

CARACTERIZAÇÃO DE NÁILONS UTILIZADOS EM CENTRALIZADORES DE HASTES DE BOMBEIO DE PETRÓLEO

Ruthilene Catarina Lima da Silva, ruthilene@ufrnet.br^{1,3}

Edson Nascimento, edson_eesd@hotmail.com^{1,2}

Juliana Ricardo de Souza, julianars.materiais@gmail.com^{1,3}

João Telésforo Nóbrega de Medeiros, jtelesforo@yahoo.com^{1,3}

¹Grupo de Estudos de Tribologia e Integridade Estrutural da UFRN (GET), Núcleo de Tecnologia Industrial da UFRN, Campus Universitário – fone (84) 3215 3746 – CEP 59072-970 Natal - RN – Brasil

² Bolsista PIBIC-CNPq, aluno de Engenharia de Materiais da UFRN

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), UFRN

Resumo: Centralizadores de hastes de bombeio de petróleo são fabricados de náilon ou borracha. A finalidade destes componentes é evitar o atrito entre a haste e as paredes do poço, ajudando a manter a haste alinhada, sem deformação, para um curso de bombeamento mais longo. Em tal aplicação o material entra em contato com fluidos, incluindo, hidrocarbonetos e água, e sofre a ação de gradientes de temperatura, ficando sujeito a degradação e fragilização das suas propriedades mecânicas. No presente estudo selecionaram-se dois centralizadores de náilon de fabricantes distintos um importado (IM) e um nacional (NA). Ensaios de absorção de água foram realizados em corpos-de-prova dos náilons, confeccionados segundo a norma NBR – 11407. Estes foram inicialmente medidos, pesados e então submersos em água durante 15 dias, onde avaliou-se a capacidade de absorção de água através de intervalos de tempo pré-programados. A caracterização mecânica e estrutural foi realizada antes e após os ensaios de absorção de água através de difração de raios-X e ensaios de dureza Rockwell M. Os resultados de absorção de água mostraram que o náilon nacional apresentou absorção crescente durante todo o ensaio, atingindo variação de massa máxima de 5,6 % após 360 hrs de imersão. Já o náilon importado apresentou um máximo de absorção em 3,6 % em 48 hrs de ensaio seguido de queda até atingir 1,7 % ao término do ensaio, indicando perda de peso. A difração de raios-X sugere que se trata de náilons diferentes, a pesar de não apresentarem variações significativas nos resultados de dureza. Desta forma, conclui-se que o tipo de náilon utilizado pelo fabricante nacional difere do utilizado pelo fabricante estrangeiro.

Palavras-chave: Náilon, Absorção de água, centralizadores.

1. INTRODUÇÃO

Náilons são poliamidas sintéticas compostas de grupos amino (NH_2) e carbonila ($\text{C}=\text{O}$) separados por grupos alifáticos, normalmente metileno (CH_2). Existem vários tipos de náilons: náilon 6, náilon 6/6, náilon 6/9 náilon 11, náilon 12 (Figura 1). E as variações no número de carbonos, subscritos *a* e *b* na Figura 2, são as suas principais diferenças (STRONG, 2000). As propriedades dos diferentes graus de náilons diferem apenas levemente. Como regra, menores valores de *a* e *b* (ou seja, mais curta a distância entre os grupos amino (NH_2) e carbonila ($\text{C}=\text{O}$)) resultam em maior densidade, maior temperatura de fusão, maior absorção de água, resistência a tração, rigidez, dureza e resistência a fluência (BRYDSON, 1989).

úmido. O componente absorverá água até atingir o equilíbrio e o inchamento fará com que este saia das tolerâncias dimensionais e possivelmente falhará prematuramente.

Em função de sua aplicação na indústria petrolífera e seus escoamentos multifásicos, o conhecimento preciso dos mecanismos de degradação dos materiais é fundamental para garantir operações seguras, beneficiando o processo, o meio ambiente e as pessoas envolvidas. Os centralizadores de hastes de bombeio de petróleo (Figura 5) encontram-se em ambiente livre de oxigênio, porém o óleo cru e o gás natural que são transportados apresentam espécies como ácidos orgânicos, água, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Em meio aos diferentes fenômenos que ocorrem na estrutura do material em serviço, a hidrólise tem sido identificada como principal forma de ataque do material levando à sua perda de desempenho [BISPO, 2008].

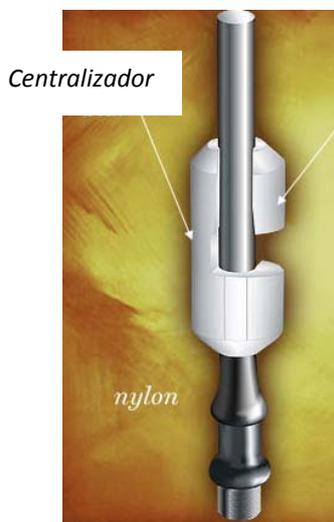


Figura 5 – Esquema de centralizador e haste de bombeio (fonte: Double E)

Maciel *et al.* (2005) utilizaram o ensaio de absorção de água para caracterizar o comportamento de duas poliamidas (náilons) distintas, náilon 6 e náilon 11 utilizados em dutos flexíveis de transporte submarino de petróleo. Abacha *et al.* (2009) estudaram a difusividade da água em náilon 6 e nanocompósitos deste com argila.

Este trabalho objetiva quantificar a absorção de água em náilons extraídos de centralizadores de hastes de bombeio de petróleo obtidos de dois desses componentes disponíveis comercialmente, um nacional e um importado, e avaliar sua influência sobre suas propriedades físicas e mecânicas.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

O estudo foi direcionado à avaliação da absorção de água e seus efeitos sobre as propriedades físicas e mecânicas de dois náilons extraídos de centralizadores de hastes de bombeio de petróleo, um de procedência nacional (PANA) e outro importado (PAIM). Imagens dos centralizadores são apresentadas na Figura 6.



Figura 6 – Centralizadores de hastes de bombeio

Análises de difração de Raios-X foram utilizadas para caracterizar os náilons. Os ensaios foram realizados usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com tubo de Cu, voltagem de 30,0 kV, corrente de 30,0 mA e faixa de varredura de 5 a 110°.

2.2. Absorção de água

Para a realização dos ensaios de absorção foram confeccionados corpos-de-prova a partir dos centralizadores, na geometria retangular com dimensões: 50x25x2 mm. Os corpos eram submersos em água destilada e mantidos imersos nesta durante 15 dias ou 360 horas (Figura 7). Estes foram pesados e medidos antes de sua imersão na água e a cada 24 horas eram retirados, secados e novamente pesados e medidos, em seguida voltavam para o banho, até completar os 15 dias de imersão. Foi realizado um ensaio e uma repetição para cada material.



Figura 7 – Ensaio de absorção de água

2.3. Dureza

As medidas de dureza Rockwell M foram realizadas antes e após a absorção de água utilizando um indentador de esfera de aço com diâmetro de $\phi 1/4''$, pré-carga de 10 kgf e carga de 100kgf, em um Durômetro de Marca PANTEC.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Absorção de água

O resultado da absorção de água dos materiais é apresentado na Figura 8 através da variação de massa em função da quantidade de horas de imersão em água. Observam-se tendências opostas dos náilons nacional, chamado de PANA e importado, PAIM.

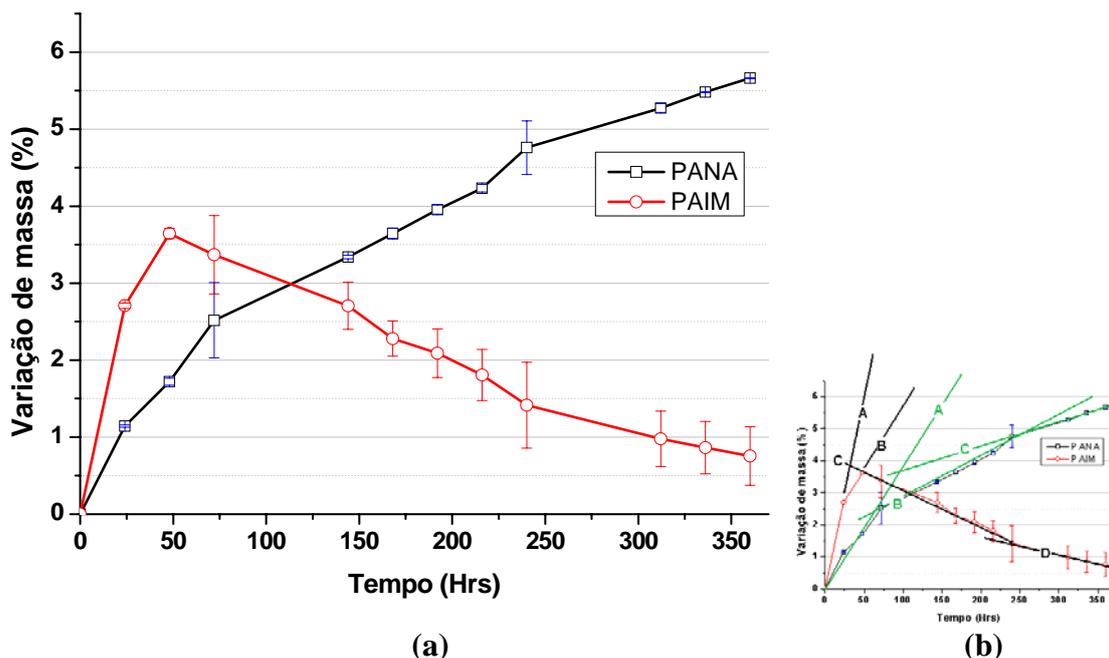


Figura 8 – Variação de massa (a) e suas derivadas no tempo (b) dos náilons após imersão em água durante 360 hrs

O náilon de procedência nacional apresentou uma massa monotonicamente crescente com o tempo durante ensaio e sua repetição, Fig. 8(a). As três derivadas bem delineadas, no tempo, do ganho mássico mostraram-se decrescentes, Fig. 8(b), sugerindo uma lei de saturação do ganho mássico com o tempo de imersão caracterizada por *pele menos três etapas*. Esse náilon apresentou um máximo acréscimo de massa de 5,6 % após 360 hrs de imersão. Os resultados obtidos nos ensaios e em sua repetição apresentaram evidências claras do comportamento deste material, sugerindo tendência à (1) baixa dispersão dos resultados de ganho mássico e (2) saturação do acréscimo de água entre 6 e 8%.

O náilon importado seguiu uma lei de saturação do ganho mássico de água. Atingiu um máximo de 3,6% em cerca de 48 horas e em *duas etapas*, Fig. 8(b). Essa poliamida apresentou, a seguir, *duas outras etapas*, não de ganho, mas de perda mássica de água, até atingir 1,7 % em 360 horas de imersão. Entende-se que este resultado sugere a ocorrência de hidrólise. Spinacé *et al.* (2005) mencionam que poliamidas estão susceptíveis a este fenômeno em presença de água e está associado às etapas do seu processamento, em que o polímero é moído, lavado e secado e, se a secagem não houver sido realizada devidamente, os resíduos de detergente utilizados na lavagem podem agir como catalisadores para a hidrólise. Eles mencionam ainda que o máximo de umidade residual tolerável para as poliamidas é de 0,02%.

A **hidrólise** conduz à recuperação dos monômeros de partida através de uma reação com excesso de água à alta temperatura na presença de um catalisador (ABACHA *et al.* 2009). Neste processo, a água reage com a ligação amida para formar os grupos amina e ácido. A *degradação* ou *envelhecimento* ocorre *em duas etapas*. Na *primeira* etapa, ocorre a absorção física da água até o equilíbrio e o processo de degradação ainda é insignificante. A *segunda* etapa corresponde à hidrólise, que é acelerada principalmente pelo aumento da *temperatura* e da *acidez* (BISPO, 2008).

3.2 Dureza

Os resultados de dureza Rockwell M antes e após a imersão em água são apresentados na Figura 9. Observou-se que os dois materiais (nacional e importado) apresentavam o mesmo valor de dureza antes da imersão (76 HRM). Logo, a dureza assim medida se constituiu em um bom critério para diferenciar os náilons investigados sem e com absorção de água, mas não para diferenciar os náilons nacional e importado utilizados em centralizadores de hastes de bombeio

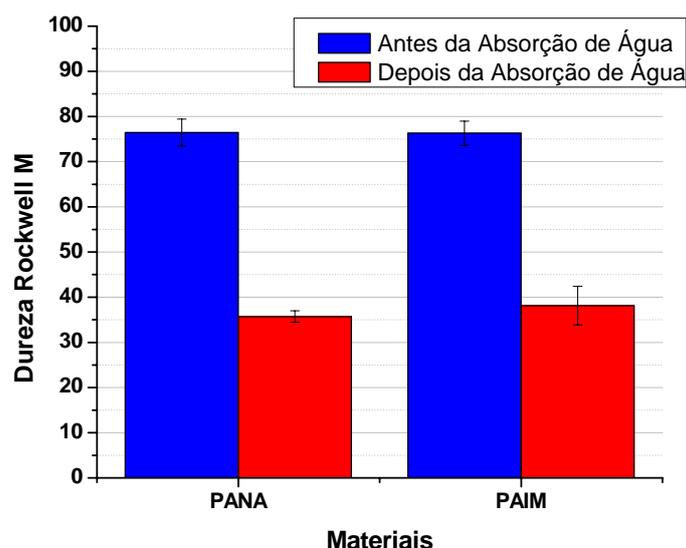


Figura 9 – Dureza Rockwell M do náilon nacional (PANA) e importado (PAIM) antes e após a imersão em água

Após o ensaio de absorção de água as durezas médias sofreram redução de 46% e 50% para o náilon nacional e o importado, respectivamente. Este resultado, aliado ao de absorção apresentado na Figura 8, sugere dois mecanismos distintos atuando na redução da dureza: (1) o efeito plastificante da água resultando em redução na dureza do náilon nacional (PANA); (2) a ação da água no sentido de promover hidrólise do náilon importado (PAIM) que acarretou em diminuição na dureza deste material.

3.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi realizada nos dois náilons (nacional e importado) onde os resultados são apresentados na Figura 10. O difratograma de ambos os náilons indicou dois picos claros da fase cristalina, caracterizados por (1) $2\theta = 19^\circ$ a 20° e (2) $2\theta = 23^\circ$. Outros picos de menor intensidade assinalam fase cristalina em 8° , 37° e 40° . Os índices de Miller da fase cristalina poliamida nacional foram [122], [020] e [142], enquanto os da poliamida importada foram caracterizados por DRX em [002], [200], $[\bar{2}10]$, [210] e [400].

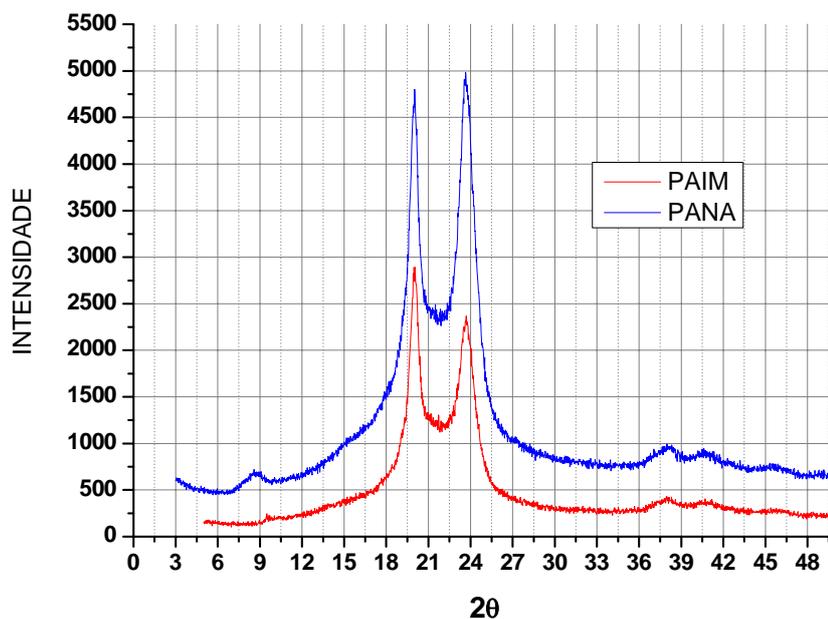


Figura 10 – Difratograma de Raios-X dos náílon importado (inf., vermelho) e nacional (sup., azul) antes do ensaio de absorção de água

O resultado da difração de raios-X aponta para dois tipos de náílon:

- PANA (nacional): náilon 3/5/7
- PAIM (importado): náilon 10

As fórmulas químicas destes náílon, indicadas pela difração, são apresentadas na Figura 11.

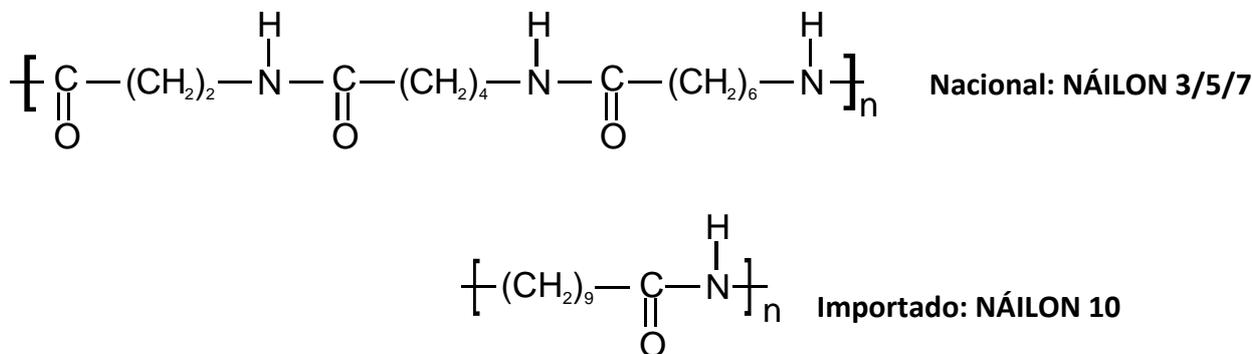


Figura 11 – Fórmula química dos náílon de acordo com a difração de Raios-X

Os resultados dos difratogramas obtidos por raios-X do náilon nacional indicam curta distância entre os grupos amino (NH_2) e carbonila ($\text{C}=\text{O}$), o que favorece a absorção de água como destacado por Brydson (1989). Isto justifica o resultado evidenciado na curva de variação de massa apresentada na Figura 8. A ação das moléculas de água sobre a molécula de poliamida foi esquematizada na Figura 4, onde observa-se que a maior presença de grupos amino e carbonila, como identificado na fórmula química da poliamida nacional ensaiada, conduziu à maior absorção de água.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que os dois centralizadores, nacional e importado, foram fabricados com poliamidas distintas e apresentaram diferentes respostas, mássicas e temporais, à absorção de água. O centralizador nacional apresentou ganho de massa crescente durante todo o ensaio, totalizando um acréscimo de 5,6 % após 360 hrs de imersão. O centralizador fabricado de poliamida importada apontou para uma possível ocorrência de

hidrólise, já que mostrou um ganho de massa de 3,6 % em 48 hrs de ensaio seguido de queda até atingir 1,7 % em 360 hr de imersão, indicando perda de peso.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à CAPES e PIBIC-CNPQ pelo apoio financeiro (bolsas), à empresa Petrobras UN-RNCE por ceder os materiais e aos professores do Departamento de Química da UFRN, Ademir Oliveira da Silva e Djalma Ribeiro da Silva, por permitirem a realização das análises em seus laboratórios.

6. REFERÊNCIAS

Strong, A. B. *Plastics: Materials and Processing*, Prentice Hall, 2000

Brydson, J. A., *Plastics Materials*, Butterworths, 1989.

Bispo, C. E. Efeito do envelhecimento da poliamida 11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas [Rio de Janeiro] 2008, 47 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc Engenharia Metalurgia e de Materiais, 2008) **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

Maciel, G. de O.; Novaes, J. P. Z.; Soares, B. G.; Ferreira, M.; da Costa Neto, C. A. Avaliação comparativa das propriedades mecânicas de tração da poliamida 11 e poliamida 6 em diferentes estágios de envelhecimento. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005

Abacha, N.; Kubouchi, M.; Sakai, T. Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay. Nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.3, No.4 (2009) 245–255. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.31

Spinacé, M. A. S. e De Paoli, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

CHARACTERIZATION OS NYLONS USED IN ROD GUIDES OF JACK PUMP

Ruthilene Catarina Lima da Silva, ruthilene@ufrnet.br¹

Edson Nascimento, edson_eesd@hotmail.com²

Juliana Ricardo de Souza, julianars.materiais@gmail.com³

João Telésforo Nóbrega de Medeiros, jtelesforo@yahoo.com⁴

¹Grupo de Estudos de Tribologia (GET), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus Universitário Lagoa Nova CEP 59072-970 Natal - RN – Brasil

² Grupo de Estudos de Tribologia (GET), Departamento de Engenharia de Materiais, UFRN

³ Grupo de Estudos de Tribologia (GET), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), UFRN

⁴ Grupo de Estudos de Tribologia (GET), Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), UFRN

Abstract. Rod guides of Jack pump are manufactured of nylon and rubber. The purpose of this part is avoid the friction between rod and oil-well wall, helping to maintain the rod aligned, without deformation, for a pumping operation more long. In this application the material contact fluids, include, hydrocarbon and water, and suffer the action of temperature gradients, staying on degradation and brittleness of your mechanical propriety. In the present study were selected two rod guides of nylon of different manufacturers an imported (IM) and a national (NA). Absorption water tests were carried out in specimens of nylons, obtained by NBR – 11407 standard. They were measured, weighed and so submersed I water during 15 days, where evaluated the capacity of water absorption through of time intervals programmed. The mechanical and structural characterization was realized before and after the water absorption tests through of X-ray diffraction and Rockwell M hardness tests. Results of water absorption showed that the national nylon presented absorption increased during full test, reaching maximum mass variation of 5,6% after 360 hrs of immersion. However the imported nylon presented maximum of absorption in 3,6% after 48hrs of test followed of drop until reach 1,7% in the end test, indicating loss weight. The X-ray diffraction suggests that treat of different nylons despite of not presented significant variation in the hardness results. Thus, can be concluded that the type of nylon used by national manufacturer differ of the used by foreigner manufacturer.

Keywords: nylon, water absorption, rod guides.