

CARACTERIZAÇÃO DE TUBO E ADESIVO NACIONAL UTILIZADO EM JUNTAS COLADAS DE TUBULAÇÕES DE PRFV APLICADOS EM PLATAFORMAS MARÍTIMAS¹

Maikon Caetano Ramos Pessanha²

Dylmar Penteado Dias³

Marcello Filgueira⁴

Ronaldo Pinheiro da Rocha Paranhos⁵

Otávio Lamas de Farias⁶

Resumo

A utilização de plásticos reforçados por fibras de vidro (PRFV) em plataformas marítimas teve início com a necessidade de materiais mais leves e resistentes à corrosão. Este trabalho visou a caracterização do tubo e do adesivo de um fornecedor nacional a fim de avaliar o desempenho destes em função da temperatura. As técnicas de caracterização utilizadas foram espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise termodinâmico-mecânica (DMTA) e temperatura de amolecimento de Vicat. Foram avaliadas individualmente amostras do tubo de PRFV e os componentes do adesivo (denominados de A e B), bem como misturas nas seguintes proporções, em massa: 40%A-60%B, 50%A-50%B e 60%A-40%B. Os resultados obtidos no programa experimental mostraram que na temperatura ambiente tanto o tubo quanto o adesivo apresentam desempenho satisfatório quanto à degradação e à rigidez. Entretanto, com o aumento da temperatura estes materiais sofrem redução brusca de desempenho, especialmente o adesivo.

Palavras-chave: Efeito de temperatura; PRFV; Adesivos; Indústria *offshore*.

CHARACTERIZATION OF NATIONAL PIPES AND ADHESIVES USED TO GFRP PIPES ADHESIVELY BONDED JOINTS APPLIED ON OFFSHORE INDUSTRY

Abstract

The use of GFRP in maritime platforms had started with the need of lighter and corrosion resistant materials. This work aimed at the characterization of the pipe and the adhesive of a national supplier in order to evaluate the performance of these in function of the temperature. Techniques of characterization such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), thermodynamic-mechanics analysis (DMTA) and Vicat softening temperature analysis had been used. Samples of GFRP pipe and the components of the adhesive (denominated as A and B) had been evaluated individually, as well as mixtures in the following ratios of weight: 40%A-60%B, 50%A-50%B and 60%A-40%B. The results showed that the pipe as well as the adhesive had satisfactory performance at ambient temperature in terms of thermal degradation and stiffness. However, while the temperature was increased these materials undergo a rough reduction of performance, especially the adhesive.

Key-words: Temperature effect; GFRP; Adhesives; Offshore industry.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Mestrando em Engenharia Civil, LECIV/CCT/UENF, maikon@uenf.br

³ Professor Doutor, LECIV/CCT/UENF, dylmar@uenf.br

⁴ Professor Doutor, LAMAV/CCT/UENF, marcello@uenf.br

⁵ Professor Doutor, LAMAV/CCT/UENF, paranhos@uenf.br

⁶ Engenheiro Sênior, E&P/UN-BC/ST/EIS/PETROBRAS, lamas@petrobras.com.br

1 INTRODUÇÃO

A utilização de tubulações de plásticos reforçados por fibras de vidro (PRFV) em plataformas marítimas tem o seu marco inicial com a necessidade de materiais mais leves e resistentes à corrosão, contribuindo para a redução do peso das plataformas, bem como a aplicação destas em ambientes salinos. As tubulações de PRFV têm sido utilizadas tanto em plataformas de perfuração quanto de produção de petróleo, além de sistemas de tratamento de efluentes.^[1,2] No Brasil, estima-se que em uma plataforma com capacidade de produção de 100 mil barris de óleo por dia, cerca de 40% das tubulações é feita de PRFV, sendo estas aplicadas principalmente em sistemas de captação de água para refrigeração, injeção e combate a incêndio.^[2] Ainda segundo Gibson,^[1] as juntas nestes tipos de tubulação podem ser coladas, laminadas ou mecânicas. O presente trabalho visou caracterizar e avaliar a estabilidade termomecânica de tubos e adesivos de um fabricante nacional. As técnicas utilizadas foram: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), análise termogravimétrica (*TGA*), análise termodinâmico-mecânica (*DMTA*) e temperatura de amolecimento de Vicat.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para as análises foram utilizadas amostras de tubos confeccionados com resina epóxi vinil-éster reforçados com fibra de vidro e adesivos bi-componente segundo informações do fabricante. Foram avaliadas individualmente amostras de tubo de PRFV e os componentes do adesivo (denominados de A e B sendo, respectivamente, resina e endurecedor), bem como misturas nas seguintes proporções, em massa: 40%A-60%B, 50%A-50%B e 60%A-40%B. A Tabela 1 a seguir apresenta a nomenclatura adotada para as amostras analisadas.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras analisadas.

Amostras	Nomenclatura
Componente A (resina)	CPEA
Componente B (endurecedor)	CPEB
40%A-60%B	CPE40A60B
50%A-50%B	CPE50A50B
60%A-40%B	CPE60A40B
Tubo de PRFV	CPET

Para as análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), foi utilizado um espectrofotômetro Nexus 4700 da Thermo Nicolet. O espectro foi obtido com 32 repetições, leitura de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução igual a 4 cm^{-1} . Os espectros na região do infravermelho das amostras CPEA e CPEB foram obtidos colocando-se uma pequena quantidade destas amostras sobre cristais de KBr. Para as demais amostras os espectros foram obtidos segundo duas condições distintas:

- Raspando-se uma pequena quantidade de material de cada amostra. O material retirado foi misturado com cristais de KBr e prensado, formando pastilhas;

➤ Pirolisando as amostras e analisando os respectivos produtos de pirólise.

As curvas termogravimétrica (*TG*) e termogravimétrica derivada (*DTG*) foram obtidas em um módulo termogravimétrico Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments) acoplado a um analisador térmico TA2000 (TA Instruments), utilizando razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de gás da ordem de 50 mL/min. A temperatura máxima de ensaio foi de 900°C, sendo utilizado suporte de amostra de alumina.

As análises termodinâmico-mecânicas (*DMTA*) foram realizadas em um reogoniômetro Ares da Rheometrics, sendo utilizado o modo de torção, deformação de 0,1%, frequência de oscilação de 1Hz e razão de aquecimento de 3°C/min.

Para a determinação da temperatura de amolecimento de Vicat uma agulha de ponta chata (com área de $1,0 \pm 0,015\text{mm}^2$) com uma determinada massa foi colocada em contato direto com a amostra. Segundo a ASTM D1525 [3], a massa aplicada é definida através dos carregamentos de $10 \pm 0,2\text{N}$ ou $50 \pm 1,0\text{N}$. Já, as razões de aquecimento permitidas são de $50 \pm 5^\circ\text{C/h}$ ou $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$. Neste trabalho os corpos de prova foram ensaiados com os dois tipos de carregamentos permitidos e com taxa de aquecimento de $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$. O meio de transferência de calor utilizado foi um banho de óleo de silicone em um equipamento HDT 6 VICAT P/N 6921 da CEAST.

Em todas as análises foram preparados corpos de prova com espessura variando entre 3,0 e 6,5mm, tendo largura de cerca de 12mm e comprimento de 60mm, sendo estes lixados para a eliminação de defeitos de superfície. Para as análises de determinação da temperatura de amolecimento de Vicat foram utilizados no mínimo 3 corpos de prova para cada amostra estudada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR*)

A técnica de *FTIR* consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente à faixa do infravermelho ($4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$) em determinado material. A energia associada à faixa do infravermelho, uma vez absorvida, converte-se em energia de rotação ou vibração molecular. Por ser um fenômeno extremamente quantizado e dependente dos grupamentos químicos presentes na amostra, a análise e a interpretação de um espectro no infravermelho obtido apresenta a estrutura e os grupamentos químicos presentes nesta amostra. As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os espectros obtidos para as amostras CPEA, CPEB e CPET, onde as abscissas correspondem aos números de onda, isto é, o inverso dos comprimentos de onda, e as ordenadas correspondem a porcentagem de absorção que estão, por sua vez, relacionados à rotação/vibração molecular.

Da amostra CPEA, os picos representam as deformações axiais de Mg-OH (pico 1), de O-H (pico 2), de aromáticos C-H (pico 3), de alifáticos CH₂ e CH₃ simétricos e assimétricos (pico 4), de C=C (pico 5) e no plano de C=C (pico 6), de C-O (pico 9) e de Si-O (pico 10), além de deformações angulares no plano de CH₂ (pico 7) e de CH₃ (pico 8). De acordo com estes resultados pode-se dizer que a amostra CPEA é composta basicamente de ligações C-H alifáticas e aromáticas, grupamentos hidroxila (O-H) e éster (C-O-C=O), além de carga inorgânica, possivelmente algum silicato. Buscas em banco de dados contendo espectros de diversas substâncias apresentaram sobreposição das bandas de absorção acima de 90% com as bandas de uma resina epóxi-éster tipo Bisfenol A.

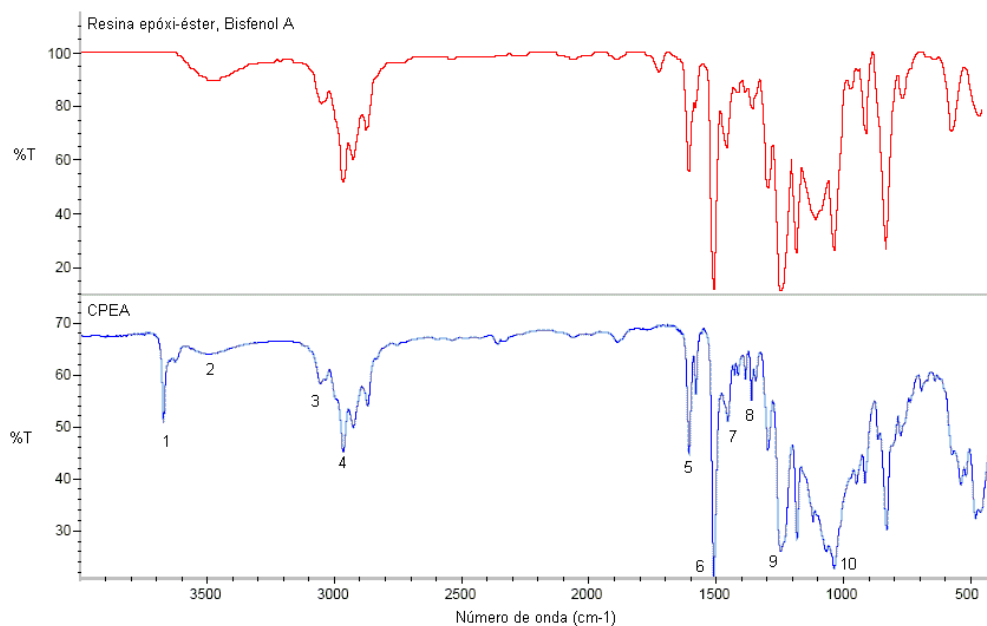


Figura 1 – Espectros no infravermelho obtidos da amostra CPEA e um similar de resina Bisfenol A.

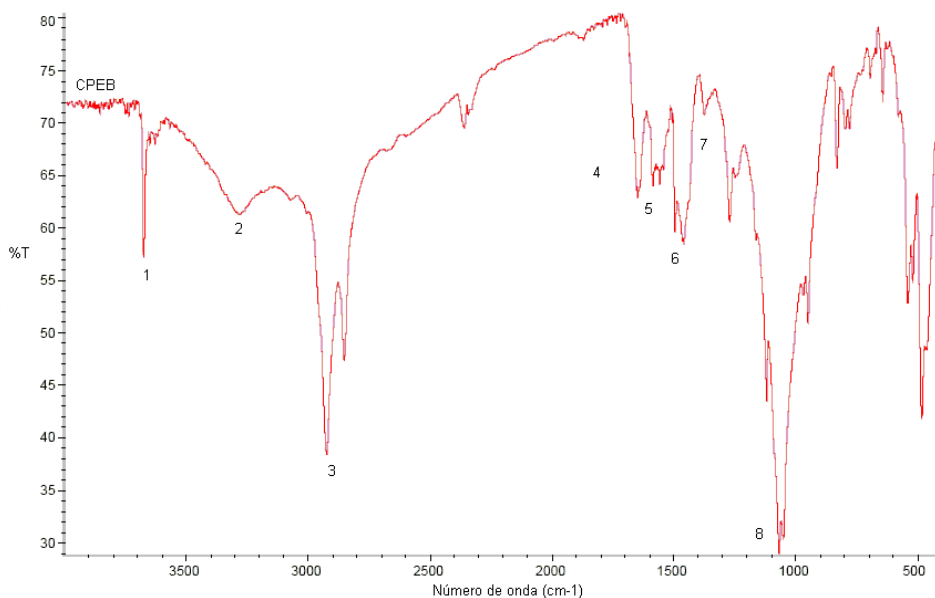


Figura 2 – Espectro no infravermelho obtido da amostra CPEB.

Da mesma forma que a amostra CPEA, a amostra CPEB apresenta os picos referentes a presença de alguma carga inorgânica (picos 1 e 8), assim como as deformações axiais de alifáticos CH_2 simétricos e assimétricos (pico 3), além de deformações angulares no plano de CH_2 (pico 6) e de CH_3 (pico 7). O diferencial é a presença de deformações axiais de N-H (pico 2) e de N-C=O (pico 4), além de deformação angular simétrica de N-H (pico 5). De acordo com estes resultados pode-se dizer que a amostra CPEB é composta basicamente de ligações C-H alifáticas, grupamentos amina (N-H) e amida (N-C=O), além de algum tipo de carga inorgânica. Buscas em diferentes bancos

de dados apresentaram sobreposição inferior a 50% com espectros de diversas substâncias.

Os espectros das amostras CPE40A60B, CPE50A50B e CPE60A40B apresentaram a sobreposição dos picos de absorção das amostras CPEA e CPEB, com diferenças apenas nas intensidades das raias. Desta forma, o adesivo é constituído por ligações C-H alifáticas e aromáticas, grupamentos hidroxila, amida e possivelmente éter, além de alguma carga inorgânica.

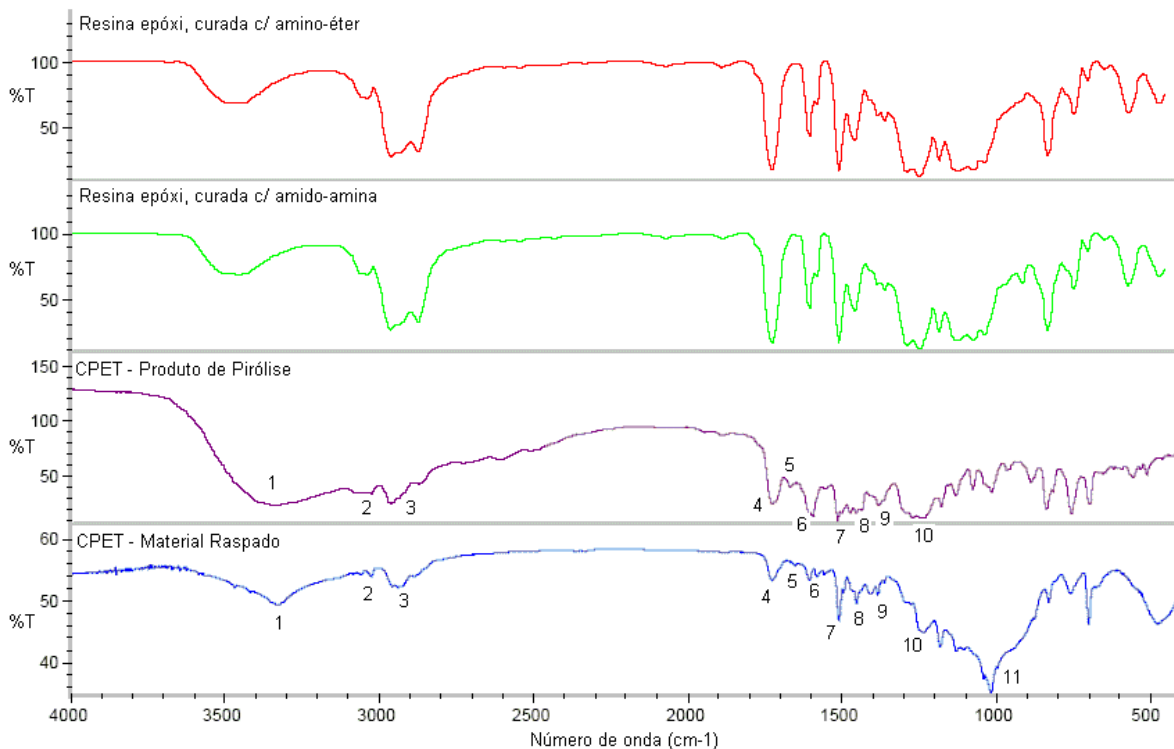
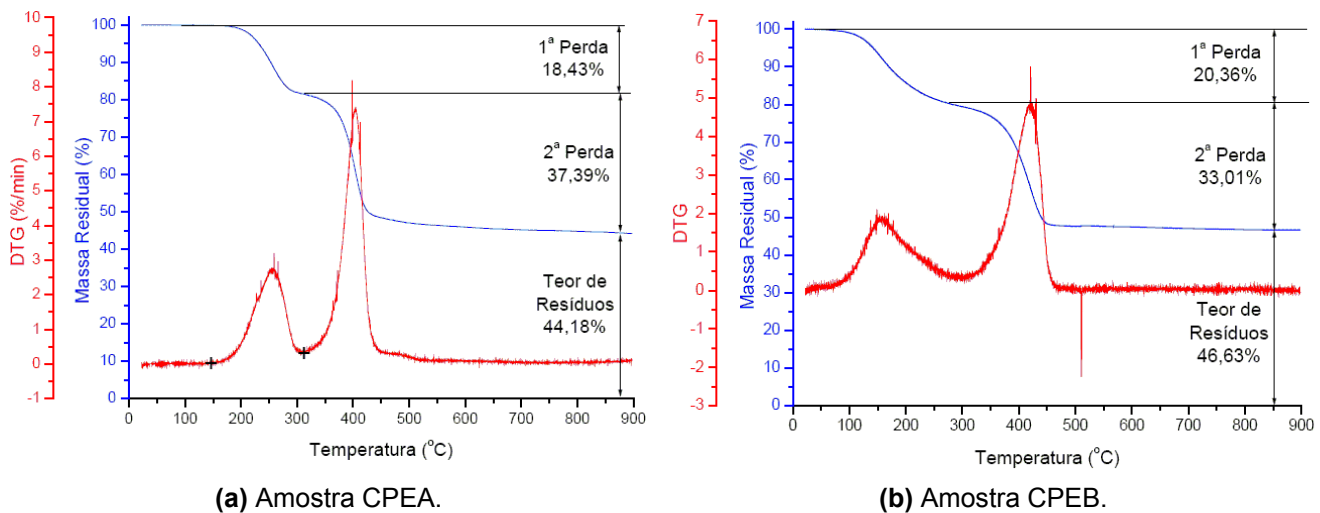


Figura 3 – Espectros no infravermelho obtidos da amostra CPET (Material Raspado e Produto de Pirólise) e substâncias similares de banco de dados.

Assim como a amostra CPEA (Figura 1), a amostra CPET (Figura 3) apresenta algumas similaridades, como, deformações axiais de O-H (pico 1), de aromáticos C-H (pico 2), de alifáticos CH₂ e CH₃ simétricos e assimétricos (pico 3), de C=C (pico 6) e no plano de C=C (pico 7), de C-O (pico 10) e de Si-O (pico 11), além de deformações angulares no plano de CH₂ (pico 8) e de CH₃ (pico 9). A amostra CPET apresenta algumas similaridades com a amostra CPEB (Figura 2), como, a deformação axial de N-C=O (pico 5). O diferencial foi a presença de deformação axial de C=O (pico 4). Da Figura 3 percebe-se ainda que na amostra do produto de pirólise está ausente o pico referente à carga inorgânica, como esperado. Em suma, a amostra CPET é composta de ligações C-H alifáticas e aromáticas, grupamentos hidroxila (O-H), éster (C-O-C=O) e amida (N-C=O), além de carga inorgânica, possivelmente silicato na forma de fibras de vidro e/ou algum material de enchimento. Buscas em banco de dados contendo espectros de diversas substâncias apresentaram sobreposição das bandas de absorção em torno de 63% com as bandas de uma resina epóxi curada com amido-amina ou curada com amino-éter.

3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura em condições controladas. As Figuras 4, 5 e 6 apresentam as curvas termogravimétricas das amostras CPEA, CPEB, CPET, além das misturas das duas primeiras. Os resultados da análise são mostrados em curvas cuja abscissa contém os registros de temperatura e a ordenada a massa residual. Por outro lado, a termogravimetria derivativa (DTG) apresenta como resposta a taxa de variação de massa, sendo muito útil quando ocorrem sobreposições na curva TGA.



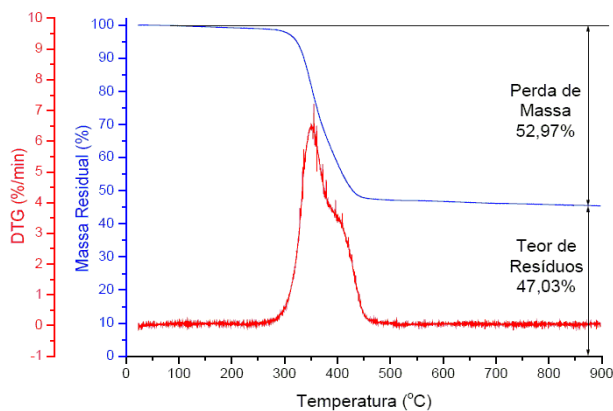
(a) Amostra CPEA.

(b) Amostra CPEB.

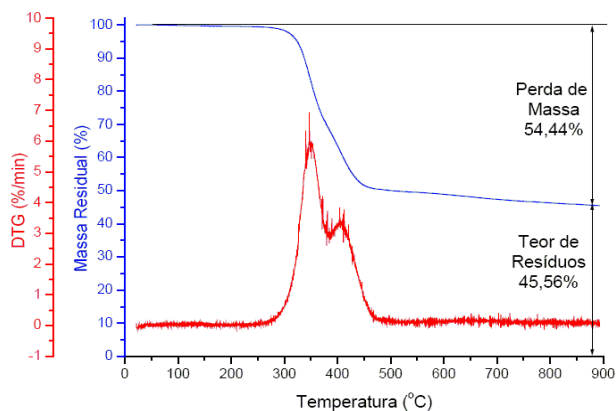
Figura 4 – Curvas TGA (-) e DTG (-) das amostras: (a) CPEA; (b) CPEB.

A Figura 4a apresenta o comportamento da amostra CPEA frente à variação de temperatura, onde pode-se notar que a temperatura *onset*, isto é, a temperatura onde o material inicia uma perda de massa foi por volta de 180°C. Entre 180°C e 305°C foi observada uma 1ª perda (18,43%) associada a um único evento térmico, como pode ser visualizada na respectiva curva DTG com um taxa máxima de variação em 250°C. Entre 305°C e 480°C ocorreu uma 2ª perda (37,39%) em um único evento térmico, apresentando uma taxa máxima de variação de massa em 400°C. Entre 480°C e 900°C não foi observada nenhuma variação significativa de massa, apresentando ao final um teor de resíduos inorgânicos de 44,18%, em acordo com os resultados de FTIR.

Na Figura 4b observa-se o desempenho da amostra CPEB com a variação de temperatura, onde a temperatura de *onset* para a 1ª perda (20,36%) foi de 75°C até 275°C, em um único evento térmico, com uma máxima taxa de variação em 150°C. Foi verificada uma 2ª perda (33,01%) até 465°C em um único evento térmico, com taxa máxima em 410°C. Em seguida, tem-se um patamar até o final da análise com um teor de resíduos de 46,63%, possivelmente algum tipo de silicato como material de enchimento, como já discutido nos resultados de FTIR.

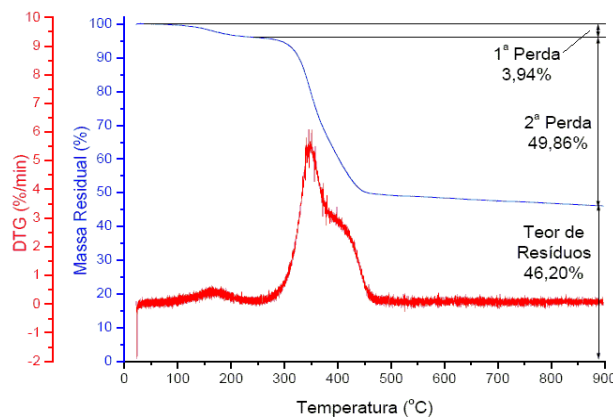


(a) Amostra CPE40A60B.

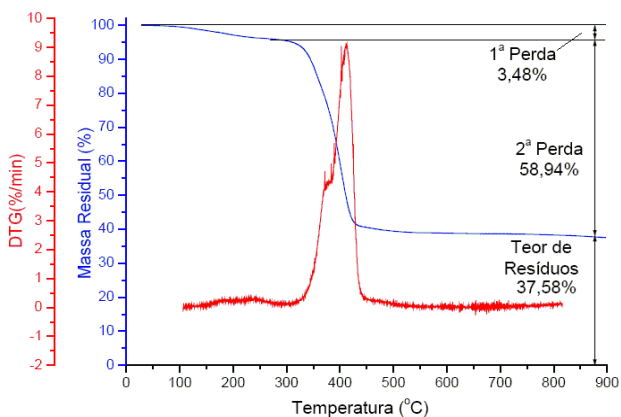


(b) Amostra CPE60A40B.

Figura 5 – Curvas TGA (-) e DTG (-) das amostras: (a) CPE40A60B; (b) CPE60A40B.



(a) Amostra CPE50A50B.



(b) Amostra CPET.

Figura 6 – Curvas TGA (-) e DTG (-) das amostras: (a) CPE50A50B; (b) CPET.

As Figuras 5a, 5b e 6a representam, respectivamente, as amostras CPE40A60B, CPE50A50B e CPE60A40B, que possuem, por sua vez, diferenças estequiométricas entre si. Tais amostras apresentaram uma perda entre 49,86% e 54,44%, com início por volta de 210°C e término por volta de 450°C em dois eventos térmicos sobrepostos (entre 350°C e 450°C). O grande diferencial refere-se à amostra CPE50A50B (Figura 6a) que apresentou uma 1ª perda de massa (3,94%) entre 110°C e 215°C. Pode-se dizer que as amostras dos adesivos CPE40A60B, CPE50A50B e CPE60A40B apresentaram uma sobreposição das curvas de TG das amostras CPEA (Figura 4a) e CPEB (Figura 4b).

A Figura 6b apresenta o comportamento da amostra CPET, onde nota-se que a temperatura *onset* da 1ª perda (3,48%) foi por volta de 105°C, com um máximo em 205°C. Entre 280°C e 295°C foi observado um pequeno patamar sendo seguido de uma 2ª perda (58,94%) associada a um único evento térmico (entre 295°C e 460°C), com uma taxa máxima de variação em 400°C. A partir de 460°C é mantido um patamar sem perda de massa com um teor de resíduos inorgânicos de 37,58%, relacionado às fibras de vidro e/ou materiais de enchimento remanescentes, conforme visualizado nas bandas correspondentes a inorgânicos nos espectros de FTIR.

3.3 Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA)

Na análise termodinâmico-mecânica (DMTA) a amostra é submetida a uma tensão ou deformação oscilatória, fornecendo desta forma o módulo dinâmico do material. No presente trabalho foi utilizado o modo de torção, por representar um estado múltiplo de tensões. Por ser uma técnica dinâmica, a resposta do material em função da temperatura é desdobrada em três componentes, neste caso, o módulo de cisalhamento (G'), módulo de perda (G'') e amortecimento ou tan delta (G''/G'). As Figuras 7a e 7b apresentam, respectivamente, as curvas G' e tan delta, sendo ambas em função da temperatura.

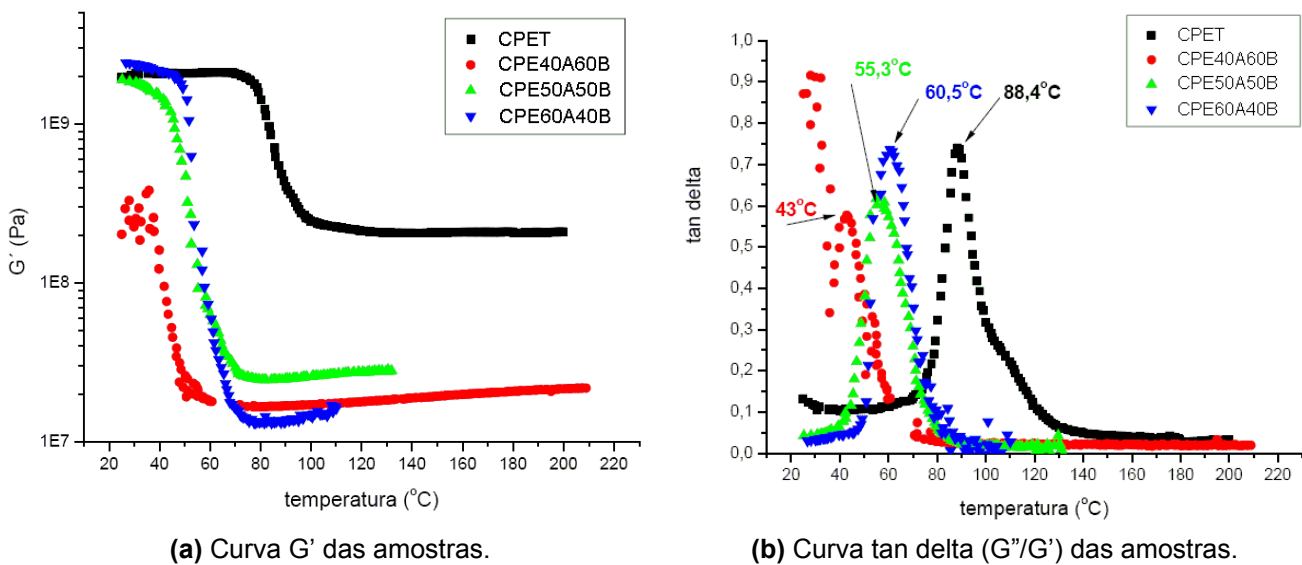


Figura 7 – DMTA para as amostras CPET, CPE40A60B, CPE50A50B e CPE60A40B: (a) curvas G' ; (b) curvas tan delta (G''/G').

Da Figura 7a observa-se que, em temperatura ambiente, as amostras CPET, CPE40A60B, CPE50A50B e CPE60A40B apresentaram módulo de cisalhamento (G') de, respectivamente, 1,97GPa, 0,20GPa, 1,89GPa e 2,43GPa. Desta forma, a utilização da estequiometria de 50% de resina e 50% de endurecedor fica evidenciada como a mais eficaz, tal qual é indicada pelo fabricante. Contudo, em temperaturas da ordem de 50°C, há início de degradação de todas as amostras de adesivo em comparação com a amostra de tubo. Foi observado que a rigidez da amostra CPET cai a 0,25GPa por volta de 89°C, mantendo este patamar até o final da análise. Por outro lado, as amostras adesivas caem a cerca de 0,02GPa nas temperaturas de 30°C (CPE40A60B), 50°C (CPE50A50B) e 60°C (CPE60A40B).

Os picos da Figura 7b representam a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais. Nota-se que a rigidez do tubo é reduzida sensivelmente em torno de 70°C devido a sua T_g ser de 88,4°C, sendo esta superior às das demais amostras. Outro fato relevante é que, mesmo em temperaturas acima da T_g , a amostra CPET manteve uma rigidez bem superior as das amostras de adesivo. Assim, pode-se afirmar que fica evidenciada a incompatibilidade termo-mecânica dos adesivos com o tubo de PRFV.

3.4 Temperatura de Amolecimento de Vicat

A temperatura de amolecimento de Vicat é aquela em que uma agulha de aço de ponta chata penetra $1,0 \pm 0,01$ mm de profundidade em determinado material. No caso de um carregamento de $10 \pm 0,2$ N e razão de aquecimento de $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$ foi observado que a temperatura de amolecimento de Vicat era superior ao limite de trabalho do equipamento, ou seja, acima de 250°C . A Tabela 2 apresenta os resultados de temperatura de amolecimento de Vicat média de 3 corpos de prova, para cada tipo de amostra, no caso de carregamento de $50 \pm 1,0$ N e razão de aquecimento de $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$.

Tabela 2 – Temperatura de amolecimento de Vicat (T_v) para carregamento de $50 \pm 1,0$ N e $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$.

Nomenclatura	$T_{v, \text{médio}} (^\circ\text{C})$
CPE40A60B	73,3
CPE50A50B	103,3
CPE60A40B	71,4
CPET	174,9

Os resultados de $T_{v, \text{médio}}$ acima vêm confirmar a incompatibilidade térmica entre os adesivos (CPE40A60B, CPE50A50B e CPE60A40B) e seu respectivo substrato (CPET) das juntas coladas de sistemas de tubulações de PRFV. Percebe-se que o sistema adesivo (resina+endurecedor) que se aproxima da amostra de tubo em termos de rigidez é aquele já utilizado pelo fabricante, isto é, 50% de resina e 50% de endurecedor; todavia, sua rigidez é bem inferior àquela apresentada pelo tubo.

4 CONCLUSÕES

Segundo os espectros de *FTIR*, o componente A é uma resina epóxi-éster tipo Bisfenol A com carga inorgânica, possivelmente algum silicato. Por outro lado, o componente B é um endurecedor composto de ligações C-H alifáticas, grupamentos amina e amida, possuindo também silicato como carga inorgânica. As misturas adesivas apresentaram sobreposição dos picos de absorção dos componentes individuais com diferenças apenas nas intensidades das raias. Com relação aos tubos de PRFV, os resultados de *FTIR* demonstraram que este pode ser uma resina epóxi curada com amido-amina ou amino-éter. Dos resultados de *TGA* foi percebido que os adesivos iniciam degradação térmica a temperaturas inferiores daquelas apresentadas pelo tubo. Isto foi confirmado nas análises de *DMTA* e temperatura de amolecimento de Vicat, onde ficou evidente que em temperatura ambiente tanto o tubo quanto o adesivo apresentam desempenho satisfatório quanto à degradação e à rigidez. Entretanto, com o aumento da temperatura estes materiais sofrem redução brusca de desempenho, especialmente o adesivo. Fica claro então que a temperaturas a partir de 50°C tubo e adesivo são incompatíveis do ponto de vista termomecânico.

Agradecimentos

À CAPES e à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 GIBSON, A.G. *The cost effective use of fibre reinforced composites offshore*. University of Newcastle Upon Tyne, Health and Safety Executive (HSE) – Newcastle – United Kingdom, 2003.
- 2 BRUM, M.C. *Metodologia de colagem com avaliação do comportamento de adesivos por meio de testes de tração*. Tese (Mestrado – UFRJ/EQ) – Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro –UFRJ, 52p, 2002.
- 3 ASTM D1525, American Society for Testing and Materials. *Standard test method for vicat softening temperature of plastics*, 2006.