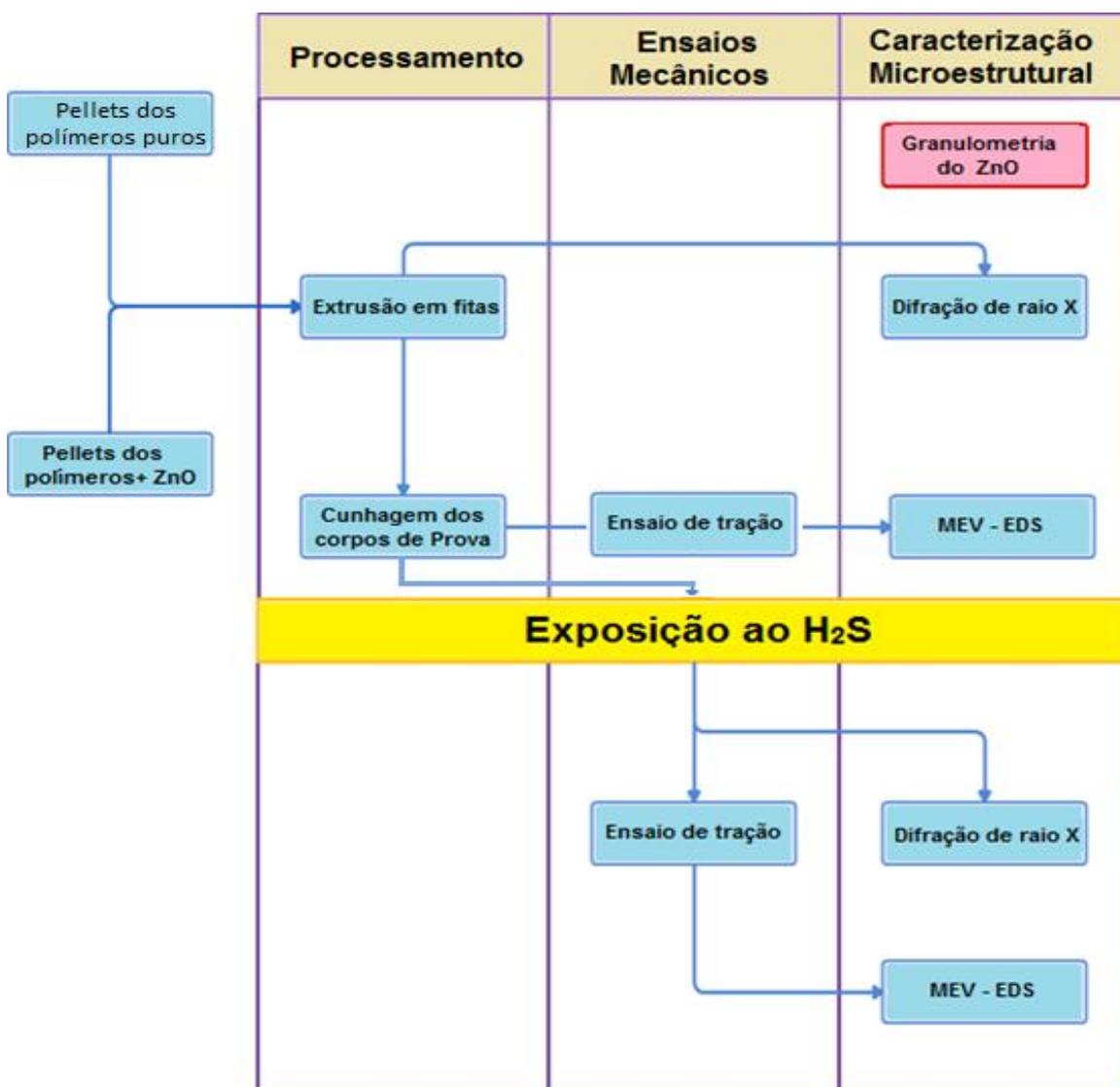


Figura 23 - Diagrama da metodologia experimental utilizada.

Esta metodologia foi adotada de forma a estudar os polímeros com a presença de óxido de zinco em duas etapas: Antes e depois da exposição ao H<sub>2</sub>S. Para isso, ensaios mecânicos de tração e caracterização tais como difração de raio x e microscopia eletrônica de varredura foram executados em ambos os momentos. Para efeitos comparativos, também foram analisados através desses mesmos ensaios os polímeros na forma pura, ou seja, sem a presença do óxido.

As etapas detalhadas desta metodologia são descritas a seguir:

Após a escolha dos polímeros (PEAD e PA11), os pellets desses materiais foram secos em estufas e depois levados a uma extrusora com matriz em formato de fita, pertencente ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DMM) da UFRJ. Uma parte dos pellets de cada polímero foram extrusados com a adição de 5% em peso de óxido de zinco. Neste ponto, ambos os polímeros ficaram divididos em dois grupos: fitas na forma monolítica e fitas com adição de Óxido de Zinco.

Cada material teve uma configuração de secagem e extrusão adotada, conforme as Tabelas 3 e 4 a seguir:

*Tabela 3 - Temperatura e tempo de secagem dos pellets.*

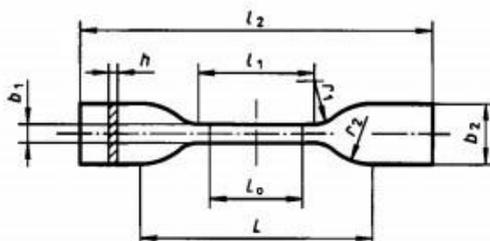
	<b>Temperatura de secagem na estufa (°C)</b>	<b>Tempo de secagem na estufa (min)</b>
<b>PEAD</b>	110	20
<b>PA11</b>	150	40

*Tabela 4 - Configuração do perfil de extrusão.*

	<b>Zona 1 (°C)</b>	<b>Zona 2 (°C)</b>	<b>Zona 3 (°C)</b>	<b>Zona 4 (°C)</b>	<b>Matriz (°C)</b>	<b>RPM</b>
<b>PEAD</b>	160	180	200	200	200	50
<b>PA11</b>	175	190	195	195	195	30

Não houve alteração do perfil de extrusão para as fitas confeccionadas com a adição do óxido de zinco. As poliamidas, por serem higroscópicas, foram resfriadas ao ar após a saída da matriz, enquanto o polietileno foi imerso num tanque com água.

Partes dessas fitas poliméricas foram cunhadas para a obtenção dos corpos de prova para os ensaios de tração. A geometria da cunha foi escolhida para as amostras ficarem com as dimensões estabelecidas conforme a norma ISO 527-2, no qual o formato do corpo de prova escolhido foi do tipo 5A. A figura 24 abaixo ilustra sua geometria.



Dimensions in millimetres

Type of specimen	5A
$l_2$ Overall length, minimum	$\geq 75$
$b_2$ Width at ends	$12,5 \pm 1$
$l_1$ Length of narrow parallel-sided portion	$25 \pm 1$
$b_1$ Width of narrow parallel-sided portion	$4 \pm 0,1$
$r_1$ Small radius	$8 \pm 0,5$
$r_2$ Large radius	$12,5 \pm 1$
$L$ Initial distance between grips	$50 \pm 2$
$L_0$ Gauge length	$20 \pm 0,5$
$h$ Thickness	$\geq 2$

Figura 24 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração segundo a norma ISO 527-2.

As médias das dimensões para os corpos de provas obtidos estão na Tabela 5:

Tabela 5 – Média das dimensões dos corpos de prova confeccionado

	Largura da seção útil (mm)	Espessura da seção útil (mm)
<b>PEAD puro</b>	3,97	2,75
<b>PA11 puro</b>	4,03	1,74
<b>PEAD + ZnO</b>	3,91	2,96
<b>PA11 + ZnO</b>	4,03	2,09

Após a confecção dos corpos de prova, parte deles foi ensaiado mecanicamente no LPCM e parte foi enviado ao LAMEF (Laboratório de Metalurgia física) que faz parte do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para ser envelhecido na presença de H<sub>2</sub>S.

### 3.2.1 Envelhecimento em H<sub>2</sub>S

Os corpos de prova enviados ao LAMEF foram envelhecidos em uma cuba contendo 1000ppm de H<sub>2</sub>S em 24 litros de água do mar sintética a 50°C de temperatura e 5 bar de pressão. Nesta etapa, três corpos de prova de cada tipo ficaram expostos ao gás em diferentes períodos de tempo, que são: 24h e 10min, 25h e 25min e outro por 40h e 40min. A cuba onde o ensaio foi realizado é apresentada na figura 25. É importante salientar que as 24h iniciais do ensaio eram necessárias para completa saturação do meio na pressão de 5 bar, e que cuba não poderia ser aberta antes do fim do ensaio.



Figura 25 - Cuba para ensaio de envelhecimento acelerado do LAMEF

Abaixo segue a Tabela 3 que relaciona o tempo de exposição e os materiais expostos:

Tabela 6 - Quantidade de corpos de prova expostos em cada condição.

	Com óxido de Zinco		Sem óxido de Zinco	
	PA11	PEAD	PA11	PEAD
<b>24h 10min</b>	3	3	3	3
<b>25h 40min</b>	3	3	3	3
<b>40h 40min</b>	3	3	3	3

### 3.2.2 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram feitos em duas etapas.

A primeira etapa foi realizada com as amostras que ainda não tinham sido envelhecidas na solução contendo  $H_2S$ . Este ensaio foi realizado para avaliar o comportamento do polímero sob a influência do óxido de zinco, comparando suas tensões de escoamento, deformações de escoamento e módulo de Young. A segunda etapa foi destinada a analisar o efeito da degradação dos polímeros em diferentes níveis nas propriedades mecânicas de tração dos mesmos.

Ambas as etapas do ensaio de tração foram conduzidas numa máquina eletromecânica Instron (modelo 5567 – figura 26), célula de carga de 10KN, com uso de extensômetro mecânico a temperatura ambiente e velocidade de deslocamento do travessão de 5 mm/min. Os módulos de Young dos corpos de prova foram obtidos automaticamente através do software Bluehill 3 após cada ensaio. A tensão de escoamento e o limite de resistência foram obtidos com auxílio do Software OriginPro 8.5

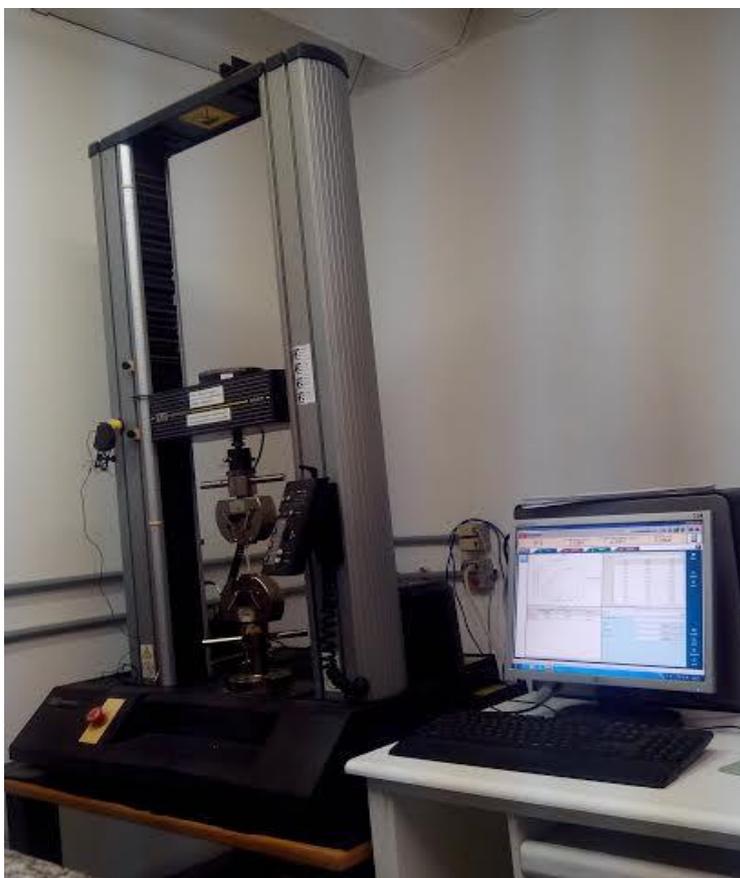


Figura 26 - Máquina de tração (Modelo Instron 5567)

### 3.2.3 Caracterização microestrutural

O pó de óxido de zinco teve sua granulometria aferida no LMCM em um analisador de nanopartículas Mastersizer 2000.

Ensaio de difração de raios-x (DRX) foram realizados antes e depois o envelhecimento dos polímeros para comparar seus efeitos na morfologia do material. Estes ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuário de caracterização de materiais (LMCM) do Departamento de engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ. O Difratorômetro de raios-x utilizado é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000.

O microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940 dotado de um detector EDS Link e um sistema automático de análise de imagens Kontron foi utilizado para avaliar a presença de  $H_2S$  nas amostras envelhecidas, comparando a concentração de determinados elementos. As superfícies analisadas foram seções úteis dos corpos de prova de tração. Elas foram cortadas em uma máquina de corte arocor 60 com navalha circular e lixadas com lixas 800, 1000 e 2500, respectivamente, uma vez que o material não foi levado até a fratura no ensaio de tração.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Distribuição granulométrica das partículas de ZnO

O ensaio granulométrico no óxido de zinco determinou que as partículas de óxido de zinco não apresentavam uma granulometria uniforme, sua distribuição é apresentada na Figura 27 a seguir:

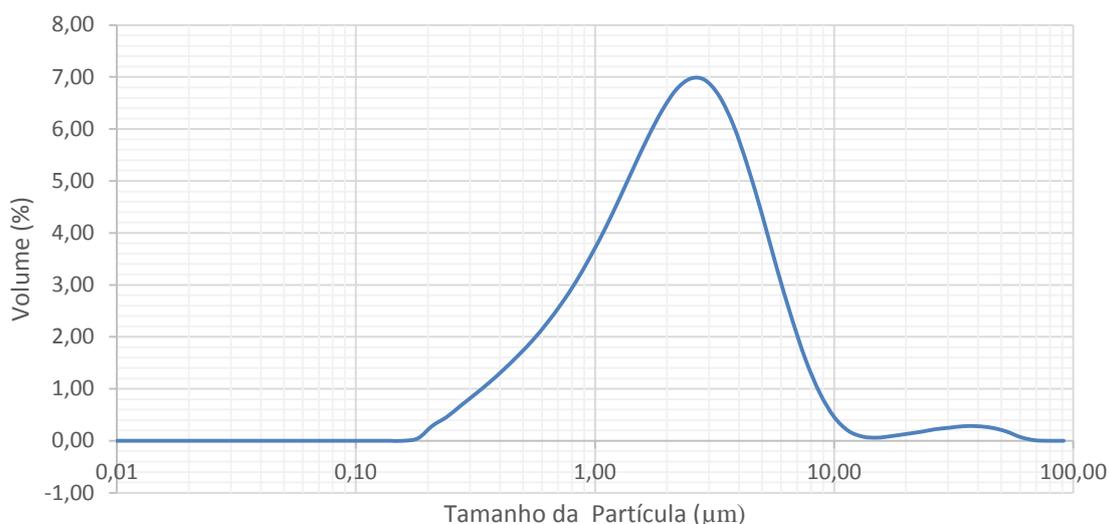


Figura 27 - Distribuição granulométrica do Óxido de Zinco

Esta distribuição mostra que o pó de óxido de zinco apresenta uma ampla distribuição granulométrica. A média do tamanho de grão é  $d(0,5) = 2,371 \mu\text{m}$  e apresentam um desvio de  $d(0,1) = 0,694 \mu\text{m}$  e  $d(0,9) = 5,962 \mu\text{m}$ .

### 4.2 Efeito mecânico do ZnO nos polímeros

As curvas dos ensaios de tração realizados no PEAD e na PA11, tanto em sua forma pura como com a adição do óxido são apresentados nas Figuras 28 a 31.

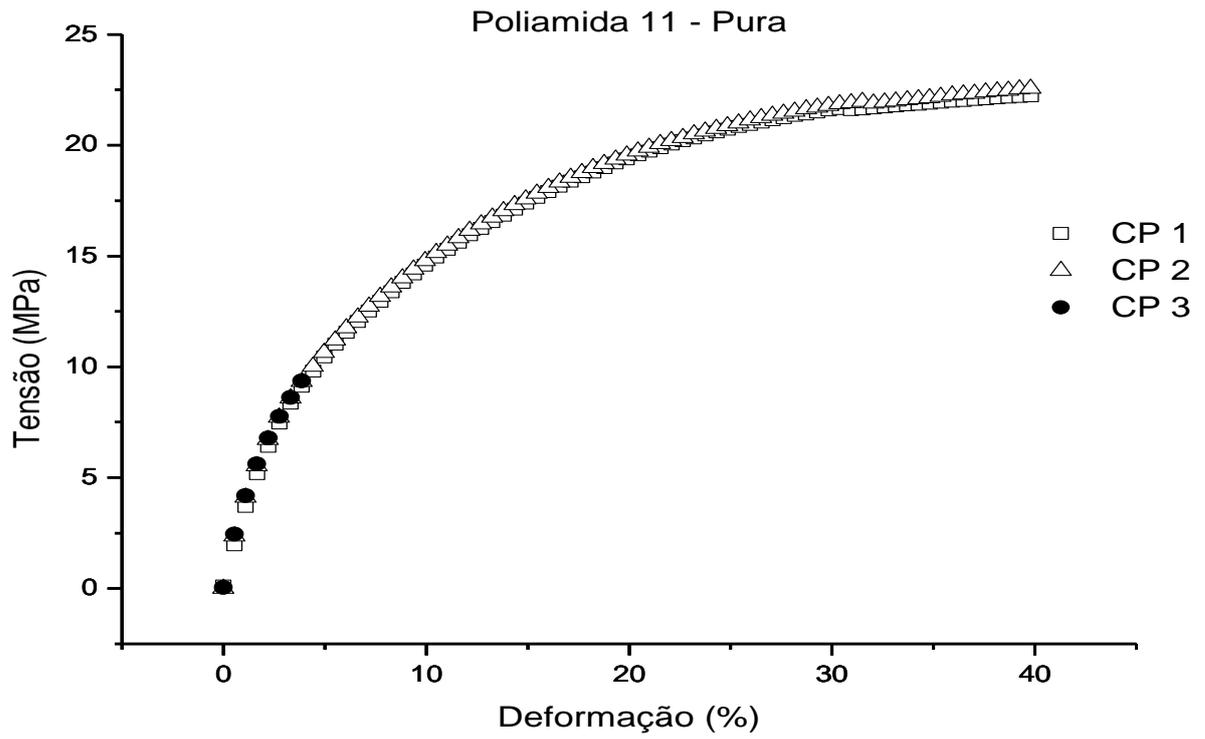


Figura 28 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados na poliamida 11 pura

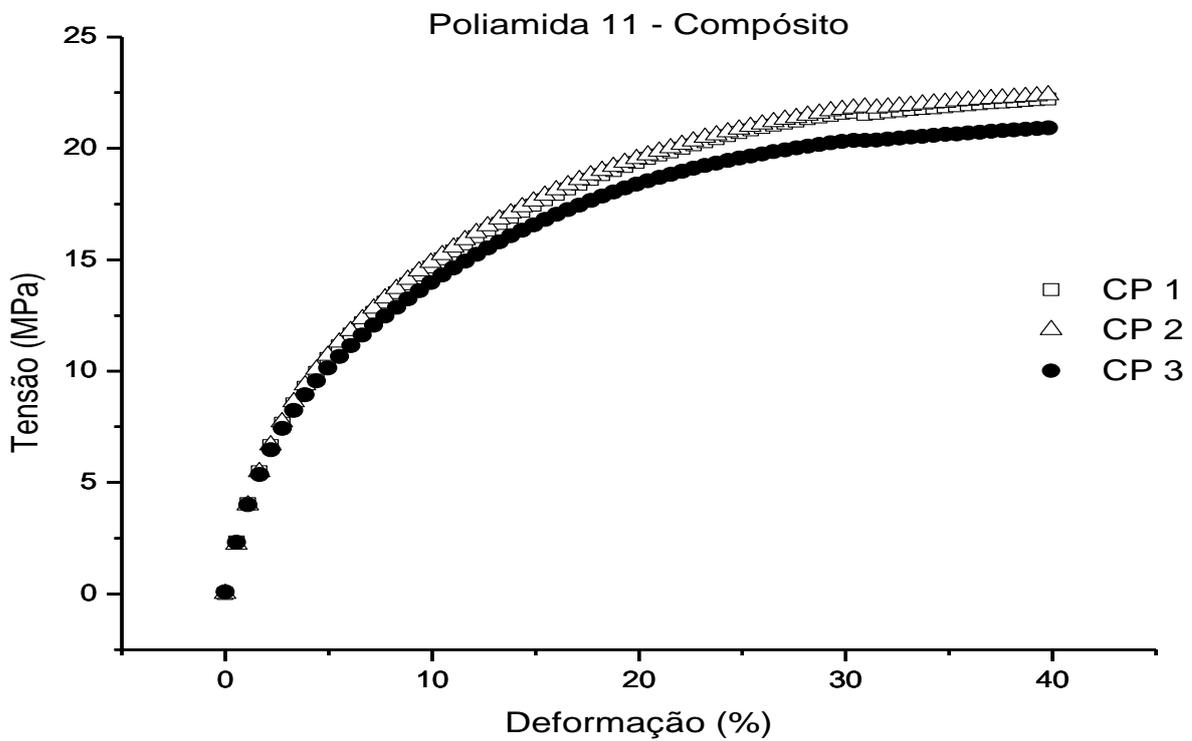


Figura 29 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados na poliamida 11 compósito

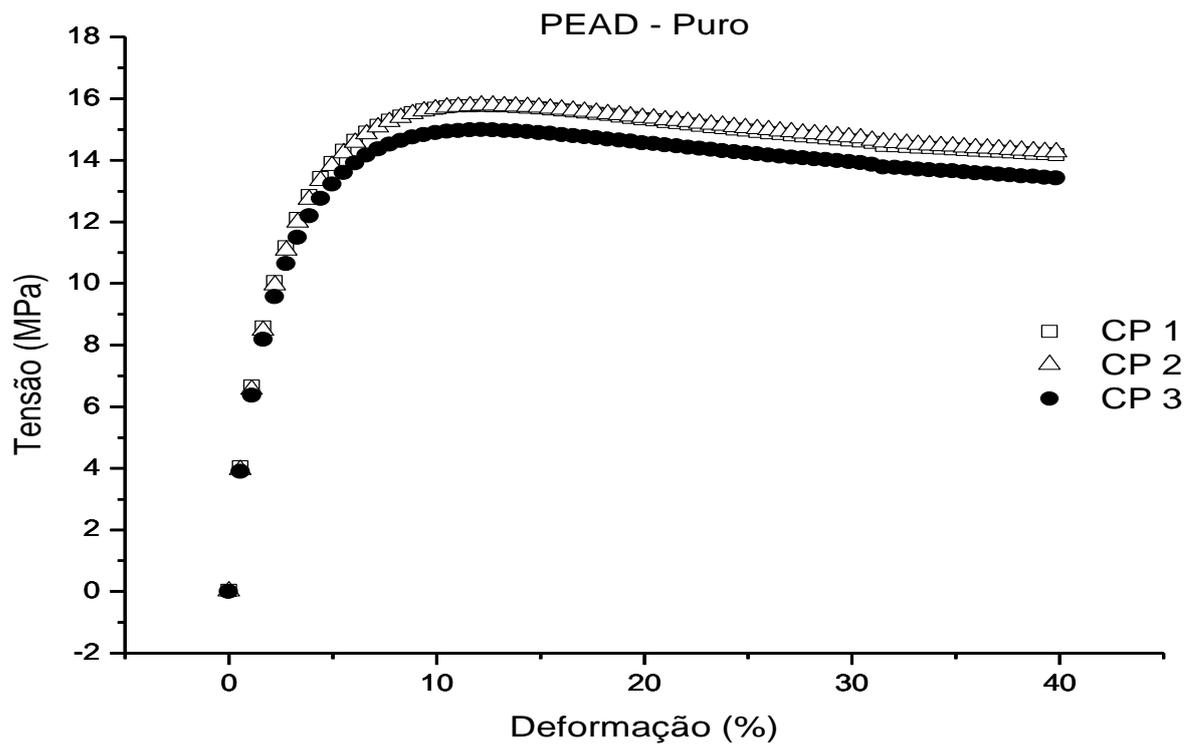


Figura 30 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados no PEAD puro

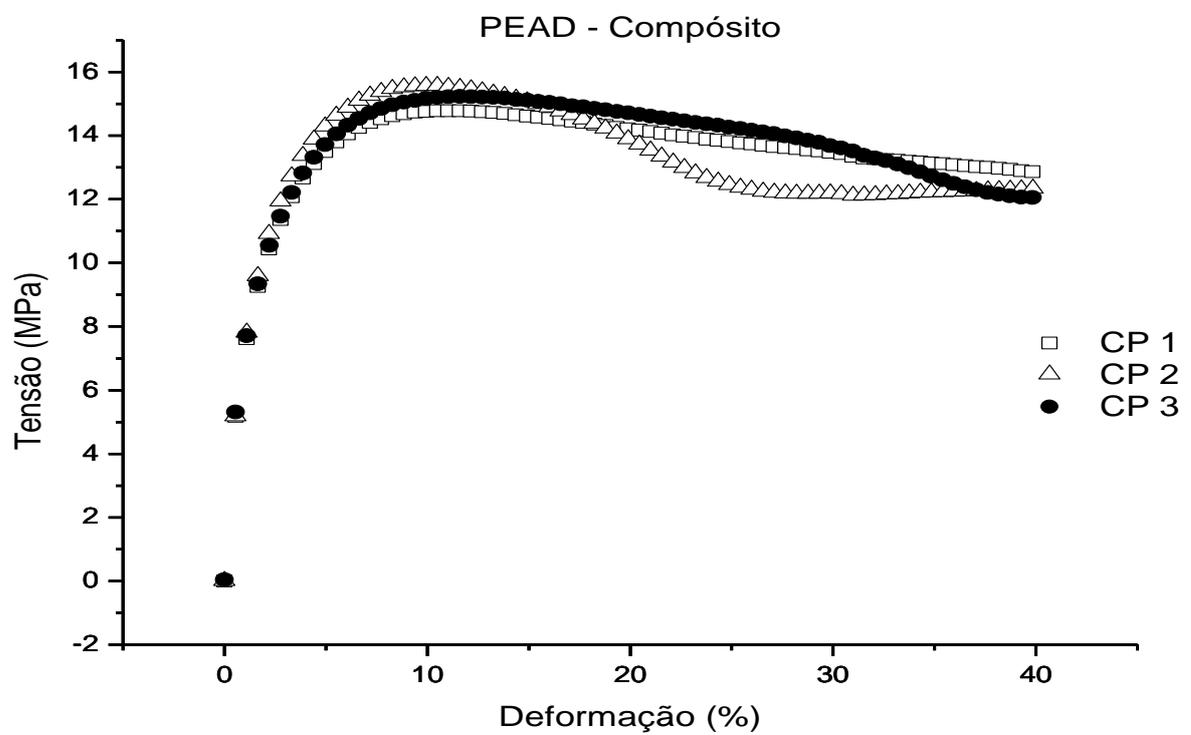


Figura 31 - Curva tensão deformação dos ensaios realizados no PEAD compósito

Durante o ensaio do terceiro corpo de prova (CP3) da poliamida 11 pura, o extensômetro deslizou depois de algum tempo de ensaio, entretanto com os valores obtidos até o momento do incidente o software ainda conseguiu determinar o módulo de elasticidade. A média dos resultados obtidos para as condições ensaiadas seguem na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos polímeros e seus compósitos a temperatura ambiente.

		<i>Módulo de elasticidade (MPa)</i>	<i>Tensão de Escoamento 2% offset (MPa)</i>	<i>Deformação de Escoamento 2% offset (%)</i>	<i>Limite de resistência (MPa)</i>
<i>PA11</i>	Puro	333 ± 63	10,4 ± 0,2	4,8 ± 0,3	----
	Compósito	342 ± 6	10,1 ± 0,3	4,65 ± 0,05	----
<i>PEAD</i>	Puro	790 ± 14	12,7 ± 0,3	3,99 ± 0,02	15,4 ± 0,4
	Compósito	1055 ± 45	12,6 ± 0,5	3,73 ± 0,02	15,2 ± 0,4

Os resultados obtidos nos ensaios dos corpos de prova puros estão condizentes aos encontrados na literatura (Segunda a fabricante Arkema (36) a poliamida 11 de 'Grade BESNO TL40, apresenta 335 MPa de módulo de Young e o PEAD apresenta uma faixa de valores de aproximadamente 800 - 1200 MPa de acordo com sua cristalinidade (15)).

Nota-se que para a poliamida 11 não há alteração do módulo de elasticidade associada à adição de carga em sua morfologia. Já para o PEAD, um aumento de aproximadamente 265 MPa foi presenciado.

Por ocorrer aumento de resistência em apenas um dos polímeros, os fatores responsáveis por esse aumento devem estar relacionados com características superficiais dos materiais, ou seja, pela interação matriz-reforço, que muda de acordo com cada matriz empregada, o que acaba aumentando ou diminuindo a adesão da carga contida no compósito.

### 4.3 Efeitos do envelhecimento em H<sub>2</sub>S

O envelhecimento dos polímeros em H<sub>2</sub>S foi realizado em três intervalos de tempos diferentes, como informa a Tabela 6. As consequências deste envelhecimento nas propriedades mecânicas de tração desses materiais são expostas nas Figuras 32 e 33 abaixo. Os pontos representam o valor médio dos três ensaios realizados para cada intervalo, totalizando 27 corpos de provas envelhecidos e 12 não envelhecidos.

Deve ser ressaltado que o tempo de saturação do H<sub>2</sub>S no meio foi de 24 horas, logo os valores nos eixos das coordenadas correspondem a 0min (não envelhecido), 24h e 10min, 25h e 40min e 40h e 40min.

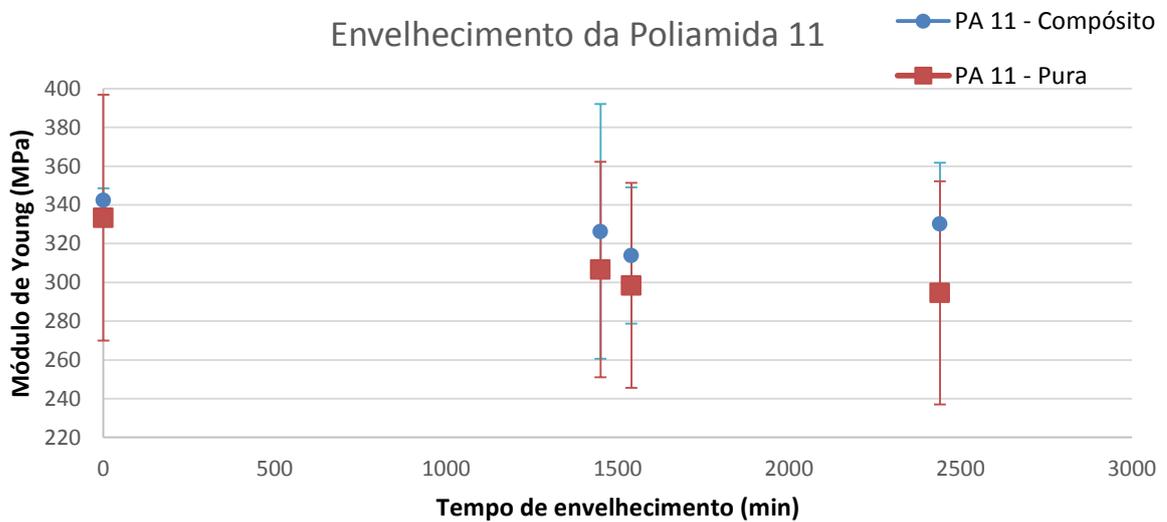


Figura 32 - Relação entre o módulo de Young e o tempo de exposição ao H<sub>2</sub>S da Poliamida 11 e de seu compósito com o ZnO.

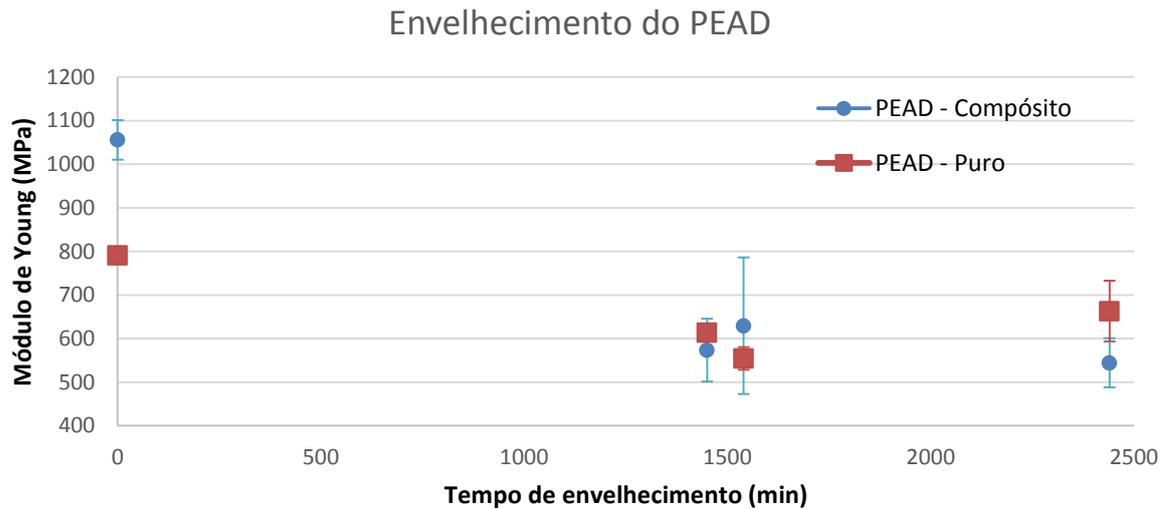


Figura 33 - Relação entre o módulo de Young e o tempo de exposição ao H<sub>2</sub>S do PEAD e de seu compósito com o ZnO.

Nas primeiras 24h de envelhecimento, é observado nos gráficos um comportamento aproximadamente constante para os ensaios da poliamida 11, enquanto que para o PEAD nota-se uma queda no módulo de Young, tanto do compósito quanto da amostra pura, sendo a queda mais acentuada no material compósito. Para os demais tempos de exposição, o módulo permanece constante.

Segundo os estudos apontados por X. Lefebvre [3], após 24h de envelhecimento de um polietileno com ZnO em condições de ensaio parecidas com as utilizadas neste trabalho, o avanço da frente de reação percorre aproximadamente 1,25mm da espessura do material, como indicado na Figura 18. Segundo essas indicações, a frente de reação do gás com o óxido já percorreu toda ou quase toda a seção transversal dos corpos de prova ensaiados no presente trabalho, uma vez que a solução estava em contato com todo o perímetro da seção transversal e a espessura das amostras não é superior a 3mm, conforme informado na Tabela 5. Isso explica o comportamento abrupto do módulo de elasticidade nas primeiras 24h de ensaio. Para uma análise mais precisa, períodos de envelhecimento mais curtos e em maior quantidade ou corpos de prova mais espessos seriam necessários. O grande problema de corpos de provas mais espessos, seria o menor reflexo do H<sub>2</sub>S nas propriedades mecânicas.

Ainda de acordo com os gráficos, no PEAD, apesar da grande variação do módulo entre a amostra pura e compósita dos polímeros não envelhecidos, não foi constatada a mesma situação para os corpos de prova que estiveram expostos ao

H<sub>2</sub>S. Uma hipótese levantada é que o envelhecimento tenha diminuído essa interação matriz-reforço apresentada nas amostras não envelhecidas, o que não ocorreu para a poliamida 11, visto que esta não sofreu aumento da resistência com a adição de carga.

A poliamida 11, por sofrer hidrólise, absorveu água durante o envelhecimento, já que este foi realizado em água do mar e temperatura de 50°C. Essa absorção de água pode ter contribuído e somado para uma leve perda de resistência mecânica, que é quase imperceptível nos resultados obtidos. Como a rigidez desses compósitos é basicamente devido às propriedades dos polímeros, podemos também considerar este fenômeno como sendo um dos responsáveis pela queda do módulo tanto da poliamida na forma pura, como na forma de compósito.

Para maiores informações, ensaios de raio x foram realizados afim de constatar a presença do óxido e avaliar o grau de cristalinidade dos polímeros. As Figuras 34 e 35 abaixo ilustram os difratogramas de ambos os materiais, sendo que para os polímeros envelhecidos, foram escolhidos os corpos de prova ensaiados nos maiores períodos de envelhecimento (25h e 40min).

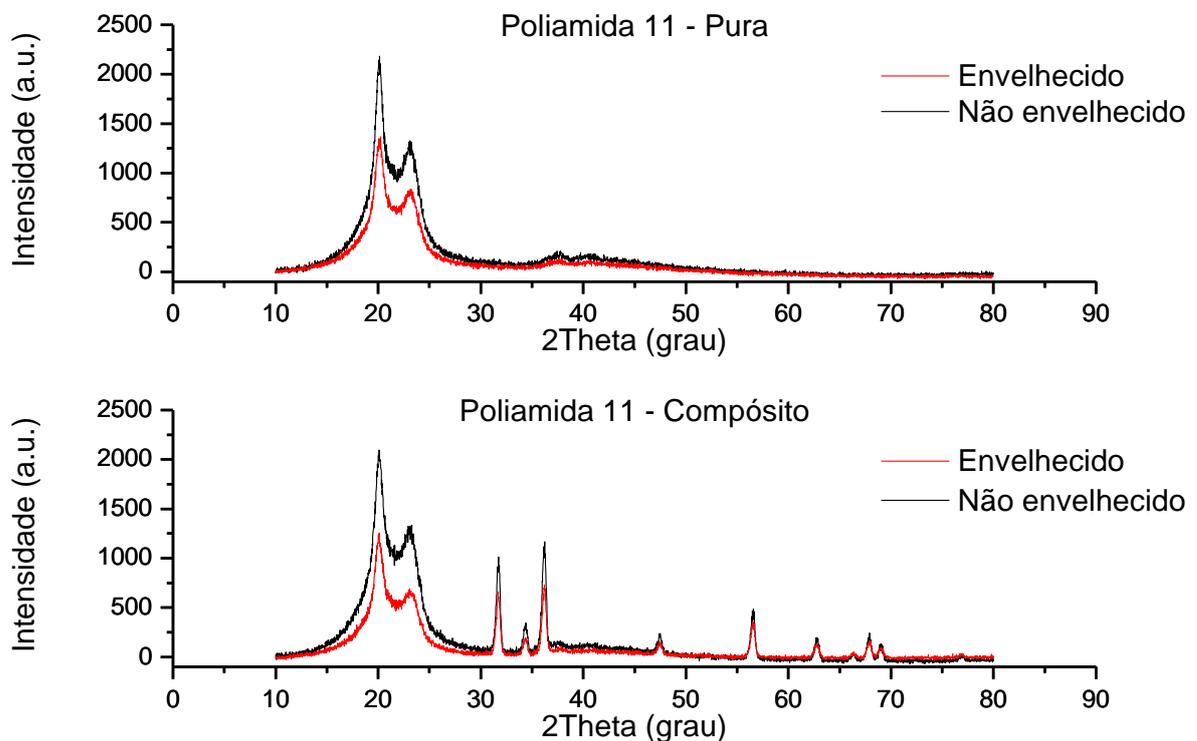


Figura 34 - DRX da Poliamida 11 compósito e pura antes e depois do envelhecimento

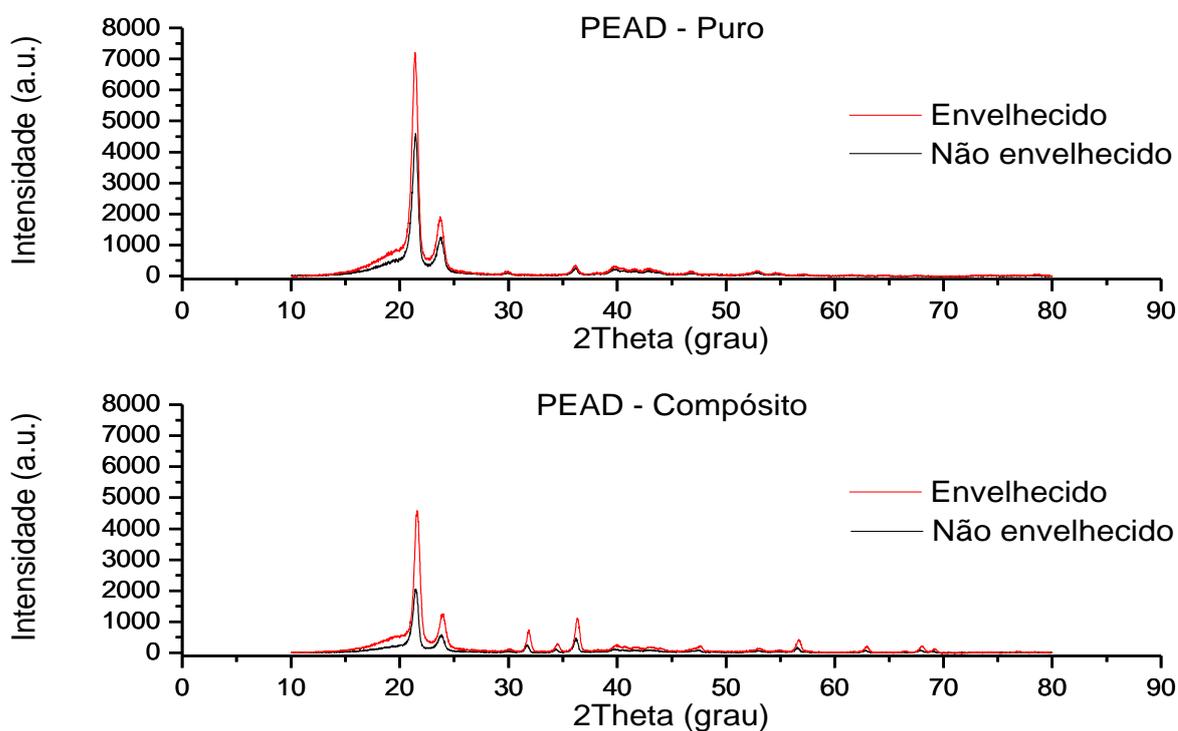


Figura 35 - DRX do PEAD compósito e puro antes e depois do envelhecimento

Nos difratogramas podemos observar claramente os picos referentes às estruturas semicristalinas dos polímeros e a estrutura cristalina do óxido de zinco. Para a poliamida 11, podemos destacar duas fortes reflexões (1 0 0) e (0 1 0, 1 1 0) em ângulos de difração  $2\theta$  de  $20,2^\circ$  e  $23,01^\circ$  que são características de arranjo triclinico –  $\alpha$  [37]. O PEAD também apresenta dois picos característicos de difração de aproximadamente  $2\theta$  de  $21,6^\circ$  e  $21,8^\circ$  correspondentes aos planos cristalinos (110) e (200) respectivamente. [38] O óxido de zinco adicionado nos compósitos também apresenta picos de difração nos ângulos  $2\theta$  de  $31,7^\circ$ ,  $34,4^\circ$ ,  $36,2^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $62,8^\circ$  e  $67,9^\circ$  que representam as direções cristalográficas (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) e (1 1 2), respectivamente, característica da wurtzita, uma estrutura variante da hexagonal compacta. [39]

É válido ressaltar que o sulfeto de zinco (ZnS) pode apresentar dois tipos de estrutura cristalina: wurtzita (hexagonal) similar a estrutura do ZnO e uma estrutura chamada de esfalerita (Cúbica). A estrutura mais estável a temperatura ambiente é a esfalerita, com pouca frequência de aparição de wurtzita. Porém, segundo a literatura [40], ambos apresentam picos de difração muito próximos, se tornando quase

indistinguíveis pela técnica de DRX. Provavelmente por isso, os difratogramas dos corpos de prova envelhecidos não apresentam tanta distinção entre a nova estrutura possivelmente formada, ZnS, e o ZnO que já estava contido anteriormente na amostra.

No que diz respeito aos polímeros semicristalinos, picos de difração bem definidos são característicos da fase cristalina presente. Já a fase amorfa aparece como um espectro contínuo no difratograma. [41] O grau de cristalinidade dos polímeros pode ser calculado através da razão entre a área abaixo do espectro semicristalino e a área abaixo do espectro amorfo, conforme a equação abaixo:

$$x_c = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} \quad (7)$$

Onde  $x_c$  é a fração em massa de cristais,  $A_a$  é a área abaixo do halo amorfo e  $A_c$  é a área remanescente sob os picos cristalinos.

O PEAD apresenta os picos de difração referentes ao polímero mais bem definido do que na poliamida, que claramente apresenta um espectro amorfo maior em seu difratograma. Através de sua análise no software OriginPro 8.5, foram encontrados graus de cristalinidade de aproximadamente 21% para a poliamida e 52% para o PEAD.

No que se trata da diferença de intensidades encontradas, ela é proporcional ao número de fótons que passam por um determinado ângulo por segundo e pode estar relacionada com os seguintes fatores: composição química e estrutura cristalina, as características geométricas da medição, o comprimento de onda da radiação utilizada e aos efeitos térmicos. [41] Como a radiação utilizada foi a mesma para todas as amostras, podemos dizer que a intensidade está relacionada com a composição química e características geométricas da medição, que podem ter sofrido alterações de ensaio para ensaio.

Para um melhor detalhamento, as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde foi utilizado o EDS para observar melhor a distribuição dos elementos químicos, tais como: zinco, oxigênio e enxofre. Essas distribuições são apresentadas nas Figuras 36 a 41.

### Poliamida 11 - Pura

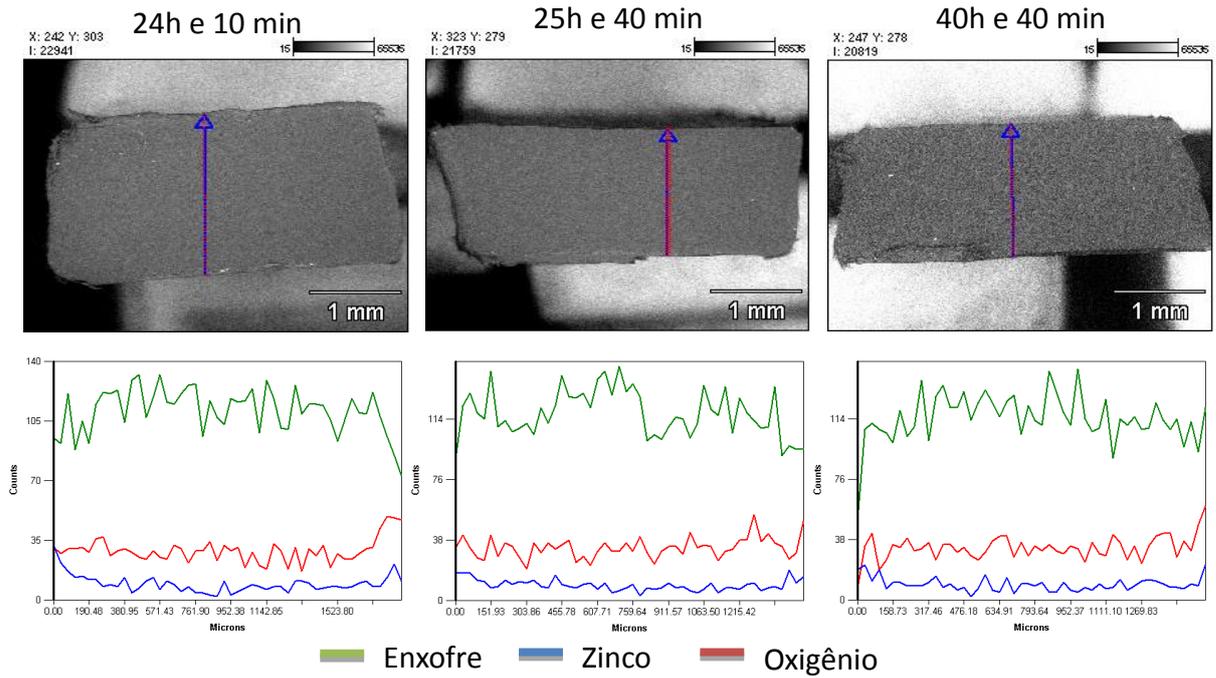


Figura 36 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova da Poliamida 11 pura para diferentes tempos de envelhecimento.

### Poliamida 11 - Compósito

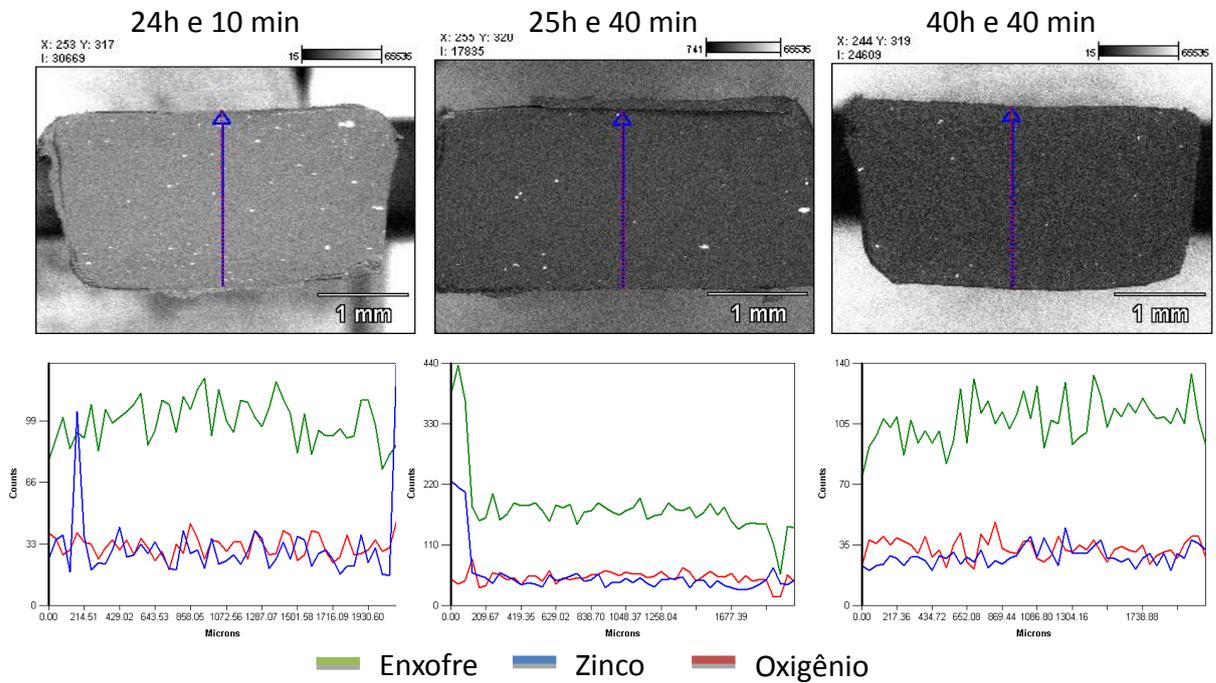


Figura 37 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova de compósitos de Poliamida 11 para diferentes tempos de envelhecimento.

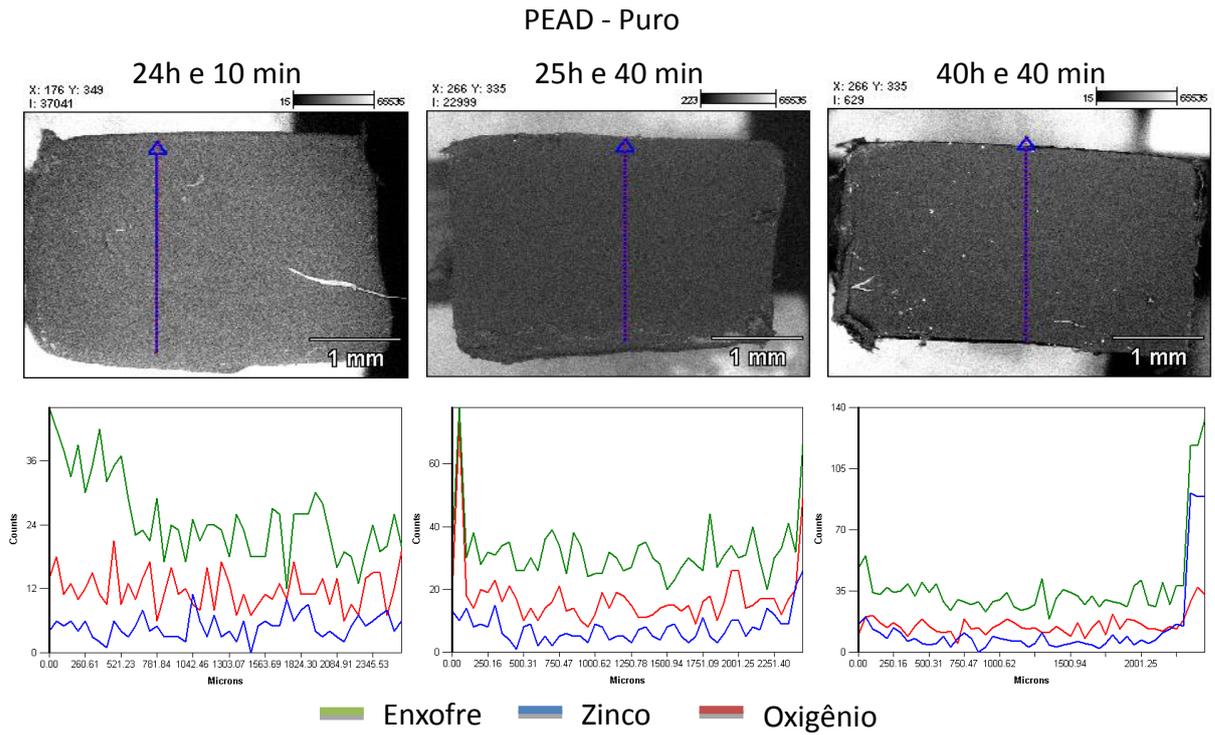


Figura 38 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova do PEAD puro para diferentes tempos de envelhecimento.

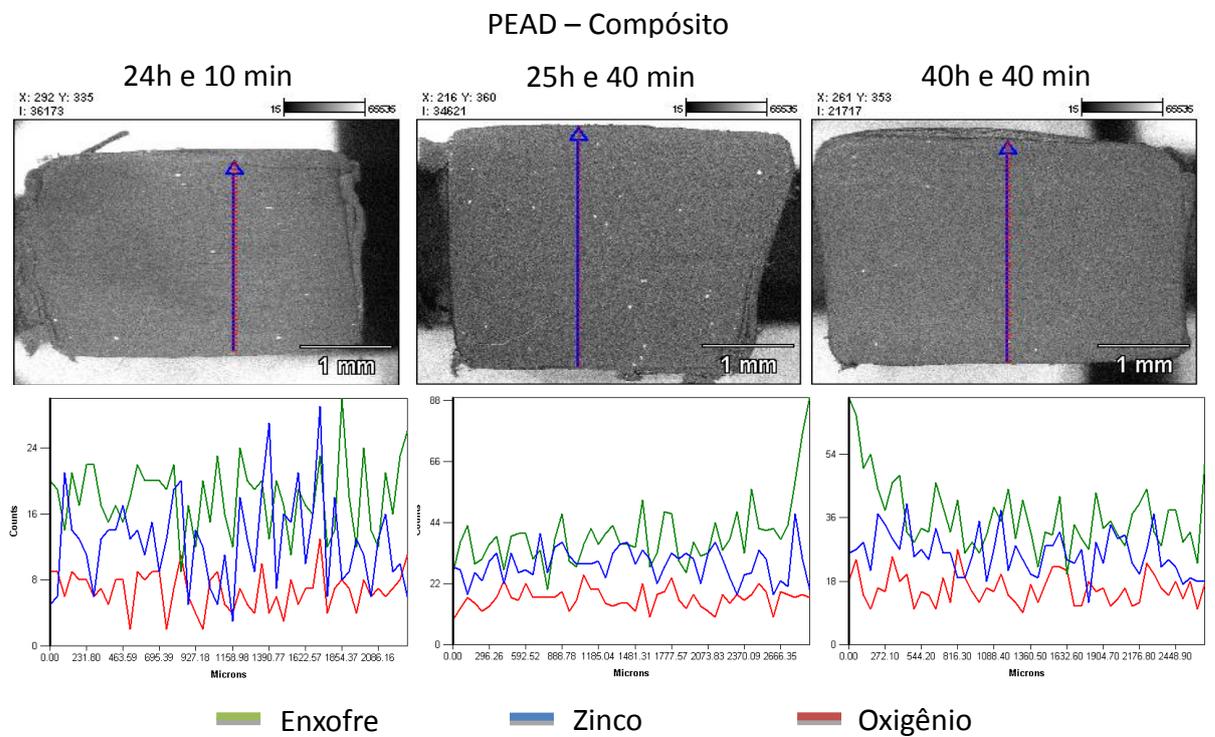


Figura 39 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova do PEAD compósito para diferentes tempos de envelhecimento.

PA 11 – Não envelhecido

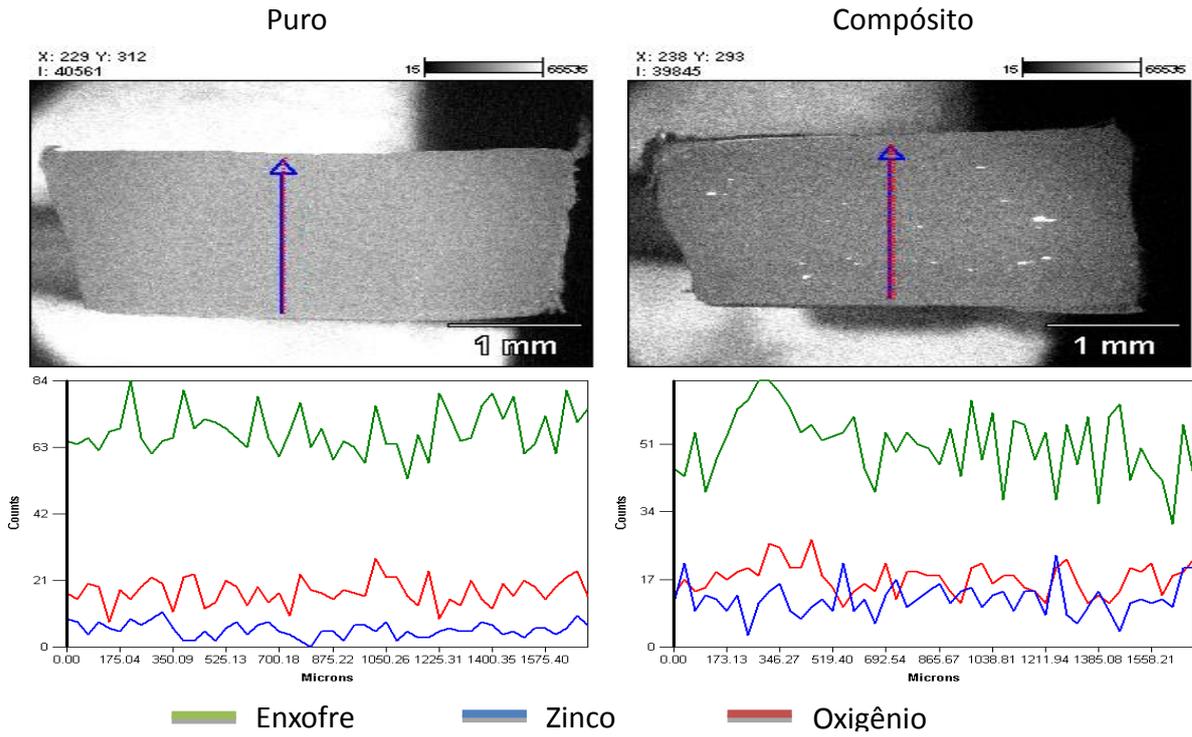


Figura 40 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova de PA11 na forma pura e de compósito com ZnO.

PEAD – Não envelhecido

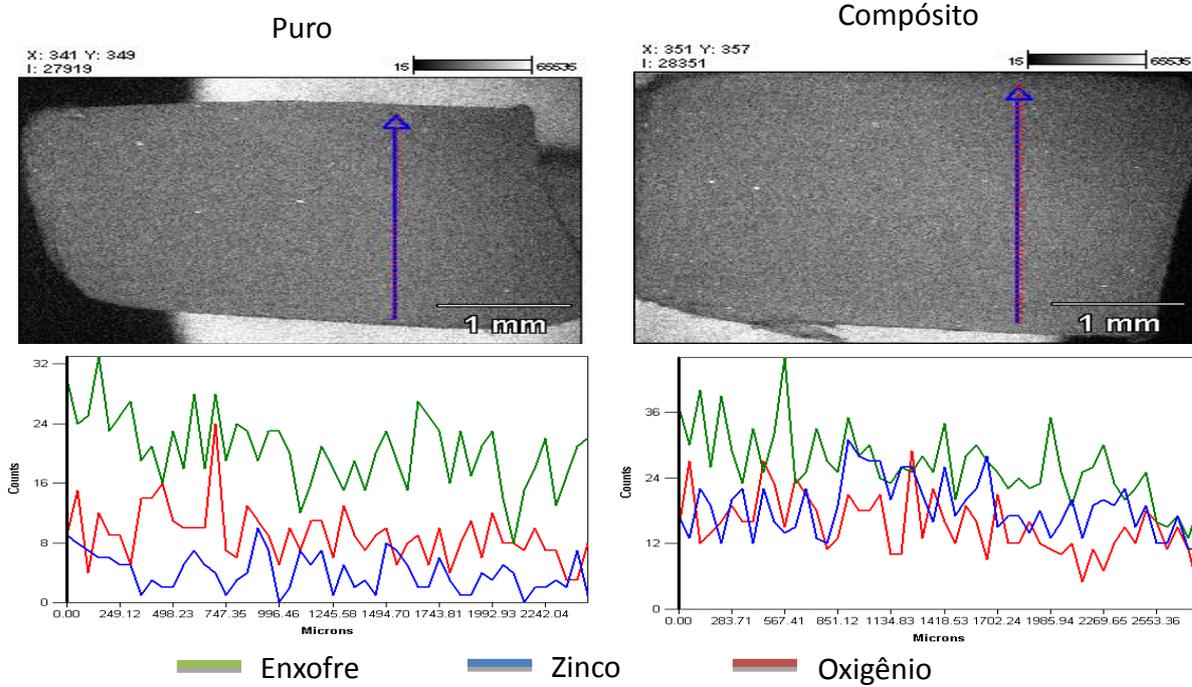


Figura 41 - EDS ao longo da seção dos corpos de prova de PEAD na forma pura e de compósito com ZnO.

Os pontos brancos evidenciados nas figuras são carbeto de silício que provavelmente soltaram da lixa durante o lixamento. As setas foram posicionadas da melhor maneira possível de forma a não cruzar com algum desses pontos. Os erros foram diminuídos devido ao software ter a capacidade de determinar as concentrações apenas dos elementos escolhidos: Zinco, Enxofre e Oxigênio. Evitando assim picos referentes ao Silício ou outro elemento similar durante a análise.

As médias das concentrações de cada elemento ao longo da seta foram determinadas e se encontram na Tabela 5 a seguir:

Tabela 8 - Relação de concentrações de elementos químicos para diferentes corpos de prova obtidos no EDS.

		Tempo de exposição	O	S	Zn
<b>PA 11</b>	Puro	0	16	69	6
		24h + 10 min	25	111	8
		24h + 100 min	37	124	9
		24h + 1000 min	32	117	8
	Compósito	0	18	51	12
		24h + 10 min	32	103	29
		24h + 100 min	48	165	39
		24h + 1000 min	34	107	31
<b>PEAD</b>	Puro	0	8	20	4
		24h + 10 min	12	25	5
		24h + 100 min	16	22	7
		24h + 1000 min	12	29	6
	Compósito	0	15	27	17
		24h + 10 min	7	20	15
		24h + 100 min	17	35	27
		24h + 1000 min	18	34	25

Na poliamida, é evidente o aumento da concentração de enxofre proveniente do envelhecimento. O que não é notado para o PEAD, que apresenta concentrações bem parecidas de enxofre antes e depois do envelhecimento.

Segundo os resultados obtidos, os polímeros compósitos apresentam a mesmas concentrações de enxofre de seus respectivos polímeros puros. Isto nos faz acreditar que o fato de haver Sulfeto de zinco no interior do polímero não influencia a solubilidade do gás H<sub>2</sub>S no mesmo e que todo o enxofre encontrado nos polímeros puros se encontra na forma de gás H<sub>2</sub>S ou enxofre elementar. Nos materiais compósitos, o enxofre pode se encontrar tanto na forma de sulfeto, como na forma de gás ou na forma elementar, porém, não foram realizados ensaios para determinar a proporção de cada composto.

No que diz respeito ao tempo de exposição ao gás, nota-se que não há mudanças significativas de concentração dos elementos analisados ao longo do tempo e nem ao longo da seção transversal dos mesmos. Isso deve ter ocorrido devido o gás  $H_2S$  já ter se difundido por toda a extensão do corpo de prova em ambos os materiais, e a frente de reação já ter percorrido toda a área da seção transversal do corpo de prova, como explicado anteriormente. Isso explica a concentração aproximadamente constante de gás ao longo da seção da amostra.

Quando fazemos uma comparação entre os polímeros, é observado que a poliamida 11 apresenta maiores níveis de enxofre que o polietileno. Esta maior quantidade de Enxofre pode estar associada a uma maior fração de volume livre da poliamida 11 quando comparado com o PEAD, assim como constatado no DRX, o que acaba permitindo uma maior solubilidade do gás na poliamida. Cabe lembrar que a permeabilidade do gás em um polímero é controlada basicamente pelo coeficiente de solubilidade e pelo coeficiente de difusão, como apresentado na equação 4. Apesar de não termos obtido estes valores experimentalmente, é provável que o coeficiente de solubilidade do  $H_2S$  na poliamida seja maior que no PEAD.

É evidente através da análise dos resultados que a concentração de enxofre, mesmo antes do envelhecimento, é maior na poliamida 11 e que essa concentração aumenta ainda mais depois que ela é envelhecida. No PEAD esta concentração quase não se altera, porém, é notório o impacto de seu envelhecimento em suas propriedades mecânicas, que pode ser justificado pela diminuição da adesão da carga na matriz.

## 5 CONCLUSÕES

Os ensaios de tração nos corpos de prova monolíticos se mostram condizentes com a literatura (36; 42). A adição de carga (ZnO) não altera o módulo de Young da Poliamida 11, enquanto que para o PEAD, foi observado um aumento significativo (Aproximadamente 300 MPa), possivelmente pela interação matriz-reforço ser mais forte entre esses materiais.

Após o envelhecimento, ao serem analisados no MEV utilizando-se o EDS, as amostras de poliamida 11 apresentaram concentrações de enxofre mais elevadas, quando comparadas com o PEAD, tanto nos polímeros na forma pura como na forma de compósito. Essa concentração é maior na poliamida devido ao menor grau de cristalinidade, 21% comparado com os 52% do PEAD, observados nos ensaios de DRX. Logo, há uma fração maior de volume livre na poliamida, que são preferenciais para acomodação do gás.

O PEAD, apesar da queda dos módulos de Young após o envelhecimento, não apresentou variações significativas na concentração de enxofre. Esta variação é pequena, porém suficiente para fazer o polímero perder a adesão com a carga, causando uma redução em sua resistência mecânica.

As espessuras das amostras envelhecidas e o tempo de envelhecimento de cada amostra foram insuficientes para determinar o avanço da reação do gás com o óxido de zinco. Por esta razão, não foi possível a obtenção de um coeficiente de difusão.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Não foi possível fazer uma determinação precisa da frente de reação do gás com o óxido devido a espessura dos corpos de prova preparados. A ideia para trabalhos futuros seria a divisão desses dois assuntos. Primeiro estudar o avanço da reação ao longo do polímero, o que nos daria uma base para chegar ao coeficiente de difusão do gás no interior do polímero sob determinadas condições. Posteriormente, com os tempos de envelhecimento adequados, expor os corpos de prova dos polímeros ao  $H_2S$  e fazer os ensaios mecânicos, de preferência que esses ensaios sejam realizados na própria atmosfera de envelhecimento, o que não foi possível neste trabalho por questões logísticas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COPPE UFRJ. “Corrida para o mar: Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal” *Viagem às profundezas do pré-sal*, 2003.
- [2] BAI, Y., BAI, Q., *Subsea Pipelines and Risers*. 1 ed. Elsevier, 2005.
- [3] LEFEBVRE, X., PASQUIER, D., GONZALEZ, S., EPSZTEIN, T., CHIRAT, M., DEMANZE, F., “Development of Reactive Barrier Polymers against Corrosion for the Oil and Gas Industry: From Formulation to Qualification through the Development of Predictive Multiphysics Modeling”. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*. Vol. 70, No. 2, pp. 293–303, 17 March 2015.
- [4] TECHNIP. “The Anti - H<sub>2</sub>S Layer”. *Tomorrow: A Technip Technology Publication*. 1Ed. Agosto de 2012.
- [5] BECKMAN, J. “Anti-H<sub>2</sub>S layer extends operating envelope for sour service flexible”. *Offshore*. 72, 9, 88-90, Sept. 2012. ISSN: 00300608.
- [6] SOUSA, A. P. F., *Colapso de Dutos Flexíveis sob Pressão Externa*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002. p. 1-19.
- [7] 4SUBSEA, *Un-bonded Flexible Risers – Recent Field Experience and Actions for Increased Robustness*. Dezembro, 2013.
- [8] WELLSTREAM INTERNATIONAL LIMITED. *Flowlines & Risers*. [Online] [Citado em: 23 de 03 de 2016.] [http://www.subseauk.com/documents/Wellstream\\_Chris\\_Braithwaite.pdf](http://www.subseauk.com/documents/Wellstream_Chris_Braithwaite.pdf).
- [9] NATIONAL OILWELL VARCO. *Dynamic Flexible Risers*. [Online] [Citado em: 21 de 03 de 2016.] [http://www.nov.com/fps\\_landing/products/dynamic-flexible-risers.html](http://www.nov.com/fps_landing/products/dynamic-flexible-risers.html).
- [10] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *API Recommended Practice 17B*. 3 ed, 2002.

[11] SIQUEIRA, T. P., **Metodologia de abertura de pré-trinca por fadiga para polietileno de alta densidade (PEAD)**. Trabalho de conclusão de curso do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

[12] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G., **Materials Science and Engineering an Introduction**. 9 ed., Wiley, 2014.

[13] ANDREW, J. P., **Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications**. 1 ed. New York, CRC Press, 2000.

[14] TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico-químico de tubulações de Polietileno de Alta Densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. Dissertação de mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

[15] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de., "Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações". **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 01-13, Jan. 2003. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282003000100005&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100005&lng=en&nrm=iso)>. Acessado em 06 de abril de 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100005>.

[16] NOVAES, J. P. Z., **Avaliação do Comportamento Dinâmico e Evolução Estrutural das Poliamidas 6 e 11 em diferentes Estágios de Envelhecimento**. Dissertação de mestrado - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

[17] HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R. E., "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview", **Journal of Composite Materials**, 1511-1575, September 2006.

[18] UNIVERSITY OF YORK. CIEC Promoting Science at the University of. **Polyamides**. [Online] University of York, 7 de maio de 2013. [Citado em: 28 de setembro de 2015. ] <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html>.

[19] ATOFINA CHEMICALS. **RILSAN® Polyamide 11 in Oil & Gas**. Philadelphia, 2003.

[20] UNIVERSITY OF LIÈGE. **Computational & Multiscale Mechanics of Materials**. [Online] [Citado em: 09 de junho de 2015.] [http://www.ltas-cm3.ulg.ac.be/FractureMechanics/overview\\_P3.html](http://www.ltas-cm3.ulg.ac.be/FractureMechanics/overview_P3.html).

[21] SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4 ed. Hoboken, New Jersey , John Wiley & Sons, 2006.

[22] UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA. Programa de Ingeniería de ejecución en Proyectos de Ingeniería. **Polímeros** [Online] 2005. [Citado em: 01 de Julho de 2015.] <http://descom.jmc.utfsm.cl/proi/materiales/PLASTICOS/PPLASTICOS.htm>.

[23] WIEBECK, H., HARADA, J., **Plásticos de Engenharia**. São Paulo, Artliber, 2005.

[24] CRANK, J. **The Mathematics of diffusion**. Oxford University Press, 1979.

[25] HEDENQVIST, M. S., OHRLANDER, M., PLAMGREN, R., ALBERTSSON, A. –C., “Multi-layer modeling of diffusion of water in acrylamide-grafted aliphatic polyesters”. **Polymer Engineering and Science**, 1548-2634, Agosto, 1998.

[26] PLATHE, F. M., “Permeation of Polymers: A Computational Approach”. **Acta Polymerica**, 1521-4044, Zürich, 1993.

[27] GEORGE, S. C., THOMAS, S., “Transport phenomena through polymeric systems”. **Progress in polymer science**, 0079-6700, July, 2001.

[28] NEOGI, P., **Diffusion in Polymers**. London and New York, CRC Press, 1968.

[29] MARTIENSSEN, W., WARLIMONT, H., **Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data**. Berlin, Springer, 2005.

[30] BIBIÁNA, R., RÓBERT, A., JOZEF, M., AUDOVÍT, J.,” Modeling of coal particle combustion”. **Acta Montanistica Slovaca**, 1335-1788, September, 1998.

[31] ADAMIAN, R., ALMENDRA, E., **Físico-Química: Uma Aplicação aos Materiais**. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 2002.

[32] LEVENSPIEL, O., **Chemical Reaction Engineering**. Nova York, USA, John Wiley & Sons, 1999. pag. 566 - 588.

[33] YOUNG, R. J., LOVELL, P. A., **Introduction to Polymers: Second Edition**. Taylor & Francis, 1991.

[34] XANTHOS, M., **Functional Fillers for Plastics**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

[35] NIELSEN, L.E., LANDEL, R.F., **Mechanical Properties of Polymers and Composites**, 2 ed, Chapter 7 and 8, New York, CRC Press, 1993.

[36] ARKEMA. **RILSAN® PA 11: Created from a renewable source**. Puteaux, France, 2005.

[37] ZHANG, Q., Mo, Z., Zhang, H., Liu, S., Cheng, S. Z. D., "Crystal transitions of nylon 11 under drawing and annealing". **Polymer**, v. 42, n. 13, pp. 5543-5547, June, 2001.

[38] GU, J., XU, H., WU, C., "Thermal and Crystallization Properties of HDPE and HDPE/PP Blends Modified with DCP". **Advances in polymer technology**. V. 33, n. 1, 2014.

[39] DEMIRSELÇUK, B., BILGIN, V., "Ultrasonically sprayed ZnO:Co thin films: Growth and characterization". **Applied Surface Science**, v. 273, pp. 478-483, May, 2013.

[40] Ma, C., Moore, D., Li, J. and Wang, Z.L., Nanobelts, Nanocombs, and Nanowindmills of Wurtzite ZnS. **Advanced Materials**, v. 15, n. 3, pp. 228–231, February, 2003. doi:10.1002/adma.200390052

[41] THE INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). **How to analyze polymers**. ICDD. [Online] [Citado em: 20 de 01 de 2016.] <http://www.icdd.com/resources/tutorials/pdf/How%20to%20analyze%20polymers.pdf>.

[42] ELLIS, B., SMITH, R., ***Polymers: A Property Database***. 2 ed, CRC Press, October, 2008.

[43] Coelho, P. P. da S., ***Estudo Da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão em Atmosfera de H<sub>2</sub>S das armaduras de tração de dutos flexíveis***. Dissertação de Mestrado CEFET/RJ, Setembro, 2013.

[44] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ***ISO 527-2: Determination of Tensile Properties***, 1993.

[45] DEOPURA, B. L., ALAGIRUSAMY, R., JOSHI, M., and GUPTA, B., ***Polyesters and polyamides***. 1 ed, CRC Press, 2008.