

RODNEI MASSAMITI ABE

**ESTUDO DO POLIURETANO DE ALTA DENSIDADE PARA
PROTEÇÃO EXTERNA DE OLEODUTOS TÉRMICOS**

**São Paulo
2008**

RODNEI MASSAMITI ABE

**ESTUDO DO POLIURETANO DE ALTA DENSIDADE PARA
PROTEÇÃO EXTERNA DE OLEODUTOS TÉRMICOS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Helio Wiebeck

**São Paulo
2008**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 14 de Maio de 2008.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Abe, Rodnei Massamiti

**Estudo do poliuretano de alta densidade para proteção externa de oleodutos térmicos / R.M. Abe. -- São Paulo, 2007.
70 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

**1.Poliuretano 2.Elastômeros (Propriedades termomecânicas)
3.Espeumas rígidas 4.Isolamento térmico 5.Tubulações I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

Ao meus queridos pais Kaoru e Nobuyo (*in memoriam*) que sempre se dedicaram de corpo e alma na formação e educação de seus filhos e não me deixaram desistir jamais.

À minha querida esposa Claudia que mesmo na deliciosa e trabalhosa função de mãe, sempre me apoiou e incentivou a seguir em frente em todos os momentos.

Aos meus amados filhos Bianca e Guilherme pela grata existência em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Helio Wiebeck, que aceitou me orientar e me apoiou em todos os momentos do trabalho. Os incentivos e orientações recebidas foram essenciais para o meu crescimento acadêmico e pessoal. A minha eterna gratidão, respeito e admiração.

Ao amigo Everton Campioto do laboratório de desenvolvimento da Dow Brasil S.A. de Jundiaí pelo suporte e apoio nas preparações e caracterizações das amostras. Agradeço pelas horas extras além do expediente normal de trabalho.

Ao Marcelo Kantu do laboratório de desenvolvimento da Dow Brasil S.A. de São Paulo pelo suporte na caracterização térmica das amostras.

A todo o pessoal da Dow Brasil S.A. de Jundiaí que de uma forma ou outra me ajudaram e me orientaram na escolha e aquisição das matérias primas para a preparação das formulações.

A todos os funcionários do PMT que me acolheram com carinho e profissionalismo sempre me auxiliando e resolvendo minhas dúvidas.

À minha família que sempre me apoiou mesmo sacrificando aqueles momentos reservados para estarmos juntos. Obrigado pelo carinho e paciência.

“Somos o que repetidamente fazemos.

A excelência, portanto, não é um feito

mas um hábito”

(Aristóteles)

SUMÁRIO

Página

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Apresentação do projeto de trabalho	1
1.2. Objetivo	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Oleodutos térmicos isolados com poliuretano.....	5
2.2. Espumas rígidas de poliuretano para tubulações térmicas enterradas.....	11
2.3. Adaptação da norma EN253 para oleodutos enterrados.....	16
2.4. Juntas de campo e curvas.....	17
2.5. Justificativa do trabalho.....	24
2.6. Poliuretano.....	25
2.7. A química do poliuretano.....	27
2.7.1. Isocianatos.....	27
2.7.2. Polióis.....	30
2.7.3. Poliuretanos.....	31
2.8. Estrutura e propriedades dos poliuretanos.....	35
2.9. Aplicações do poliuretano.....	40
2.9.1. Espumas rígidas.....	40
2.9.2. Espumas flexíveis.....	43
2.9.3. Especialidades – CASE.....	45

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1. Materiais.....	47
3.2. Métodos.....	53
3.2.1. Preparação das amostras.....	53
3.2.2. Teste de abrasão.....	56
3.2.3. Teste de dureza superficial Shore.....	59
3.2.4. Teste de resistência ao impacto Gardner.....	61
3.2.5. Teste de resistência a adesão	62
3.2.6. Calorimetria exploratória diferencial-DSC.....	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1. Preparação das amostras em laboratório.....	65
4.2. Testes de abrasão.....	69
4.3. Ensaio de dureza superficial.....	69
4.4. Testes de impacto Gardner.....	72
4.5. Teste de resistência a adesão	73
4.6. Calorimetria exploratória diferencial-DSC.....	75
4.7. Teste de viabilidade do projeto.....	89
5. CONCLUSÕES.....	91
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
8. ANEXOS.....	96

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** (a) Retirada da espuma de isolamento térmico antiga. Nota-se que não foi utilizado nenhum protetor anti-corrosivo na tubulação; (b) Corrosão sob o isolamento térmico (CUI).....8
- Figura 2.** Exemplos da baixa resistência mecânica (a) e radiação ultra-violeta (b e c) da capa de polietileno de baixa densidade (PEBD) utilizadas nas tubulações antigas. Na figura (c) é mostrada também o problema da baixa adesão do PEBD com o isolamento térmico interno.....8
- Figura 3.** Infiltração de água causada pela perfuração da capa de polietileno de baixa densidade (a) e a corrosão sob o isolamento térmico (b). Nota-se em ambas as figuras a baixa espesura da camisa protetora externa de PEBD.....9
- Figura 4.** (a) Exposição da espuma de isolamento térmico na secção transversal da tubulação; (b) Aplicação do *water stop* como proteção contra infiltração de água.....9
- Figura 5.** Tubulação nova termicamente isolada produzida de acordo com as novas especificações. A tubulação já está soldada nas duas extremidades com as tubulações antigas.....17
- Figura 6.** Exemplos de juntas de campo.....19
- Figura 7.** Exemplos das condições onde muitas vezes são realizados os trabalhos de reparos das tubulações em campo.....20
- Figura 8.** Exemplos de trechos curvos onde os trabalhos de isolamento térmica são realizadas em campo.....21

- Figura 9.** Sequência dos trabalhos de aplicação do isolamento térmico em campo. (a) aplicação da manta termocontrátil na região do reparo; (b) colocação da forma de alumínio para injeção da espuma de poliuretano; (c) abertura da forma de alumínio após a cura do PU; (d) aplicação da manta termocontrátil como capa protetora externa.....22
- Figura 10.** Matriz resumida das propriedades dos poliuretanos.....26
- Figura 11.** Deslocamento da carga negativa pronunciando o caráter positivo do átomo de carbono.....27
- Figura 12.** Reação esquemática do grupo isocianato com compostos contendo hidrogênios ativos.....28
- Figura 13.** Isômeros do tolueno diisocianato (TDI).....29
- Figura 14.** Tipos de difenil metano diisocianato (MDI) mais comuns.....29
- Figura 15.** Reação de adição simples para a formação do poliuretano.....32
- Figura 16.** Reação do isocianato com água com geração do CO₂ e formação da uréia.....33
- Figura 17.** Reações do isocianato com a uréia e uretano formando os biuretos e alofanatos, respectivamente.....33
- Figura 18.** Reação de trimerização do isocianato com formação do anel do isocianurato.....34

Figura 19. Reação de dimerização do isocianato.....	34
Figura 20. Ilustração resumida das reações do grupo isocianato.....	35
Figura 21. Pontes de hidrogênio entre as cadeias de um poliuretano preparado a partir do 1,6- hexanodiisocianato e 1,4 butanodiol.....	36
Figura 22. Representação da estrutura primária ideal de um poliuretano segmentado.....	38
Figura 23. Representação da estrutura primária real de um poliuretano segmentado.....	38
Figura 24. Representação esquemática do efeito da segregação em um poliuretano segmentado. a= segmentos flexíveis; b= segmentos rígidos.....	39
Figura 25. Valores comparativos da espessura de alguns materiais para uma mesma capacidade de isolamento térmico.....	42
Figura 26. Influência da densidade da espuma rígida de poliuretano sobre a condutividade térmica (Fator-k) à temperatura ambiente.....	42
Figura 27. Foto mostrando as células fechadas de uma espuma rígida.....	43
Figura 28. Foto mostrando as células abertas de uma espuma flexível.....	44
Figura 29. Valores obtidos do número de hidroxilas (OH) dos polióis formulados na preparação dos poliuretanos elastoméricos de alta densidade.....	49
Figura 30. Valores obtidos do índice de isocianato (NCO) dos isocianatos formulados na preparação dos poliuretanos elastoméricos de alta densidade.....	51

- Figura 31.** (a) Detalhe do suporte já com um corpo-de-prova instalado para teste; (b) Visão do aparelho com o suporte do corpo-de-prova colocado sob o rolete com a lixa.....57
- Figura 32.** Escalas de dureza Shore em função do tipo do material.....60
- Figura 33.** (a) Equipamento para medição da dureza superficial Shore; (b) Detalhe da agulha.....60
- Figura 34.** (a) Visão geral do equipamento de ensaio de impacto Gardner; (b) Detalhe da punção na base do equipamento; (c) Equipamento com o corpo-de-prova pronto para ser ensaiado.....61
- Figura 35.** Exemplos de amostras preparadas em laboratório do PU elastomérico de alta densidade (peças quadradas menores) aderidas à espuma rígida de PU (base clara maior) usada como isolamento térmico.....63
- Figura 36.** (a) Placa de alumínio colada ao PU de alta densidade, que por sua vez, está aderida à espuma rígida; (b) corpo-de-prova pronto para ser ensaiado.....64
- Figura 37.** (a) e (b): Amostras de PU elastomérico de alta densidade produzidas em laboratório e (c) amostra de PEAD utilizada atualmente como capa externa em oledutos térmicos. Seguem as respectivas identificações das numerações mostradas nas fotos: 1-PU21; 2-PU25; 3-PU24; 4-PU23; 5-PU12; 6-PU34; 7-PU31; 8-PU35 e 9-PU33.....68
- Figura 38.** Gráfico com os resultados do teste de abrasão das amostras de PU elastoméricos produzidos em laboratório.....70

Figura 39. Gráfico da dureza Shore das amostras de PU elastomérico de alta densidade.....	71
Figura 40. Gráfico com os valores de resistência a adesão das amostras preparadas em laboratório.....	74
Figura 41. DSC do polietileno de alta densidade utilizado como camisa externa de dutos.....	75
Figura 42. DSC relativo à amostra PU34. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	77
Figura 43. DSC relativo à amostra PU12. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	78
Figura 44. DSC relativo à amostra PU31. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	79
Figura 45. DSC relativo à amostra PU35. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	80
Figura 46. DSC relativo à amostra PU11. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	81
Figura 47. DSC relativo à amostra PU14. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	82
Figura 48. DSC relativo à amostra PU13. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	83
Figura 49. DSC relativo à amostra PU32. (a) Primeira corrida; (b) segunda corrida....	84
Figura 50. DSC relativo à amostra PU33. Foi realizada somente a primeira corrida....	85
Figura 51. DSC relativo à amostra PU25.....	86
Figura 52. DSC relativo à amostra PU24.....	86

Figura 53. DSC relativo à amostra PU23.....	91
Figura 54. DSC relativo à amostra PU22.....	91
Figura 55. Teste de aplicação do PU elastomérico de alta densidade PU33 (pigmentado preto) sobre a espuma de isolamento térmico em uma tubulação metálica.....	90

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Espumas rígidas de poliuretano com diferentes agentes expansores aprovadas segundo a norma EN 253 e certificadas pela MPA (*Materialprüfanstalt für Werkstoffe des Maschinenwesens und Kunststoffe*) Hannover.13
- Tabela 2.** Resultados dos testes de creep radial das espumas rígidas de poliuretano com diferentes agentes expansores aprovadas segundo a norma EN 253 e certificadas pela MPA Hannover.....15
- Tabela 3.** Comparação entre as especificações antigas e as novas para tubos térmicos isolados com poliuretano.....16
- Tabela 4.** Principais características dos polióis usados na produção dos poliuretanos..30
- Tabela 5.** Principais iniciadores de polimerização para a produção dos polióis poliéteres.....31
- Tabela 6.** Composição química dos polióis formulados P1, P2 e P3.....48
- Tabela 7.** Composição química dos isocianatos modificados U1, U2, U3, U4 e U5.....51
- Tabela 8.** Matriz do sistema poliol (P)+isocianato (U) para obtenção das amostras de poliuretano (PU) elastoméricos de alta densidade.....55
- Tabela 9.** Relação em massa do sistema poliol (P)+isocianato (U). Base 100 partes por peso de poliol.....55
- Tabela 10.** Características de reatividade e densidade das amostras de PU elastomérico de alta densidade preparadas em laboratório.....67

Tabela 11. Resultados dos testes de abrasão das amostras de PU elastomérico de alta densidade produzidas em laboratório.....	70
Tabela 12. Resultados dos ensaios de dureza superficial Shore das amostras de PU de alta densidade.....	71
Tabela 13. Resultados dos testes de impacto Gardner dos PU elastoméricos de alta densidade.....	72
Tabela 14. Resultados dos testes resistência a adesão das amostras de PU preparadas em laboratório.....	74
Tabela 15. Valores das T_g obtidas pelo DSC das amostras de PU elastoméricos de alta densidade preparadas em laboratório. (ND= não foi possível determinar).....	88

RESUMO

O transporte subterrâneo de óleos aquecidos dentro dos processos da Petrobrás/Transpetro é um ponto crítico devido à necessidade de conservar a temperatura do óleo dentro da rede de tubulações do ponto de origem ao seu destino com o mínimo de perda de calor possível. Tubulações utilizando espumas rígidas de poliuretano como isolamento térmico têm sido usadas por muitos anos neste processo de transporte. Entretanto, inspeções instrumentadas têm mostrado graves processos de corrosão externa em algumas tubulações isoladas após alguns anos em operação. Devido à grande extensão da rede de tubulações térmicamente isoladas no Brasil, este tipo de problema somente foi identificado após alguns vazamentos acidentais. Após uma profunda investigação em campo, foi verificado que o tipo de proteção da tubulação e o sistema de isolamento térmico usado não era adequado para evitar o processo de corrosão. Com o intuito de se prevenir e evitar maiores estragos ao meio ambiente e, principalmente, às comunidades que moram próximas às zonas das tubulações enterradas, foi necessário uma revisão urgente de toda metodologia utilizada até o momento para as tubulações térmicas isoladas com poliuretano.

A solução veio pela adaptação de uma norma europeia a EN 253 utilizada para tubulações pré-isoladas e enterradas para distribuição de água quente em cidades. Entretanto, esta norma foi desenhada para tubulações novas para serem trocadas em campo, e nem sempre é necessário ou é possível realizar a troca como no caso de reabilitação em campo ou em trechos curvos. A nova norma proposta pela Petrobras solicita o uso de uma capa protetora externa de polietileno de alta densidade (PEAD) com espessuras de 6 a 10 mm para garantir a integridade do sistema isolante contra umidade e infiltrações de água. Mas, a dificuldade no manuseio, peso e a forma de aplicação desta capa de PEAD em campo, tem praticamente inviabilizado seguir a nova norma nos casos de reabilitação de tubulações em campo e em trechos curvos. O que

adicionaria mais um componente de risco na qualidade e integridade da obra contra o processo de corrosão.

Este trabalho pretende pela versatilidade tecnológica do poliuretano, preencher esta necessidade de uma alternativa ao PEAD como proteção mecânica externa destas tubulações térmicas subterrâneas. E assim, viabilizar a plena utilização da nova norma adaptada para os casos de reabilitação em campo, trechos curvos e juntas de campo.

ABSTRACT

Buried heated oil transportation within Transpetro/Petrobras process is a critical issue because of the necessity to maintain the oil temperature into pipelines network from the origin to destiny with less heat loss as possible. Insulated pipelines using polyurethane rigid foams as insulation has been used for many years for this transportation process. However, instrumental inspections had showed in some insulated pipelines a severe external corrosion process after some years in operation. Due to the extension of the insulated pipeline network in Brazil, this kind of problem was possible to identify only after some leakages emergencies. After a deeper investigation in field it was verified that the pipe protection and insulation system was not adequate to avoid the pipe corrosion process. In order to prevent and avoid any higher damage to environment and mainly to the community living around these buried pipelines zones, a quickly review of the whole methodology was necessary. The solution came from an adaptation of a European norm EN 253 used for district heating bonded pipe systems for directly buried hot water networks. However, this norm was designed for new insulated pipes produced in plant and installed in field. Insulation procedures such as pipe rehabilitations and curves are not able to fulfill this norm because the most of process is done in field. The new Petrobras norm based on EN 253 requests as external case a high density polyethylene (HDPE) with thickness of 6-10 mm in order to certify the insulation system integrity against humidity and water infiltration. But, difficulties such as weight, size and handling this high thickness HDPE in field, has been an issue to follow the new norm in case of pipes rehabilitations and curves sections in field. This paper intends to introduce an alternative for HDPE as mechanical protection of those buried insulated pipelines, using a high density polyurethane material. The high versatility of the polyurethane technology in terms of chemical and mechanical properties combined with it easy and simple processing way, can fulfill the gap for pipe rehabilitation in field including curves and pipe joints.