

CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE PET PROVINDAS DO PROCESSO PRODUTIVO DE CABOS DE ANCORAGEM.

Karine L. Miranda^{1*}, Delvone Poitevin², Ruth M.C. Santana³

¹Centro de Pesquisa & Desenvolvimento Lupatech - CPDL - RS (karine.miranda@lupatech.com.br)

²Lupatech CSL - RS (delvone.poitevin@lupatech.com.br)

³Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL - UFRGS - RS (ruth.santana@ufrgs.br)

Resumo: Os cabos de ancoragem de poliéster são largamente utilizados em sistemas de ancoragem de unidades flutuantes com profundidades superiores a 1000 m, onde cabos e amarras de aço se tornam economicamente inviáveis. No decorrer do processo produtivo de cada projeto, até 2% em massa do poliéster se torna resíduo, em razão de perdas inerentes ao processo produtivo e à necessidade de realização de ensaios mecânicos destrutivos para a certificação de cada projeto. Dessa forma, este trabalho visa verificar os contaminantes e a variação das propriedades apresentadas por amostras provindas do processo produtivo. A caracterização das amostras foi realizada via microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura, onde foi possível verificar a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos, além do aumento do grau de cristalinidade das fibras.

Palavras-chave: Cabos de Ancoragem, Fibras, PET, Caracterização.

Introdução

No Brasil, a maior parte do petróleo produzido é decorrente de poços *offshore*, e destes, grande parte estão instalados em profundidades superiores a 1000 metros de lâmina d'água, o que inviabiliza a utilização de plataformas fixas ou a utilização de sistemas flutuantes ancorados por linhas constituídas essencialmente por cabos de aço e amarras. A solução desenvolvida para a exploração de poços em águas profundas e ultra profundas (acima de 1000 m de lâmina d'água) é a utilização de plataformas flutuantes, como por exemplo, os FPSOs (unidades flutuantes de produção, armazenamento e descarga) [1]. As unidades flutuantes de produção devem ser mantidas acima do poço por meio de sistemas de ancoragem constituídos de cabos e amarras fixadas ao solo submarino por âncoras e estacas. Um sistema de ancoragem tem a finalidade de restringir deslocamentos ou passeios no plano horizontal, visando garantir a manutenção do posicionamento da unidade flutuante e provendo, desta forma, a segurança necessária para a operação da unidade. No caso dos sistemas de ancoragem por linhas de amarração, essa restrição a estes deslocamentos é conseguida através da atuação de vínculos físicos entre a unidade flutuante e o solo marinho. [2]

A primeira instalação de cabos de ancoragem de poliéster foi realizada pela Petrobras em 1995, nas unidades P-9 e P-22. Nesta ocasião, apenas um trecho de uma das linhas de cada unidade foi substituído pelo cabo fabricado com fibras de multifilamentos de politereftalato de etileno (PET) [3]. A partir destas primeiras experiências, a Petrobras passou a empregar sistematicamente cabos poliméricos para profundidades superiores a 500 metros em seus sistemas de ancoragem. Desde então, a Petrobras contabiliza mais de 1000 km de cabos de poliéster já instalados e, de acordo com seu plano de negócios, estima-se que a demanda de cabos e amarras por parte da Petrobras seja ainda maior para os próximos 5 anos. Por apresentarem custo reduzido, baixa relação massa/resistência e boa resistência à fluência e fadiga, os cabos de poliéster têm sido considerados a melhor alternativa para compor as linhas de ancoragem. O cabo de ancoragem polimérico é constituído basicamente pelos elementos apresentado na Figura 1 [4].

No presente trabalho são avaliadas almas formadas por fios de PET, visando-se determinar como as propriedades da fibra variam ao longo do processo produtivo.

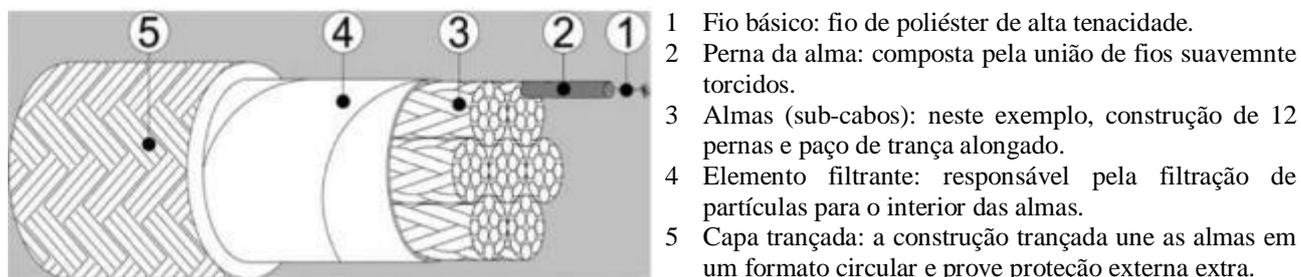


Figura 1: Nomenclatura dos componentes constituintes de um cabo de ancoragem.

Parte Experimental

Neste trabalho foram caracterizadas fibras de PET virgens (FV), fibras do processo produtivo (resíduo) e fibras provindas de cabos de ancoragem ensaiados mecanicamente (FC), para determinação da resistência à ruptura. As amostras avaliadas, apresentadas na Figura 2, foram fornecidas pela empresa Lupatech CSL, localizada em São Leopoldo, RS.

Ensaio Morfológico e EDS das fibras

Para avaliação da presença de contaminantes e da morfologia das fibras, as mesmas foram avaliadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Shimadzu, modelo SSX-550, operado no modo de elétrons secundários (ES) e equipado com analisador de energia dispersiva EDS (microsonda). O EDS permite uma análise química pontual qualitativa e/ou qualitativa-quantitativa através do espectro de raios-X emitidos pelos elementos químicos presentes em uma determinada área ou ponto da amostra.

Ensaio térmico: DSC e TGA

As transições térmicas das fibras constituintes de duas amostras: virgem e provindas de cabos ensaiados mecanicamente foram avaliadas empregando-se um calorímetro diferencial de varredura de marca Shimadzu, modelo DSC-60. Foram realizadas duas análises com taxa de aquecimento constante de 10° C/min até a temperatura de 300° C em atmosfera inerte com vazão de nitrogênio de 50 mL/min. Além disso, também foram realizadas análises termogravimétricas, TGA, para verificar a estabilidade térmica e determinar os teores de cargas orgânicas (ensaio sob atmosfera inerte – N₂) e inorgânicas (ensaio sob atmosfera oxidante – ar sintético) presentes nas amostras. O equipamento utilizado foi uma balança termogravimétrica marca Shimadzu, modelo TGA – 50H. Os parâmetros de análise utilizados foram: taxa de aquecimento constante de 20° C/min até a temperatura de 800° C em atmosfera inerte e oxidante, com vazão de nitrogênio e ar sintético, respectivamente, de 50 mL/min.

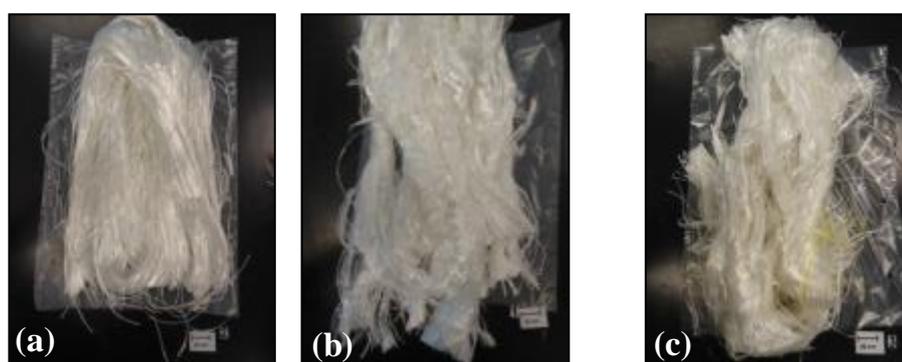


Figura 2: Fibras de Poliéster: (a) virgens (FV), (b) provindas do processo produtivo e (c) obtidas de cabos de ancoragem após ensaio mecânico (FC).

Resultados e Discussão

Propriedades térmicas

Na Tabela 1, a seguir, são apresentados os resultados das análises realizadas através do DSC. A variável T_f refere-se à temperatura de fusão, ΔH_f a entalpia de fusão, X_c o grau de cristalinidade e T_c a temperatura de cristalização. Os valores subscritos 1 e 2, relacionam-se respectivamente, a resultados do primeiro e do segundo aquecimento. O X_c das amostras foi obtido a partir do pico endotérmico de fusão, através da relação apresentada na Eq.(1).

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (1)$$

Tabela 1: Resultados das análises térmicas realizadas via DSC.

Fibra	1° aquecimento			Resfriamento		2° aquecimento	
	T_{f1} (°C)	ΔH_{f1} (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{f2} (°C)	ΔH_{f2} (J/g)
Virgem (FV)	259,78	46,76	38,33	199,62	38,04	254,73	34,16
Cabo de ancoragem (FC)*	258,11	52,33	42,89	191,03	42,71	254,60	37,11

* após ensaio mecânico

A variável ΔH_f° refere-se à entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (valor teórico), que no caso do PET, equivale 122 J/g [5].

Com base nos resultados obtidos pelas análises realizadas via DSC, observa-se um sutil aumento do grau de cristalinidade das fibras provenientes de um cabo de ancoragem ensaiado para determinação do ponto de ruptura. Este aumento, provavelmente, seja efeito do estiramento sofrido pelas fibras, que pode ter gerado um alinhamento localizado

de algumas moléculas, propiciando um aumento da cristalinidade, e, portanto, da rigidez do material. Observa-se que, o percentual de cristalinidade das fibras providas do cabo de ancoragem, se manteve superior, mesmo após a segunda corrida, a qual apaga o histórico térmico originado pelo processo de fabricação.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da análise de TGA das amostras estudadas, onde se verifica que a fibra extraída do cabo de ancoragem (FC) apresentou o início de degradação a uma temperatura ligeiramente superior à da fibra virgem - FV - (tanto no evento I, quanto no evento II). Como demonstrado anteriormente, nos resultados por DSC, a fibra provida do cabo de ancoragem demonstrou cristalinidade superior. Como se sabe, os polímeros podem ser 100% amorfos ou semicristalinos (constituídos por regiões amorfas e regiões cristalinas). Para se destruir uma região cristalina (de maior ordem), é necessária maior energia, o que pode justificar a maior estabilidade térmica apresentada pela amostra de fibras providas do cabo de ancoragem.

Tabela 2: Resultado das análises realizadas via TGA.

Amostra	Atmosfera	TGA				DTG		
		Evento I		Evento II		Massa inerte (%)	Pico I (°C)	Pico II (°C)
		Ti (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	Perda de massa (%)			
Fibra virgem (FV)	Inerte	406,5	86,9	--	--	13,1	429,8	--
	Oxidante	397,0	85,3	533,9	14,3	0,4	420,7	584,5
Fibra do cabo (FC)*	Inerte	410,5	83,0	--	--	17,0	430,1	--
	Oxidante	408,8	79,5	605,2	18,9	1,5	424,8	616,9

* após ensaio mecânico

Na Figura 3, apresenta-se as curvas resultantes das análises termogravimétricas sobrepostas, onde é possível visualizar a estabilidade térmica das amostras. Verifica-se que a grande perda de massa observada no Evento I, tanto nas análises realizadas em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante, referem-se à perda de ácido tereftálico [6].

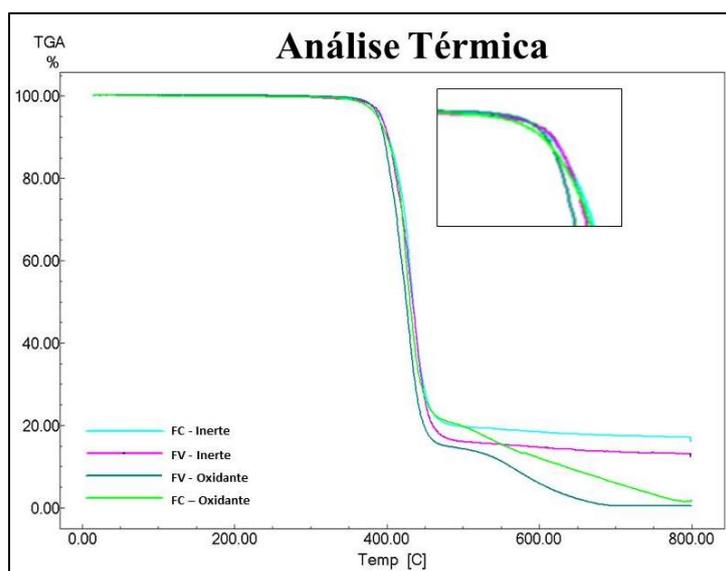


Figura 3: Curvas sobrepostas, resultantes dos ensaios de TGA realizados em atmosfera inerte e oxidante.

Propriedades morfológicas

A morfologia e a presença de contaminantes, para as diferentes amostras de fibras, foram avaliadas através do MEV/EDS. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4. Conforme pode ser observado, verifica-se que as amostras de fibras providas de cabos de ancoragem ensaiados mecanicamente, para controle de qualidade, na Figura 4(g), apresentaram uma grande quantidade de partículas sem forma definida aderidas a superfície das fibras. Estas partículas referem-se a resquícios de rafia de polipropileno provindo de *big-bags* expostos a intempéries, onde as amostras de fibra estavam dispostas, para posterior venda a empresas de reciclagem. Já as partículas avaliadas sobre a superfície das amostras, nas Figura 4 (e) e (h), são carbeto e óxidos provavelmente originados de poeiras e sujidades presentes nas amostras durante o seu armazenamento e manuseio.

Embora, haja a presença de contaminantes nas fibras avaliadas, não foi verificado qualquer dano à morfologia das mesmas. Por fim, verifica-se que, o percentual de carga inorgânica superior da amostra proveniente do cabo (apresentado nos resultados das análises termogravimétricas) é coerente com os resultados obtidos por MEV, onde se verificou um maior teor de sujidades e contaminantes (inorgânicos) na superfície da fibra.

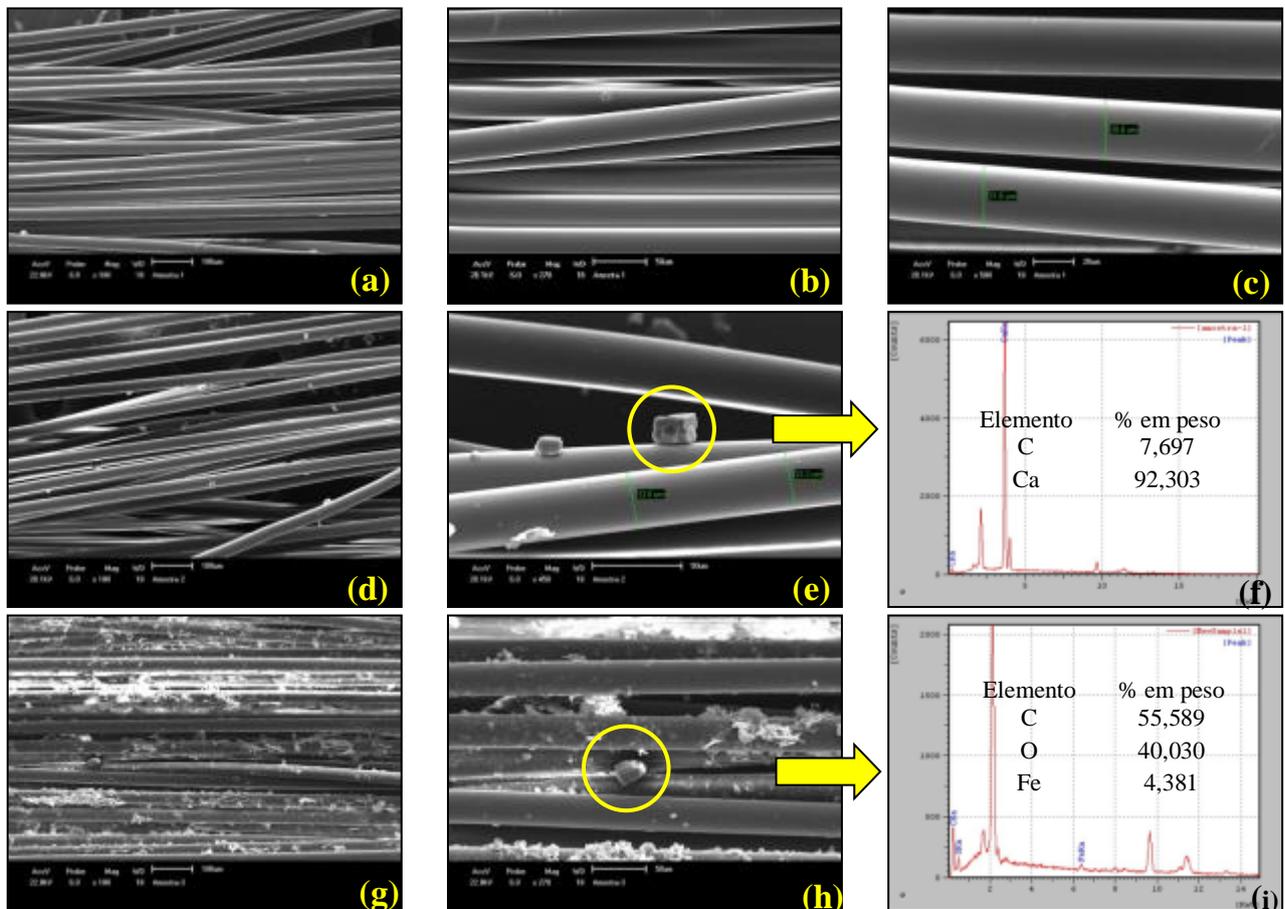


Figura 4: Imagens das fibras providas de diferentes etapas do processo produtivo de cabos de ancoragem: (a), (b) e (c) fibras virgens, em (d) e (e) fibras tidas com resíduo do processo e (g) e (h) fibras providas de cabo de ancoragem ensaiado mecanicamente. Em (f) e (i) apresenta-se o percentual em peso dos elementos constituintes das partículas destacadas em (e) e (h). Ampliação: (a)100X, (b) 200X, (c) 270X, (d) 100X, (e) 450X, (g) 100X e (h) 270X.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, verificou-se a presença de contaminantes orgânicos (polipropileno) e inorgânicos (carbetos e óxidos) sobre a superfície das fibras providas de cabo de ancoragem ensaiado mecanicamente. Além disso, de acordo com as análises térmicas, o maior percentual de cristalinidade apresentada pelas fibras, implicou em maior estabilidade térmica do polímero.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Lupatech CSL pela liberação das amostras e autorização da publicação dos resultados obtidos, e ao LabMat (Laboratório de Caracterização de Materiais) do CPDL pela execução dos ensaios.

Referências

1. I. Zolnerkevic, Desafios em Águas Profundas: Estudos da Dinâmica de Plataformas e Tubulações Apoiadas Avanços na Exploração de Petróleo em Alto-Mar, 2012, 173.
2. L.F. Haach; D.T. Poitevin; M.B. Batos. Prospects of synthetic fibers for deepwater mooring. Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2010, IBP2745_10.
3. R. R. Rossi, Dissertação de Mestrado, Cabos de Poliéster para Ancoragem de Plataformas Oceânicas em Águas Ultraprofundas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
4. P.Y. Kawasaki. Trabalho de Conclusão de Curso, Análise de Linhas de Ancoragem de Plataformas Oceânicas Considerando Diversos Tramos e o Trecho Enterrado da Linha, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
5. L.T. Duarte. Recobrimentos de poli (tereftalato de etileno) depositados em aço por aspersão térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. Polímeros, 2003, 13, 98-204.
6. L.D. Souza. Despolimerização do poli (tereftalato de etileno). Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2008, 18, 334-340.