
ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Otimização do Envelhecimento da Poliamida 11 em Produtos
Químicos de Injeção Submarina**

Marco Poester Rogowski

191719

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Eng. Ms. Mauro Ricardo Silveira

Porto Alegre

Novembro, 2019

Marco Poester Rogowski

**Otimização do Envelhecimento da Poliamida 11 em Produtos
Químicos de Injeção Submarina**

Projeto de Pesquisa do Trabalho de Diplomação a ser
apresentado ao Departamento de Engenharia de
Materiais da Escola de Engenharia da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Co-orientador: Mauro Ricardo
Silveira

Porto Alegre

Novembro, 2019

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pela orientação, conselhos e ajuda nos momentos necessários.

Ao meu co-orientador, Eng. Ms. Mauro Ricardo Silveira, pelo auxílio, orientações, conselhos e paciência para discutir os assuntos referentes à elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Wolf, por me apresentar o projeto deste trabalho de diplomação e auxiliar no desenvolvimento dele.

À todos no Laboratório de P&D da empresa Dorf Ketal Brasil, em especial à Mariana Sperotto, pelos auxílios prestados na elaboração deste trabalho.

À empresa Dorf Ketal Chemicals Brasil, por ter doado gentilmente os materiais para a realização deste trabalho e pela oportunidade de estagiar na empresa, onde tive grandes experiências e fiz amigos.

Aos colegas do LAPOL, por todo o auxílio prestado.

Aos meus familiares e amigos, pela compreensão e o carinho durante todo o período universitário.

Aos meus pais, Kurt e Conceição, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo.

À minha companheira de vida Nicole, por estar sempre ao meu lado, pelo carinho, paciência e amor.

Lista de Figuras

- 10 Figura 1: Produção onshore e offshore de petróleo entre 1965 e 2015.
- 13 Figura 2: Arranjo de um sistema de produção *offshore*.
- 16 Figura 3: Poço de petróleo utilizando sistema de injeção via *gás lift*.
- 17 Figura 4: Exemplo de dutos flexíveis do tipo não-aderentes e de interior rugoso.
- 18 Figura 5: Diagrama da ligação entre poço e plataforma por um duto flexível e as solicitações mecânicas envolvidas.
- 19 Figura 6: Seção de um duto flexível e suas camadas.
- 20 Figura 7: Umbilical hidráulico de injeção química.
- 20 Figura 8: Umbilical híbrido com três funções: elétrica, hidráulica e química.
- 21 Figura 9: Umbilical híbrido com 5 funções.
- 21 Figura 10: Mangueira reforçada HCR utilizada para injeção submarina de produtos químicos.
- 23 Figura 11: Representações estruturais das cadeias de diferentes poliamidas.
- 24 Figura 12: Síntese da PA-11 a partir do ácido ω -aminoundecanóico.
- 25 Figura 13: Representação simplificada da estrutura química da poliamida 11.
- 26 Figura 14: Fórmula do plastificante benzeno-butilsulfonamida.
- 27 Figura 15: Mecanismo de hidrólise de uma poliamida, formando um ácido carboxílico e uma amina.
- 28 Figura 16: Rompimento das ligações de hidrogênio entre cadeias, causada pela interação da molécula de água com o agrupamento terminal -CONH.
- 28 Figura 17: Variação de taxa de absorção de metanol pelo material para diferentes temperaturas.
- 29 Figura 18: Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento de amostras de PA11, submetidas à SSP, em diferentes tempos de residência e temperaturas.
- 31 Figura 19: Injetora modelo HAAKE MiniJet II, utilizada no processamento do Nylon 11 deste trabalho.
- 31 Figura 20: A esquerda o molde modelo 5A segundo ISO 527-2. A direita o molde para corpos de prova utilizados em análise de DSC.
- 32 Figura 21: Disposição dos corpos de prova dentro do tubo de ensaio.
- 33 Figura 22: Sistema montado para o envelhecimento dos corpos de prova.
- 34 Figura 23: Ensaio de tração em andamento em corpo de prova modelo 527-5A.
- 36 Figura 24: Resultados de injeções cujo molde não foi preenchido.
- 37 Figura 25: Resultados de injeções cujo molde não foi completamente preenchido.
- 37 Figura 26: Corpos de prova para ensaio de tração produzidos por injeção.
- 38 Figura 27: Corpos de prova para ensaio de impacto produzidos por injeção.
- 39 Figura 28: Reação do metanol com a poliamida, quebrando a cadeia.
- 45 Figura 29: Gráfico de DSC da PA-11 sem envelhecimento.
- 45 Figura 30: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em etanol por 15 e 30 dias.

- 46 Figura 31: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em etanol por 15 e 30 dias.
- 47 Figura 32: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em melhorador de escoamento por 15 e 30 dias.
- 47 Figura 33: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em melhorador de escoamento por 15 e 30 dias.
- 48 Figura 34: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em inibidor de incrustação por 15 e 30 dias.
- 48 Figura 35: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em inibidor de incrustação por 15 e 30 dias.
- 49 Figura 36: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em sequestrante de H₂S por 15 e 30 dias.
- 49 Figura 37: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em sequestrante de H₂S por 15 e 30 dias
- 50 Figura 38: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em metanol por 15 e 30 dias.
- 51 Figura 39: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em metanol por 15 e 30 dias.
- 51 Figura 40: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em querosene por 15 e 30 dias.
- 52 Figura 41: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em querosene por 15 e 30 dias.

Lista de Tabelas

- 26 Tabela 1: Comparação entre algumas propriedades de diferentes poliamidas.
- 39 Tabela 2: Variação média de volume dos corpos de prova em diferentes meios, separados por tempo de exposição.
- 40 Tabela 3: Variação média de massa dos corpos de prova nos diferentes meios, separados por tempo de exposição.
- 41 Tabela 4: Resultados de ensaios de tração em amostras sem envelhecimento.
- 42 Tabela 5: Variações das propriedades mecânicas da PA-11 após o envelhecimento.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

LDHIs	Low dosage hydrate inhibitors
ANM	Árvore de natal molhada
in	Polegadas
HCR	High Collapse Resistance
AISI	American Iron and Steel Institute
ΔP	Diferença de pressão
GN	Gás Natural
GL	Gás Lift
PEAD	Polietileno de Alta densidade
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
FPSO	Floating Production Storage Offloading
PA	Poliamida
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DMA	Análise dinâmico-mecânica
ISO	International Standard
ASTM	American Society for Testing Materials
CP	Corpo de Prova
MPa	MegaPascal
E	Módulo de Elasticidade
VIC	Viscosidade Inerente Corrigida

ÍNDICE

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	7
RESUMO	9
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 SISTEMAS DE PRODUÇÃO OFFSHORE	13
3.2 PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	15
3.3 SISTEMAS DE INJEÇÃO SUBMARINA	17
3.4 DUTOS FLEXÍVEIS E UMBILICAIS	19
3.4.1 DUTOS FLEXÍVEIS	22
3.4.2 UMBILICAIS	22
3.4.3 COMPATIBILIDADE DOS PRODUTOS QUÍMICOS COM NÃO METÁLICOS	22
3.5 POLIAMIDAS	23
3.5.1 POLIAMIDA 11	24
3.5.2 DEGRADAÇÃO DA POLIAMIDA 11	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 PROCESSAMENTO DA PA-11 E OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	30
4.3 ENVELHECIMENTO DO MATERIAL	32
4.4 ANÁLISE DIMENSIONAL	33
4.5 ANÁLISE DE PERDA DE MASSA	34
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	34
4.6.1 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	34
4.6.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 INJEÇÃO DA POLIAMIDA 11	36
5.2 ANÁLISE DIMENSIONAL	38
5.3 ANÁLISE DE PERDA DE MASSA	40
5.4 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	41
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	44
6. CONCLUSÕES	53
7. TRABALHOS FUTUROS	54
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

RESUMO

Nos sistemas de produção de petróleo *offshore* a injeção submarina de produtos químicos é necessária para garantir a integridade dos componentes do sistema e melhorar produtividade da extração. Devido ao alto custo associado a qualquer manutenção no sistema de injeção, fabricantes de produtos químicos necessitam cumprir exigentes testes de qualificação nos seus produtos. Um dos testes, o de compatibilidade com materiais não metálicos, exige análise das alterações das propriedades de materiais poliméricos após envelhecidos nos produtos químicos por 30, 60 e 90 dias. O longo período de tempo necessário neste teste dificulta o desenvolvimento de novos produtos químicos e gera altos custos com equipamentos.

O trabalho visou otimizar o tempo de ensaio de imersão necessário para avaliação do envelhecimento da Poliamida 11. Através do processo de injeção produziu-se diversos corpos de prova de poliamida 11, que foram envelhecidos em diferentes produtos químicos por 15 e 30 dias. Para analisar as alterações causados pelo envelhecimento, as amostras foram avaliadas quanto a variação de massa e volume, alterações das propriedades mecânicas e análise térmica de DSC. Para comprovar a veracidade dos resultados obtidos e avaliar possíveis tendências dos efeitos com o tempo de envelhecimento, os valores obtidos foram comparados com os resultados de ensaios de imersão por 30, 60 e 90 dias. Foi possível concluir que realizando ensaio de DSC em amostras de Poliamida 11 após quinze dias de envelhecimento, já é possível identificar se o produto químico ataca agressivamente o material, evitando a necessidade de um longo tempo de imersão para se obter a mesma conclusão.

Palavras-chave: Injeção química subsea; Poliamida 11; Envelhecimento; Umbilicais e Liners; Degradação.

1 - Introdução

Sendo o petróleo um recurso não renovável, a depleção de suas reservas viáveis é inevitável. Naturalmente, as reservas terrestres (*onshore*), de mais fácil acesso, foram as primeiras a serem exploradas. O constante aumento da demanda por esse recurso fez com que a exploração de petróleo em leito marinho (*offshore*), tenha aumentado acentuadamente nas duas últimas décadas. A Figura 1 mostra a variação da produção mundial de petróleo, ilustrando a estabilização da produção terrestre e o aumento da produção em águas profundas. [21]

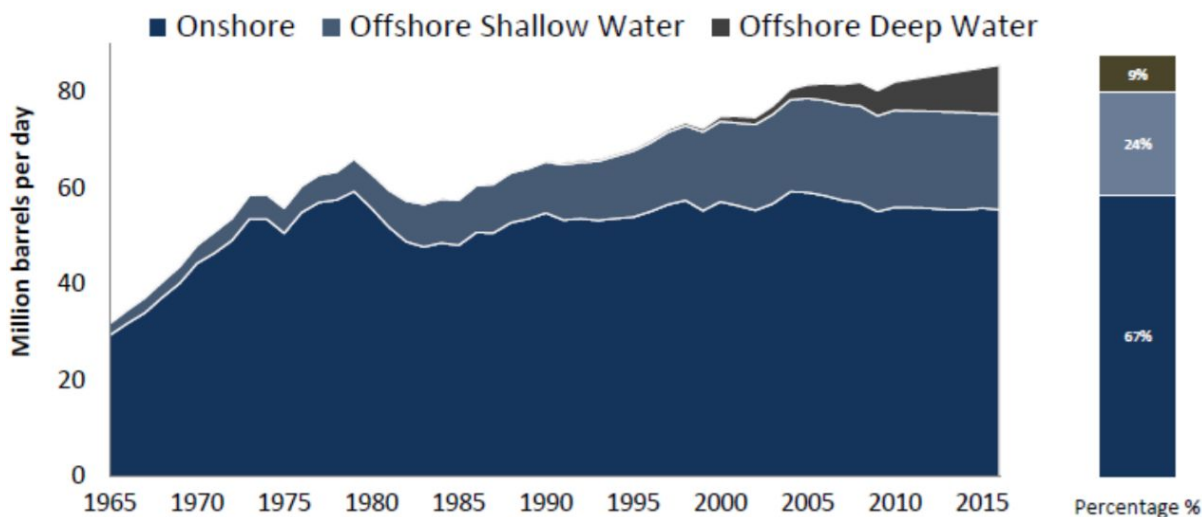


Figura 1: Produção onshore e offshore de petróleo entre 1965 e 2015 [21]

Nos sistemas de produção *offshore*, são utilizadas diversas variedades de produtos químicos para combater problemas operacionais durante a extração e produção de óleo e gás. Como os custos associados a qualquer intervenção para manutenção em sistemas de injeção submarina são muito altos, os fabricantes dos aditivos químicos necessitam que seus produtos passem por complexas qualificações para manter a confiabilidade das operações. [1]

Entre as diversas avaliações de qualificação, destaca-se o teste de compatibilidade com materiais não metálicos. O teste se baseia em ensaio de imersão (envelhecimento) de materiais não metálicos nos produtos químicos, em diferentes condições de temperatura, pressão e por períodos diversificados. Para aprovação de determinado produto químico, os materiais envelhecidos devem passar em critérios de aceitação estabelecidos por normas internacionais, para as diversas avaliações.

Para os fabricantes destes produtos químicos, o principal problema associado ao teste de compatibilidade com materiais não metálicos, é o extenso período de envelhecimento exigido. Empresas como a Petrobras requerem avaliações criteriosas das propriedades dos materiais com 30, 60 e 90 dias de imersão nos produtos químicos. O longo período de tempo exigido nos testes retarda o desenvolvimento de novos aditivos químicos e o aperfeiçoamento de produtos já existentes, além de demandar altos custos com os equipamentos necessários para realização dos ensaios de envelhecimento.

2 - Objetivos

O objetivo do trabalho é avaliar a possibilidade de otimização do tempo de ensaio de imersão necessário para avaliação do envelhecimento da poliamida 11 em diferentes produtos químicos de injeção submarina. Para tal, foram avaliadas as alterações sofridas na poliamida 11 após envelhecimento em diferentes produtos químicos de injeção *offshore*, por 15 dias a 40°C. Os resultados obtidos foram comparados com os ensaios de envelhecimento nos mesmos produto por 30, 60 e 90 dias, realizados pela empresa Dorf Ketal Brasil.

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Sistemas de produção *offshore*

Para definir os equipamentos de produção em subsuperfície deve-se levar em consideração a natureza do reservatório, as condições ambientais, aspectos de produção, monitoração e manutenção e aspectos econômicos. E após tais análises, são escolhidos os equipamentos de subsuperfície ideais para cada campo [22]. Abaixo é mostrado um arranjo submarino convencional que ilustra os principais equipamentos usados pela indústria.

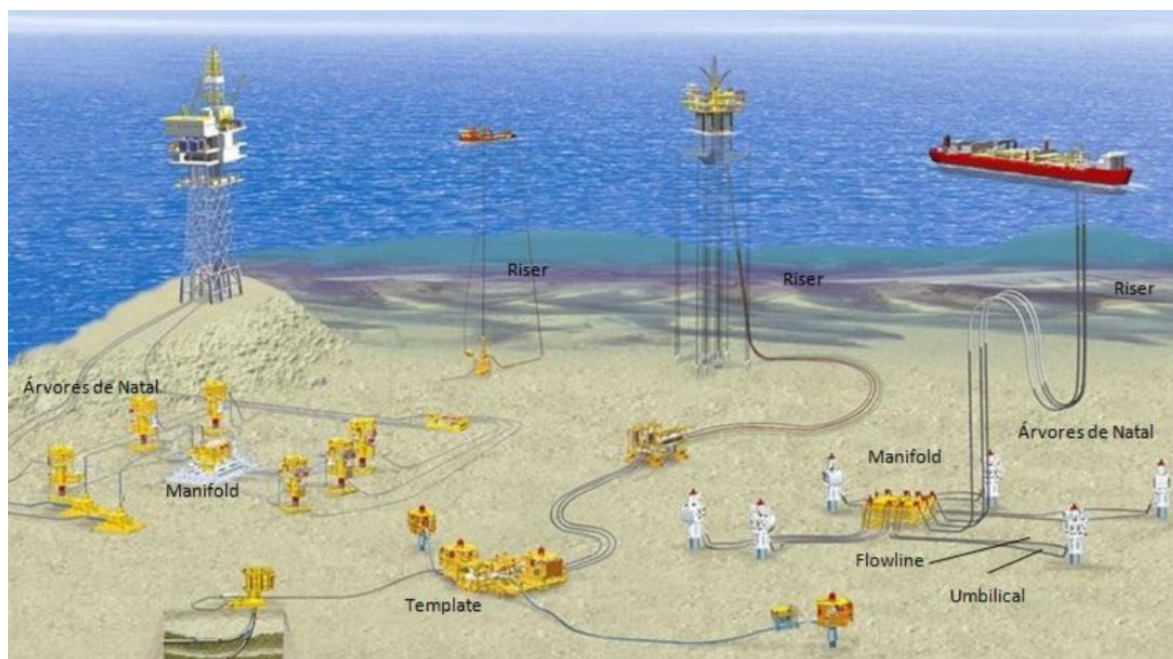


Figura 2: Arranjo de um sistema de produção *offshore*. [22]

Na Figura 2 percebemos a presença de linhas que interligam os equipamentos submersos aos de superfície (risers), coletores ou distribuidores de fluidos produzidos ou injetados (manifolds), linhas que fazem a ligação entre o poço e o manifold ou plataforma (flowlines), árvores de natal molhadas para controlar o fluxo dos fluidos produzidos ou injetados, instaladas em cima da cabeça de poço, e os cabos umbilicais [22].

3.2 - Produtos Químicos de Injeção Submarina

A indústria do petróleo abrange um grande número de operações destinadas à exploração, produção, transporte e tratamento do óleo, água e gás oriundo dos poços. Em cada etapa desta cadeia são utilizados aditivos químicos para ajudar no processamento, corrigir problemas operacionais ou enquadrar cada fase (líquido ou

gás) em seus requisitos legais. [2]

Em geral, os fatores que motivam a injeção de aditivos químicos em cada etapa do processo de produção podem ser classificados em quatro grupos: [3]

- Problemas causados pelas propriedades físicas do fluido extraído: emulsão, espumação, etc;
- Problemas que afetam a segurança e integridade estrutural: corrosão, fadiga, perda de propriedades físicas dos materiais, etc;
- Problemas de Incrustação: definido como a deposição de qualquer material indesejado, como cera, parafina, asfalteno, nafteno, material biológico e hidratos;
- Problemas de segurança e custo ambiental: qualidade da água descartada, presença de enxofre como sulfeto de hidrogênio (H₂S), etc.

Essas adversidades podem originar graves consequências como: altos de manutenção, diminuir a produtividade da extração, dificuldade de separação e de descontaminação dos fluidos extraídos, podem originar problemas ambientais, além de colocar em risco segurança dos trabalhadores nas unidades flutuantes.

Segundo a Petrobras [17], os principais produtos químicos utilizados em injeção submarina são:

- Inibidores de corrosão;
- Inibidores de incrustação;
- Inibidores de hidratos (Etanol, Metanol ou Etileno Glicol);
- Inibidores de parafinas;
- Inibidores e dispersantes de asfaltenos;
- Melhoradores de escoamento (*Flow Improvers*);
- Biocidas;
- Sequestrantes de H₂S;
- Inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs);
- Desemulsificantes;
- Produtos multifuncionais (combinação de duas ou mais funções).

A seleção dos aditivos químicos necessários para cada sistema de produção de petróleo é determinada pela categoria dos fluidos extraídos. A composição do fluido consiste em combinações de diferentes tipos de óleos, parafinas, gases, impurezas e água, sendo diferentes para cada poço. Após análise criteriosa da composição do petróleo a ser explorado, das possíveis impurezas presentes, da combinação dos outros fluidos existentes e das condições físicas de trabalho (profundidade, temperatura e pressão), faz-se a apuração dos aditivos químicos a serem empregados no determinado poço. [1]

3.3 - Sistemas de injeção submarina

Se tratando de injeção submarina destacam-se três cenários distintos: via Umbilical na Árvore de Natal Molhada (ANM), via umbilical *downhole* (no fundo do poço através de válvula de injeção de produtos químicos) e via *gás lift*.

Sistema de injeção via umbilical na ANM:

Nesse cenário os produtos químicos são transportados dos tanques de armazenamento, localizados nas unidades de produção flutuantes, até a ANM, localizada na entrada do poço de petróleo. Neste sistema os químicos são conduzidos através de umbilicais (Figura 2).

Os umbilicais normalmente utilizados para a injeção dos produtos são geralmente de 0,5 in, do tipo HCR (High Collapse Resistance) e, além da Poliamida 11, são constituídos por metal intertravado dorado, geralmente em aço inox AISI 316. Essa estrutura acumula líquidos em seu interior, ocorrendo, portanto, o contato direto do fluido injetado com a camada polimérica interna de Poliamida 11. [1]

Os umbilicais eletro-hidráulicos conectam a superfície com a ANM, podendo ser um único conjunto que contém umbilicais elétricos, hidráulicos e químicos. Na ANM pode ocorrer a injeção do produto químico ou seu direcionamento para a injeção *downhole*, caso se opte por esse tipo de injeção. [1]

Sistema de injeção via umbilical Downhole:

Após chegar na ANM via umbilical, o fluido desce através de uma linha de injeção junto da coluna de produção, até o ponto de injeção no poço. As linhas partem da ANM contidas em um *Flat-Pack* (revestimento polimérico que fornece resistência mecânica e térmica), direcionando os produtos até a válvula de injeção química, que fica contida dentro do mandril de injeção química. [1]

A válvula de injeção química é responsável por liberar os produtos na coluna de produção, necessitando uma pressão mínima para a sua abertura. Caso o produto químico pare de ser injetado, o ΔP nesta válvula diminui e ela fecha impedindo o fluxo. No ponto em que o produto químico deve ser liberado, existem *check-valves* para impedir o influxo de fluidos da coluna para a linha de injeção química. [1]

Sistema de injeção via Gas Lift:

A técnica de injeção via Gás Lift (GL) é um método de elevação artificial, utilizado para permitir produção de poços que não têm pressão suficiente para o deslocamento do óleo ou para aumentar a vazão do mesmo. O GL é o nome dado ao processo em que Gás Natural (GN) é injetado a partir da unidade de produção em cada um dos poços produtores, auxiliando o escoamento dos fluidos do reservatório até a plataforma de produção. [13]

O processo de injeção funciona com um compressor instalado na plataforma de produção, que aplica uma pressão suficiente para permitir empurrar o GN e os produtos químicos induzidos pelo fluxo de gás para dentro da coluna de produção através da válvula de *gás lift*, equipamento que possibilita a passagem e o controle de vazão do gás [13]. Esse sistema de elevação está ilustrado na Figura 3.

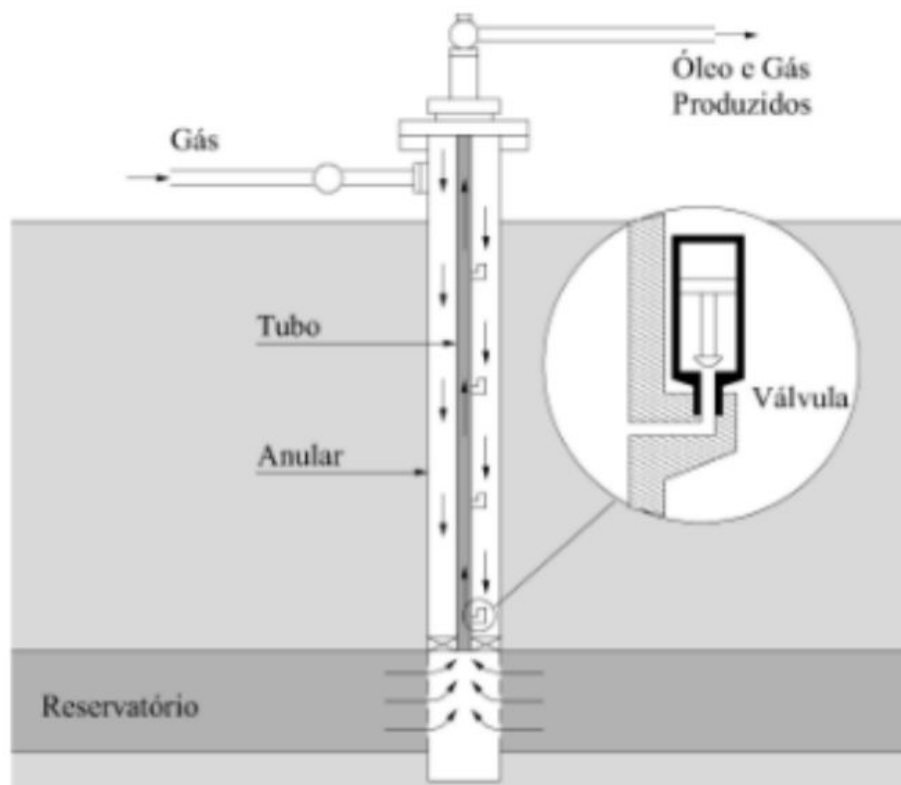


Figura 3: Poço de petróleo utilizando sistema de injeção via *gás lift*. [13]

A linha de *gás lift* pode ser individual para cada poço ou pode ser uma linha única da superfície até chegar em um manifold de *gás lift*, onde o gás e os produtos químicos são distribuídos para todos os poços próximos. No trecho entre a plataforma e a ANM, a linha é flexível do tipo não-aderentes (*unbonded*) e de interior rugoso (*rough bore*), exemplificado na Figura 4. [6]

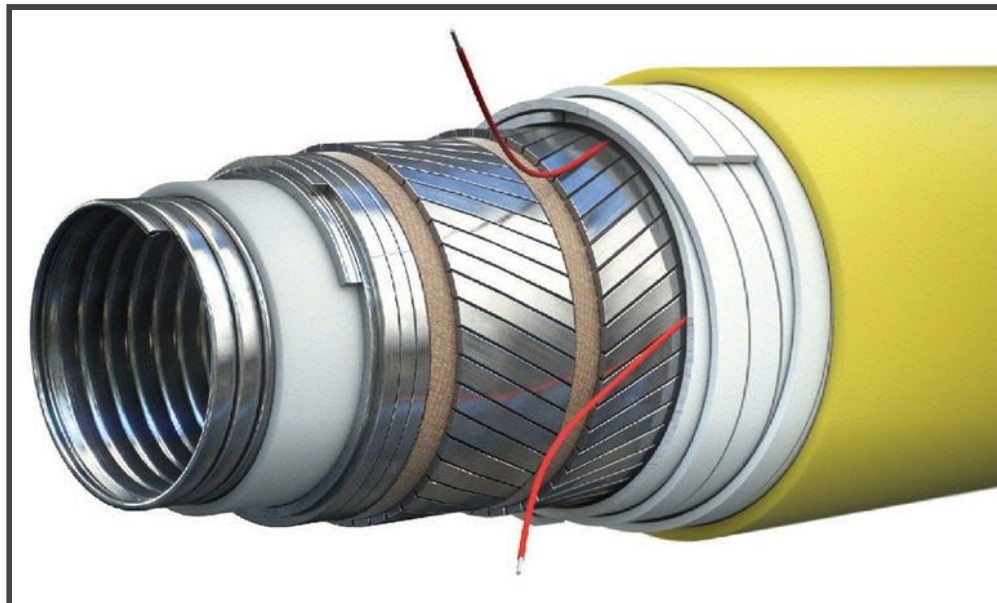


Figura 4: Exemplo de dutos flexíveis do tipo não-aderentes e de interior rugoso. [14]

3.4 - Dutos flexíveis e Umbilicais

Os dutos flexíveis e cabos umbilicais são equipamentos críticos e fundamentais na produção offshore de óleo e gás, representando frações significativas do custo total de um sistema de produção em águas profundas. A empresa Petrobras, por exemplo, possui uma demanda estimada no período entre 2012 e 2017 de 5977 km de dutos flexíveis e 6492 km de cabos umbilicais, resultando em gastos da ordem de dezenas de bilhões de dólares. [20]

Além dos elevados custos de produção e instalação, eventuais falhas destes equipamentos podem gerar perdas parciais ou totais de produção, resultando em severas consequências econômicas, podem provocar graves danos ambientais, no caso de vazamento de petróleo para o ambiente marinho, além de colocar em risco a segurança dos trabalhadores nas plataformas e nos barcos de produção. Tais fatores evidenciam a importância de tais equipamentos em sistema de produção em águas profundas e justificam os esforços de engenharia que têm sido despendidos no projeto de tais componentes para torná-los mais seguros e economicamente viáveis. [22]

3.4.1 - Dutos flexíveis

Os dutos flexíveis são estruturas fundamentais tanto para o transporte de petróleo entre o poço e as plataformas flutuantes de produção, quanto para a injeção de gás e produtos químicos, já que são capazes de acompanhar os grandes

deslocamentos destes sistemas. São vantajosos em relação aos dutos rígidos de aço, pois são pré-fabricados em longos comprimentos e armazenados em carretéis, facilitando transporte e instalação. [6] A Figura 5 ilustra a ligação entre poço e plataforma por um duto flexível e algumas das solicitações mecânicas presentes.

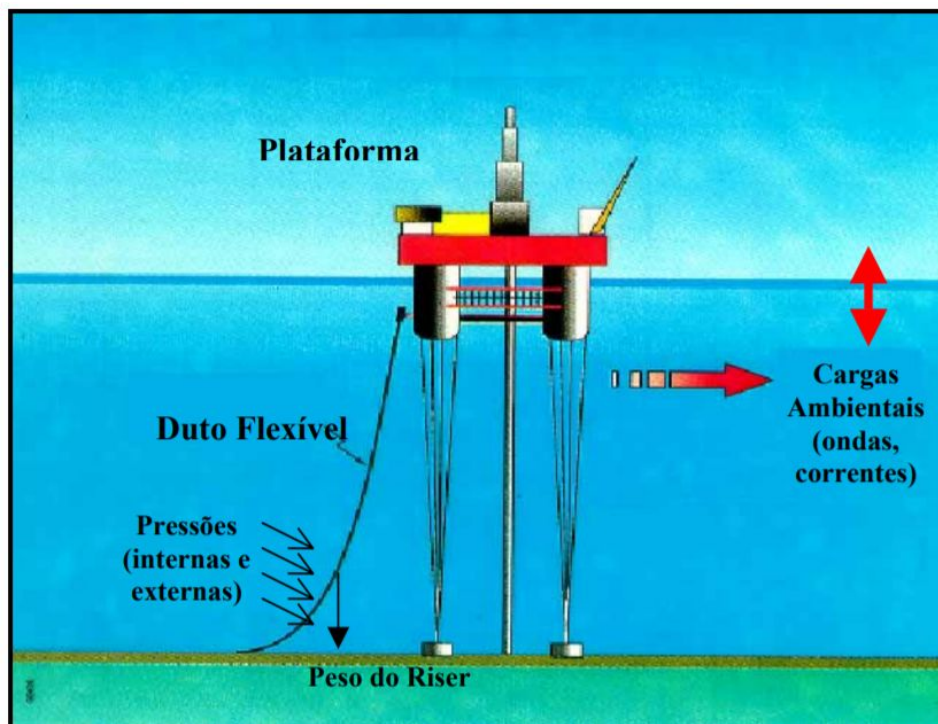


Figura 5: Diagrama da ligação entre poço e plataforma por um duto flexível e as solicitações mecânicas envolvidas. [11]

Não há um modelo único de linhas flexíveis, e suas características são determinadas pelas 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*”). Enquanto nas linhas aderentes temos camadas de elastômero, aço e tecido unidas pelo processo de vulcanização, nas linhas não aderentes, as camadas ficam sobrepostas, podendo deslizar uma em relação à outra. [7]

Os dutos flexíveis não aderentes são produzidos em multicamadas compostas por metais e polímeros sobrepostos, como mostra a Figura 6, onde o metal tem a função de resistir aos carregamentos mecânicos enquanto os materiais poliméricos têm o objetivo de garantir a estanqueidade do duto, a proteção contra corrosão dos metais além de diminuir o atrito entre as diversas camadas, formando uma estrutura altamente resistente e com flexibilidade para suportar os esforços mecânicos causados pelas movimentações marítimas. [8]

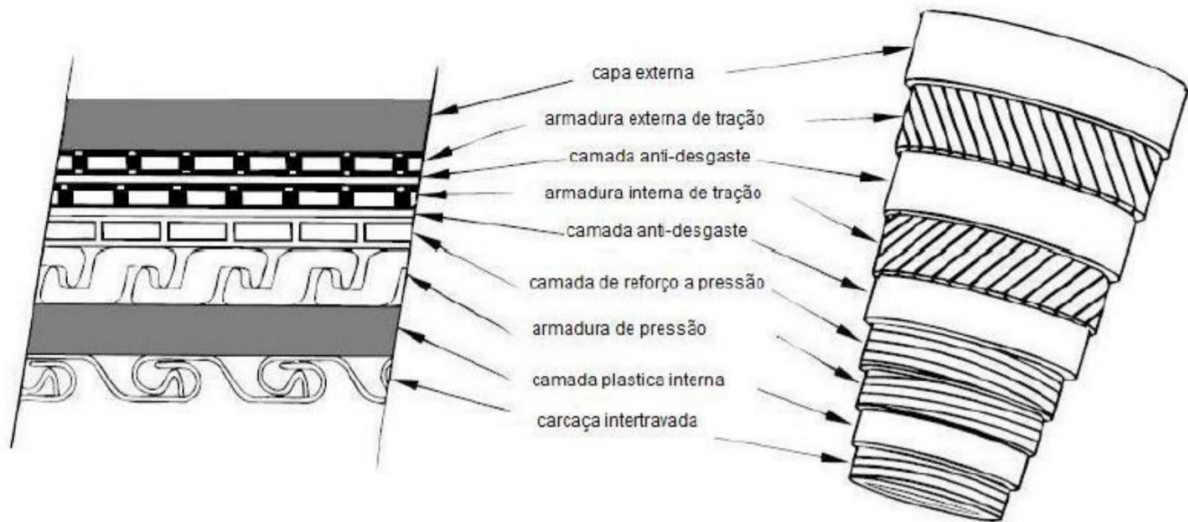


Figura 6: Seção de um duto flexível e suas camadas. [12]

Apesar de possuírem diversas camadas, os fluidos escoados internamente apenas têm contato direto com duas delas, a carcaça intertravada e a camada plástica interna. [1]

A principal função da camada plástica interna é impedir que o fluido transportado entre em contato com as camadas mais externas do duto, 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 à condição de operação. O material mais utilizado nesta camada é a Poliamida 11, porém pode-se empregar outros materiais como a Poliamida 12, PEAD e PVDF. [7]

3.4.2 - Umbilicais

Cabos umbilicais são conjuntos de mangueiras que ligam as unidades de produção flutuantes, como plataformas e navios FPSO, às unidades submarinas fixas (ANM e manifold), conduzindo sinais elétricos/ópticos e fluidos de modo a permitir o controle e alimentação remotos dos equipamentos instalados no leito marinho e a injeção de produtos químicos nos reservatórios [18]. Segundo o autor Guttner, as principais funções desempenhadas pelos umbilicais nos sistemas submarinos são:

- Condução de potência hidráulica para atuação de válvulas presentes nos equipamentos submarinos;
- Transporte de produtos químicos a serem injetados em pontos específicos da malha submarina para auxiliar, ou até mesmo viabilizar, o escoamento da produção;
- Condução de sinais elétricos ou óticos para comunicação com sensores e sistemas de controle presentes nos equipamentos submarinos;

- Condução de potência elétrica para alimentação de sistemas de bombeio submarino.

Devido à sua multifuncionalidade existem diversos tipos de cabos umbilicais, cada aplicação exige configurações e componentes funcionais diferentes, resultando em uma enorme variedade de arranjos possíveis para a seção transversal dos cabos [18]. As figuras abaixo ilustram alguns exemplos de cabos umbilicais, extraídos do catálogo da empresa MFX [19]. Na Figura 7 ilustra-se um cabo umbilical hidráulico riser utilizado para injeção química, neste exemplo o núcleo apresenta apenas mangueiras de injeção química. A Figura 8 ilustra um cabo umbilical híbrido de controle e injeção, cujo núcleo apresenta cabos elétricos, mangueiras hidráulicas e de injeção. Na Figura 9 ilustra-se outro cabo umbilical híbrido porém com mais funcionalidades do que o anterior, além das funções já citadas, ainda apresentam cabos de fibra óptica e cabos elétricos de potência.



Figura 7: Umbilical hidráulico de injeção química. [19]



Figura 8: Umbilical híbrido com três funções: elétrica, hidráulica e química. [19]



Figura 9: Umbilical híbrido com 5 funções. [19]

No âmbito de injeção química, os cabos mais utilizados para conduzir os produtos são mangueiras reforçadas do tipo HCR (*High Collapse Resistance*), pois resistem a altas pressões, possuem ótima flexibilidade, elevada resistência à abrasão e excepcional resistência química. As mangueiras HCR são aptas a operar em lâminas d'água de até 3.000 metros de profundidade e faixa de temperatura de trabalho apropriada para operar é entre 40°C a 60°C [19]. Na Figura 10 ilustra-se uma mangueira reforçada HCR e os materiais utilizados em cada camada.

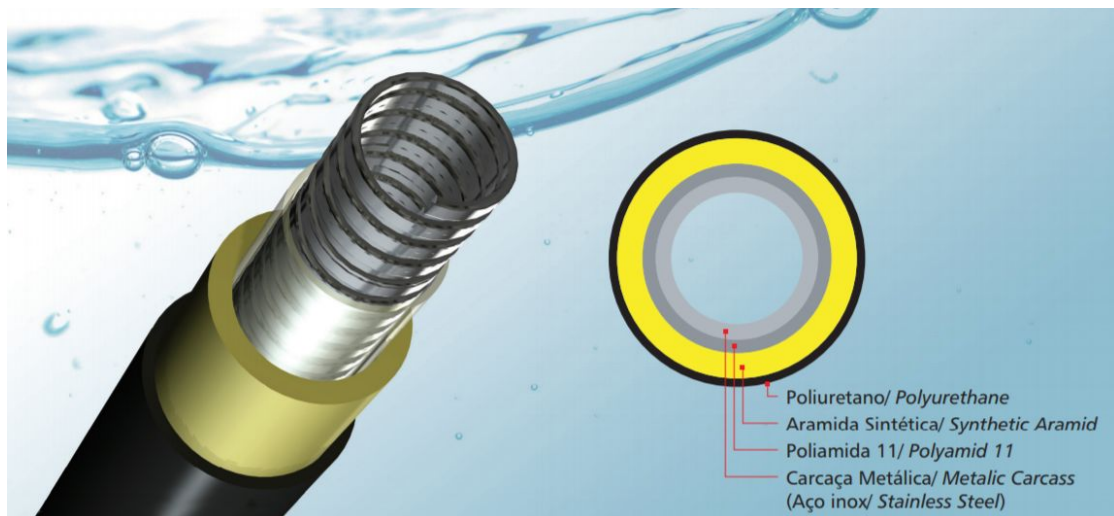


Figura 10: Mangueira reforçada HCR utilizada para injeção submarina de produtos químicos. [19]

Semelhante aos dutos flexíveis, as mangueiras reforçadas possuem uma carcaça metálica invertebrada em aço inox para suportar o diferencial de pressão e evitar assim, o colapso (quando a mangueira estiver vazia durante as operações de injeção de produto químico). A Poliamida 11 é novamente utilizada como revestimento

interno, garantindo a estanqueidade da mangueira e conferindo ótima resistência química à mesma. As mangueiras possuem também uma capa externa de proteção, reforçadas com fibras de aramida sintética (Kevlar®) para evitar expansão, e um revestimento externo em poliuretano. [19]

3.4.3 - Compatibilidade dos produtos químicos com não metálicos

Devido aos altos custos associados às operações de manutenção nos sistemas de injeção química submarina, e a gravidade dos efeitos causados por uma eventual falha em umbilicais ou dutos flexíveis, fabricantes de produtos químicos para injeção *offshore* devem submeter suas mercadorias a rigorosos testes de compatibilidade com todos os materiais que entram em contato com os produtos químicos.

A metodologia para avaliação da compatibilidade dos produtos químicos com os materiais não metálicos é baseada na norma API 17TR6 [1], e consiste em realizar ensaios de imersão (envelhecimento) com corpos de prova para avaliações dimensionais, térmicas, ensaios de tração, dureza, variação de massa e volume e viscosidade inerente corrigida.

Entre os materiais não metálicos que entram em contato com os aditivos químicos, destaca-se a PA-11. Ela é utilizada como revestimento termoplástico interno de cabos umbilicais e linhas de *gás lift*, estando presente nos três sistemas de injeção submarina (via *gas lift*, umbilical *downhole* e na ANM). No caso da poliamida 11, é utilizado a norma ISO 23936-1 [26] como referência para realizar as avaliações exigidas de forma precisa.

Segundo a norma ISO 23936-1, o material avaliado deve ser testado antes dos ensaios de imersão para todos os parâmetros avaliados. Os ensaios de envelhecimento devem ter duração total de 90 dias, com retiradas intermediárias dos corpos de prova em 30 e 60 dias. A temperatura do teste de imersão é a mesma das condições de trabalho do material no sistema de produção, no caso da PA-11 40°C.

A norma ISO 23936-1 especifica os parâmetros a serem analisados para a Poliamida 11 e para os outros materiais termoplásticos [26]. São eles:

- Variação de volume;
- Variação de massa;
- Módulo de elasticidade;
- Deformação na ruptura;
- Tensão na ruptura

3.5 - Poliamidas

As poliamidas conhecidas como nylon são polímeros caracterizados pela presença do grupamento amida (-CONH). Possuem características gerais como: baixo coeficiente de atrito; alta resistência térmica e química; resistência a quase todos os tipos de óleo; boa resistência a quase todos os tipos de solvente, com poucas exceções como fenóis, cresóis e ácido fórmico que dissolvem este polímero à temperatura ambiente; boa relação de tenacidade e rigidez e facilidade de processamento. [4]

Existem diferentes tipos de poliamidas, que dependem diretamente do sistema catalítico empregado e dos monômeros utilizados em sua síntese. Quando a poliamida é preparada de um único monômero, sua nomenclatura é dada pelo número de carbonos do monômero que deu origem à 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 NH₂) e o segundo número se refere ao número de carbonos no ácido dicarboxílico. A Figura 11 abaixo ilustra a estrutura química dos monômeros mais comuns das poliamidas. [7]

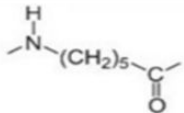
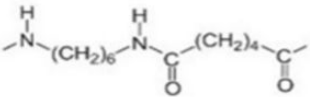
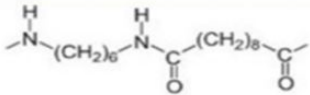
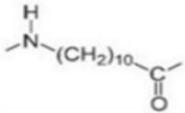
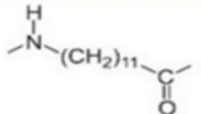
Poliamida (Náilon)	Monômero
6	
6,6	
6,10	
11	
12	

Figura 11: Representações estruturais das cadeias de diferentes poliamidas. [7]

Inicialmente as poliamidas foram desenvolvidas na forma de fibras, sendo posteriormente fabricados como filmes, perfis extrudados, moldados, etc. Os diferentes meios de processamento ampliaram sua gama de aplicações desde então

[6]. 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 e revestimento interno de dutos flexíveis. [7]

3.5.1 - Poliamida 11

Síntese da PA-11

As poliamidas podem ser produzidas a partir de ácidos contendo duas carboxilas e diaminas, ou a partir de aminoácidos ou lactamas. A síntese da PA-11 ocorre por reações de polimerização por policondensação do monômero ácido ω -aminoundecanóico, Figura 12. No processo de síntese é necessária a completa remoção da água, que atua no sentido oposto da reação, ou seja, impedindo o aumento da massa molecular. [9]



Figura 12: Síntese da PA-11 a partir do ácido ω -aminoundecanóico. [9]

Estrutura da PA-11

A PA-11 é um polímero semicristalino de cadeias lineares com uma sequência de 10 carbonos ligados a grupos funcionais amida (-CONH-), como se pode observar na Figura 13. [8]

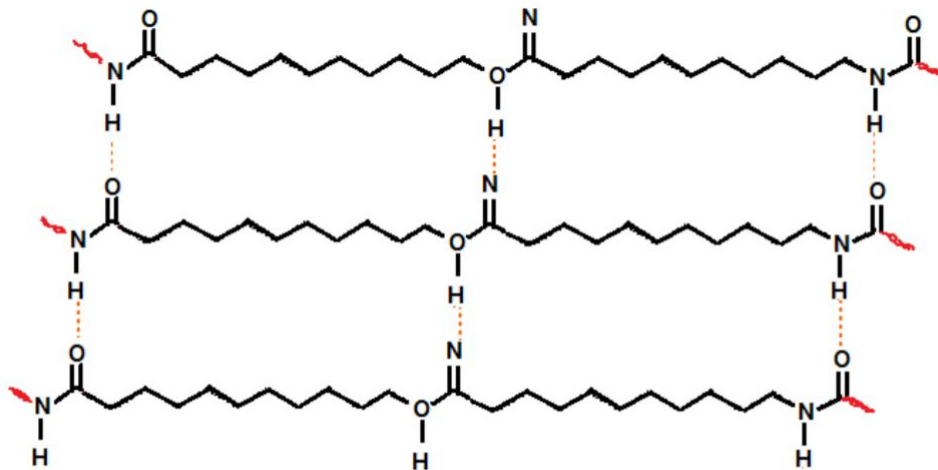


Figura 13: Representação simplificada da estrutura química da poliamida 11 [8]

As características das poliamidas são determinadas pela quantidade e distribuição de seus grupamentos funcionais amida. As PAs constituem-se de áreas cristalinas empacotadas, sólidas e rígidas de alto ponto de fusão unidas por regiões amorfas menos empacotadas apresentando ligações de hidrogênio.

Propriedades da PA-11

A poliamida 11 é um material chave para a fabricação de dutos flexíveis e umbilicais. Devido ao seu caráter termoplástico, é facilmente processada via extrusão em tubos de diversos diâmetros, espessuras e comprimentos, num processo contínuo. Apresenta as características desejáveis em aplicações offshore, como flexibilidade, alta resistência à fadiga flexural, baixa fluência, baixa permeação a fluidos e gases e uma considerável resistência ao envelhecimento e degradação. O elevado teor de plastificante do material desloca sua temperatura de transição vítrea para valores próximos a 0° C, aumentando desta forma sua tenacidade e sua resistência ao impacto. [27]

As excelentes propriedades da PA 11 é um resultado das fortes ligações entre cadeias promovidas pelo grupo amida que se dá por ligações de hidrogênio (Figura 13). Em se tratando da PA 11, os grupamentos amida apresentam-se mais afastados que nas poliamidas 6 e 6.6. Esse posicionamento dos grupos funcionais afeta as forças intermoleculares dificultando sua cristalização. Dessa forma as forças coesivas da PA 11 são inferiores às da PA 6, por exemplo, promovendo uma menor densidade, uma menor rigidez e um menor ponto de fusão à PA 11, como mostra a Tabela 1. [8]

Tabela 1: Comparação entre algumas propriedades de diferentes poliamidas. [10]

	PA 6,6	PA 6	PA 11
Ponto de Fusão (°C)	225	215	182
Densidade (g/cm³)	1,14	1,13	1,03
Absorção de água (material imerso)	8,5	9,5	1,9

A PA-11 é encontrada na camada interna de revestimento, ficando em contato direto com os fluidos correntes, conferindo estanqueidade à linha. Pode ainda estar presente como camada intermediária, reduzindo atrito entre camadas metálicas. O conhecimento das propriedades da poliamida 11 é fundamental para o projeto de dutos e umbilicais, possibilitando a determinação dos limites de operação do material e o tempo de vida útil nas condições de trabalho. [6]

Plastificante

A adição de plastificantes na composição da poliamida durante sua fabricação promove o aumento de sua flexibilidade, aumentando o interesse industrial por esse material em aplicações *offshore*. Em dutos flexíveis e umbilicais, devido à necessidade de redução de rigidez, é utilizada uma PA 11 com um teor adequado de plastificante em sua composição.

O plastificante comercialmente utilizado é o benzeno-butilsulfonamida, ou BBSA (Figura 14), correspondendo a 12 % (p/p) do material. A sulfonamida monosubstituída reduz o grau de ligações de hidrogênio entre as moléculas poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares da PA-11 e também afastando as cadeias poliméricas umas das outras. [8]

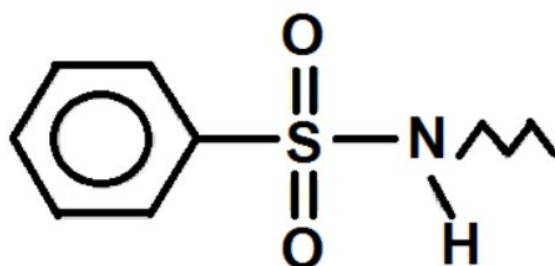


Figura 14: Fórmula do plastificante benzeno-butilsulfonamida [24]

3.5.2 - Degradação da poliamida 11

Em função de sua aplicação na indústria offshore, o conhecimento preciso do mecanismo de degradação da PA-11, é fundamental para garantir uma operação segura tanto ao meio ambiente quanto para os trabalhadores envolvidos. Os dutos flexíveis encontram-se num ambiente livre de oxigênio, porém o óleo cru e o gás natural que são transportados nestes dutos apresentam espécies como ácidos orgânicos, água, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. A hidrólise tem sido identificada como principal forma de ataque da PA-11 levando à sua perda de desempenho [28].

No processo de hidrólise, a água reage com a ligação C-N-C da amida formando novamente o ácido carboxílico e a amina, reação reversa da polimerização das poliamidas. A degradação ou envelhecimento ocorre em duas etapas. Na primeira ocorre a absorção física da água até o equilíbrio, a segunda etapa corresponde à hidrólise, que é acelerada principalmente pelo aumento de temperatura e da acidez [27]. O mecanismo da reação de hidrólise é apresentado na Figura 15.

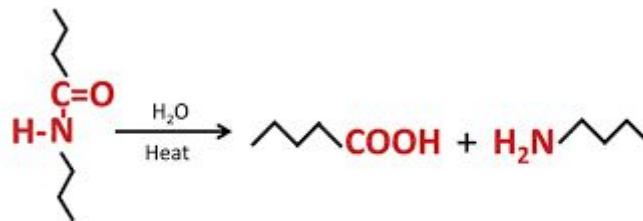


Figura 15: Mecanismo de hidrólise de uma poliamida, formando um ácido carboxílico e uma amina.

Segundo a norma API (API Technical Report 17TR2), a velocidade de envelhecimento do material é altamente dependente de muitos fatores tais como temperatura, acidez (CO₂, H₂S, ácidos orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo), composição do óleo e o uso de produtos químicos em campos de produção.

Os diversos tipos de produtos químicos utilizados na extração de petróleo, podem influenciar na degradação da PA-11. O metanol, por exemplo, que é usado para evitar a formação de hidratos na linha, acelera a degradação do material. O metanol se difunde facilmente e de forma rápida pela poliamida 11, extraindo plastificantes presentes no material e aumentando o volume do mesmo [27].

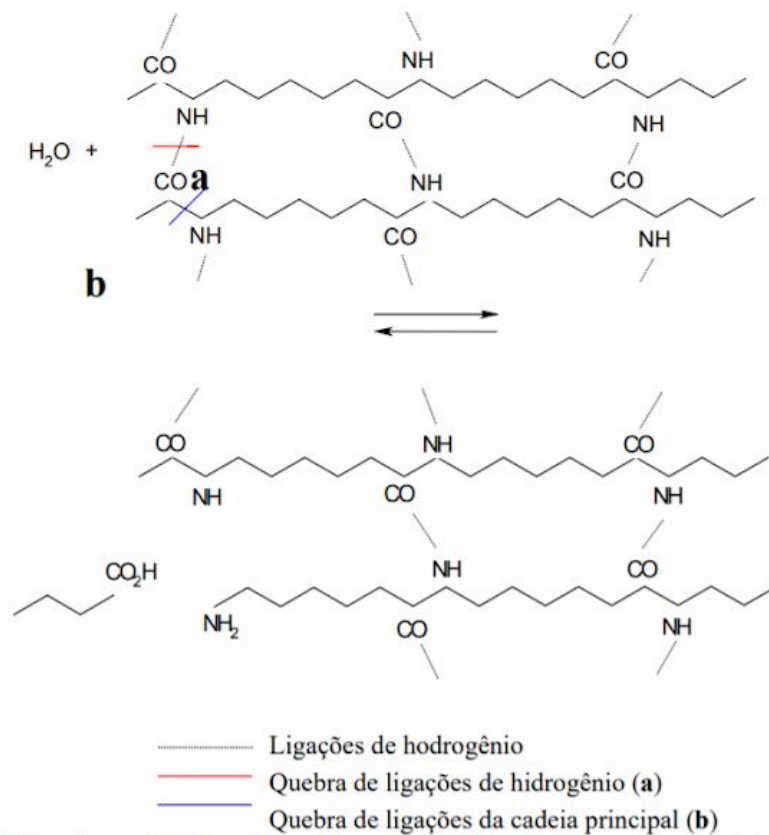


Figura 16: Rompimento das ligações de hidrogênio entre cadeias, causada pela interação da molécula de água com o agrupamento terminal -CONH.

A utilização do metanol a altas temperaturas induz modificações morfológicas na poliamida 11 que tem influência muito mais pronunciada em propriedades do material do que a perda do peso molecular. No gráfico abaixo é mostrada a dependência da taxa de absorção do metanol em função da temperatura [17]

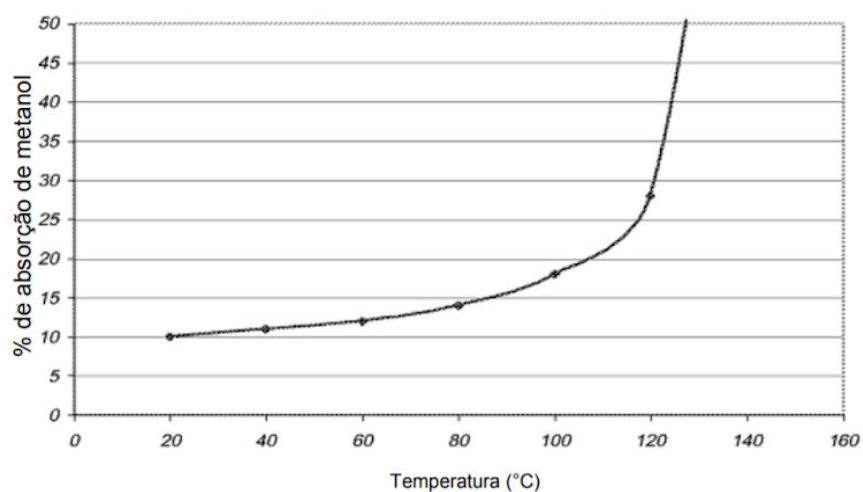


Figura 17: Variação de taxa de absorção de metanol pelo material para diferentes temperaturas [28].

Em alguns artigos, como o desenvolvido por Dorna em 2016, pode-se observar o acompanhamento da degradação do material através da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Em seu artigo, Dorna observa um aumento de cristalinidade de amostras de PA-11 com a diminuição da massa molar, causada pela quebra das macromoléculas resultantes do envelhecimento. [8]

A teoria pode ser explicada da seguinte forma: o envelhecimento do material em altas temperaturas fornece energia suficiente para quebrar as cadeias (degradação) da poliamida 11. Como sabemos, cadeias menores têm maior mobilidade que cadeias maiores, a maior mobilidade dos segmentos de cadeia favorece a cristalização esferulítica. Portanto, a quebra de cadeias promovida pela degradação proporciona uma maior facilidade para cristalização do material, aumentando assim o grau de cristalinidade do mesmo.

Outro estudo, realizado por Nascimento em 2013, relaciona variação de massa molar e calor de fusão, foi feito com amostras de pré-polímero virgem submetidas à polimerização em estado sólido (SSP) em diferentes tempos de residência e temperaturas. Os resultados podem ser vistos na Figura 18, onde observa-se que amostras com menores massas molares apresentam maiores valores de calor de fusão, o que está de acordo com a teoria de que menores moléculas possuem maior mobilidade propiciando uma maior cristalização do material. [28]

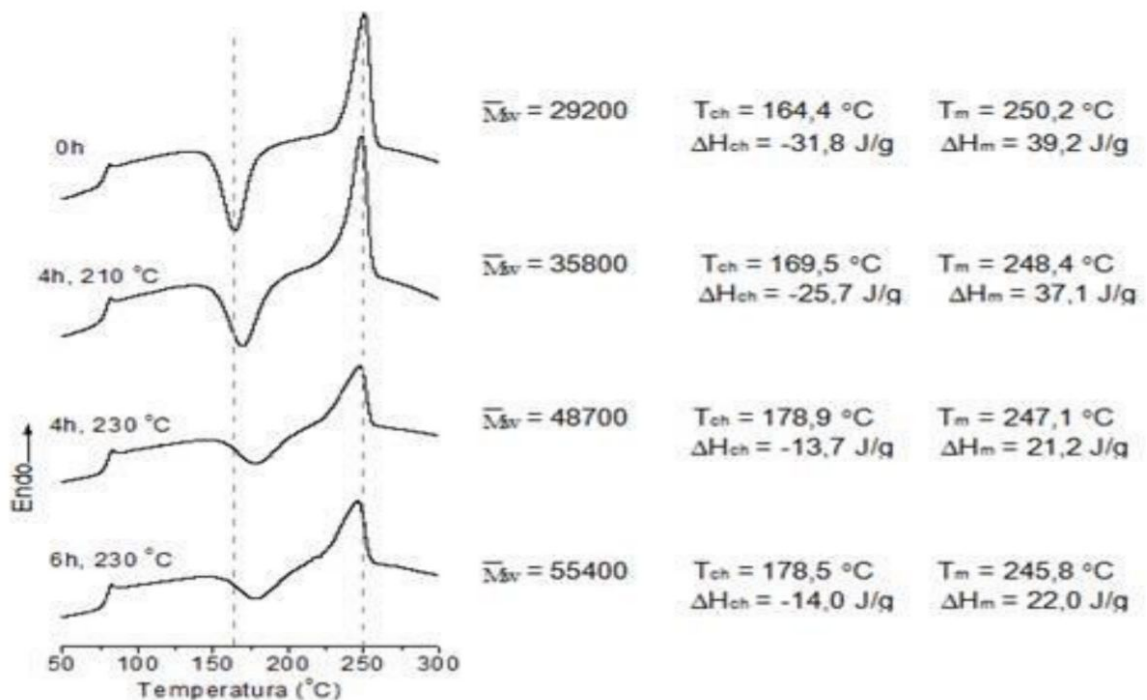


Figura 18: Curvas de DSC referentes ao 2º aquecimento de amostras de PA11, submetidas à SSP, em diferentes tempos de residência e temperaturas [28].

A

4 - Procedimento experimental:

4.1 - Materiais:

O material utilizado neste projeto cujo nome comercial é Rilsan® BESNO P40 TLO, fabricado pela empresa Arkema é fornecido na forma de pellets para processamento por extrusão ou injeção. O polímero da análise foi cedido pela empresa Dorf Ketal.

Os produtos químicos para o envelhecimento do Nylon 11 também foram cedidos pela empresa Dorf Ketal. Foram utilizados seis químicos diferentes nos testes realizados. Os produtos químicos foram:

- Metanol;
- Etanol;
- Inibidor de Incrustação;
- Sequestrante de H₂S;
- Melhorador de escoamento (*Flow Improver*);
- Querosene;

Tanto o metanol quanto o etanol são utilizados como inibidores de Hidratos nos sistemas de produção offshore.

A composição do sequestrante de H₂S, do inibidor de incrustação e do melhorador de escoamento não foram divulgados, pois são considerados segredos industriais.

4.2 - Processamento da PA 11 e obtenção dos corpos de prova:

Antes do processamento fez-se uma secagem em estufa à temperatura de 90°C, por 4 hora, como manda o fabricante, para retirada completa da umidade do material. Essa secagem é de grande importância porque a forte interação entre a molécula do polímero e as moléculas de água faz com que as cadeias do polímero façam ligações de hidrogênio com as moléculas de H₂O do ambiente e dessa forma elas absorvem facilmente a umidade do meio, o que prejudica muito o posterior processamento da PA-11, gerando bolhas no material e a degradação do material.

O método de processamento utilizado para produção das amostras foi injeção. Foi utilizada uma injetora de moldagem da empresa Thermo Fisher Scientific, modelo HAAKE MiniJet II, como mostrada na Figura 19. O equipamento se encontra no Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Foram produzidos corpos de prova de dois moldes distintos. Para a análise de resistência mecânica foram produzidos corpos de prova de tração, seguindo o modelo

5A da norma ISO 527-2 [23]. Pelo fato do ensaio de tração ser destrutivo e alterar a cristalinidade do material, para realizar a análise de DSC das amostras foram produzidos também corpos de prova retangulares em moldes típicos para ensaio de impacto. Na Figura 20 ilustra-se os moldes utilizados na obtenção dos corpos de prova.



Figura 19: Injetora modelo HAAKE MiniJet II, utilizada no processamento do Nylon 11 deste trabalho.

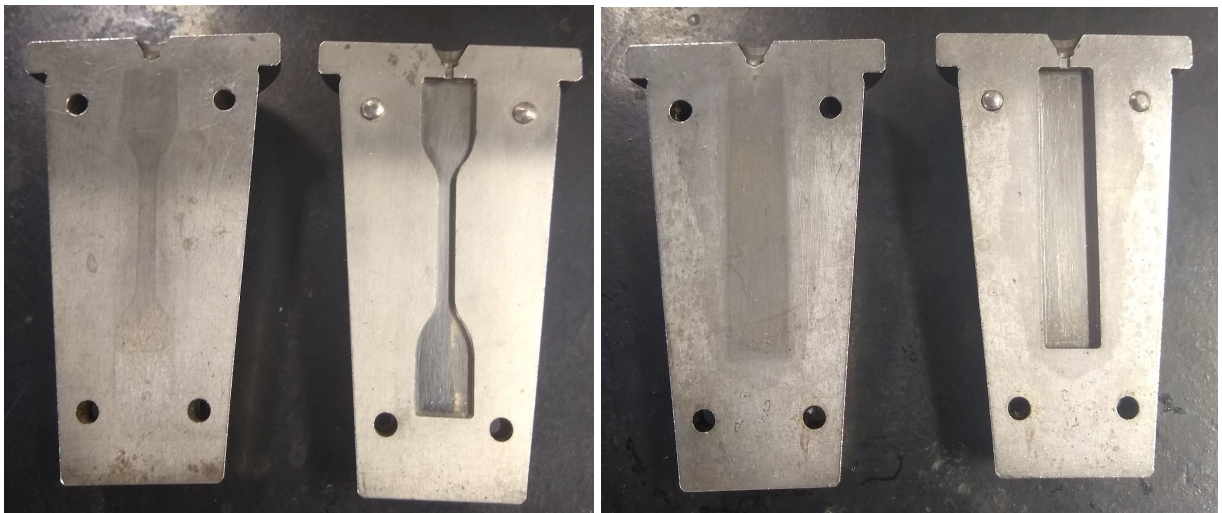


Figura 20: A esquerda o molde modelo 5A segundo ISO 527-2. A direita o molde para corpos de prova utilizados em análise de DSC.

4.3 - Envelhecimento do Material

Para validar a comparação dos resultados obtidos no trabalho com os resultados da Dorf Ketal, o envelhecimento do material foi conduzido nas mesmas condições realizadas pela empresa, seguindo a norma API 17TR2 para qualificação de produtos químicos para injeção submarina.

A metodologia seguida para o envelhecimento do material foi baseada no documento API 17TR6 [1]. Para o ensaio de imersão, os corpos de prova foram depositados em tubos de ensaio individuais, que foram preenchidos com os produtos químicos e vedados adequadamente para que não houvesse contaminação do ambiente, como pode-se observar na Figura 21. As amostras permaneceram completamente submersas no fluido durante todo o envelhecimento, e foi tomado cuidado para que as superfícies estivessem igualmente expostas ao produto químico. Conforme às exigências da especificação técnica, a quantidade de produto químico utilizado respeitou a razão de, no mínimo, 4 mL/cm² de volume de fluido por área superficial da amostra.

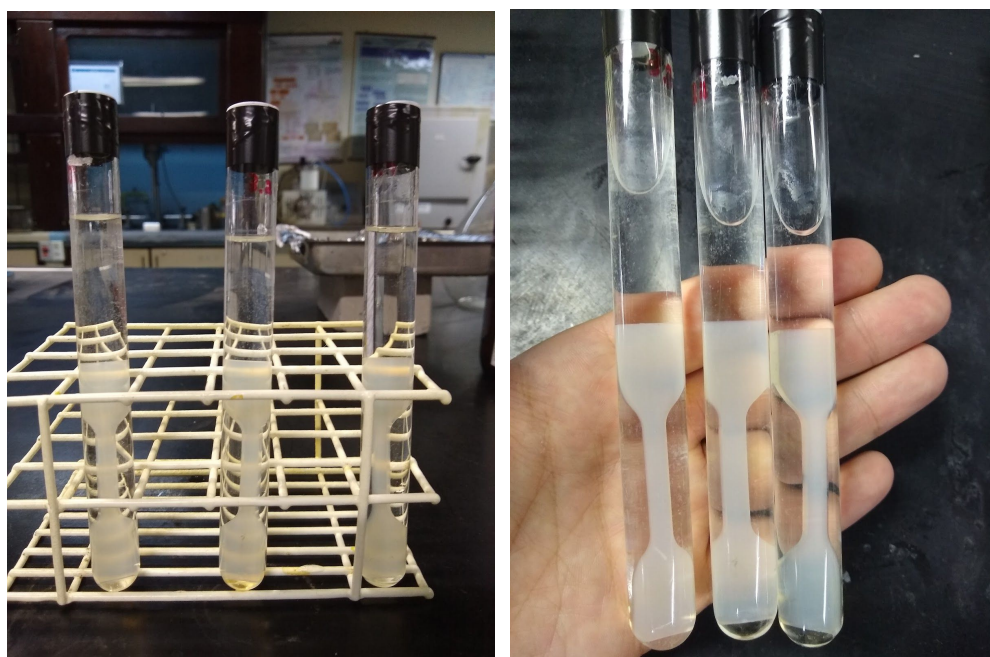


Figura 21: Disposição dos corpos de prova dentro do tubo de ensaio.

O ensaio de imersão foi realizado em Banho Ultratermostato, modelo Ethik (Laboratório de Materiais Poliméricos - DEMAT - UFRGS). Os tubos de ensaio foram alocados em dois reatores e permaneceram parcialmente imersos em um banho de água a uma temperatura controlada de 40°C (Temperatura determinada pela ET para os testes de envelhecimento da poliamida). Evitou-se a imersão completa dos tubos de ensaio para impedir a entrada de água nos mesmos e a consequente contaminação do meio de envelhecimento, desse modo, o nível de água empregado

no banho, foi o suficiente para cobrir totalmente os fluidos e amostras dentro dos tubos. Na Figura 22 ilustra-se o arranjo montado para o envelhecimento do material.

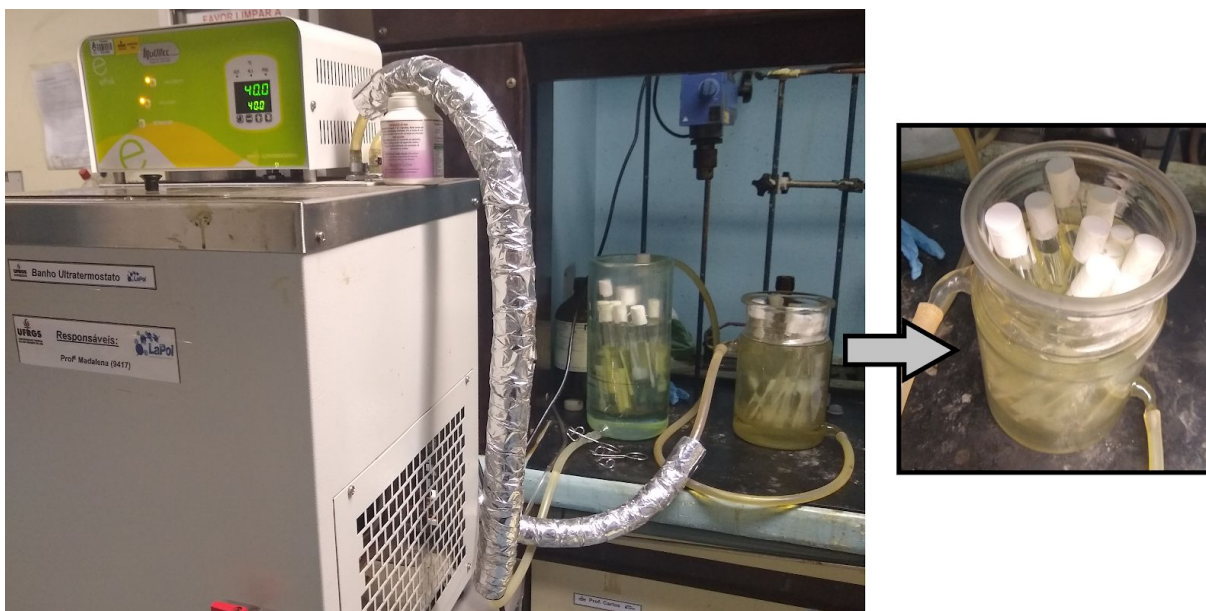


Figura 22: Sistema montado para o envelhecimento dos corpos de prova.

Foram envelhecidos, para cada produto químico, quatro corpos de prova, sendo três de tração e um de impacto. O período de envelhecimento para os CPs de tração foi de quinze dias. Para o CP de impacto, após decorridos os quinze dias de imersão, o mesmo foi retirado, limpo e cortado ao meio com auxílio de um estilete, uma das metades foi separada para posterior análise de DSC do envelhecimento em quinze dias, a outra metade foi novamente colocada em imersão no mesmo produto químico e permaneceu submersa por mais quinze dias, completando trinta dias de envelhecimento.

Ocorreu a renovação dos fluidos de envelhecimento a cada cinco dias. Inicialmente a troca deveria acontecer a cada quinze dias, porém devido a rápida evaporação de produtos como o etanol e o metanol, fez-se necessária essa substituição para evitar que a razão de volume de fluido por área superficial da amostra ficasse abaixo da mínima exigida.

4.4 - Análise Dimensional

Todos os corpos de prova foram identificados e medidos antes e depois do seu envelhecimento. Após a imersão, os CPs foram limpos e, após uma hora de repouso, medidos com auxílio de um paquímetro digital com precisão de 10^{-2} mm em seus comprimentos, larguras e espessuras. As dimensões foram passadas para uma planilha, onde foi calculado o volume de cada amostra e a variação do volume da

mesma após os 15 dias de envelhecimento.

4.5 - Análise de perda de massa

Assim como as dimensões, a massa das amostras foram medidas antes (massa inicial = m_i) e depois de decorridos quinze dias de envelhecimento (massa final = m_f). Foi utilizado em balança analítica da empresa Shimadzu modelo AUJ220 (Laboratório de Biomateriais - DEMAT - UFRGS) com capacidade de leitura de 10^{-4} g. Uma análise de perda de massa é necessária para aprovação do produto segundo a especificação técnica.

4.6 - Caracterização do material

4.6.1 - Ensaio mecânicos de tração

Para avaliar o efeito dos produtos químicos nas propriedades mecânicas da Poliamida-11, ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM 638-D, para os corpos de prova não envelhecidos e envelhecidos durante os quinze dias de exposição.

Os testes foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos da UFRGS, em uma máquina universal de ensaios de tração Instron modelo 5960. Na Figura 23 ilustra-se um ensaio de tração em andamento. A velocidade de carregamento utilizada foi de 10 mm/min, e seguiu as recomendações da norma utilizada. No dia dos ensaios a temperatura ambiente era 23°C e a umidade relativa do ar era de 77%.



Figura 23: Ensaio de tração em andamento em corpo de prova modelo 527-5A.

Para o cálculo do módulo de elasticidade da poliamida 11 em cada condição estudada foi realizada uma regressão linear com os dados da curva tensão versus deformação, iniciando em 0,1% até 0,5% de deformação (região linear). Os valores dos módulos de elasticidade (E) foram calculados em MegaPascal (Mpa).

4.6.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) que é uma técnica que quantifica a energia absorvida ou emitida de uma amostra como função da temperatura ou do tempo. Quando ocorre uma transição térmica na amostra, o equipamento quantifica a energia de transição e a temperatura em que ela ocorre.

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas no equipamento DSC Q20 daTA Instruments, onde as amostras são aquecidas com uma taxa de 10°C/min de 40-210°C, ficando 2 minutos a 200°C para desconsiderar a história térmica do material, seguido de resfriamento rápido e então aquecido novamente utilizando a mesma taxa para se obter a segunda endoterma. Para cada amostra, foi utilizado aproximadamente 5 mg de cada amostra, as mesmas foram alocadas em painéis de alumínio com um pequeno furo na parte superior, para possibilitar a evaporação de algum possível fluido absorvido pela amostra e que prejudicaria a análise.

5 - Resultados e Discussões

As discussões a serem elaboradas envolvem a comparação dos resultados obtidos experimentalmente neste trabalho (15 dias de envelhecimento da PA-11) com os dados de envelhecimento da PA-11 em 30, 60 e 90 dias fornecidos pela empresa Dorf Ketal Chemicals Brasil.

A Dorf Ketal Chemicals Brasil forneceu as análises do envelhecimento da PA-11 Rilsan® BESNO P40 TLO em etanol, sequestrante de H₂S, melhorador de escoamento e inibidor de incrustação. Entretanto não foram fornecidos os dados para o metanol e querosene.

5.1 - Injeção da poliamida 11

Inicialmente, o perfil de temperaturas de processamento utilizado seguiu as recomendadas pelo fabricante [24], de 250°C no cilindro de injeção e 75°C no molde. A pressão de injeção estabelecida foi 300 bar e com manutenção da pressão por dez segundos. Para pressão de recalque foi utilizado pressão de 200 bar por dez segundos. Após pré-aquecimento do cilindro de injeção, dois gramas da PA-11 previamente seca foram utilizadas para preencher o cilindro de alimentação. Com aproximadamente cinco minutos no cilindro, o material se encontrava fundido e pronto para ser injetado. O tempo de resfriamento do CP no molde foi de dois minutos.

Após as primeiras tentativas de injeção, foi constatado que os parâmetros utilizados não eram adequados, pois observou-se que o molde não estava sendo completamente preenchido, não obtendo sucesso na fabricação dos corpos de prova. Nas Figuras 24 e 25 ilustram-se os resultados de injeções cujo preenchimento do molde não foi completo.



Figura 24: Resultados de injeções cujo molde não foi preenchido.



Figura 25: Resultados de injeções cujo molde não foi completamente preenchido.

Buscando evitar os problemas de não preenchimento do molde, optou-se por utilizar temperaturas mais elevadas no cilindro, pois em temperaturas mais altas a viscosidade diminui. Passou-se a utilizar 265°C no cilindro de injeção e 85°C no molde. A pressão de injeção foi aumentada para 500 bar e com manutenção da pressão por dez segundos. A pressão e o tempo de recalque não foram alterados.

Finalizado a produção dos corpos de prova, foram selecionados apenas CPs que não apresentaram defeitos de injeção. Foram produzidos 23 CPs de tração e 10 CPs de impacto. Optou-se, então, por fazer os ensaios de tração em triplicata, desta forma utilizamos 21 corpos de prova. As amostras elegidas foram identificadas individualmente, pesadas e medidas. Nas Figuras 26 e 27 ilustram-se os corpos de prova obtidos pela injeção.

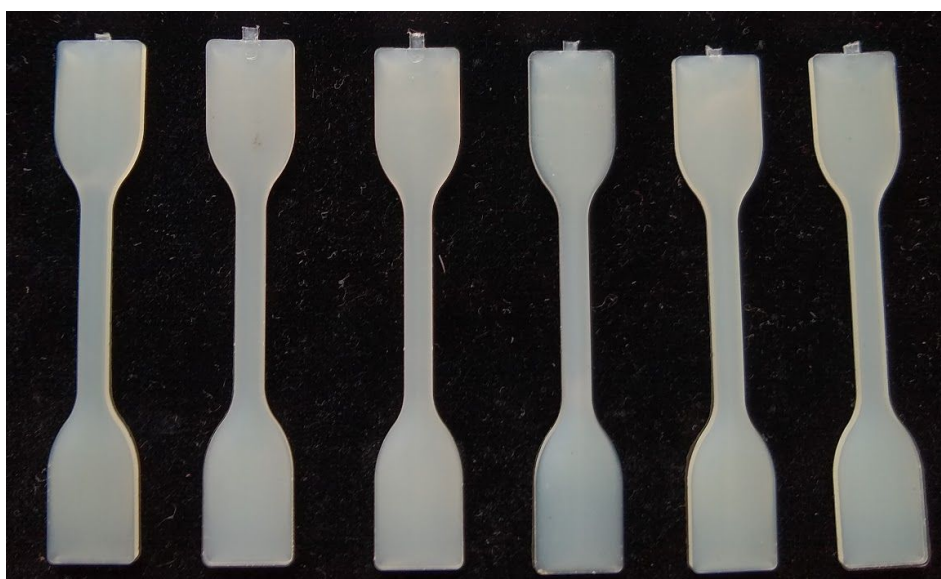


Figura 26: Corpos de prova para ensaio de tração produzidos por injeção.

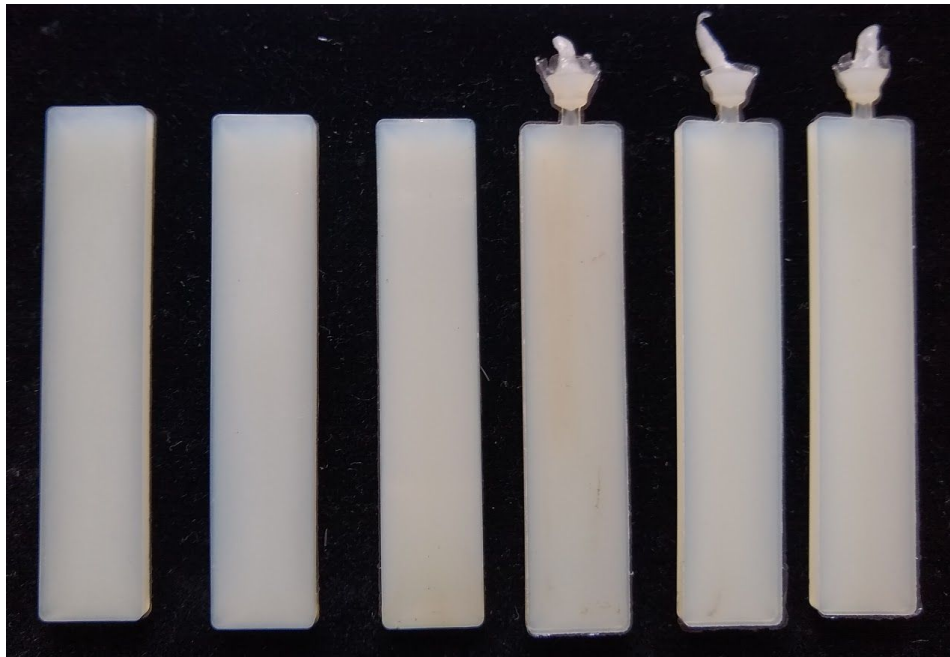


Figura 27: Corpos de prova de impacto produzidos pelo processo de injeção.

Importante ressaltar que a injetora modelo HAAKE MiniJet II apenas possibilita a injeção de um corpo de prova por ciclo de injeção, ou seja, cada CP foi produzido individualmente. Apesar dos esforços em manter os mesmos parâmetros para todas as amostras produzidas, não é possível garantir que os corpos de prova fabricados sejam iguais. O processamento de polímeros é um processo delicado e influencia diretamente nas propriedades do mesmo, questões sensíveis como a umidade relativa do ar no dia da injeção, são suscetíveis a pequenas alterações nas propriedades do material. O que dificulta algumas análises de comparação.

5.2 - Análise dimensional

Todas as amostras a serem analisadas tiveram suas dimensões de comprimento, largura e espessura medidas antes e depois da imersão. Com estas informações, foi calculado o volume em mm^3 dos corpos de prova antes e após a imersão. A variação do volume das amostras após envelhecimento foi calculado segundo a equação:

$$\text{Variação do Volume (\%)} = \frac{\text{Volume após imersão (mm}^3\text{)} - \text{Volume inicial (mm}^3\text{)}}{\text{Volume inicial (mm}^3\text{)}} \times 100$$

Com os resultados das variações de volume das amostras, calculou-se a média para cada produto químico. A Tabela 2 abaixo foi montada com os resultados obtidos experimentalmente e os dados de envelhecimento fornecidos pela Dorf Ketal Chemicals Brasil.

Tabela 2: Variação média de volume dos corpos de prova em diferentes meios, separados por tempo de exposição.

Variação média de volume da PA-11 TLO após envelhecimento a 40°C				
Produto Químico	15 dias	30 dias (Dorf Ketal)	60 dias (Dorf Ketal)	90 dias (Dorf Ketal)
Etanol	5,70%	4,91%	4,74%	3,07%
Melhorador de escoamento	3,32%	1,49%	3,37%	2,94%
Sequestrante de H ₂ S	3,00%	6,29%	5,58%	4,79%
Inibidor de Incrustação	-0,69%	2,19%	-0,25%	-2,92%
Metanol	5,66%	-	-	-
Querosene	-0,88%	-	-	-

Da Tabela 2 identificamos que os valores de variação de volume obtidos no trabalho, estão coerentes com os resultados da empresa. Podemos afirmar que com apenas quinze dias de imersão, já é possível indicar a tendência da poliamida 11 em absorver ou não o produto químico em questão.

De acordo com a API 17TR2 o metanol puro é um problema para a poliamida, ele é facilmente absorvido pelo material, aumentando seu volume, por uma reação muito semelhante à hidrólise (metanólise) cuja reação é apresentada na Figura 28. A proximidade dos resultados entre etanol e metanol era esperada, uma vez que as duas moléculas são muito semelhantes e é provável que sua interação com o material fosse equivalente.

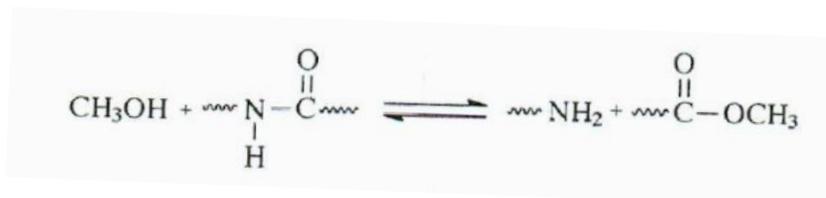


Figura 28: Reação do metanol com a poliamida, quebrando a cadeia.

5.3 - Análise de perda de massa

Assim como para a análise dimensional, todas as amostras foram identificadas e tiveram a sua massa medida antes e depois da imersão. Após o cálculo da variação de massa dos CPs, calculou-se a média para cada produto químico. Os resultados foram agrupados na Tabela 3 para comparação dos resultados. O cálculo da variação de massa foi calculado através da equação:

$$\text{Variação de Massa (\%)} = \frac{\text{Massa após Envelhecimento (g)} - \text{Massa Inicial (g)}}{\text{Massa Inicial (g)}} \times 100$$

Tabela 3: Variação média de massa dos corpos de prova nos diferentes meios, separados por tempo de exposição.

Variação média de Massa da PA-11 TLO após envelhecimento a 40°C				
Produto Químico	15 dias	30 dias (Dorf Ketal)	60 dias (Dorf Ketal)	90 dias (Dorf Ketal)
Etanol	0,75%	0,75%	0,56%	-0,10%
Melhorador de escoamento	-0,78%	-1,19%	-0,35%	-0,59%
Sequestrante de H ₂ S	2,89%	3,93%	2,83%	2,00%
Inibidor de Incrustação	-1,01%	-1,09%	-2,92%	-3,39%
Metanol	-0,33%	-	-	-
Querosene	-1,03%	-	-	-

Da mesma forma que na variação de volume, os resultados com quinze dias de envelhecimento estão coerentes com os resultados da empresa, apresentando uma tendência. Porém a mudança de massa é mais delicada do que a alteração do volume.

Com quinze dias de envelhecimento, o produto que mais alterou a massa foi o Sequestrante de H₂S, como ele também aumentou o volume, podemos supor que ele reaja com a PA-11 e não apenas quebre a cadeia, mas sim que ele se agregue à mesma. Como sua composição não foi revelada, é difícil supor de que forma ele reage com o material.

Segundo Bispo [28], a diminuição de massa em amostras de poliamida, pode estar associadas à quebra das macromoléculas por hidrólise e consequente extração de compostos de baixo peso molecular, efeito esse que sobrepõe à absorção de água. Portanto, podemos supor que o Inibidor de incrustação leva água em sua

5.4 - Ensaio mecânicos de tração

A dificuldade de analisar os resultados começou pela determinação dos valores iniciais. A Dorf Ketal disponibilizou os valores obtidos em ensaios de tração de amostras sem envelhecimento, realizados em três dias distintos, apresentados na Tabela 4. Podemos observar que os ensaios em amostras sem envelhecimento apresentaram variações dos valores de um dia para o outro.

Tabela 4: Resultados de ensaios de tração em amostras sem envelhecimento.

	CP	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Dia 1	1	338	33,3	192
	2	316	29,5	155
	3	319	32,6	193
	4	323	32,2	182
	5	297	34,2	196
	Média	318,3	32,4	190
Dia 2	1	263	33	195
	2	281	30	168
	3	293	30	178
	Média	270	31	180
Dia 3	1	288	43,3	281
	2	297	49,9	316
	3	-	60,8	394
	4	275	41,1	294
	5	299	55	350
	Média	290	50	327

A disparidade nos valores encontrados pela empresa, dificulta a determinação de um valor inicial confiável para calcular a variação encontrada após envelhecimento. O que prejudica a confiabilidade dos ensaios de tração.

Os ensaios de tração nos corpos de prova segundo a norma ISO 527-5A foram realizados em triplicata para cada envelhecimento e para o Branco. Utilizando uma velocidade de carregamento de 10mm/min, calculou-se a variação dos valores de Módulo de Elasticidade, da tensão de ruptura e do alongamento na ruptura. Na Tabela 5 apresenta-se as alterações destes valores em função do tempo e fluido de envelhecimento, juntamente com as variações registradas nos ensaios de tração realizados pela Dorf Ketal, com 30, 60 e 90 dias de envelhecimento.

Tabela 5: Variações das propriedades mecânicas da PA-11 após o envelhecimento.

	Ageing 40°C	Varição do Módulo de Elasticidade (MPa)	Varição da Tensão na Ruptura (%)	Varição do Alongamento na Ruptura (%)
PA - 11 UFRGS	Etanol 15 Dias	-71,00	-36,93%	-30,54%
PA - 11 DORF	Etanol 30 Dias	-49,77	17,46%	47,63%
PA - 11 DORF	Etanol 60 Dias	-74,77	-33,86%	-23,82%
PA - 11 DORF	Etanol 90 Dias	46,23	38,89%	64,85%
PA - 11 UFRGS	Flow Improver 15 Dias	-65,15	-36,68%	0,09%
PA - 11 DORF	Flow Improver 30 Dias	-1,77	-43,73%	-29,80%
PA - 11 DORF	Flow Improver 60 Dias	29,23	-28,04%	-20,37%
PA - 11 DORF	Flow Improver 90 Dias	-47,77	-33,33%	-21,66%
PA - 11 UFRGS	Sequestrante H ₂ S 15 dias	-54,82	-15,94%	35,45%
PA - 11 DORF	Sequestrante H ₂ S 30 dias	-55,77	-34,66%	-20,80%
PA - 11 DORF	Sequestrante H ₂ S 60 dias	-54,77	-30,42%	-9,18%
PA - 11 DORF	Sequestrante H ₂ S 90 dias	-82,77	-37,57%	-13,06%
PA - 11 UFRGS	Inib. Incrustação 15 Dias	-36,61	-14,60%	34,69%
PA - 11 DORF	Inib. Incrustação 30 Dias	4,23	-28,84%	-30,27%
PA - 11 DORF	Inib. Incrustação 60 Dias	7,23	-28,04%	-33,29%
PA - 11 DORF	Inib. Incrustação 90 Dias	24,23	-30,69%	-31,56%
PA - 11 UFRGS	Metanol 15 Dias	-82,23	-39,42%	-40,77%
PA - 11 UFRGS	Querosene 15 Dias	24,43	-13,71%	-24,87%

Analisando os dados da Tabela 5, observa-se que as variações encontradas nos testes de tração não são conclusivas. Além disso, os ensaios realizados na UFRGS apresentam resultados que não condizem com os valores enviados pela Dorf Ketel, dificultando a compreensão da origem das alterações de propriedades mecânicas no material com o envelhecimento, e a possível identificação de tendências com o tempo de imersão.

Para certos produtos como etanol e melhorador de escoamento, as alterações das propriedades mecânicas não apresentam uma tendência conforme o tempo de envelhecimento, não sendo possível justificar o efeito dos produtos nas propriedades mecânicas do material.

Devido à grande discrepância nos valores obtidos, podemos supor que as mudanças no comportamento mecânico observadas, podem não estar atreladas necessariamente ao envelhecimento, mas sim a outros fatores como desigualdades durante o processamento, erros na forma de prender as amostras na tração, etc.

5.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para acompanhar a variação das transições térmicas com o tempo e temperatura de envelhecimento. As amostras foram aquecidas de 25 a 250°C a uma razão de aquecimento de 10°C/min. Em seguida foi resfriada e novamente aquecida nas mesmas condições do primeiro aquecimento. O procedimento adotado de aquecer, resfriar e aquecer novamente visa eliminar a história térmica devida ao processamento e envelhecimento, impondo uma taxa de cristalização comum. Portanto, a curva DSC no primeiro aquecimento mostra a influência do processamento e envelhecimento, enquanto que o segundo aquecimento reflete os fatores intrínsecos ao polímero, que também podem ser alterados devido à imersão nos produtos químicos.

Deve-se ressaltar que as curvas de resfriamento das amostras envelhecidas apresentaram pouca alteração em relação à curva da amostra sem envelhecimento. Portanto a análise dos gráficos a seguir concentra-se apenas nas curvas de aquecimento.

A unidade de medida do eixo vertical (eixo Y) dos gráficos a seguir, é o Fluxo de calor (W/g) detectado. Porém para a melhor visualização das alterações das curvas e facilitar a comparação, as mesmas foram realocadas no eixo Y, assim as curvas de aquecimento não ficaram sobrepostas.

Branco

Na Figura 29 apresenta-se as curvas de DSC da PA-11 sem envelhecimento. A mesma será utilizada para comparação com as curvas das amostras envelhecidas.

No gráfico da Figura 29 identifica-se no primeiro aquecimento um único pico com temperatura 182,20°C no seu máximo. No segundo aquecimento, observamos a presença do mesmo pico principal, com máximo em temperatura de 182,07°C e um pequeno ombro bem definido para a amostra não envelhecida. A presença desse pico principal e deste ombro indica uma estrutura com duas famílias diferentes de tamanho de cristal ou também duas estruturas diferentes com diferentes tamanhos de cristal.

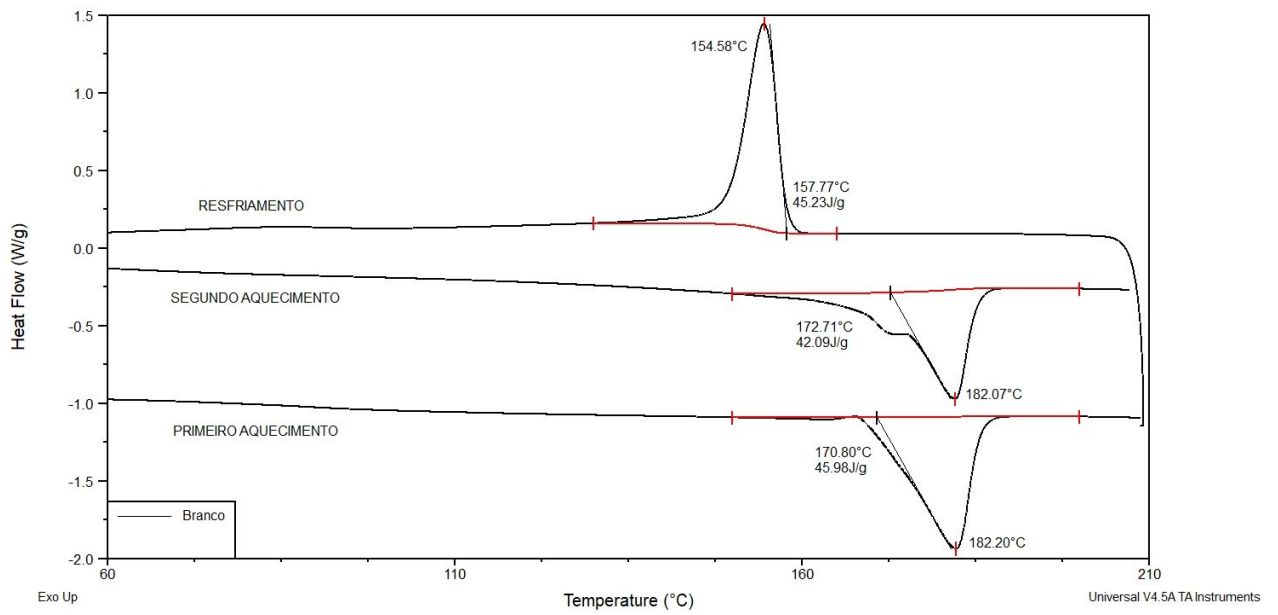


Figura 29: Gráfico de DSC da PA-11 sem envelhecimento.

Etanol

Nas Figuras 30 e 31 apresentam-se as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, da PA-11 envelhecida em Etanol por 15 e 30 dias.

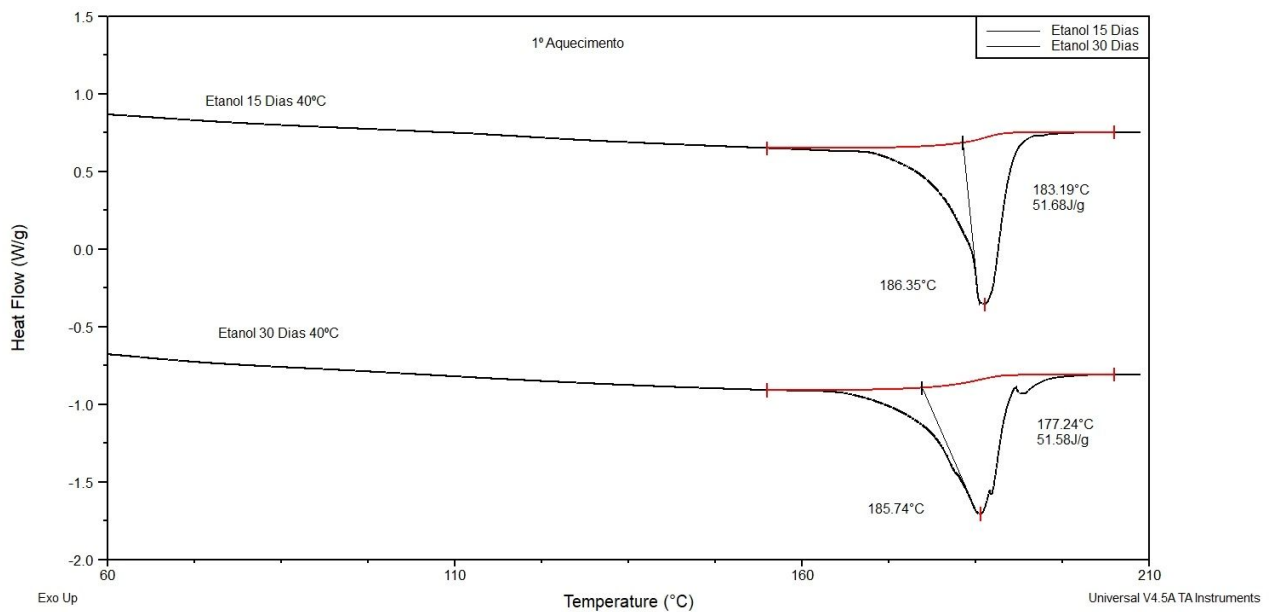


Figura 30: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em etanol por 15 e 30 dias.

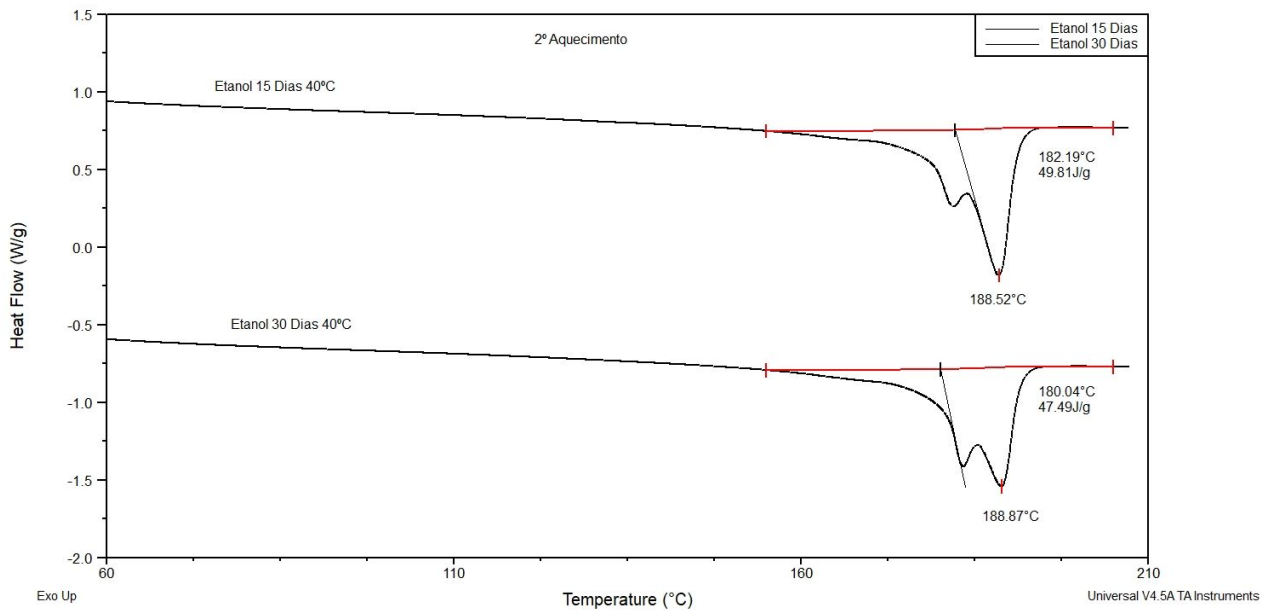


Figura 31: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em etanol por 15 e 30 dias.

Analisando as curvas, observa-se que após envelhecimento em etanol, houve um aumento tanto na temperatura do ponto máximo dos picos, quanto na entalpia dos mesmos. Esse aumento possivelmente está atrelado à degradação do material, que leva à quebra das macromoléculas da poliamida diminuindo o peso molecular. Devido ao menor peso molecular, as moléculas cristalizam mais facilmente, aumentando a entalpia durante a transformação.

No primeiro aquecimento a estrutura da curva se manteve similar ao branco, com apenas um pico principal. No segundo aquecimento identificamos alterações cristalinas devido à interação com o etanol, e observamos que o ombro presente no branco foi acentuado conforme os dias de envelhecimento, possivelmente devido a diferentes estruturas cristalinas formadas pelas moléculas de menor massa molar.

Melhorador de Escoamento

Nas Figuras 32 e 33 apresentam-se as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, da PA-11 envelhecida no melhorador de escoamento por 15 e 30 dias.

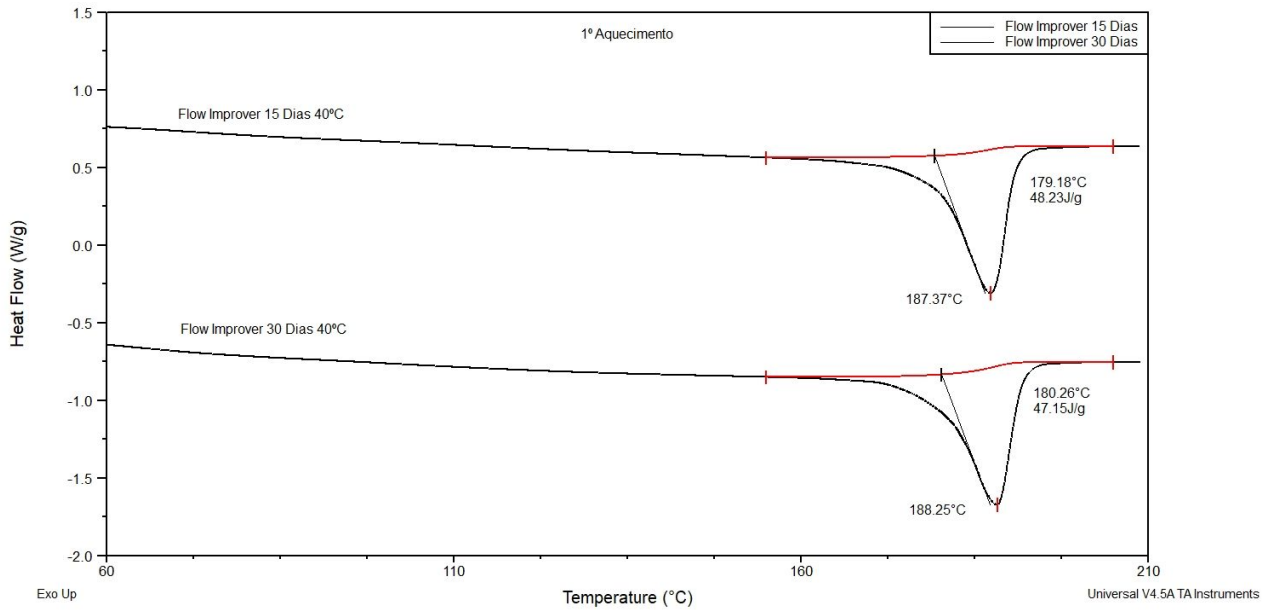


Figura 32: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em melhorador de escoamento por 15 e 30 dias.

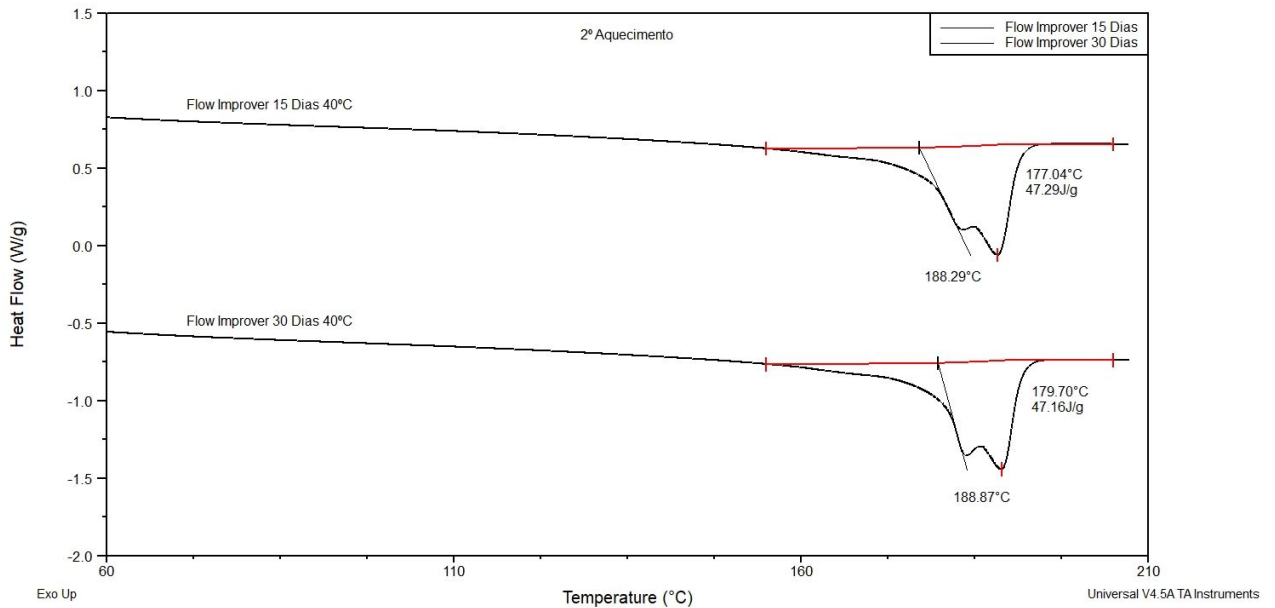


Figura 33: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em melhorador de escoamento por 15 e 30 dias.

Observando os gráficos das Figuras 32 e 33, podemos observar comportamento similar ao encontrado no envelhecimento em etanol, pois houve um aumento das entalpias de fusão e o ombro presente no segundo aquecimento foi acentuado, comprovando a degradação do material e quebra das macromoléculas da poliamida. Porém, diferente do etanol, não houve mudança significativa das curvas de 15 e 30 dias de imersão, o que leva à hipótese de que neste meio as estruturas cristalinas são alteradas após pouco tempo de exposição, mas não sofrem mais modificações significativas quando submetidos a períodos maiores de exposição.

Inibidor de Incrustação

Nas Figuras 34 e 35 apresentam-se as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, da PA-11 envelhecida em inibidor de incrustação por 15 e 30 dias.

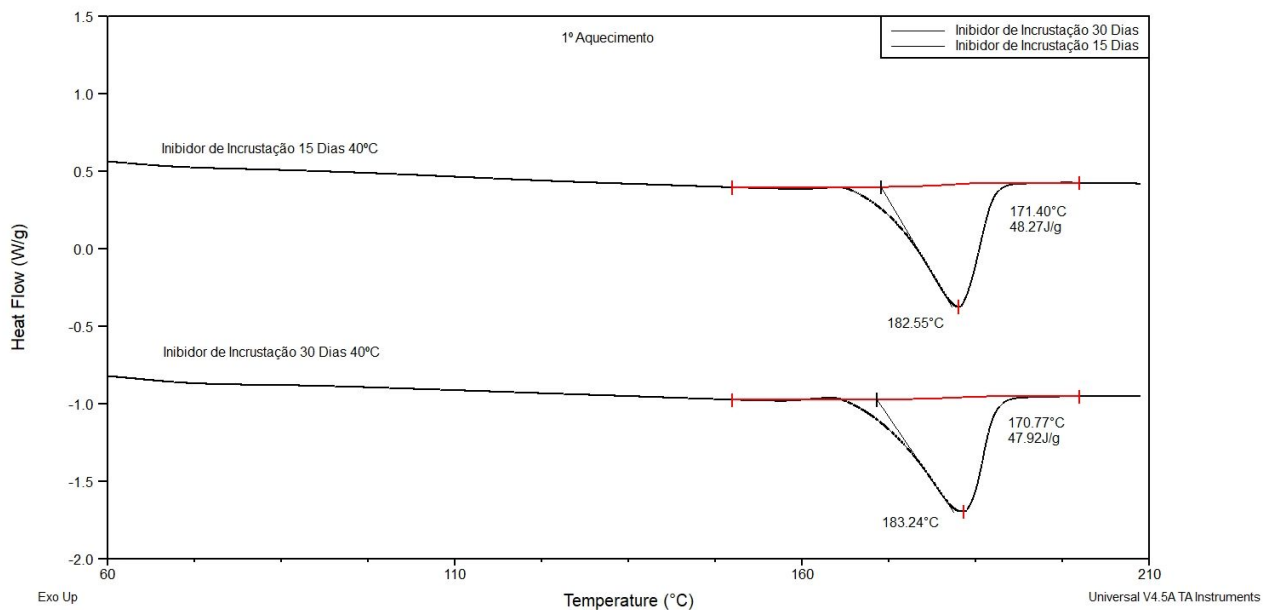


Figura 34: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em inibidor de incrustação por 15 e 30 dias.

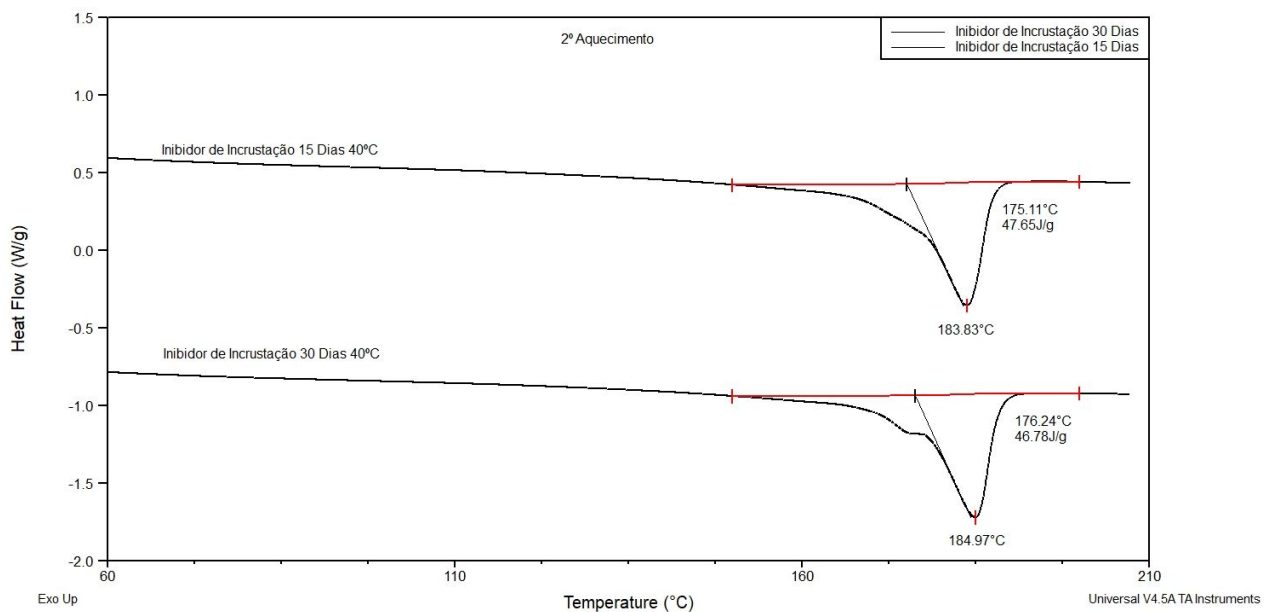


Figura 35: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em inibidor de incrustação por 15 e 30 dias.

O envelhecimento em inibidor de incrustação pouco alterou os cristais do material, as curvas após envelhecimento nesse produto são muito similares as curvas da PA-11 usada como referência. Sendo assim, é possível afirmar que esse produto pouco ataca a macromolécula do material nas condições analisadas, hipótese reforçada devido à pouca mudança de massa da poliamida nesse produto e a pequena variação dimensional.

Sequestrante de H₂S

Nas Figuras 36 e 37 apresentam-se as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, da PA-11 envelhecida em Sequestrante de H₂S por 15 e 30 dias.

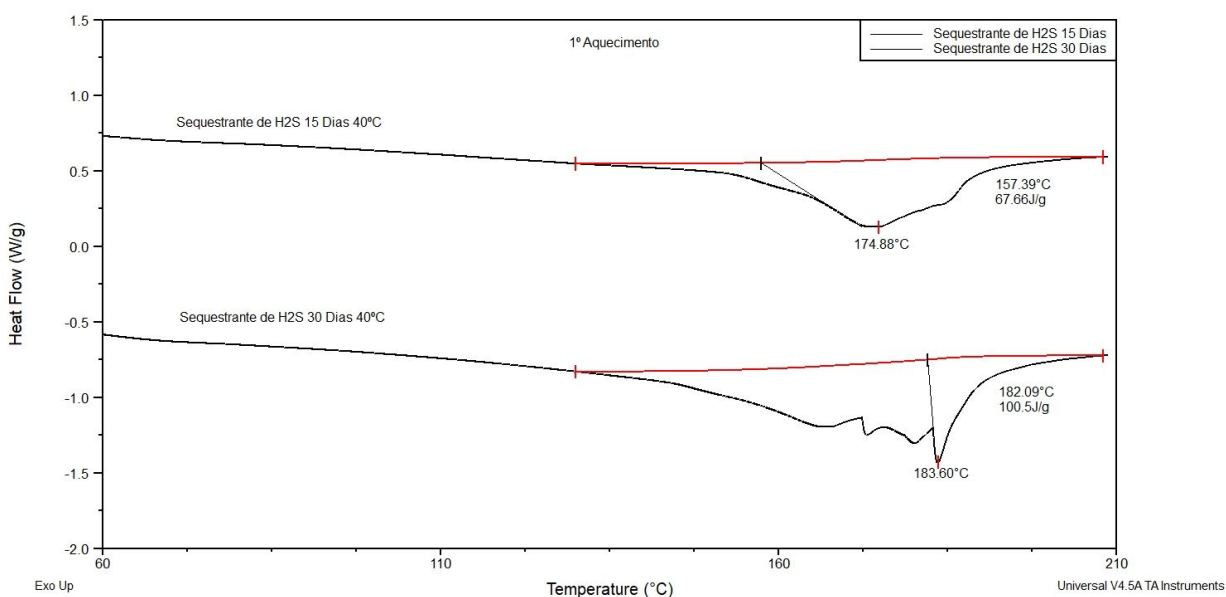


Figura 36: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em sequestrante de H₂S por 15 e 30 dias.

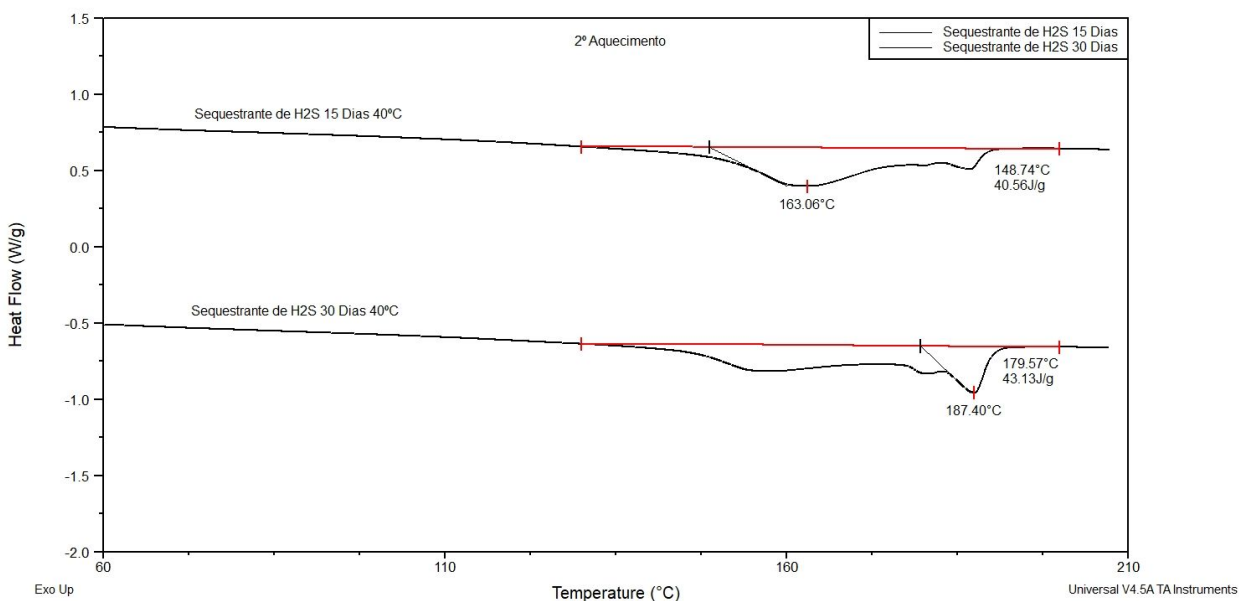


Figura 37: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em

sequestrante de H₂S por 15 e 30 dias.

O sequestrante de H₂S foi o produto que mais modificou os cristais do material. Analisando os gráficos das figuras 36 e 37, observamos modificações intensas em relação às curvas do material sem envelhecimento. A única semelhança é a existência de dois picos no segundo aquecimento, porém a forma em que eles são dispostos é significativamente diferente.

Como não sabemos a formulação deste produto, não é possível determinar o que causa tal efeito no material, porém podemos afirmar que esse químico reage de forma mais agressiva no material, em comparação com os outros produtos analisados.

Metanol

Nas Figuras 38 e 39 apresentam-se as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, da PA-11 envelhecida em Metanol por 15 e 30 dias.

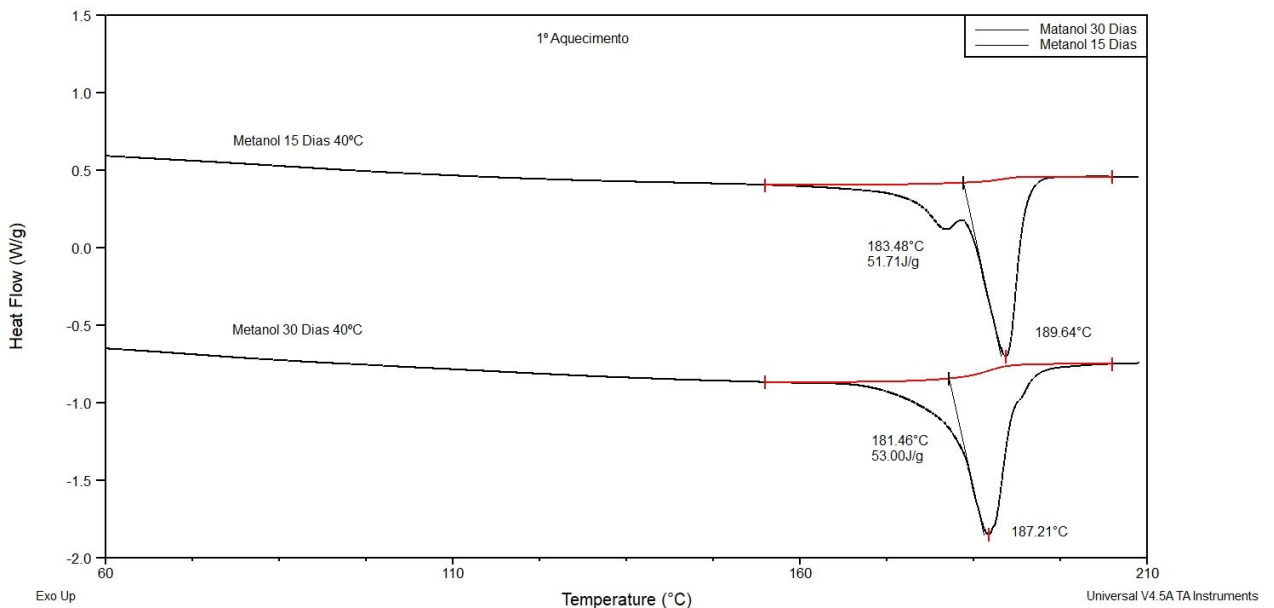


Figura 38: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em Metanol por 15 e 30 dias.

Analisando as curvas do material envelhecido em metanol, identificamos semelhanças com as curvas do etanol, o que é esperado devido à sua semelhança estrutural. O material apresenta os mesmos sinais de degradação, como o aumento da entropia de fusão, aumento da temperatura máxima no pico e a presença de um ombro maior no segundo aquecimento. Podemos afirmar que tal degradação está atrelada a

reação de metanólise que similarmente à hidrólise, quebra a macromolécula da poliamida diminuindo seu peso molecular.

No primeiro aquecimento da amostra envelhecida por 15 dias observa-se a formação de um ombro antes do pico principal, fenômeno comum apenas nas curvas de segundo aquecimento. Não foi possível justificar a origem deste comportamento atípico por reações químicas, porém uma hipótese é que o segmento do corpo de prova retirado para análise de DSC tenha sofrido algum impacto mecânico durante o manuseio, esforços mecânicos podem alterar a cristalinidade da poliamida 11, tais efeitos são apenas identificados na curva de primeira aquecimento, pois após o resfriamento e recristalização o histórico do material é desconsiderado.

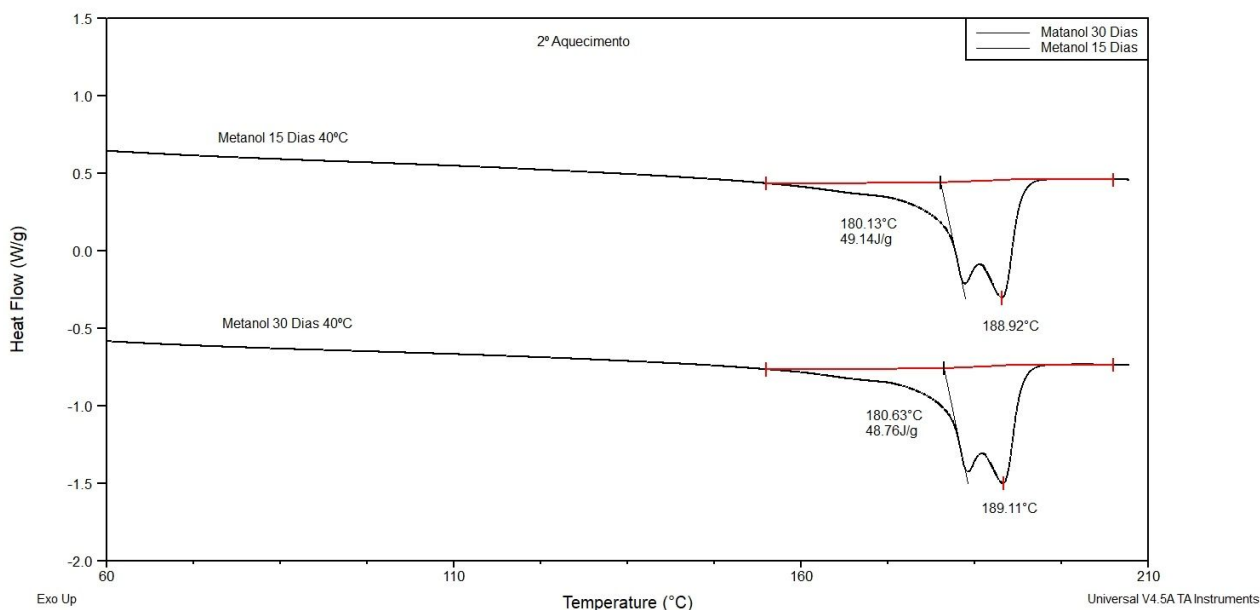


Figura 39: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em Metanol por 15 e 30 dias.

Querosene

Nas Figuras 40 e 41 apresentam-se as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimentos, respectivamente, da PA-11 envelhecida em querosene por 15 e 30 dias.

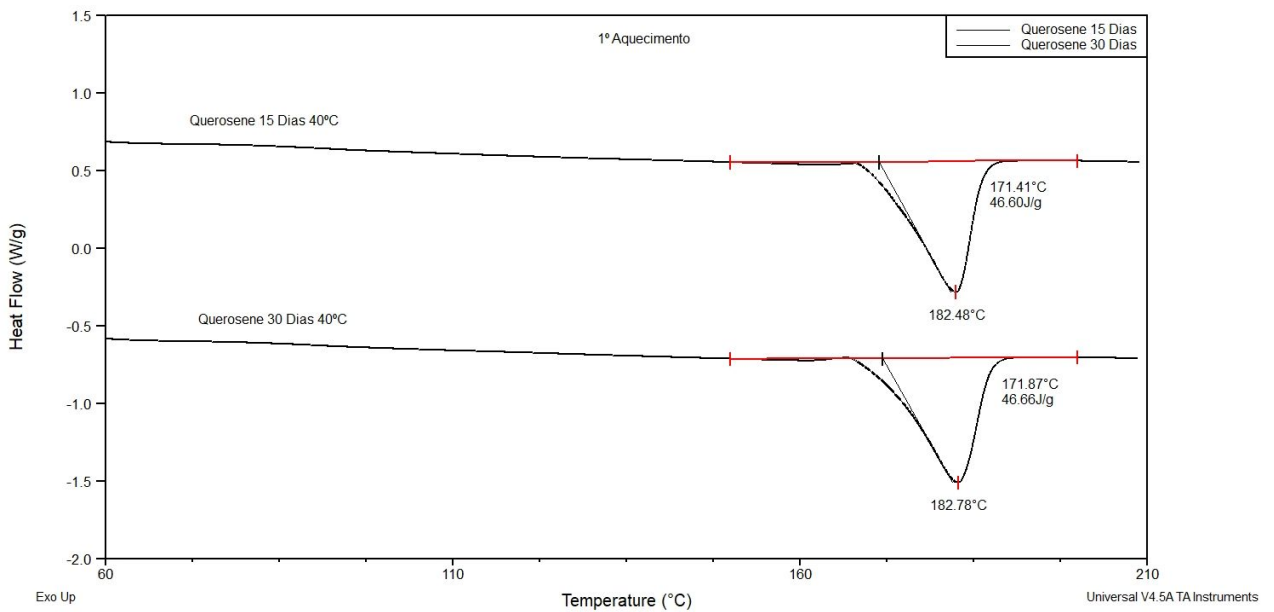


Figura 40: Gráfico de DSC do primeiro aquecimento de PA-11 envelhecida em querosene por 15 e 30 dias.

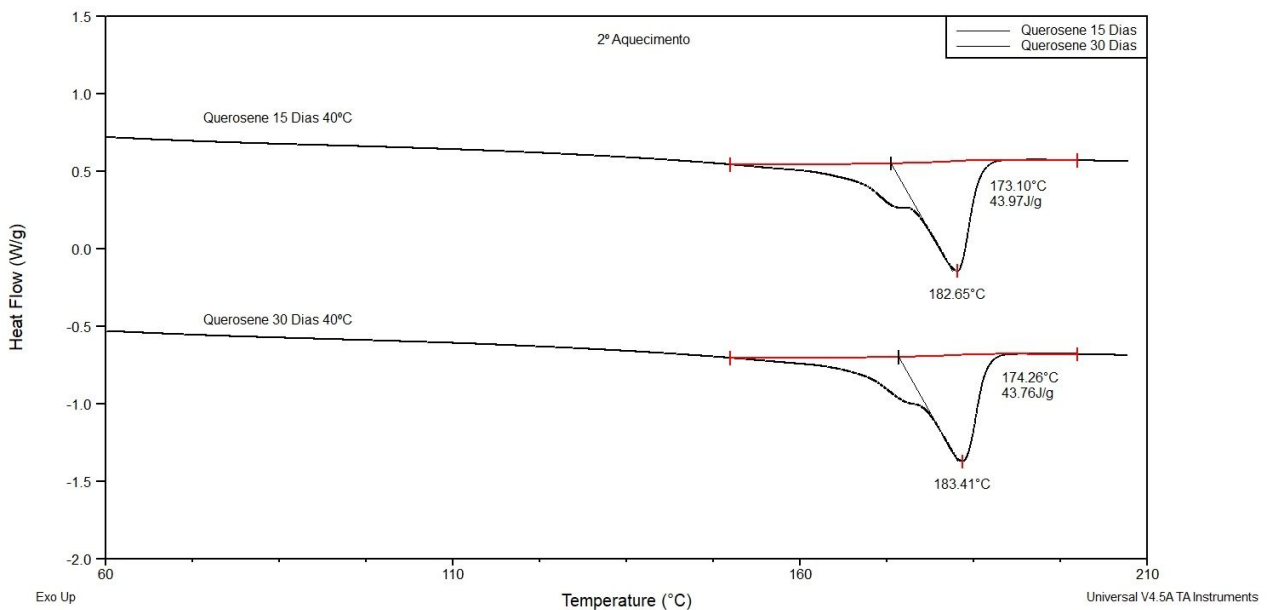


Figura 41: Gráfico de DSC do segundo aquecimento de PA-11 envelhecida em querosene por 15 e 30 dias.

As curvas de aquecimento do material envelhecido em querosene, são muito similares às curvas do material original, o que nos leva a hipótese de que esse produto pouco reage com a poliamida 11. Assim como para o Inibidor de incrustação, tal hipótese é reforçada pelas análises de variação de volume e de massa, pois como os valores de mudança dimensional e de massa são pequenos, podemos afirmar que a PA-11 pouco absorve esses produtos.

6 - Conclusões

Fica evidenciado que com apenas quinze dias de envelhecimento pode-se observar mudanças na estrutura cristalina da PA-11 devido à ação dos produtos químicos, caracterizadas pelas diferenças encontradas nos ensaios de DSC.

Os resultados de variação de massa e volume obtidos mostram que com apenas quinze dias de envelhecimento, já é possível identificar uma tendência quanto ao efeito do produto químico na variação dimensional e de massa da Poliamida 11, porém foi identificado que com um maior período de exposição, a variação é minimizada.

Os resultados obtidos nos ensaios de tração, mostram que esse tipo de ensaio não apresenta resultados confiáveis para avaliar a degradação do material. Isso se deve à grande variação natural destes ensaios, até mesmo para materiais sem envelhecimento os resultados encontrados apresentam uma ampla variação.

Apesar de mostrar as mudanças nos cristais da PA-11 após envelhecimento, os resultados obtidos por DSC não demonstram o comportamento do material como um todo, o que dificulta a comparação das mudanças nos gráficos com a mudança das propriedades mecânicas do material.

Vislumbrando otimização do tempo de envelhecimento necessário para avaliação do produto químico na degradação da poliamida 11, pode-se realizar análise de DSC em amostras com pouco tempo de imersão. Caso a curva obtida exponha grandes mudanças, pode-se afirmar que tal produto é agressivo à poliamida e uma nova formulação deve ser desenvolvida. Caso a curva apresente pouca mudança, o produto pode não ser agressivo à PA-11, o que indica a possível utilização do produto para a aplicação.

7 - Trabalhos Futuros

Repetir o ensaio de tração com um número maior de corpos de prova, para garantir uma melhor representatividade dos resultados.

Realizar uma análise dinâmico-mecânica (DMA) utilizando nitrogênio líquido, para avaliar as variações das propriedades mecânicas em temperaturas abaixo da Tg. Devido à grande quantidade de plastificante utilizado na poliamida-11 Rilsan® BESNO P40 TLO, a Tg do material fica em temperaturas muito baixas, e faz-se necessário o uso de nitrogênio líquido nessa análise.

Realizar análise de Viscosidade Inerente Corrigida (VIC), para avaliar a mudança de massa molar no material após envelhecimento.

Análise de DSC de uma maior quantidade de regiões possíveis da amostra para caracterizar o material como um todo.

Realizar ensaios de viscosimetria e também de GPC para fazer um comparativo de peso molecular entre essa duas técnicas nos diferentes meios de envelhecimento.

Referências Bibliográficas

- [1] API Technical Report 17TR6, 1st Edition, Attributes of Production Chemicals in Subsea production Systems. American Petroleum Institute, Washington D.C. Março, 2012.
- [2] THOMAS J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil. 2001.
- [3] BARATEIRO, C. E., EMERIK, R., Injeção de Químicos no Offshore: Novas Fronteiras dos Sistemas de Injeção e Fatores Impactantes na Dosagem. Trabalho técnico do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, Brasil. Outubro, 2016
- [4] BILLMER, JR., Textbook of polymer Science. New York: John Wiley e Sons. 1996.
- [5] OLABISI, O., "Handbook of Thermoplastic", Marcel Dekker Inc. 1997.
- [6] 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.
- [7] MAIA, V. P., Comportamento Mecânico da Poliamida 11, do Polietileno de Alta Densidade e de seus Compósitos com Óxido de Zinco para Aplicações Offshore. Dissertação de mestrado - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Março, 2016.
- [8] DORNA, M. Z., Estudo da Degradação da Poliamida 11 pela Técnica de Índice de Fluidez (MFI). Monografia - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Abril, 2016.
- [9] CHANG, J., NEWMAN, W. J., 2001, "Analyses of flexible pipe polyamide 11 liner". In: 20th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, MAT3580, Rio de Janeiro, Brazil;
- [10] RILSAN – www.rilsan.com Disponível em: <http://www.rilsan.com/en/rilsan-pa11/> Acesso em: Julho. 2019
- [11] SOUSA, A. P. F., Colapso de Dutos Flexíveis sob Pressão Externa. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [12] BARBOSA, N. M., Mapeamento dos Processos e Modos de Falha no Descomissionamento de Dutos Flexíveis Submarinos. Projeto de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Setembro, 2018.
- [13] RIZZO, H. S. F., A Otimização de Gás Lift na Produção de Petróleo: Avaliação da Curva de Performance do Poço. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Junho, 2011.
- [14] JOURNAL OF PETROLEUM TECHNOLOGY - <https://pubs.spe.org/en/jpt> Disponível em <<https://pubs.spe.org/en/jpt/jpt-article-detail/?art=2246>> acessado em outubro de 2019

- [15] SPE 154934 - Qualification Procedure for Continuous Injection of Chemicals in the Well. Society of Petroleum Engineers. Aberdeen, Reino Unido. Maio, 2012
- [16] NOGUCHI, A., Estudo de um Sistema de Controle para um Manifold Submarino de Injeção. Monografia de Especialização. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Curitiba, PR, Brasil. 2014.
- [17] PETROBRAS - petrobras.com.br Disponível em <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/conheca-curiosidades-sobre-equipamentos-de-nossos-sistemas-submarinos.htm> acessado em novembro de 2019
- [18] GUTTNER, W. C., Modelo Tridimensional em Elementos Finitos para a Análise de Cabo Umbilical STU Submetido ao Carregamento de Crushing. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Brasil. 2016
- [19] MFX - mfx.com.br Disponível em docshare.tips/cataacutelogo-umbilical-mfx_58ac4890b6d87f4caf8b56f7.html, acessado em outubro de 2019.
- [20] PETROBRAS. *Procurement Policy and Critical Equipment Supply*. Disponível em <https://www.investidorpetrobras.com.br/enu/5090/ApresentacaoMateriaisPetrobrasRioOilandGasIngles1.pdf>, acessado em outubro de 2019
- [21] INFIELD SYSTEMS. *Global Offshore Oil and Gas Outlook*. Disponível em <http://www.gaselectricpartnership.com/HOffshore%20Infield.pdf> , acessado em novembro de 2019.
- [22] DRUMOND, G.P., Estudo de Material Alternativo para Fabricação de Mangueiras Hidráulicas de Umbilical Submarino. Projeto de Graduação. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Abril, 2013.
- [23] BRITISH STANDARD EN ISO 527-2. Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. British Standards Institution. Reino Unido, 1996.
- [24] ARKEMA - <https://www.arkema.com/en/> Disponível em: <https://omnexus.specialchem.com/product/t-arkema-rilsan-besno-p40-tlo> acessado em Setembro, 2019.
- [25] www.ufrgs.br/lapol/, acessado em Novembro de 2019.
- [26] International Standard ISO 23936-1:2009. Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Non-metallic materials in contact with media related to oil and gas production - Part 1: Thermoplastics. 2009.
- [27] API Technical Report 17TR2 – First Edition: The ageing of PA-11 in flexible pipes. American Petroleum Institute, Washington D. C., 2003.
- [28] BISPO, C. E. R. M., Efeito do Envelhecimento da Poliamida 11 em Petróleo sobre as Propriedades Térmicas e Mecânicas Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Maio, 2008.