



COPPE/UFRJ

DESENVOLVIMENTO DE TUBOS COMPÓSITOS VISANDO APLICAÇÃO
COMO RISERS

Ledjane Lima Sobrinho

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Verônica Maria de Araujo
Calado

Rio de Janeiro

Março de 2009

DESENVOLVIMENTO DE TUBOS COMPÓSITOS VISANDO APLICAÇÃO
COMO RISERS

Ledjane Lima Sobrinho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Verônica Maria de Araujo Calado, D.Sc.

Profa. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Profa. Ledjane Silva Barreto, D.Sc.

Prof. Roberto Tetsuo Fujiyama, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2009

Sobrinho, Ledjane Lima

Desenvolvimento de Tubos Compósitos Visando Aplicação como Risers/Ledjane Lima Sobrinho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XX, 149 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Verônica Maria de Araujo Calado

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 127 – 140.

1. Tubos Compósitos. 2. Resina Epóxi. 3. Elastômero. 4. Enrolamento Filamentar. 5. *Risers*.
I. Bastian, Fernando Luiz *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos três amores de minha vida:
meus pais Nailton e Lourdes e
meu marido Helano.
A Deus, razão da minha
existência.*

Agradecimentos

Aos meus orientadores professores Fernando Bastian e Verônica Calado, pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Obrigada pela orientação e amizade.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) Luiz Henrique de Almeida, Glória Soares, Luiz Carlos Pereira, Marysilvia Ferreira, Sérgio Camargo, Luis Marcelo Tavares, José Pontes e Renata Simão e ao professor Jô Dweck da Escola de Química pelos brilhantes ensinamentos.

Aos funcionários do PEMM Francisco, Elias, Célia, Robson, Fábio, João, Nelson, Osvaldo, Jackson, Roberto, Paulo Menezes, Júlio, Adriana, Carla e Laércio. Aos técnicos e engenheiros do Laboratório de Tecnologia Submarina, Júnior, Fabrício, Thiago, Fábio e Reinaldo, ao técnico Flávio do Instituto de Física, à todos os técnicos da Engenharia Mecânica, à Reila Velasco, Luiz Antônio, Rosana Gouveia, Luiz, Rafael Cidade e muitos outros que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Obrigada por toda ajuda e atenção.

A Deus Pai todo Poderoso, pelas bênçãos concedidas. Graças Senhor pela magnitude de Seu amor!

Aos meus amados pais Nailton e Lourdes por estarem sempre ao meu lado, fisicamente ou espiritualmente. Minha eterna gratidão e amor.

Ao Helano, meu esposo, presente de Deus em minha vida. Obrigada pelas horas dedicadas em meu auxílio na elaboração desta tese. Seu amor, paciência e companheirismo foram imprescindíveis para a realização deste trabalho. Obrigada por cada dia ao meu lado. Te Amo!

A toda minha família. Minhas lindas irmãs Sayonara, Neilza e Mel, meus sobri-

nhos Felipe e Yagho, meu cunhado Ildo, minha boadrasta Jeana, a Jaiana, todos os meus primos e tios e minhas vizinhas Rita e Maria. Obrigada por todo amor, orações e apoio.

A todos do grupo de oração São José. Obrigada Flávia, André, Carlão, Jeferson, Marcos, Cíntia, Bia, Marcão e Peterson pela oportunidade de ouvir e proclamar a Palavra de Deus ao longo dos anos que aqui passei.

As minhas eternas amigas-irmãs Paula, Paty e Luzy. Obrigada por estarem sempre ao meu lado e me permitirem fazer parte de suas famílias.

A todos os amigos do Laboratório de Compósitos que tive o prazer de conhecer ao longo desses seis anos. Em especial aos amigos Wanderley Amorim, Camila Dolavale, Camila, Raphael Araújo, Patrícia Gobbi, Renata Albuquerque, Thayara Tábata, Carolina Laurindo, Denis, Marta Léa e Edgard, pela amizade e por todos os momentos que passamos juntos.

Aos amigos Marcelo, Angélica, Waneide, Marília, Glória, Vânia e ao querido casal Cristiane e Rogério.

À empresa *Owens Corning* pela doação das fibras utilizadas nesta tese.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à CAPES pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa e ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE TUBOS COMPÓSITOS VISANDO APLICAÇÃO COMO RISERS

Ledjane Lima Sobrinho

Março/2009

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Verônica Maria de Araujo Calado

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho aborda o desenvolvimento de tubos de material compósito para a aplicação como *risers* em águas ultraprofundas. Inicialmente, um sistema de resina epoxídica foi tenacificado por meio da adição de borracha, com o objetivo de conferir maior flexibilidade ao “futuro” *riser*. Análises mecânicas e térmicas foram realizadas para caracterizar os sistemas poliméricos. Foram processados laminados unidirecionais de compósito epóxi/fibra de vidro-S2 para avaliar o efeito da adição de borracha sobre suas propriedades mecânicas. Por fim, tubos de compósitos foram produzidos e caracterizados mecanicamente. A influência da tenacificação da matriz e da quantidade de camadas de compósito sobre o comportamento mecânico dos tubos foi determinada a partir de ensaios hidrostáticos de colapso e de tração em anel. Os resultados obtidos ratificam a importância da matriz no processo de fratura dos compósitos e demonstram a viabilidade da utilização de tubos de compósitos como *risers* em águas ultraprofundas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF COMPOSITE TUBES FOR APPLICATION AS RISERS

Ledjane Lima Sobrinho

March/2009

Advisors: Fernando Luiz Bastian

Verônica Maria de Araujo Calado

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work deals with the development of composite pipes for riser application in ultra deep water. Initially, an epoxy resin system was toughened by rubber addition as a way of improving flexibility of future risers. Mechanical and thermal analyses were carried out for characterizing the polymeric systems. Unidirectional S-glass fiber/epoxy laminates were fabricated for evaluating the effect of rubber addition on their mechanical properties. At last, composite tubes were prepared and mechanically characterized. The influence of matrix toughening and the number of composite layers on the mechanical behavior of the tubes was determined by hydrostatic collapse and split-disk tests. The results ratify that the matrix plays an important role in composite fracture processes and that the composite tubes are feasible for application as risers in ultra deep water.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xviii
Lista de Abreviaturas	xix
1 Introdução	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivo	3
1.3 Organização da Tese	3
2 Preliminares	5
2.1 Materiais Compósitos	5
2.1.1 Matriz Polimérica	7
2.1.2 Reforço	12
2.2 Mecanismos de Fratura e Características Fractográficas	14
2.2.1 Polímeros Termorrígidos	15
2.2.2 Laminados de Compósito com Fibras Unidirecionais	20
2.2.3 Laminados de Compósito Reforçados com Fibras Multidirecionais	22
2.2.4 Tubos de Compósito	24
2.3 Métodos de Fabricação de Compósitos	25
2.3.1 Laminação Manual	25

2.3.2	Enrolamento Filamentar	26
2.4	<i>Riser</i>	31
3	Revisão Bibliográfica	35
3.1	Tenacificação de Resinas Epóxi	35
3.1.1	Adição de CTBN para Tenacificação de Resinas Epóxi	37
3.2	<i>Risers</i> de Compósito	45
4	Materiais e Métodos	54
4.1	Materiais	54
4.1.1	Matriz Polimérica	54
4.1.2	Reforço	55
4.2	Metodologias	56
4.2.1	Modificação e Caracterização da Matriz Polimérica	56
4.2.2	Processamento e Caracterização de Laminados Compósitos	59
4.2.3	Processamento e Caracterização dos Tubos de Compósito	63
5	Resultados e Discussões	69
5.1	Modificação e Caracterização da Matriz	69
5.1.1	Ensaio Mecânico de Tração	70
5.2	Caracterização dos Laminados Compósitos	88
5.2.1	Ensaio Mecânico de Tração	90
5.3	Processamento e Caracterização dos Tubos	96
5.3.1	Medidas de Fração Volumétrica e Espessura	99
5.3.2	Análise Microestrutural dos Tubos	100
5.3.3	Ensaio Mecânico de Tração em Anéis	104
5.3.4	Ensaio Hidrostático - Pressão Externa	111
5.3.5	Ensaio Hidrostático - Pressão Interna	120
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	124
6.1	Conclusões	124

6.2	Trabalhos Futuros	126
	Referências Bibliográficas	127
A	Análises Estatísticas	141
A.1	Análise das Propriedades Mecânicas dos Sistemas Poliméricos	141
A.2	Análise da Fração Volumétrica de Fibras e Densidade dos Laminados de Compósito	143
A.3	Análise das Propriedades Mecânicas dos Laminados de Compósito	144
A.4	Análise da Espessura e Fração Volumétrica de Fibras dos Tubos de Compósito	144
A.5	Análise das Propriedades Mecânicas dos Anéis	147
A.6	Análise das Pressões de Colapso dos Tubos	147
A.7	Análise das Pressões de Explosão dos Tubos Contendo 8 camadas de Compósito	148
B	Curvas de Degradação Térmica	149

Lista de Figuras

2.1	Classificação dos compósitos.	6
2.2	Grupo reativo epóxi.	9
2.3	Estrutura química da resina epóxi DGEBA.	11
2.4	Regiões da superfície de fratura de polímeros termorrígidos.	18
2.5	Esquema da formação de marcas cônicas na superfície de fratura de polímeros vítreos (com autorização).	19
2.6	Modos de micro falha em laminados unidirecionais com fibras paralelas ao eixo de carregamento: (a) quebra de fibra, (b) iniciação de trinca na matriz, (c) falha de outras fibras e (d) descolamento na interface fibra-matriz.	21
2.7	Falha tipo vassoura.	22
2.8	Desenvolvimento de danos em laminados sujeitos à carga de tração estática na direção de 0°	23
2.9	Falha tipo explosão.	24
2.10	Esquema do processo de fabricação por laminação manual.	26
2.11	Esquema do processo de enrolamento filamental.	27
2.12	Padrões de enrolamento.	28
2.13	Detalhes geométricos do processo de enrolamento.	30
2.14	Configurações dos <i>risers</i>	32
3.1	Estrutura química da borracha CTBN.	36

4.1	Fluxograma de atividades para o desenvolvimento e caracterização dos sistemas poliméricos.	56
4.2	Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2.	57
4.3	Molde utilizado para a fabricação dos corpos-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2.	58
4.4	Fluxograma de atividades para o processamento e caracterização dos laminados compósitos.	60
4.5	Etapas da produção de lâminas de fibra: (a) enrolamento manual da fibra, (b) fixação das fitas adesivas e (c) lâmina de fibra unidirecional.	60
4.6	Dimensões do corpo-de-prova utilizado para ensaio de tração.	62
4.7	Fluxograma das atividades para o processamento e caracterização de tubos de compósitos.	63
4.8	Passos para fabricação dos tubos de compósito: (a), (b) e (c) revestimento do mandril com desmoldante, folha de teflon e véu de poliéster, respectivamente; (d) e (e) processamento das camadas a 88° e 55°, respectivamente e (f) etapa de cura, tubo colocado na estufa.	65
4.9	Dimensões do corpo-de-prova utilizado para ensaio de anel.	67
4.10	Aparato utilizado no ensaio de pressão interna.	68
5.1	Curvas tensão–deformação que ilustram o comportamento sob tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos.	71
5.2	Corpos-de-prova fraturados durante ensaio de tração sob carregamento uniaxial.	74
5.3	Imagens das superfícies de fratura da resina sem (a) e com (b) CTBN obtidas em microscópio estereoscópico.	76
5.4	Imagens da superfície de fratura da resina sem CTBN com diferentes aumentos: (a) 30x, (b) 100x e (c) 1000x, obtidas em MEV.	77
5.5	Imagens da superfície de fratura da resina com CTBN com diferentes aumentos: (a) 30x, (b) 100x e (c) 1000x, obtidas em MEV.	78

5.6	Curvas calorimétricas dos sistemas poliméricos com e sem CTBN.	81
5.7	Análise dinâmico mecânica das amostras com e sem CTBN: (a) variação do módulo de armazenamento e (b) do módulo de perda em função da temperatura.	83
5.8	Análise de T_g por DMA das amostras com e sem CTBN. Variação de $\tan \delta$ em função da temperatura.	84
5.9	Curvas de degradação térmica dos sistemas poliméricos com e sem CTBN: perda de massa <i>versus</i> temperatura.	85
5.10	Espectros FTIR do CTBN e da mistura resina/CTBN: (a) e (b) espectros completos, (c) e (d) região de 2000 a 1500 cm^{-1} e (d) e (e) região de 2500 a 2000 cm^{-1}	87
5.11	Superfície dos laminados sem CTBN, cortes: (a) paralelo e (b) transversal à direção das fibras.	88
5.12	Superfície dos laminados com CTBN, corte: (a) paralelo e (b) transversal à direção das fibras.	89
5.13	Curvas tensão-deformação sob tração características dos laminados compósitos com e sem CTBN na matriz.	90
5.14	Corpos-de-prova dos laminados com e sem CTBN pós ensaio de tração.	93
5.15	Superfície de fratura dos laminados sem CTBN obtidas em MEV: (a) visão lateral e (b) visão de topo.	94
5.16	Superfície de fratura dos laminados com CTBN obtidas em MEV: (a) visão lateral e (b) visão de topo.	95
5.17	Extração do tubo de compósito com auxílio de uma talha.	96
5.18	Tubo de compósito processado no mandril colapsável.	97
5.19	Imagens das superfícies internas dos tubos (a) extraídos com o auxílio da talha (mandril contínuo) e (b) extraído do mandril colapsável.	98
5.20	Micrografias do tubo de compósito sem CTBN obtidas em microscópio óptico: (a) e (b) corte transversal e (c) corte longitudinal ao eixo do tubo.	102

5.21	Micrografias do tubo de compósito com CTBN obtidas em microscópio óptico: (a) e (b) corte transversal e (c) corte longitudinal ao eixo do tubo.	103
5.22	Curvas tensão-deformação sob tração dos anéis com e sem CTBN. . .	104
5.23	Superfície de fratura característica dos anéis sem CTBN: (a) anel fraturado, (b) região da fratura e (c) camadas de compósito na região de fratura.	106
5.24	Superfície de fratura característica dos anéis com CTBN: (a) anel, (b) região de fratura (c) camadas de compósito na região de fratura. . . .	107
5.25	Fractografia em MEV dos anéis retirados do tubo sem CTBN, com diferentes aumentos: (a) 50x, (b) 200x e (c) 1000x.	109
5.26	Fractografia em MEV dos anéis retirados do tubo com CTBN, com diferentes aumentos: (a) 50x, (b) 200x e (c) 1000x.	110
5.27	Curvas pressão de colapso-tempo dos tubos sem e com CTBN, ambos com oito camadas.	111
5.28	Fractografia do tubo colapsado sem CTBN: (a) região central de fratura e (b) região de fratura aproximada.	114
5.29	Parte interna da região de fratura característica dos tubos sem CTBN.	115
5.30	Parte externa da região de fratura característica dos tubos com CTBN.	116
5.31	Parte interna da região de fratura característica dos tubos com CTBN.	116
5.32	Curvas pressão de colapso-tempo dos tubos com CTBN contendo 8 e 16 camadas.	117
5.33	Fractografia do tubo com CTBN e 16 camadas: (a) tubo após o ensaio, (b) região externa de fratura.	119
5.34	Visão lateral da região interna do tubo com 16 camadas.	120
5.35	Curvas pressão de explosão-tempo características dos tubos com e sem CTBN, ambos com 8 camadas de compósito.	121
5.36	Tubo com aparato após teste de pressão interna.	122
5.37	Região de falha característica dos tubos.	122

A.1	Análise estatística da tensão dos sistemas de resina desenvolvidos. . .	142
A.2	Análise estatística da deformação dos sistemas de resina desenvolvidos.	142
A.3	Análise estatística da módulo de elasticidade dos sistemas de resina desenvolvidos.	142
A.4	Análise estatística da tenacidade dos sistemas de resina desenvolvidos.	143
A.5	Análise estatística da fração volumétrica dos laminados.	143
A.6	Análise estatística da densidade dos laminados.	143
A.7	Análise estatística do módulo de elasticidade dos laminados.	144
A.8	Análise estatística da tensão dos laminados.	144
A.9	Análise estatística da deformação dos laminados.	144
A.10	Análise estatística da espessura dos tubos com 8 camadas.	145
A.11	Análise estatística da fração volumétrica de fibras dos tubos com 8 camadas.	146
A.12	Análise estatística do módulo de elasticidade dos anéis.	147
A.13	Análise estatística da tensão na fratura dos anéis.	147
A.14	Análise estatística da deformação na fratura dos anéis.	147
A.15	Análise estatística da pressão de colapso dos tubos.	148
A.16	Análise estatística do tempo para o colapso dos tubos.	148
A.17	Análise estatística da pressão de explosão dos tubos.	148
B.1	Curva de degradação térmica dos sistemas de resina com e sem CTBN.	149

Lista de Tabelas

4.1	Características do sistema polimérico e proporções usadas	55
4.2	Características do CTBN	55
5.1	Propriedades mecânicas médias dos sistemas poliméricos desenvolvidos	71
5.2	Interpretação dos picos de transmitância	86
5.3	Valores médios de fração volumétrica de fibras e massa específica dos laminados compósitos	89
5.4	Valores médios das propriedades mecânicas dos laminados compósitos	91
5.5	Valores médios de espessura e de fração volumétrica de fibras dos tubos com 8 camadas	99
5.6	Valores médios de espessura e de fração volumétrica de fibras dos tubos com 16 camadas	100
5.7	Valores médios das propriedades mecânicas dos anéis	104
5.8	Pressão e tempo de colapso dos tubos com e sem CTBN	112
5.9	Pressão e tempo de colapso dos tubos com CTBN contendo 8 e 16 camadas	118
5.10	Pressão e tempo de explosão dos tubos com e sem CTBN	121

Lista de Símbolos

E	Módulo de Elasticidade, p. 72
E'	Módulo de Armazenamento, p. 81
E''	Módulo de Perda, p. 81
T	Tenacidade, p. 72
T_g	Temperatura de Transição Vítrea, p. 9
ϵ_B	Deformação na Fratura, p. 72
ϵ_Y	Deformação de Escoamento, p. 72
ϕ_f	Fração Volumétrica de Fibras, p. 62
ϕ_m	Fração Volumétrica da Matriz, p. 62
ρ_c	Densidade do compósito, p. 62
ρ_f	Densidade da Fibra, p. 62
ρ_m	Densidade da matriz, p. 62
σ_B	Tensão na Fratura, p. 72
σ_Y	Tensão de Escoamento, p. 72
m_c	Massa do Compósito, p. 62
m_f	Massa de Fibras, p. 62

Lista de Abreviaturas

ATBN	Poli(Acrilonitrila-Butadieno) com Terminação Amina, p. 36
CTBN	Poli(Acrilonitrila-Butadieno) com Terminação Carboxila, p. 36
CV	Coefficiente de Variação, p. 73
DGEBA	Diglicidil Éter de Bisfenol-A, p. 7
DMA	Analisador Dinâmico-Mecânico, p. 60
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, p. 60
FPF	<i>First Ply Failure</i> , p. 22
FTIR	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i> , p. 60
HTBN	Poli(Acrilonitrila-Butadieno) com Terminação Hidroxil, p. 36
IFP	Instituto Francês de Petróleo, p. 46
LSD	<i>Least Square Difference</i> , p. 74
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura, p. 58
PEMM	Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, p. 58
TLP	Plataformas de Pernas Atirantadas, p. 47

TTR *Riser* Tensionado no Topo, p. 32

WAXS Difração de Raio-X de Alto Ângulo, p. 38

Capítulo 1

Introdução

A descoberta de jazidas petrolíferas sob o solo oceânico, cada vez em maiores profundidades, não só é de grande importância econômica para diversos países como também exige soluções técnicas viáveis e eficientes para sua exploração.

Os *risers*, tubos que fazem a ligação entre os poços de petróleo, no solo marinho, e as plataformas ou navios, na superfície, são considerados como uma das partes críticas de um sistema de exploração *offshore*. Essas estruturas ficam continuamente sujeitas às ações dinâmicas de ondas, correntes marítimas e movimento da plataforma, podendo ter o seu comportamento influenciado pelo grande número de solicitações a que são submetidos. Especialmente no caso de águas mais profundas, esses componentes passam a merecer atenção especial, visto que as condições de pressão e temperatura em grandes profundidades não são as ideais para seu funcionamento.

Embora o aço seja o material tradicionalmente empregado na produção de *risers*, em águas profundas e ultraprofundas os *risers* de aço tendem a atingir seus limites físicos, tornando-se dispendiosos. Isso porque, com o aumento da profundidade da lâmina d'água, o peso do *riser* sobrecarrega a plataforma e encarece do sistema como um todo, devido à necessidade de instalação de sistemas de flutuação maiores e mais eficazes.

Nesse cenário, *risers* de compósito (polimérico reforçado com fibras) surgem como uma solução atrativa e viável. Fornecem vantagens sobre os convencionais de

aço porque os materiais compósitos possuem maior resistência à fadiga e à corrosão, podem ser projetados para ter maior resistência nas direções das cargas e são melhores isolantes térmicos [1]. Além disso, um *riser* de compósito é aproximadamente 50% mais leve que um similar de aço, o que na prática permite que o *riser* atinja uma profundidade 30% maior sem modificar a estrutura da plataforma [1].

O foco das pesquisas relacionadas à fabricação de *risers* de compósito está na resistência dos tubos às solicitações mecânicas de serviço; por exemplo, pressão de colapso e de explosão. Porém, é relevante considerar os possíveis danos resultantes das deformações sofridas pelo *riser* durante o processo de instalação.

O método mais rápido e econômico de instalação de *risers* é feito através do enrolamento do tubo em carretéis, conhecido como *Reel-Lay* [2]. Nesse método, os tubos sofrem deformações que variam com o diâmetro do carretel, mas em média essa deformação é 3% [3, 4]. Em *risers* de compósito, a tenacificação da matriz polimérica termorrígida é imprescindível para a obtenção de um material mais tenaz, capaz de suportar as deformações requeridas durante o processo de instalação.

Todas essas questões foram consideradas na execução deste trabalho. Com efeito, antes do desenvolvimento dos tubos de compósito (epóxi-fibras de vidro S-2), foi feita a modificação da matriz polimérica (através da adição de um agente tenacificador) e a caracterização mecânica e térmica do sistema polimérico e do compósito desenvolvidos.

1.1 Motivação

O início do desenvolvimento de *risers* de compósito é datado de 1950 [5]. Desde então, diversos projetos foram realizados com o objetivo de desenvolver esse tipo de *riser*. Entretanto, embora existam na literatura vários trabalhos relacionados a *risers* de compósito ([6–11], dentre outros), essa área é carente de pesquisas voltadas ao desenvolvimento e caracterização dos materiais utilizados em sua fabricação.

Há aproximadamente 20 anos essa carência foi relatada [12]. Em 1986, Salama [12] já discorria a respeito da necessidade de desenvolver trabalhos explora-

tórios na área dos materiais utilizados na produção de *risers* e, desde então, essa lacuna permanece em aberto.

Além disso, no Brasil, até onde sabemos, nenhuma empresa fabrica tubos de compósito com configurações de reforço mais complexas, capazes de suportar cargas em diferentes direções.

Nesse contexto, encontramos a grande motivação para o desenvolvimento desta tese. O intuito é contribuir para o desenvolvimento de tecnologia brasileira na área de tubos de compósito e com o processo de caracterização de materiais, para que os tubos produzidos atendam aos requisitos de projetos e apresentem melhor desempenho em serviço.

1.2 Objetivo

O *objetivo geral* deste trabalho é produzir um tubo de compósito e verificar, por meio de testes hidrostáticos, a viabilidade de seu uso como *riser* em águas ultraprofundas. Os *objetivos específicos* são desenvolver e caracterizar, a partir de testes mecânicos e análises térmicas, fractográficas e microestrutural, o material a ser utilizado no processamento do tubo.

1.3 Organização da Tese

O título da presente tese, *Desenvolvimento de Tubos de Compósito para Possíveis Aplicações como Risers*, descreve de forma sucinta o objetivo geral deste trabalho e aponta temas cujo conhecimento é essencial. O Capítulo 2 é dedicado à descrição desses temas, com a intenção de apresentar as idéias fundamentais ao entendimento do restante do trabalho.

O Capítulo 3 é destinado à exposição de resultados de trabalhos relacionados com o escopo da tese, com o objetivo de correlacioná-los com os resultados aqui obtidos.

No Capítulo 4, são apresentados os materiais e as metodologias usadas no desen-

volvimento da tese. Uma descrição detalhada dos materiais e das metodologias foi feita, a fim de se promover um perfeito entendimento de cada etapa do trabalho.

Os resultados obtidos estão expostos no Capítulo 5, que contém, dentre outros dados, gráficos e tabelas relativos às propriedades mecânicas dos materiais estudados (resina, compósito e tubo de compósito), micrografias das superfícies de fratura e gráficos de caracterizações térmicas. Todos os resultados estão acompanhados por uma análise crítica, levando-se em conta o estado da arte no campo de pesquisa que este trabalho está inserido.

Finalizando, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e algumas considerações sobre tópicos que devem ser ainda investigados, como sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Preliminares

O desenvolvimento desta tese requer o conhecimento sobre *polímeros termorrígidos*, *materiais compósitos*, *mecanismos de fratura atuantes nesses materiais*, *risers* e sobre os métodos de fabricação de compósitos utilizados neste trabalho: *laminação manual* e *enrolamento filamentar*. Para tanto, este capítulo é dedicado à descrição desses temas.

2.1 Materiais Compósitos

Os materiais compósitos são formados por uma estrutura de reforço inserida em uma matriz. De maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem de tal forma que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta [13, 14].

O compósito é projetado de modo que as cargas mecânicas a que a estrutura está submetida em serviço sejam suportadas pelo reforço. Suas propriedades dependem da matriz, do reforço e da camada limite entre os dois, chamada de interface. Dessa forma, há muitas variáveis a considerar ao projetar um compósito: o tipo de matriz (metálica, cerâmica e polimérica), a interface matriz-reforço (ligação adesiva), o tipo de reforço (fibras ou partículas), a geometria do reforço (forma, tamanho,

distribuição e orientação) e as proporções relativas (matriz e reforço). Todas essas variáveis devem ser cuidadosamente controladas a fim de produzir um material estrutural otimizado para as circunstâncias sob as quais será usado [15]. A interface matriz-reforço, por exemplo, desempenha um papel importante nas propriedades desses materiais. O limite de resistência à ruptura do compósito depende, em um alto grau de magnitude, da ligação adesiva, essencial para maximizar a transmissão da tensão da matriz para o reforço [13].

Um esquema simples para classificação dos tipos de materiais compósitos é apresentado na Figura 2.1. Tanto a matriz quanto o reforço podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos e os reforços podem estar em forma de partículas (grandes ou dispersas) ou em forma de fibras (contínuas, descontínuas ou entrelaçadas, formando os tecidos).

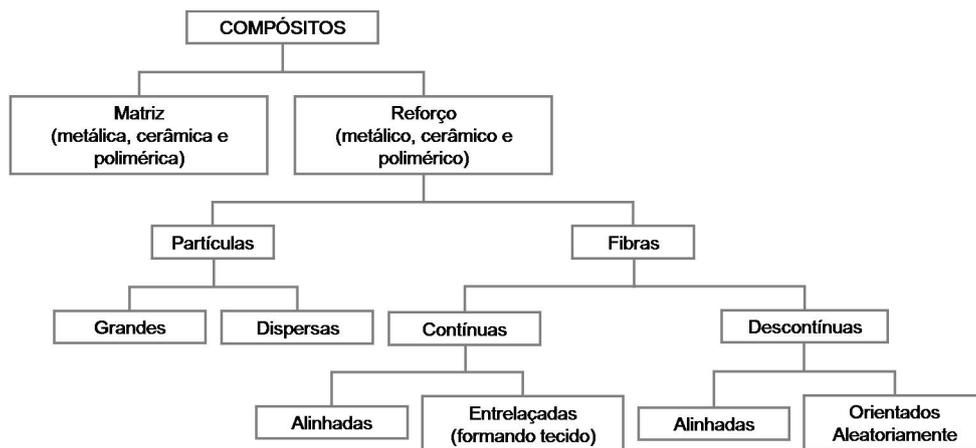


Figura 2.1: Classificação dos compósitos.

As duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas é feita em função do mecanismo de reforço. O reforço com partículas grandes ocorre através das interações partícula-matriz a nível macroscópico. As partículas tendem a restringir o movimento da matriz na sua vizinhança e a matriz transfere parte da carga aplicada ao material para as partículas. Nos compósitos reforçados por dispersão, o reforço ocorre em nível microscópico [13].

Os compósitos reforçados com fibras podem ser subclassificados em compósitos

com fibras contínuas (alinhadas ou entrelaçadas formando tecidos) e compósitos com fibras descontínuas (alinhadas ou orientadas aleatoriamente formando mantas). No entanto, os compósitos reforçados com fibras contínuas encontram-se dentre os mais utilizados em aplicações estruturais principalmente devido a uma combinação favorável de baixa massa específica e desempenho mecânico elevado [13, 16].

O uso do reforço contínuo confere um caráter direcional (anisotropia) às propriedades dos compósitos. O material compósito é mais resistente quando a força aplicada é paralela ao sentido das fibras e menos resistente quando é perpendicular. Na prática, a maioria das estruturas está sujeita a cargas complexas, necessitando o uso de fibras orientadas em diferentes sentidos [17, 18].

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizada como matriz polimérica uma resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) e como reforço, fibras de vibro tipo S-2 na forma de rolos de filamento (conhecidos como *rovings*) sendo, portanto, esses dois componentes os mais enfatizados nos tópicos seguintes.

2.1.1 Matriz Polimérica

Em compósitos poliméricos, o termo *resina* é empregado para designar o polímero orgânico usado como matriz [19]. Um polímero é definido como uma macromolécula composta por uma ou mais unidades de repetição (meros) unidas por ligações covalentes [14]. Em função das ligações covalentes entre os meros, os polímeros apresentam baixa condutividade térmica e elétrica. Entretanto, são mais resistentes à corrosão do que os metais [20, 21].

Várias são as formas de se classificar um polímero: quanto à *ocorrência* (natural ou sintética), quanto à *forma estrutural* (linear, ramificada ou reticulada), quanto ao *modo de preparação* (polímeros de condensação e polímeros de adição), etc [22]. Dentre essas, a classificação *em função da fusibilidade* forma as duas maiores classes de polímeros, os *termorrígidos* e os *termoplásticos* [20].

Nos termoplásticos, as ligações secundárias (tal como van der Waals e ligações de hidrogênio) que unem as cadeias podem ser temporariamente quebradas com o

aumento de temperatura e pressão e, sob essas condições, os termoplásticos têm a capacidade de amolecer e fluir [14, 19]. Quando resfriadas, as moléculas solidificam em suas novas posições, restaurando as ligações entre elas [14].

Nos polímeros termorrígidos (ou termofixos), por outro lado, as cadeias moleculares estão unidas entre si por ligações químicas primárias (reticulação ou ligações cruzadas), formando um sistema tridimensional rígido, infusível e insolúvel [14, 19]. Suas propriedades mecânicas dependem da densidade de ligações cruzadas e das unidades moleculares que formam o sistema.

A cura desses polímeros pode ser obtida em temperatura ambiente, ou a partir de um ciclo que envolve o aquecimento em uma ou mais temperaturas por tempos predeterminados. O termo cura é usado para descrever o processo pelo qual um ou mais tipos de reagentes, por exemplo a resina e um endurecedor (agente de cura), são transformados de materiais de baixo peso molecular em um material altamente reticulado. Chama-se de tratamento de pós-cura a última parte do ciclo de cura em que se usa temperaturas mais altas, com o objetivo de minimizar a ocorrência de cura posterior e conseqüentemente, mudanças de propriedades durante o serviço [17].

Tradicionalmente, as resinas termorrígidas têm sido empregadas como matriz em compósitos de alto desempenho. Dentre essas, as resinas poliéster, vinil éster e epóxi são as mais utilizadas [17], e respondem por cerca de 90% dos sistemas poliméricos utilizados em compósitos estruturais [23].

Resinas Epoxídicas

Desde sua concepção e sua primeira comercialização, em 1947, pela companhia *Devoe-Raynolds*, as resinas epoxídicas têm sido assunto de uma multitude de patentes e trabalhos técnicos [24]. Esse amplo interesse em resinas epóxi é função da ampla variedade de reações químicas e de materiais que podem se usados para cura, o que possibilita a obtenção de diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas [14, 24].

O nome epóxi classifica uma larga escala de produtos que apresentam em comum

um anel constituído de dois átomos de carbono ligados a um átomo de oxigênio, por meio de ligações covalentes simples. Quimicamente, a resina epoxídica pode ser definida como qualquer molécula que contém um ou mais grupos α -epóxi (Figura 2.2), também conhecido como oxirano, que pode reagir para formar um polímero termorrígido. As resinas epoxídicas podem ser homopolimerizados de forma catalítica ou formar um heteropolímero através da funcionalidade de seus grupos epóxis com seus agentes de cura [24, 25].

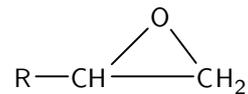


Figura 2.2: Grupo reativo epóxi.

As propriedades de uma resina epoxídica curada dependem principalmente da densidade de ligações cruzadas, controlada pela estrutura química da resina (número de grupos epóxi por molécula e distância entre os grupos), da funcionalidade do agente de cura e das condições da reação, tais como temperatura e tempo. Enquanto o módulo de elasticidade, a temperatura de transição vítrea (T_g), a estabilidade térmica e a resistência química aumentam com o aumento da densidade de ligações cruzadas, a deformação na fratura e a tenacidade à fratura são reduzidas [14].

A transição vítrea, citada anteriormente, é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de materiais amorfos ou semi-cristalinos e ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero, por exemplo, adquirem energia suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais. Sob essas condições, o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para um estado no qual as cadeias poliméricas têm uma maior mobilidade. Em geral, fatores que aumentam a rigidez do polímero, como o aumento da densidade de ligações cruzadas, tendem a aumentar a T_g [26].

Na conversão dessas resinas em sólidos termorrígidos, a partir do estado líquido viscoso, os agentes de cura participam das ligações cruzadas, pela ruptura da molécula (abertura do anel epóxi). Os agentes polifuncionais permanecem quimicamente

ligados na estrutura tridimensional final e influenciam fortemente as propriedades do polímero termorrígido obtido. Nesse tipo de polimerização, não há formação de subprodutos durante a reação [21, 27].

Os agentes de cura para resina epoxídica podem ser divididos em dois principais grupos: alcalinos e ácidos. Os agentes alcalinos incluem as bases de Lewis, amidos, poliaminas alifáticas primárias e secundárias, e outros compostos contendo nitrogênio. Os agentes de cura ácidos incluem os ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, ácido carboxílico, tióis e anidrido [27].

Os anidridos, grupo utilizado no presente trabalho, embora menos amplamente usados do que as poliaminas, são os segundos agentes de cura mais comuns; os primeiros são as aminas. Em muitas aplicações, ácidos anidridos são preferidos em relação a poliamidas porque eles fornecem longo tempo de vida, baixo pico exotérmico, menor contração do sistema polimérico, boas propriedades elétricas e são menos irritante à pele. Contudo, sendo higroscópico, eles não podem ser expostos à atmosfera por extensos períodos, e requerem curas à elevada temperatura para otimizar as propriedades [24].

Outros produtos, tais como aceleradores, diluentes e flexibilizantes, podem ser adicionados para mudar as características da reação e/ou as propriedades da resina. Os diluentes são usados para diminuir a viscosidade da resina, os flexibilizantes para melhorar a resistência ao impacto, tenacidade e deformação da resina curada, e os aceleradores são usados para aumentar a velocidade da reação e diminuir o tempo de cura [14].

Em alguns casos, utilizam-se aceleradores que agem também como iniciadores do processo de cura do sistema polimérico. Esses iniciadores podem ser classificados como aniônicos ou catiônicos.

O mais importante membro da classe dos iniciadores catiônicos é o trifluoreto de boro, geralmente usado como um complexo. Dentre os vários complexos disponíveis, o BF_3 -monometil amina é o mais utilizado porque supera as desvantagens de gelificação excessivamente rápida e alta higroscopicidade dos demais complexos. Contudo,

em comum com a maioria dos iniciadores dessa classe, este complexo possui a vantagem de causar problemas de corrosão em alta umidade, particularmente com componentes contendo partes metálicas [24].

Quanto aos iniciadores aniônicos, a principal desvantagem apontada na literatura [24] é o longo ciclo de cura requerido. No entanto, a partir do desenvolvimento de iniciadores imidazoles, classificados como alcalóides, essa desvantagem foi superada aumentando a aceitação dessa classe de agente de cura catalítico. Além disso, ao contrário dos iniciadores catiônicos, os imidazoles, tipo de iniciador utilizado neste trabalho, têm sido amplamente utilizados por atuarem como inibidores de corrosão.

A resina epoxídica mais comum é a DGEBA (Figura 2.3) (produto da reação entre a epícloridrina e o bisfenol-A), que contém dois grupos epóxi nas extremidades das cadeias [14]. O excepcional desempenho, característico dessas resinas, é expresso pelo bisfenol-A (rigidez e elevado desempenho em altas temperaturas), pelo ligante éter (resistência química) e pelo grupo epóxi (propriedades adesivas ou reatividade com uma ampla variedade de agentes químicos de cura) [24, 25].

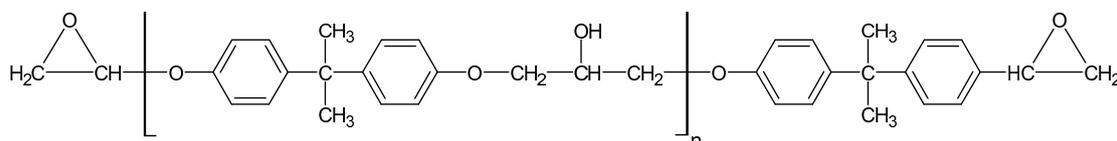


Figura 2.3: Estrutura química da resina epóxi DGEBA.

Matrizes epoxídica, como uma classe de resinas, têm as seguintes vantagens em relação a outras resinas termorrígidas: ausência de material volátil e baixa contração durante a cura, excelente resistência a solventes e excelente adesão com uma ampla variedade de fibras, partículas e outros substratos. As principais desvantagens são: custo relativamente alto e longo tempo de cura [14].

Apesar do alto custo das resinas epóxi, comparativamente às demais resinas termorrígidas, os sistemas poliméricos epoxídicos alcançaram uma importância significativa em materiais estruturais, por apresentarem características importantes como

alta resistência à tração, excelente resistência química e à corrosão, boa estabilidade dimensional, além de boa adesão a vários substratos [28]. Em função dessas características, esses sistemas são amplamente usados em vários tipos de aplicações, tal como, matriz de materiais compósitos avançados, adesivos estruturais e revestimentos [24, 27, 28].

2.1.2 Reforço

Como descrito anteriormente, os reforços dos materiais compósitos podem ser de vários tipos (metálicos, cerâmicos e poliméricos) e formas (partículas, fibras contínuas ou descontínuas, tecidos e mantas). Entretanto, os compósitos reforçados por fibras contínuas são os mais importantes em projeto de engenharia em função dos altos valores obtidos de resistência e rigidez associado com a baixa densidade.

Nesses compósitos, as propriedades mecânicas não dependem somente das características dos componentes. A magnitude da ligação interfacial matriz-fibra e um certo tamanho crítico de fibra são importantes para que haja uma efetiva transferência da carga aplicada, da matriz para as fibras [13].

A seleção adequada do tipo, quantidade e orientação das fibras é fundamental, pois essas variáveis influenciam diretamente algumas características do compósito, tal como, massa específica, resistência e módulo em tração e compressão, resistência à fadiga, condutividade elétrica e térmica e custo [14]. Dentre os diferentes tipos de fibras comercialmente disponíveis, as fibras de *vidro*, de *carbono* e de *aramida* são as mais utilizadas em compósitos poliméricos [17].

Características como, baixo custo, baixo coeficiente de dilatação térmica, facilidade de processamento e produção de materiais com alta resistência específica fazem da fibra de vidro o reforço mais utilizado em compósitos de matriz polimérica. Essas fibras, quando associada com diferentes resinas, apresentam uma inércia química que torna o compósito útil para aplicações em meio a uma variedade de ambientes corrosivos [27].

Fibras de Vidro

Fibra de vidro é um nome genérico que serve para designar as fibras que têm como base em sua composição a sílica e outros óxidos como o de cálcio, de boro, de sódio, de ferro e de alumínio. Essas fibras são produzidas em uma variedade de composições químicas e, como resultado, possuem propriedades características relacionadas à composição do vidro que as constitui. Cada uma delas exibe diferentes características e são designadas por uma letra do alfabeto. Os três tipos de fibras mais populares são designados pelas letras C, E e S. A designação E (*electrical*) deve-se ao vidro do tipo-E ser um bom isolante elétrico; a designação C (*corrosion*) é feita em função do vidro do tipo-C apresentar boa resistência à corrosão; e a designação S (*strength*) deve-se ao vidro do tipo-S apresentar alta resistência mecânica [17, 20].

Entre todas as fibras disponíveis comercialmente, as fibras do tipo E apresentam o menor custo. Em geral, grande parte da produção de laminados de fibra de vidro, nas mais diversas aplicações, é feita com essas fibras. Entretanto, a demanda da indústria aeronáutica e aeroespacial por fibras com maior resistência e módulo de elasticidade, introduziu o vidro tipo-S, fabricada desde 1960 nos EUA. Em sua formulação química, os vidros S contêm uma maior proporção de alumínio e sílica, o que pode representar um aumento de 20% a 40% nas propriedades mecânicas, quando comparados ao vidro tipo-E [14, 29].

O vidro S é mais resistente, porém apresenta um custo mais elevado sendo, dessa forma, utilizado principalmente em aplicações que exigem maior resistência mecânica. Uma versão de menor custo desse vidro, chamado vidro S-2, tem sido feita com especificações menos rigorosas, mas com valores de resistência à tração e módulo de elasticidade similares aos das fibras de vidro tipo-S [14].

As fibras de vidro podem ser produzidas em uma variedade de configurações para reforço comercial, na forma de *fibras picadas* ou *moídas*, *mantas*, *rolos de filamentos* (*rovings*), *tecidos*, etc. As *fibras picadas* são fios cortados em pequenos comprimentos e as *moídas* são filamentos triturados, moídos. *Manta* consiste em uma camada de fios cortados, unidos por meio de resinas adesivas ou mecanicamente ligados,

formando uma espécie de lâmina fina plana e contínua. Os *tecidos* são produzidos a partir do entrelaçamento de fibras. São fabricados em uma variedade de estilos que permite controle sobre a espessura e a resistência. O tipo de trama (maneira como os fios são entrelaçados) determina o aspecto e algumas características funcionais do tecido. Os *rovings* referem-se a um conjunto de filamentos essencialmente paralelos de fibras unidas em forma de fita e enrolados na forma de um tubo cilíndrico [29].

Comercialmente, existem dois tipos básicos de *rovings* disponíveis: *rovings* de filamento contínuo e *rovings* de filamento repuxado. Os de filamento contínuo consistem em mechas compostas por filamentos contínuos enrolados paralelamente em um único cabo, de tal forma que apresentem um número variado de “extremidades” ou “pontas”, indicado para a fabricação de compósitos pelo método de “spray-up”. Os de filamento repuxado consistem em filamentos contínuos com um leve retorcimento dos microfilamentos, de tal forma que apresentem uma única “extremidade” ou “ponta”. Esse último é indicado para a fabricação de compósitos pelo processo de enrolamento filamentar e pultrusão [30].

Os *rovings* são selecionados de acordo com o tipo de aplicação requerida, levando-se em consideração suas características, tais como, resistência mecânica à tração (atribuída à composição do vidro utilizado), tipo (contínuo ou repuxado) e grau de empacotamento dos filamentos (tex - g/km) [29].

2.2 Mecanismos de Fratura e Características Fractográficas

Nessa seção, serão abordados os mecanismos de fratura que atuam em *polímeros termorrígidos*, em *laminados compósitos reforçados com fibras unidirecionais* e *multidirecionais* e em *tubos compósitos*, assim como as características fractográficas desses materiais.

2.2.1 Polímeros Termorrígidos

Como mencionado anteriormente, polímeros termorrígidos são assim chamados porque são produzidos por ligações cruzadas (reticulações) formando um sistema tridimensional rígido e inerentemente frágil.

O mecanismo de fratura é baseado na capacidade do material de propagar uma trinca, que pode ser uma falha natural do material ou pode ser gerada durante a sollicitação mecânica. Em condições favoráveis de energia (por exemplo, energia de trabalhos realizados por carregamento externo ou liberação de energia de deformação), as trincas podem crescer e provocar a ruptura do material [31].

Dois tipos de crescimento de trinca são identificados em polímeros termorrígidos: *crescimento de trinca frágil instável* (“*stick-slip*”) e *crescimento de trinca frágil estável* classificados como B e C, respectivamente [32]. Segundo Williams [32] sob temperatura ambiente o modo B é predominante e o crescimento de trinca frágil estável (C) é observado somente em temperaturas abaixo de aproximadamente 0°C.

Yamini e Young [33] relatam a dificuldade de controlar a propagação de trincas em resinas epóxi, pois estas são propensas ao crescimento de trinca algumas vezes por meio de um modo contínuo (estável) e outras vezes por meio de “pulos” (instável-*stick-slip*). Segundo os autores [33], essas características justificam a inconsistência entre os resultados apresentados na literatura.

Propriedades como alta resistência, alto módulo e alta temperatura de transição vítrea podem ser atribuídas à microestrutura altamente reticulada de polímeros termorrígidos. Entretanto, essa mesma microestrutura conduz a uma propriedade muito indesejável, baixa resistência à iniciação e propagação de trincas. O modo de falha nesses polímeros é caracterizada pela propagação progressiva da trinca [24].

Quando o polímero é modificado com borracha, além dos tipos B e C, é observado o crescimento de trinca tipo *rasgamento dúctil*, classificado como A. Nesse caso, a energia de fratura ou tenacidade pode aumentar significativamente [33]. Nesses polímeros modificados, o crescimento de trinca do tipo A é predominante e os crescimentos frágil instável e estável são observados apenas em temperaturas abaixo de

aproximadamente 25°C e -50°C, respectivamente.

Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a tenacificação de polímeros termorrígidos a partir da adição de borracha.

Huang *et al.* [34] descrevem que em polímeros termoplásticos a deformação é normalmente dominada pelo escoamento cisalhante e fissuramento (*crazing*) e materiais reticulados, tal como resinas epóxi curadas, não têm habilidade para se deformar por esse caminho. Entretanto, segundo os autores, a adição de uma fase elastomérica modifica esse comportamento e melhora significativamente a tenacidade à fratura. Nesse caso, o comportamento na fratura é dominado pelo escoamento cisalhante e deformação por dilatação envolvendo cavitação.

Sue *et al.* [35] descrevem que em polímeros termorrígidos, fissuramento é pouco susceptível de ocorrer devido à inabilidade de moléculas reticuladas submeterem-se a um significativo desenovelamento e estiramento (que estão entre os mecanismos essenciais para que o fissuramento ocorra). Sobre isso, alguns autores [24, 32, 35–38] discorrem que o fenômeno de fissuramento em polímeros termorrígidos altamente reticulados, mesmo tenacificado com borracha, se ocorrer, é uma anormalidade.

Kunz *et al.* [37], em um trabalho investigativo sobre a tenacificação de resinas termorrígidas com adição de borracha, descrevem que os processos controlados pela matriz, como fissuramento e escoamento cisalhante, são considerados mecanismos dominantes de absorção de energia na tenacificação de polímeros. Entretanto, segundo os autores, esses mecanismos são consistentes apenas com o comportamento escoante de polímeros termoplásticos. E, em termorrígidos reticulados modificados com borracha, somente observações isoladas e altamente especulativas têm sido reportadas.

Com base em observações microscópicas da propagação de trincas em epóxi modificada com borracha, Kunz *et al.* [37] propõem um modelo analítico de tenacificação dessas resinas. Os autores relatam que as partículas de borracha interligam as partes da trinca e à medida que a trinca avança as partículas são estiradas e falham por rasgamento. Esse mecanismo de falha foi a base do modelo analítico de tenacificação

de resinas termorrígidas modificadas com borrachas proposto pelos autores.

Kunz *et al.* [37] descrevem que um aumento na tenacidade do sistema polimérico epóxi/borracha é identificado com a quantidade de energia armazenada na borracha durante o seu estiramento, o qual é dissipada irreversivelmente quando as partículas falham. As partículas de borracha agem como barreiras ao crescimento de trincas, conectam as superfícies de abertura da trinca, suportando grandes deformações durante as quais energia elástica é armazenada e posteriormente dissipada no decurso do rasgamento da borracha. Explanção similar foi feita por Merz *et al.* [39] e Sayer *et al.* [40].

Kinloch *et al.* [41] propõem um mecanismo de tenacificação semelhante ao descrito por Huang *et al.* [34], que envolve deformação por dilatação da matriz e cavitação das partículas de borracha em resposta ao estado triaxial de tensão próximo da ponta da trinca, combinado com escoamento cisalhante entre os vazios formados pela partículas cavitadas. Entretanto, os autores também sugerem que o rasgamento da borracha, descrito por alguns autores ([37, 39, 40]), contribui para a tenacificação do polímero.

Li *et al.* [42] estudaram o papel da cavitação das partículas na deformação de resina epoxídica tenacificada com borracha. Os autores observaram que partículas de borracha cavitadas interagem fortemente com o escoamento da resina na frente da ponta da trinca e que partículas não cavitadas não apresentam essa interação. Segundo os autores o mecanismo de escoamento cisalhante ocorreu somente quando a cavitação ocorreu.

Características Fractográficas

A superfície de fratura de polímeros termorrígidos é caracterizada pela presença de três regiões diferentes, (a) *zona lisa espelhada* ao redor do ponto de iniciação da trinca, e as regiões (b) *zona de transição*, onde a rugosidade da superfície aumenta, e (c) *zona final de propagação* que apresentam marcas cônicas [32]. A morfologia da superfície de fratura de um polímero termorrígido é mostrado na Figura 2.4 ([43]).

Polímeros termorrígido que se comportam como um sólido frágil, semelhante ao vidro, podem ainda apresentar estilhaçamento na região final de fratura (região c). Nesse caso, segundo Kinloch e Young [44], o crescimento da trinca frágil ocorre de modo estável.

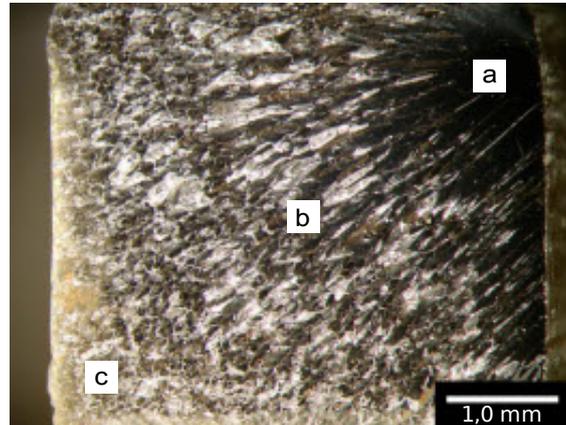


Figura 2.4: Regiões da superfície de fratura de polímeros termorrígidos.

Uma pequena região de iniciação (a) implica em pouca energia necessária para iniciação da trinca e a sua aparência espelhada está relacionada ao baixo nível de concentração de tensões no início do processo de fratura [44]. Em polímeros termorrígidos, a região de transição (região b) é caracterizada por um aumento progressivo da rugosidade da superfície de fratura até a região final de propagação. Isso ocorre devido ao fato de que à medida que a trinca principal avança, a concentração de tensão na região à frente da ponta da trinca aumenta, aumentando a probabilidade da nucleação de microtrincas secundárias [45, 46]. A presença de pequenas marcas radiais na região “a” é atribuída ao encontro de trincas que propagam em planos ligeiramente diferentes ao plano de propagação da trinca principal [47].

Lin e Chen [48] descrevem que as marcas cônicas, que promovem a formação de uma superfície rugosa, são consequência da interseção entre o movimento planar da frente da trinca principal e o crescimento radial de microfissuras ou de frente de trincas secundárias.

A Figura 2.5 ([48]) ilustra esquematicamente a formação das marcas cônicas na superfície de fratura dos polímeros.

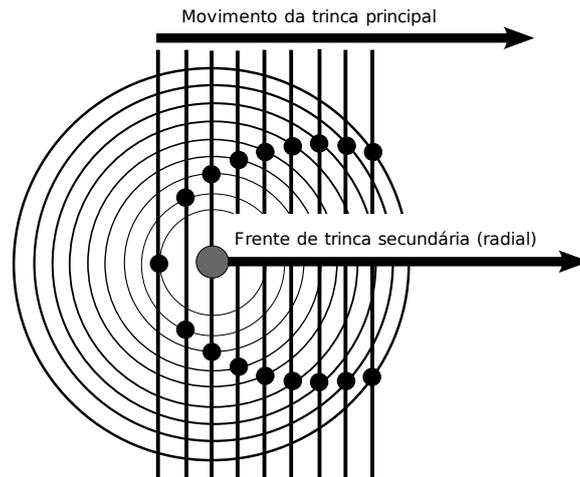


Figura 2.5: Esquema da formação de marcas cônicas na superfície de fratura de polímeros vítreos (com autorização).

As linhas paralelas mostradas na figura representam o movimento da frente da trinca principal e os círculos concêntricos representam o crescimento radial das microfissuras ou de trincas secundárias. No caso de polímeros termorrígidos, o mais provável é o crescimento de trincas secundárias [24, 32, 35]. Os três primeiros pontos de interseção consecutivos ao longo do crescimento da trinca principal reproduzem a forma cônica na estrutura. As microfissuras ou trincas secundárias se iniciam no ponto focal da seção cônica, representado pelo ponto central. Esse é o ponto de concentração de tensão em função da heterogeneidade do material, falhas, arranhões ou impurezas.

A característica da superfície de fratura, segundo Lin e Chen [48], depende da razão entre a velocidade de propagação da trinca principal e a velocidade do crescimento radial das trincas secundárias ou das microfissuras. O fenômeno do surgimento de formas cônicas na região de rápida propagação da trinca está associado ao aumento da razão entre essas velocidades. Assim, as marcas nas superfícies de fratura passam, de uma forma parabólica, na região inicial, para uma forma elíptica, nas regiões de rápido crescimento de trinca. Se a razão entre as velocidades continua a aumentar, as marcas na superfície de fratura tenderão a apresentar formas próximas a círculos [48].

Partículas inseridas na matriz polimérica alteram o percurso e a velocidade de propagação de uma trinca. Quando uma trinca encontra uma partícula, há dois mais prováveis caminhos para passar a partícula. No primeiro caminho, a trinca se estenderia ao longo da interface entre a partícula e a resina. No segundo, a trinca passaria através da partícula. O caminho dominante depende das propriedades relativas dos materiais, partícula e resina, a interface dos dois materiais e a distribuição de tensão próxima à partícula. Quando as partículas são mais rígidas do que a resina, o primeiro caminho será dominante. Caso contrário, a tendência é a trinca fraturar a partícula [49].

Em polímeros tenacificados com borracha, a característica da superfície de fratura é modificada. Já não se observa mais claramente as três regiões de fratura. O aumento da rugosidade, formado pelas marcas cônicas nas duas últimas regiões de fratura, é substituído pela presença de partículas de borracha fraturadas e, em alguns casos, parcialmente retiradas da matriz em função da baixa adesão com a resina [24, 50].

2.2.2 Laminados de Compósito com Fibras Unidirecionais

A falha de um laminado de compósito é amplamente classificada em dois modos: modo fibra e modo matriz. Observa-se que o modo fibra está relacionado ao carregamento longitudinal à direção do reforço, seja de tração ou de compressão. Já o modo matriz está relacionado ao carregamento de tração ou compressão transversal ao reforço ou a uma carga cisalhante no plano [51].

As resistências na lâmina são definidas como (valores em tensão): X e X' resistências à tração e compressão na direção das fibras, respectivamente; Y e Y' resistências à tração e compressão na direção transversa (perpendicular às fibras), respectivamente; e S resistência cisalhante. Para uma análise baseada na deformação, resistências à deformação similares podem ser usadas: X_ϵ , X'_ϵ , Y_ϵ , Y'_ϵ , S_ϵ [51].

Os modos de falha são definidos como: ruptura da fibra (modo 1), trincamento transversal da matriz (modo 2) e trincamento da matriz por cisalhamento (modo

3) [51].

É importante ressaltar que ambos modo 2 e modo 3 são falhas na matriz. Os dois modos são separados porque diferentes componentes de tensão causam a falha, embora o resultado seja o mesmo. A notação é para conveniência e deve-se assumir que a trinca resultante na matriz é a mesma, indiferente do modo de falha.

Em materiais compósitos com resistência dominada pelas fibras, algumas suposições simplificadoras são feitas. Dentre elas, assume-se que todas as fibras têm resistência igual e a lâmina de compósito falha imediatamente depois da falha da fibra. Na prática, a resistência da fibra não tem um valor único; em vez disso, segue uma distribuição estatística. Algumas fibras quebram em níveis de tensões mais baixos do que a média e outras em um nível um pouco acima da média [14].

Quando uma fibra quebra (Figura 2.6(a)) o estado de tensão na região próxima das extremidades da fibra quebrada apresenta: concentração de tensão no vazio criado pela quebra da fibra, alta concentração de tensão cisalhante na matriz próxima das extremidades da fibra e um aumento da tensão normal média das fibras adjacentes [14, 17].

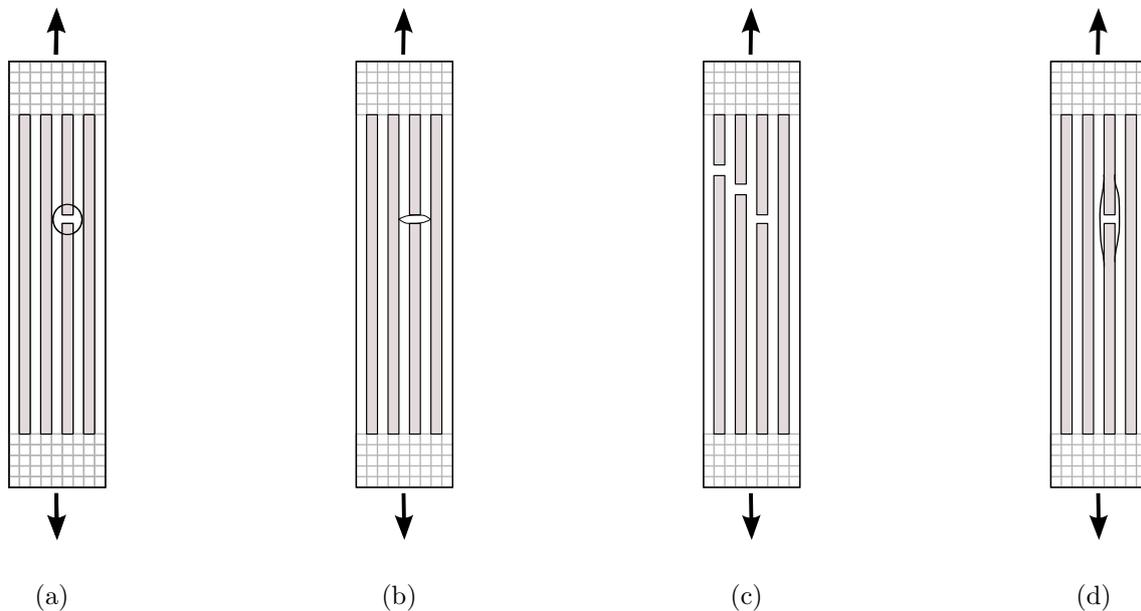


Figura 2.6: Modos de micro falha em laminados unidirecionais com fibras paralelas ao eixo de carregamento: (a) quebra de fibra, (b) iniciação de trinca na matriz, (c) falha de outras fibras e (d) descolamento na interface fibra-matriz.

Em função do aumento de tensão local, diferentes modos de micro falha ocorrem: (i) iniciação de microtrincas na matriz devido à alta concentração de tensões nas extremidades da fibra quebrada (Figura 2.6(b)), (ii) deformação plástica na matriz, particularmente se a matriz é dúctil, (iii) falha de outras fibras na vizinhança da primeira fibra que quebrou (Figura 2.6(c)), em função da alta tensão normal média e a concentração de tensão local e (iv) descolamento, parcial ou total, da interface fibra-matriz em virtude das altas tensões cisalhantes nas extremidades da fibra (Figura 2.6(d)), que podem provocar “*pull-out*” da fibra (exposição da fibra quebrada) [14, 17].

A curva tensão-deformação desses laminados é linear até o ponto de falha e a área de fratura das amostras, geralmente, tem a aparência tipo “vassoura” (Figura 2.7) [14].

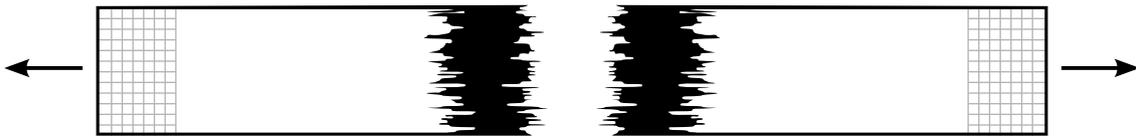


Figura 2.7: Falha tipo vassoura.

2.2.3 Laminados de Compósito Reforçados com Fibras Multidirecionais

As curvas tensão-deformação em tração de laminados multidirecionais são em geral não lineares. Para efeito de análise, essas curvas são aproximadas pelo número de porções lineares tendo diferentes inclinações. Quando essas porções lineares são estendidas, um número de junções, chamadas de “joelhos”, são identificadas. A primeira junção é chamada de ponto de falha da primeira lâmina (*First Ply Failure* - FPF). Muitos laminados retêm uma capacidade significativa de sustentar cargas além do ponto FPF, e em outros, menos resistentes, a falha ocorre justamente depois desse ponto. O tipo de reforço, a sequência de empilhamento das camadas, a interface fibra-matriz são variáveis que influenciam nessa característica do compó-

nação na borda prolonga-se em direção ao centro da amostra; contudo, a amostra falha pela ruptura das fibras a 0° antes que toda largura seja delaminada. Ao contrário, não há delaminação na borda do laminado $[0/90^\circ/\pm 45^\circ]$ (Figura 2.8(b)). Em vez disso, trincas transversas aparecem em ambas as lâminas -45° e $+45^\circ$ antes da falha do laminado [14].

Geralmente, nesse tipo de laminado, as fibras das diferentes camadas ficam entrelaçadas na região de falha das amostras. A área de falha fica com a aparência de um “ninho” (Figura 2.9), motivo pelo qual a norma ASTM D3039 classifica esse tipo de falha como *explosão*.



Figura 2.9: Falha tipo explosão.

2.2.4 Tubos de Compósito

As camadas anguladas (*angle-ply*) em tubos de compósito podem ser fabricadas usando o método de enrolamento filamentar. E quando testados sobre carregamento circunferencial puro, como é o caso do nosso trabalho, a parede do tubo fica sujeita às mesmas condições de carregamento de um laminado plano sob tensão uniaxial [17].

Quando o modo de falha do tubo é explosão (pressão interna), o documento da prática recomendada DNV-RP-F202 [52] define a falha como ruptura da membrana da parede do tubo causada pela sobre pressão interna, possivelmente em combinação com tração axial (caso o carregamento não seja circunferencial puro) ou momentos de dobramento. Neste caso, a DNV classifica como mecanismo de falha o trincamento da matriz ou a falha da fibra.

Quando o modo de falha do tubo é colapso (pressão externa), a DNV-RP-F202 [52] define a falha como colapso da seção cruzada do tubo e/ou colapso local da parede do tubo devido ao efeito combinado da sobre pressão externa, tração efetiva

e momento de dobramento. Nesse caso, os mecanismos de falha descritos pela DNV são colapso global e colapso local.

2.3 Métodos de Fabricação de Compósitos

No projeto de um material compósito, a escolha do processo de fabricação está ligada ao tipo de produto que se deseja fabricar, assim como com as propriedades que se deseja atingir. Dentre os diversos processos de fabricação de materiais compósitos, tem-se a laminação manual (*hand lay-up*) e o enrolamento filamentar (*filament winding*), usados nesta tese. As principais características desses dois processos serão descritas nesta seção.

2.3.1 Laminação Manual

No processo de laminação manual, como o próprio nome diz, o reforço, na forma de mantas ou tecidos de fibras, são colocados manualmente sobre o molde, que deve ter a forma do produto que se quer fabricar. Na Figura 2.10 é apresentado um esquema que descreve o procedimento de fabricação de materiais compósitos por esse método.

O processo consiste na aplicação de camadas de resina, no estado líquido e com viscosidade adequada, sobre um molde definido (onde deve ser aplicado previamente um desmoldante), de forma que, sucessivas aplicações de camadas de resina e de fibras intercaladas são feitas até que se atinja a espessura desejada para o material. Após a adição de cada camada de fibra, é feita uma compactação com o auxílio de um rolo ou espátula para que se tenha um material com uma espessura uniforme e para minimizar a presença de vazios [53].

Após a cura da resina, a peça fabricada é retirada do molde e, caso necessário, são realizados procedimentos para melhorar o seu acabamento, por exemplo, pintura.

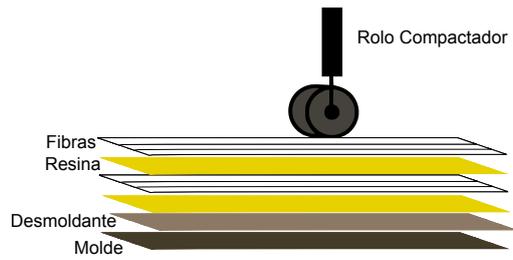


Figura 2.10: Esquema do processo de fabricação por laminação manual.

2.3.2 Enrolamento Filamentar

Enrolamento filamentar é uma técnica de produção de estruturas compósitas em que os reforços contínuos previamente impregnados com a matriz (*prepreg*) ou impregnados durante o enrolamento (enrolamento filamentar molhado), são colocados sobre um molde giratório (mandril) em ângulos preestabelecidos para satisfazer certos estados de tensão [53–55]. Desde que surgiu, em 1947, como a técnica preferida para a produção de tubos, o processo de enrolamento filamentar tem evoluído, tornando-se um processo de produção especializado na produção de compósito polimérico de alto desempenho e baixo custo. Entretanto, essa técnica é limitada à produção de peças com superfície de revolução [54–56].

Na Figura 2.11, são apresentados detalhes do método de enrolamento molhado, que foi o método utilizado neste trabalho. As fibras contínuas (*rovings*) dispostas em uma prateleira são desenroladas e passam pelo cabeçote alimentador que se movimenta paralelamente ao eixo do mandril giratório sobre a qual elas serão enroladas. Geralmente o alimentador das fibras é acoplado a uma banheira que é montada em um carrinho (plataforma) que se movimenta sobre trilhos. O sistema de resina (resina/endurecedor e/ou catalisador) que impregnará as fibras é colocada nessa banheira. As fibras passam pela banheira, são impregnadas pela resina, passam por um orifício ou raspador para retirada do excesso de resina e seguem para serem enroladas sobre o mandril.

A relação entre a velocidade da plataforma (V_c) e a velocidade angular de rotação do mandril (ω) determina a orientação do reforço (θ). Uma tensão “F” é aplicada ao reforço à medida que ele é enrolado, produzindo uma pressão de compactação na

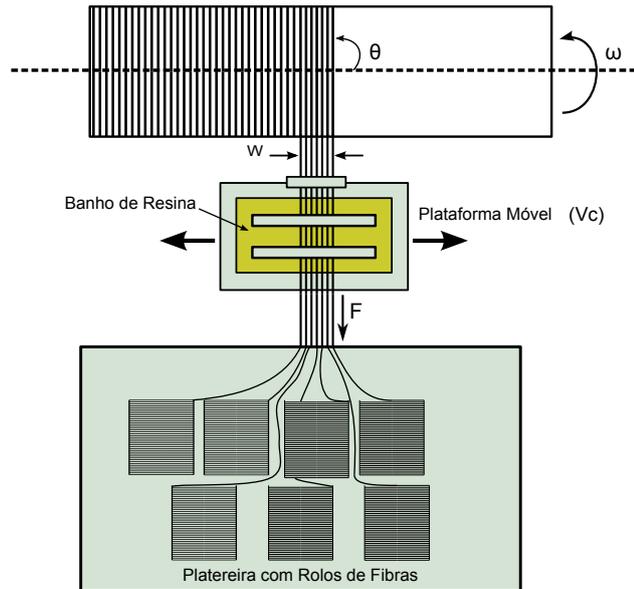


Figura 2.11: Esquema do processo de enrolamento filamentar.

camada anterior. A largura da faixa “W” depende da quantidade de rolos de fibras utilizados no processo e influencia diretamente a quantidade de “idas e voltas” que a máquina fará para fechar uma camada de determinado ângulo. Uma vez que se termina o enrolamento, o cilindro é curado em temperatura elevada ou à temperatura ambiente e por fim, caso seja necessário, o mandril é removido [54, 55]. Algumas peças fabricadas por esse método, por exemplo vasos de pressão para gases, requerem um revestimento metálico. Nesse caso, o mandril permanece no interior da peça e é denominado de *liner*.

Como já indicado anteriormente, essa técnica pode ser separada em dois métodos de enrolamento, o *enrolamento molhado*, em que as fibras passam por um banho de resina antes de serem enroladas no mandril, e o *enrolamento por prepreg*, em que as fibras, na forma de fitas de *prepreg* que já se encontram impregnadas com resina, são colocadas sobre o mandril [54, 55].

Industrialmente, o enrolamento molhado, conhecido como *wet winding*, é o processo mais utilizado. Comparado com o enrolamento por *prepreg*, o enrolamento molhado tem algumas vantagens relevantes, como o baixo custo do material utilizado e a possibilidade de variação da formulação da resina para que o compósito

tenha as propriedades requeridas para sua especificação [54, 56].

Uma das razões para a popularidade do enrolamento filamentar como uma técnica de produção de compósitos é a simplicidade de ferramenta. O mandril, que fornece a geometria interna da peça é, geralmente, a maior ferramenta [55, 57].

Considerando-se o tipo de peça que será produzida, o mandril poderá ser: (a) *solúvel em água*, usados principalmente em cascas de motor de foguete e vasos de pressão onde a remoção do mandril é feita através de um pequeno orifício, (b) *de grafite com baixa expansão térmica*, para cura de resinas em altas temperaturas, na faixa de 300°, (c) *de alumínio*, usados principalmente como *liner*, permanecendo na estrutura da peça, (d) *metálico, autocolapsáveis*, normalmente fabricados de aço; esse tipo de mandril apresenta maior custo de fabricação, sendo indicados para a produção de peças em grande escala e, (e) *metálico, inteiriço*, indicados também para produções em grande escala. Nesse tipo de mandril, caso seja necessário retirá-lo da peça, é necessário o uso prévio de um desmoldante em sua superfície para facilitar a retira do mesmo [55].

Na produção de peças por esse método, o enrolamento do reforço pode ser feito a partir de três padrões básicos, *polar* (Figuras 2.12(a)), *helicoidal* (Figuras 2.12(b)) e *circunferencial* (Figuras 2.12(c)). A escolha do padrão de enrolamento é feita em função da forma da peça e das orientações requerida para o reforço (definidas em função do carregamento que a peça será submetida).

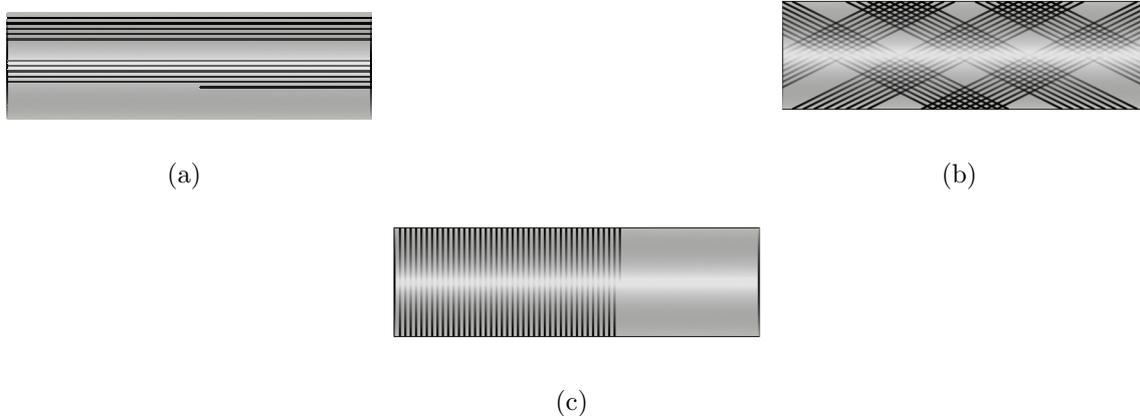


Figura 2.12: Padrões de enrolamento.

No *enrolamento polar*, as fibras são colocadas em baixo ângulo, próximo a 0° do eixo longitudinal. Nesse caso, as fibras passam próximas ou ao redor dos pólos do mandril, tangenciando as extremidades da peça.

O *enrolamento helicoidal* é usado para colocar as fibras em ângulos de 5° a 80° do eixo longitudinal. Esses reforços são enrolados sobre a superfície do mandril em orientações alternadas $+\theta$ e $-\theta$, resultando em uma dupla camada de material enrolado.

O *enrolamento circunferencial* é uma forma especial de enrolamento helicoidal e é usado para colocar as fibras próximo de 90° do eixo longitudinal. Esse tipo de enrolamento é também conhecido como enrolamento paralelo, 90 graus ou *hoop* e, geralmente, é feito em combinação com os enrolamentos helicoidal ou polar para produzir uma estrutura equilibrada [54, 55, 57, 58].

Camadas de baixo ângulo (próximo de 0 , em relação ao eixo do mandril) propiciam resistência ao carregamento axial. Por sua vez, ângulos altos de enrolamento (próximas de 90°) garantem elevada resistência circunferencial [5, 6, 54, 59]. No caso de *risers*, que operam a grandes profundidades, essas camadas são de extrema importância, uma vez que as mesmas irão preferir resistência ao colapso e à explosão (pressão externa e interna, respectivamente) [6, 60].

No que diz respeito ao aspecto geométrico, o processo de enrolamento filamen-tar é determinado basicamente pelas velocidades do mandril (M , em rotações por minutos) e da plataforma (V_c), o número de passadas (n) (ida e voltas) requerido para a cobertura completa do mandril, a largura da faixa (W) e o ângulo de enro-lamento (θ). A primeira passada da plataforma descreve a hélice com ângulo $+\theta$, como mostra a Figura 2.13. Ao voltar, a plataforma descreve outra hélice, mostrada pontilhada, com ângulo $-\theta$. Em seguida o ciclo é repetido com outra hélice de ân-gulo $+\theta$ justaposta à primeira, sem sobreposição nem lacunas entre elas. O processo é repetido “ n ” vezes até cobrir completamente o mandril.

Quando o cabeçote completa um ciclo, isto é, após aplicar uma hélice com ângulo $+\theta$ e outra com ângulo $-\theta$, sua posição inicial em relação ao mandril deve ser tal

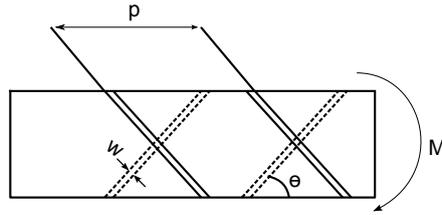


Figura 2.13: Detalhes geométricos do processo de enrolamento.

que a hélice do ciclo seguinte se posicione uma largura de faixa à frente da anterior. Dessa forma, assegura-se que o laminado seja produzido com faixas justapostas, sem lacunas e superposição [53].

De uma maneira geral, a produção de estruturas enroladas por filamentos envolve variáveis que influenciam as propriedades mecânicas do produto final. Algumas dessas variáveis, classificadas como variáveis de projeto, levam em consideração as condições de carregamento e ambientais a que o material será submetido durante sua aplicação, para que sejam determinados os seguintes parâmetros: (1) tipo de resina, viscosidade e vida útil, (2) tipo de fibras e/ou uso de reforço pré-impregnado, (3) ângulos de enrolamento, (4) seqüência de empilhamento de camadas, (5) número de camadas para cada ângulo, (6) número total de camadas e, (7) presença de *liner* para proporcionar uma barreira contra ataque químico ou com função de dividir os carregamentos aplicados externamente [54].

A qualidade e as propriedades do produto final, processado por enrolamento filamento, dependem ainda de outras variáveis, tais como: (1) tensão de enrolamento do reforço, (2) tempo de enrolamento entre as camadas e (3) padrão de deposição das fibras (grau de cruzamento entre as fibras), classificadas como variáveis de processo [54].

A tensão aplicada no reforço durante o processo de enrolamento filamento influencia diretamente a fração volumétrica de fibras, visto que, a aplicação de uma maior tensão promove uma melhor compactação das camadas. O tempo de enrolamento entre as camadas influencia de forma indireta na fração volumétrica de fibras da peça produzida. Nesse caso, o aumento da viscosidade da resina em função

do tempo de enrolamento dificulta a movimentação da fibra através da resina e a compactação das camadas. O grau de cruzamento das fibras varia em função do ângulo selecionado e da quantidade de rolos de fibras utilizados no processamento da peça [54]. Alguns autores [59, 61, 62] acreditam que esses pontos de cruzamento agem como defeitos internos e devem, quando possível, ser minimizados.

Todas essas variáveis devem ser consideradas na fabricação de uma peça, para que sejam alcançadas as propriedades mecânicas que se deseja atingir.

Peças com diferentes combinações de angulações e sequência de empilhamento podem ser processadas a partir desse método de fabricação de compósitos. A escolha dessas variáveis dependerá dos carregamentos que a peça será submetida. No caso de *risers*, alguns autores relatam a importância da presença de camadas internas e externas de reforço enroladas próximo a 90° , que fornece resistência às tensões circunferenciais [6–8, 60], combinadas com camadas helicoidais intermediárias, que suportam as cargas axiais. Carroll *et al.* [63] descrevem que camadas com angulações a $\pm 55^\circ$ exibem melhores valores de resistência sob carregamento combinado de pressão interna e tensão uniaxial. Esse comportamento do reforço a $\pm 55^\circ$ também foi mostrado teoricamente por Greenwood [64] e experimentalmente por Spencer e Hull [65].

2.4 *Riser*

Como descrito anteriormente, os *risers* são estruturas tubulares que fazem a conexão da cabeça do poço no leito marinho até a unidade de produção na superfície, sendo esses responsáveis pela produção e injeção de fluidos no poço [66].

De acordo com a norma API RP 2RD [67], os *risers* podem ser classificados segundo a sua *finalidade*, *constituição da estrutura* (material empregado na sua fabricação) e quanto a sua *configuração geométrica*.

Quanto à **finalidade**, um *riser* pode ser de *perfuração*, *completação*, *injeção*, *produção* e de *exportação*. Um *riser* de *perfuração* é aquele que tem como função perfurar o poço, protegendo e guiando a coluna de perfuração e permitindo o retorno

da lama do poço para a plataforma. Os de *completação* são utilizados nas operações de completação (conjunto de operações destinadas a equipar o poço para produzir óleo ou gás, ou ainda injetar fluidos no reservatório). Os de *injeção* são aqueles que injetam gás no poço para reduzir a densidade do petróleo e provocar sua elevação para a superfície, ou injetam água ou gás no reservatório para aumentar a pressão dentro do mesmo e melhorar o desempenho do poço. Os de *produção* são responsáveis por conduzir o fluido bruto do poço para a superfície. Por fim, os *risers* de *exportação* são utilizados para transportar o óleo e o gás da plataforma para outra unidade ou a terra.

Quanto à **constituição estrutural**, os *risers* podem ser classificados como *rígidos*, *flexíveis* ou *híbridos*. Os *rígidos* são normalmente fabricados em aço, mas podem também ser de titânio ou de compósito. Os *flexíveis* são formados por diversas camadas intercaladas, apresentando cada uma delas diferentes finalidades, composições e materiais. Já os *híbridos*, compreendem uma seção vertical inferior (rígida) sob tensão gerada por bóias de subsuperfície, seguido de uma seção superior em catenária de duto flexível.

Quanto à **configuração geométrica** os *risers* flexíveis podem apresentar-se na forma de catenária livre e catenária complexa. Já os *risers* rígidos, além das configurações possíveis para as linhas flexíveis, podem apresentar a configuração de *riser* tensionado no topo (*Top Tensioned Riser* - TTR) e algumas configurações mais complexas que utilizam bóias. A Figura 2.14 apresenta os desenhos esquemáticos das configurações mais simples.

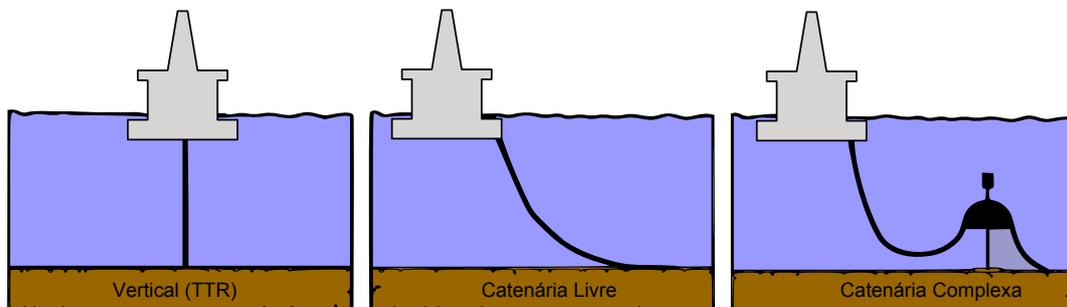


Figura 2.14: Configurações dos *risers*.

A catenária livre consiste em uma instalação simples em que o *riser* encontra-se suspenso livremente, porém apresenta tração excessiva no topo. A configuração em catenária complexa promove uma redução nos esforços sobre a linha, mas apresenta maior dificuldade de instalação quando comparada à catenária livre. A configuração TTR consiste de um sistema de tração, tracionado no topo por um sistema de tensionador ou por um sistema de câmara de flutuação, que mantém o *riser* na posição vertical.

Os *risers* podem ser instalados por diversos métodos, dentre esses os mais empregados atualmente são os métodos *S-Lay*, *J-Lay* e o método *Reel-Lay*, cujas referências podem ser encontradas na DnV OS-F101 [68].

O método *S-Lay* prevê que a construção da linha seja feita sobre a embarcação de lançamento em uma posição quase horizontal, criando duas regiões de flexão acentuada, uma na rampa, conhecida por *overbend*, e outra junto ao leito marinho, denominada *sagbend*.

O método *J-Lay* é similar ao método *S-Lay*; apenas a rampa de lançamento é construída em posição quase vertical, não havendo, nessa situação, a região de *overbend*.

No caso de *risers* de compósito, o método indicado de instalação é o *Reel-Lay*. Nesse método, a linha é fabricada em terra e estocada em rolos de grande diâmetro (carretéis) no convés da embarcação para transporte e instalação. A grande vantagem desse método, em relação aos outros, é a velocidade de instalação. A preocupação, no entanto, são os possíveis danos resultantes das deformações sofridas pelo *riser* durante o processo de enrolamento no carretel.

No projeto de um *riser*, tem que se levar em conta, além dos possíveis danos sofridos durante a instalação, as cargas a que o *riser* estará submetido em serviço, tal como pressão externa e interna, força da gravidade (próprio peso), força de tração no topo, força vertical no local de fixação (no leito marinho), cargas transversas devido à corrente marinha e ondas, dentre outras. As quatro primeiras cargas listadas são maiores em magnitude e estão constantemente agindo [9, 69].

Tendo em vista todos os requisitos exigidos a um *riser*, os materiais compósitos encontram aplicações relevantes no novo conceito de *risers* [1]. Tais materiais oferecem vantagens sobre os materiais estruturais convencionais como o aço. Essas vantagens incluem elevada resistência e rigidez específica e maior resistência à fadiga e à corrosão. Além disso, mudando-se os arranjos das fibras de reforço, pode-se alterar as propriedades do material compósito, visando atingir as especificações de um determinado projeto.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

O desenvolvimento desta tese seguiu duas frentes de pesquisas: uma voltada para a modificação da matriz polimérica do compósito e outra relacionada ao desenvolvimento de tubos para aplicação como *risers*. Por efeito, este capítulo foi dividido em duas seções, onde são expostos os resultados de trabalhos publicados na literatura com o objetivo de subsidiar o encaminhamento da tese e então correlacioná-los com os resultados aqui obtidos.

3.1 Tenacificação de Resinas Epóxi

Resinas epóxi têm sido amplamente usadas como adesivos estruturais, revestimentos protetores e matriz de material compósito de alto desempenho. Contudo, essas resinas são inerentemente frágeis. Quando curadas, tornam-se termorrígidos amorfos altamente reticuladas e apresentam baixa resistência ao crescimento de trincas [24].

Um aumento da tenacidade desses materiais pode ser obtido através da adição de agentes modificadores, que fornecem uma maior capacidade de deformação do polímero e aumento da energia de fratura [24]. Essas resinas são geralmente modificadas por um dos três caminhos: adição de nanopartículas rígidas, de material elastomérico ou de termoplástico [70]. Entretanto, de acordo com Lowe *et al.* [70], a adição de borracha é o método mais eficiente de tenacificação desses sistemas poliméricos. Por conseguinte, ao longo das últimas décadas esse método de tenacificação

tem sido extensivamente estudado [71–75], dentre outros.

Segundo dados da literatura [24], resina epóxi modificada com borracha é a única classe de material termorrígido cuja energia de fratura se aproxima à de termoplásticos polisulfonados, cujos valores de energia de fratura são próximos aos da liga de alumínio 7075-T6.

O copolímero poliacrilonitrila butadieno carboxilado (CTBN), ATBN (poliacrilonitrila butadieno com terminação amina) e HTBN (poliacrilonitrila butadieno com terminação hidroxila) são geralmente utilizados como agentes modificadores de resinas epoxídicas, sendo o CTBN o mais adotado. Embora esses copolímeros tenham composição química similares, as reatividades são diferentes. O grupo polar carbonila apresenta maior afinidade com as resinas epoxídicas [24]. May [24] descreve sobre a importância da terminação carboxila para obtenção da tenacidade máxima de resinas epoxídicas em função da boa adesão interfacial promovida pela reação entre os grupos carboxila e epóxi.

Os polímeros líquidos CTBN podem ser considerados como ácidos dicarboxílicos de longas cadeias. Geralmente, essas borrachas apresentam os grupos carboxílicos livres nas extremidades das cadeias poliméricas. Uma estrutura representativa do CTBN é apresentada na Figura 3.1.

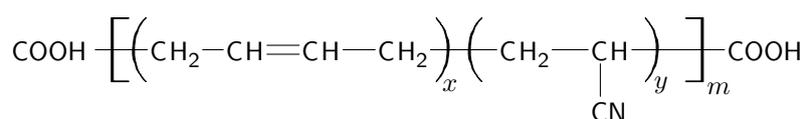


Figura 3.1: Estrutura química da borracha CTBN.

Esses elastômeros estão disponíveis com conteúdos de acrilonitrila na faixa de 0% a 26%. A escolha dos polímeros CTBN depende da funcionalidade e compatibilidade requerida. Em geral, a compatibilidade do CTBN com resinas epóxi DGEBA aumenta com o aumento da concentração de acrilonitrila. Entretanto, a tenacificação máxima é geralmente obtida dentro de uma faixa de conteúdo de acrilonitrila de 12% a 18% [24].

3.1.1 Adição de CTBN para Tenacificação de Resinas Epóxi

Lowe *et al.* [70] estudaram o comportamento mecânico de um sistema de resina epóxi DGEBA (resina GY260/endurecedor piperidina) pura e modificada com diferentes porcentagens de CTBN (2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30%).

Um dos testes realizados no trabalho desses autores teve como objetivo determinar a tenacidade estática dos sistemas poliméricos desenvolvidos. O maior valor de tenacidade à fratura estática foi observado na amostra com 2% de borracha ($140 \text{ N mm}^{-3/2}$). As amostras com 5, 10 e 15% de CTBN apresentaram valores de tenacidade estática próximos do valor obtido para a resina pura (aproximadamente $100 \text{ N mm}^{-3/2}$). Nas amostras com conteúdo de borracha acima de 15%, os valores de tenacidade à fratura obtidos foram menores do que o da resina pura (aproximadamente $60 \text{ N mm}^{-3/2}$ para a amostra com 30% de CTBN). Comportamento similar foi observado no teste de tenacidade à fratura dinâmica (ensaio Charpy). Um valor mais alto de tenacidade dinâmica também foi obtido na amostra com 2% de borracha (aproximadamente $3,4 \text{ kJ/m}^2$). Os autores descrevem que esse comportamento é anômalo e atribuem esse fato à ausência da separação de fases (borracha-resina) durante a cura.

O teste de fadiga, assim como os de tenacidade, apresentou resultados com comportamento anômalo. Esperava-se que com o aumento da porcentagem de borracha nas amostras, a resistência à fadiga aumentasse. Mas, segundo os autores, não houve uma coerência nos resultados obtidos; os valores de resistência à fadiga aumentaram e diminuíram aleatoriamente. Nos testes de tração, tanto o módulo de elasticidade quanto a resistência diminuíram linearmente com o aumento do teor de borracha.

O comportamento sob tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos por Lowe *et al.* [70] (diminuição linear dos valores de resistência à tração e do módulo de elasticidade) é semelhante ao observado na presente tese (que serão apresentados no Capítulo 5) e em outros trabalhos apresentados na literatura [76–79].

Para tentar explicar o comportamento anômalo observado nos demais testes, os autores propuseram diferentes modelos de reações químicas resina/endurecedor

em função da adição de CTBN. Entretanto, nenhuma análise foi realizada para confirmar as reações propostas.

Nigam *et al.* [76] desenvolveram um trabalho de caracterização de uma resina epóxi novolac cresol modificada com CTBN. Para tanto, os autores utilizaram espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), para analisar as interações químicas entre o CTBN e a resina, testes de resistência ao impacto, tração e flexão, para avaliar as propriedades mecânicas dos sistemas poliméricos e avaliaram os mecanismos de falha a partir de imagens obtidas por MEV.

Os autores observaram, a partir da análise (em MEV) das superfícies de fratura por impacto, que o aumento da quantidade adicionada de CTBN é acompanhado de um aumento no tamanho das partículas de borracha.

Nos testes mecânicos das amostras, pôde-se observar uma diminuição gradual da resistência à tração com a adição de CTBN e um aumento das resistências ao impacto e à flexão até 10% de adição de borracha. Acima desse valor (15 e 25% de CTBN), os valores de resistência ao impacto e à flexão apresentaram uma queda brusca. Por exemplo, a resistência ao impacto passou de aproximadamente 58 kJ/m², com 10% de CTBN, para aproximadamente 19 kJ/m², com 15% de CTBN, e 15 kJ/m², com 25% de CTBN. As micrografias das amostras com 15 e 25% de CTBN indicaram modos de falha alterado, devido ao substancial aumento da fase de borracha. Os autores relatam que nessas amostras não foi observada a presença de partículas bem dispersas de borrachas. Essas partículas contribuem com o aumento da deformação da resina. Esse fenômeno (aumento do tamanho das partículas de borracha) resultou em uma morfologia que exerceu baixa resistência plástica e por isso uma queda brusca da tenacidade.

O espectro FTIR da amostra contendo 10% de CTBN mostrou que a adição de borracha na resina promoveu a interação química entre o anel oxirano da resina e o grupo carboxílico do CTBN, resultando na completa diminuição dos picos em 910 e 860 cm⁻¹ (correspondem ao grupo oxirano da resina) e do pico em 1713 cm⁻¹ (relativo ao grupo carboxílico do CTBN). O pico relativo ao grupo nitrila (2239

cm^{-1}) também não foi observado e, segundo os autores, pode ser função da baixa fração volumétrica do CTBN na amostra ou esse grupo pode, também, ter sido utilizado na modificação do sistema.

Ochi *et al.* [80] avaliaram a diferença de comportamento entre dois tipos de resina epóxi (tipo bisfenol e tipo bisfenol-A) modificadas com 5, 10, 15 e 20% de CTBN.

Nos testes de tenacidade à fratura elasto-plásticos, todos os sistemas poliméricos à base de bisfenol apresentaram valores superiores aos dos sistemas à base de bisfenol-A. Por exemplo, para as resinas puras os resultados foram de aproximadamente $0,8 \times 10^3 \text{MN/m}$ para a resina à base de bisfenol-A e aproximadamente $1,2 \times 10^3 \text{MN/m}$ para a resina à base de bisfenol. Com a adição de 20% de CTBN esses valores passaram para aproximadamente $1,5 \times 10^3 \text{MN/m}$ para a resina à base de bisfenol-A e para $4,5 \times 10^3 \text{MN/m}$ para a resina à base de bisfenol. Essa diferença de comportamento entre os dois tipos de resina era esperada. Parte da cadeia da resina tipo bisfenol é composta por um grupo mesogênico rígido e plano, e por isso, esperava-se que a deformabilidade da matriz fosse aumentada por causa da introdução de uma estrutura planar.

O arranjo das cadeias poliméricas no processo de fratura foi observado usando luz polarizada. Na superfície de fratura da resina tipo bisfenol, uma grande deformação plástica da matriz foi observada próxima da ponta da trinca. Os autores comprovaram que as cadeias do sistema contendo o grupo mesogênico são mais facilmente organizadas nessa região de grande deformação.

Vale ressaltar que os resultados apresentados nesse trabalho [80] dão ênfase à deformabilidade da cadeia polimérica, favorecendo as resinas que têm em sua estrutura um grupamento planar. Considerando outras propriedades, tais como resistência mecânica e química, as resinas tipo bisfenol-A se destacam. Assim sendo, no processo de seleção de um sistema polimérico, um balanço de todas as propriedades deve ser feito antes da escolha da resina, levando-se em conta a aplicação do produto.

A influência da adição de borracha CTBN sobre as propriedades mecânicas e térmicas de uma resina epóxi DGEBA foi avaliada no trabalho de Thomas *et al.* [78].

Os autores fizeram testes de tração, flexão e impacto em sete sistemas poliméricos: um sistema composto de resina sem CTBN e os demais com 5, 10, 15, 20, 25 e 35% de CTBN.

Uma queda gradual das resistências à flexão e à tração e dos módulos de elasticidade foi notada com o aumento da concentração da fase elastomérica. Isso, segundo os autores, pode ser devido ao aumento da quantidade relativa de borracha dissolvida na resina com o aumento da quantidade de borracha adicionada ao sistema.

Os valores de resistência ao impacto e energia de fratura aumentaram em função do aumento da quantidade de borracha até a adição de 15%. Posteriormente, uma diminuição desses valores foi observado.

No caso da energia de fratura, os autores atribuíram a queda dos valores ao efeito da plastificação da matriz em função de uma maior concentração de CTBN. A mudança nos valores de resistência ao impacto foi atribuído ao aumento do tamanho das partículas de CTBN. Os autores descrevem que com 15% de CTBN as partículas estão dispersas dentro da matriz reticulada e são responsáveis pela melhora das propriedades. Em maior concentração, uma reversão da característica morfológica ocorre, resultando em partículas de epóxi embebidas em uma matriz elastomérica. Dentro desse regime, o modo de falha foi diferente do observado com as partículas dispersas.

Kishore e Santra [81] desenvolveram um trabalho com resina epóxi reforçada com CTBN e cinza. O objetivo dos autores foi avaliar o papel individual e combinado de CTBN e cinza em um sistema epóxi submetido à compressão. As amostras foram preparadas com diferentes porcentagens em peso (1, 2, 3, 5, 10 e 20%) de CTBN e cinza individualmente e com a mistura deles, meio a meio, para apresentarem as mesmas proporções em peso.

Quando o CTBN e a cinza são adicionados juntos, o valor máximo de resistência foi obtido na amostra composta por iguais quantidades de ambos as cargas (*fillers*) constando de um total de 5% em peso.

Quando a cinza ou o CTBN é incluído separadamente na resina epóxi, a resistên-

cia à compressão aumenta e um valor máximo ocorre com a inclusão de 10% de cinza e 5% de CTBN. Depois, com a inclusão de reforços acima desses valores, é observada em ambos os grupos uma tendência de diminuição da resistência à compressão. As análises microscópicas mostraram característica de clivagem nas partículas de cinza, enquanto o elastômero exibiu bandas de deformação. Segundo os autores, a queda na resistência em níveis mais altos de elastômero pode ser atribuída à coalescência das partículas.

No trabalho de Ramos *et al.* [50], as propriedades mecânicas de uma resina epóxi DGEBA modificada com diferentes proporções em peso de CTBN (5, 10, 15 e 20%) e de cinza (5, 8, 12 e 15%) foram avaliadas.

A resistência ao impacto das amostras contendo apenas cinza diminuiu bruscamente com o aumento de até 8% do conteúdo de cinza. O valor de resistência ao impacto passou de 170 J/m, no caso da resina pura, para aproximadamente 85 J/m e 58 J/m com a adição de 4% e 8% de cinza, respectivamente. Posteriormente, a adição de mais cinza não modificou significativamente essa propriedade. Já nas amostras contendo apenas CTBN, foi observado um aumento gradativo da resistência ao impacto, que passou de 170 J/m (resina pura) para 230 J/m (com 20% de borracha).

Os autores fizeram ainda outras duas avaliações. Na primeira, fixaram a quantidade de CTBN em 15% e variaram a quantidade de cinza. Novamente, a resistência ao impacto diminuiu com o aumento da quantidade de cinza. Porém, em uma menor proporção, em função da presença de CTBN nas amostras. Na segunda, variaram a quantidade de CTBN com um valor fixo de 8% de cinza. A resistência ao impacto aumentou até a adição de 10% de CTBN, tendo passado de aproximadamente 58 J/m para aproximadamente 83 J/m. Acima de 10% de CTBN, os valores de resistência ao impacto não foram modificados.

As superfícies de fratura das amostras foram analisadas em MEV. Dessas análises, os autores constataram que nas amostras contendo cinza, a trinca desenvolveu-se preferencialmente através da interface matriz-partícula, e em alguns pontos através

da matriz. As micrografias das amostras com CTBN mostraram que as partículas foram parcialmente retiradas da matriz epóxi e parcialmente fraturadas. Quando somente cinza é adicionada à resina, o material fratura por um caminho frágil, enquanto a presença de CTBN leva o material a fraturar por um caminho mais similar aos materiais dúcteis.

O trabalho de Ramos [50], assim como o trabalho de Thomas *et al.* [78], apresentou dados sobre o comportamento da resistência ao impacto em função da variação na porcentagem de CTBN. Entretanto, até a adição máxima de CTBN utilizada pelos autores (20%), não foi observado uma queda nos valores dessa propriedade, nem a inversão de fase descrita por Thomas *et al.* [78]. Apesar de em ambos os trabalhos as resinas epóxi utilizadas serem à base de bisfenol-A, provavelmente as resinas não possuem a mesma estrutura química e o processo de formação de uma segunda fase rica em elastômero ocorreu em momentos distintos durante a cura dos sistemas poliméricos.

Tripathi e Srivastava [79, 82] desenvolveram dois trabalhos bastante semelhantes, mudando apenas a resina epóxi utilizada. Em ambos os trabalhos, eles avaliaram o efeito da adição de borracha sobre as propriedades mecânicas e térmicas de uma resina epóxi DGEBA com 5, 10, 15 20 e 25% de CTBN.

No primeiro trabalho [79], Tripathi e Srivastava utilizaram resina epóxi DGEBA LY 5052. Nesse trabalho, a T_g variou de maneira aleatória para cada amostra. Inicialmente, diminuiu com a adição de 5% de CTBN, em seguida aumentou, após a adição de 10 e 15% de borracha, e por último, com a adição de 25% de CTBN, caiu novamente, voltando ao valor de T_g da resina pura.

O comportamento das blendas sob tração foi semelhante ao de trabalhos citados anteriormente [70, 76, 78, 82]. Os autores observaram redução dos valores de resistência à tração e do módulo de elasticidade e um ligeiro aumento na deformação em função do aumento da quantidade de CTBN nas amostras. A resistência à tração, por exemplo, passou de aproximadamente 45 MPa, no caso da resina pura, para aproximadamente 5 MPa após a adição de 25% de CTBN.

A resistência à flexão apresentou uma queda gradual com o aumento da concentração da fase elastomérica. Esse comportamento também foi observado por Ochi *et al.* [80]. A amostra de resina pura apresentou um valor de aproximadamente 130 MPa e após a adição de 25% de CTBN, esse valor caiu para aproximadamente 30 MPa.

A resistência ao impacto apresentou um máximo com a adição de 15% de CTBN (aproximadamente 48 Jcm^2). A adição de uma quantidade maior do elastômero, no caso 25%, promoveu uma queda brusca da resistência ao impacto, que passou para aproximadamente 20 Jcm^2 . Em análise por MEV, os autores observaram na amostra com 25% de CTBN uma inversão de fases, fenômeno também descrito por Ochi [80].

No segundo trabalho [82], Tripathi e Srivastava utilizaram resina epóxi DGEBA LY 556. Mecanicamente (sob tração e flexão) e nas análises de T_g as amostras se comportaram de forma diferente das amostras do primeiro trabalho. No caso da T_g , os valores diminuíram com o aumento da quantidade de CTBN adicionado ao sistema.

Sob tração, foi observado inicialmente um ligeiro aumento no valor de resistência, com a adição de 5% de CTBN, que se manteve na amostra com 10% do elastômero. A resistência passou de aproximadamente 44 MPa (resina pura) para aproximadamente 48 MPa. Só após a adição de maiores quantidades da borracha à resina, o valor da resistência à tração diminuiu, passando para aproximadamente 24 MPa após a adição de 25% de CTBN. Esse comportamento não foi observado em nenhum outro trabalho. Geralmente, a adição de apenas 5% de borracha é suficiente para diminuir a resistência à tração da amostra ([36, 83, 84]). Os autores ignoraram esse acontecimento e não fizeram qualquer comentário com o intuito de explicar o fenômeno.

A resistência à flexão, ao contrário do apresentado nos demais trabalhos, apresentou inicialmente um elevado aumento após a adição de 5% de CTBN, passando de aproximadamente 66 MPa (resina pura) para aproximadamente 102 MPa. Só então,

após a adição de maiores quantidades de CTBN, a resistência à flexão apresentou uma redução gradativa. A redução na resistência à flexão é devido à incorporação de borracha dissolvida na matriz; os próprios autores relatam. Mas, não comentam o fato do aumento brusco no valor de resistência da amostra contendo 5% de CTBN.

A diferença entre os resultados apresentados nos dois trabalhos, [79] e [82], poderia está relacionada ao fato das resinas serem diferentes, que proporcionaria distinta interação com o CTBN. Entretanto, as análises por FTIR de ambos os trabalhos mostram resultados iguais: a adição de CTBN nas resinas epóxi promoveu reação química entre os grupos oxiranos (das resinas) e carboxílicos (do CTBN). Os autores descrevem que o fato dos picos em 912 e 841 cm^{-1} (referentes ao grupo oxirano) e os picos em 1735 e 1712 cm^{-1} (atribuídos ao grupo carboxílico do CTBN) não terem sido observados no espectro da amostra contendo 15% de CTBN, indica a ocorrência de reação entre a resina e o elastômero. O pico do grupo nitrila do elastômero (2239 cm^{-1}) também não foi observado nos espectros das amostras resina/CTBN, sendo um indicativo de que esse grupo também participou da formação do sistema polimérico.

Sobre o efeito da tenacificação da resina nas propriedades mecânicas de tubos de compósito, apenas dois trabalhos mais recentes foram encontrados na literatura ([85] e [86]). Zhang *et al.* [85] descrevem outros trabalhos que tratam desse tema. Em dois deles, foi observado um aumento na resistência ao crescimento de trinca em tubos de compósito com matrizes tenacificadas (Chiao *et al.* em 1975 e Penn *et al.* em 1977) e, em outro, foi observado um aumento na pressão de explosão (pressão interna) em vasos de pressão quando a matriz foi tenacificada com CTBN (Huston e Bascom em 1974).

No trabalho de Zhang *et al.* [85], tubos de compósito (epóxi tenacificada com CTBN/fibras de vidro E), com camadas de reforço a $\pm 50^\circ$, foram testados sob pressão interna. Ao contrário dos trabalhos citados pelos autores e dos resultados obtidos na presente tese, os tubos com 10% de CTBN na matriz apresentaram menor valor de pressão de ruptura do que os tubos preparados com resina não modificada.

Contudo, a deformação foi maior para os tubos com CTBN na matriz. Segundo os autores, esse comportamento é devido ao fato de que, embora a matriz tenacificada dos tubos apresente maior resistência ao crescimento de trinca, a sua rigidez é menor.

Warrior *et al.* [86] desenvolveram tubos de compósito com dois tipos de mantas de fibra de vidro (com fibras contínuas $0^\circ/90^\circ$ e com fibras aleatórias) e dois tipos de resina (uma resina poliéster e uma viniléster modificada com borracha). Os autores observaram que os tubos preparados com manta contendo fibras aleatórias apresentaram, sob compressão, maior valor de absorção de energia e de tenacidade à fratura e que, independente do tipo de manta, o aumento da tenacidade da resina reduz o comprimento da trinca central, aumentando a resistência das fibras e promovendo, desse modo, uma maior capacidade de absorção de energia.

O confronto dos resultados apresentados nesta seção mostra claramente que o CTBN influencia nos mecanismos de falha das resinas epóxi e dos compósitos nos quais se encontram inseridos. Entretanto, tem que se levar em conta sua reação com a resina/endurecedor, a presença de partículas dispersas ou aglomeradas no sistema polimérico, o ciclo de cura, a adesão fibra-matriz, o tipo de teste e as propriedades analisadas. A modificação de apenas um desses parâmetros promove resultados contraditórios entre si.

3.2 *Risers* de Compósito

Johnson *et al.* [60] descrevem que, embora o desenvolvimento de risers compósitos tenha iniciado há 27 anos, somente por volta de 2001 atingiram um estado viável para comercialização. Na realidade, o estudo inicial de *risers* de compósito aconteceu em 1950, quando a *Koch Exploration & Development Company* iniciou o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras de vidro para produção de petróleo em poços altamente corrosivos [5]. O esforço foi continuado pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) e Aeroespacial em 1979, resultando no desenvolvimento e testes de tubos de compósito rígidos reforçados com fibras de carbono e vidro para aplicações *offshore*.

Ochoa e Salama [87] fizeram uma revisão sobre os avanços na fabricação de *risers* de compósito nos últimos 25 anos. Nesse trabalho, os autores discorrem sobre datas, grupos idealizadores de projetos e tipos de testes realizados durante todos os períodos. Entretanto, assim como em outros trabalhos que fazem o levantamento do desenvolvimento de *risers* de compósito ao longo dos anos ([4, 5, 60]), nenhum resultado é apresentado.

De 1979 a 1993, alguns tubos de fibras de vidro ou carbono foram fabricados e testados pelo Instituto Francês de Petróleo. Testes mecânicos verificaram a pressão de colapso e ruptura, tensão máxima e dobramento. Testes de fadiga em tração, pressão interna e fluência foram executados, além da avaliação dos efeitos do envelhecimento em petróleo, água, CO₂, H₂S, água do mar e radiação solar. Em 1983, seis tubos híbridos de fibra de carbono e vidro de 15 m de comprimento e diâmetro interno de 101,6 mm foram fabricados e testados com sucesso como linhas de controle de poço durante três campanhas no Mar do Norte [87].

Em 1985, o IFP iniciou um programa conjunto entre indústrias para fabricar oito *risers* de compósito de produção, de diâmetro interno de 228,6 mm. Em seis desses *risers*, foram feitos testes de fadiga, dobramento e pressão de ruptura. Em 1988, o IFP iniciou o segundo programa de união entre indústrias para estender o desenvolvimento do trabalho através de análises de durabilidade e tolerância a danos, e teste de fadiga de tração cíclica. Em 1989, o IFP propôs o terceiro projeto de união entre indústrias para efetuar testes no mar de três juntas de *risers* de compósito. Esse programa fracassou por não obter “parceiros” adequados. Os resultados desse trabalho prévio foram encorajadores, mas não avançaram por falta de qualificação e demonstração das vantagens de custos de um *riser* de compósito em um ambiente de serviço *offshore*.

Em 1993, um novo programa conjunto entre indústrias foi proposto pelo IFP, Lincoln Composite e Coflexip. O objetivo do programa foi demonstrar a adequabilidade de um *riser* de compósito de produção e avaliar a efetividade de custos. Entretanto, assim como o programa anterior, esse programa falhou na obtenção de

parcerias adequadas. Contudo, tornou-se a base para os projetos do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) em parceria com o departamento de comércio dos Estados Unidos em 1995, através do programa de tecnologia avançada (ATP).

Ochoa e Salama [87] relatam que, apesar da experiência ganha e dos dados de desempenho produzidos pelos programas NIST/ATP, assim como o alto nível de interesse nas vantagens econômicas dos *risers* de compósito, a aplicação comercial desses *risers* permaneceu provisória por causa das incertezas, associadas com a dificuldade de introduzir a nova tecnologia.

Na tentativa de reduzir as incertezas associadas à utilização de *risers* de compósito, um projeto conjunto entre indústrias formado pela Kværner Oilfield Products e Norske Conoco (KOP/Conoco) foi empreendido para qualificar e instalar juntas de *risers* de compósito na plataforma TLP (Plataforma de Pernas Atirantadas) Heidrun no Mar do Norte. De acordo com Ochoa e Salama [87], a seleção da TLP Heidrun como local para demonstrar a aplicação das juntas foi importante porque impôs carregamento e condições de operação mais severas.

Apesar da junta de compósito ter demonstrado claramente a maturidade da indústria de compósitos para satisfazer os rigorosos requisitos *offshore*, essa não foi considerada a solução mais econômica, devido ao uso de *liner* e conectores de titânio. Assim, o próximo passo foi fabricar e qualificar juntas de *risers* de compósito com conectores e *liner* de aço. Esse projeto foi selecionado como a base para demonstração do *riser* de compósito no campo de Magnólia no Golfo do México a 1433 m de profundidade. A meta era instalar de 6–10 juntas em uma linha de *riser*. Entretanto, embora toda a qualificação da junta tenha sido completada, a demonstração em campo foi suspensa quando defeitos no *liner* foram descobertos [87].

Storhaug *et al.* [88] e Bøtker e Johannessen [89] também discorrem sobre esse projeto formado pela união das indústrias KOP e Conoco em seus trabalhos. Em ambos os trabalhos, os autores relatam que a KOP/Conoco se envolveu em vários estudos direcionados ao projeto e qualificação de *risers* de compósito de produção e perfuração.

Os autores relatam que após um extensivo programa de testes e qualificação, um *riser* de 15 m de comprimento e 22” de diâmetro interno foi usado em uma operação de perfuração no Mar do Norte, como citado anteriormente por Ochoa e Salama [87]. O *riser* testado foi fabricado a partir do processo de enrolamento filamentar, apresentando um total de aproximadamente 40 camadas de fibras de carbono e carbono/vidro aplicadas nas direções longitudinal e circunferencial. O teste foi um sucesso. Entretanto, a dificuldade de se instalar novas tecnologias no sistema *ofshore* permaneceu.

Vários trabalhos voltados ao desenvolvimento de *riser* de compósito têm sido feitos. No entanto, a acessibilidade desses não é tão simples. A maioria deles é publicada em conferências da área *offshore*, onde o acesso às publicações é mais restrito. Alguns desses trabalhos envolve apenas simulação ([6, 7, 9, 10]) e outros relatam testes em laboratórios ([8, 11, 90, 91]). Em comum entre esses trabalhos é a falta de dados e resultados relacionados aos *risers* desenvolvidos/testados.

Meniconi *et al.* [6] desenvolveram um trabalho com o objetivo de investigar a viabilidade técnica do uso de tubos híbridos de compósito como *risers* de produção para uma plataforma TLP em 1000 m de profundidade. A distribuição das forças axial e momento de dobramento aplicadas ao *riser* foram calculadas pela análise hidrodinâmica de elementos finitos do programa ABAQUS, levando em consideração condições ambientais extremas, grandes deslocamentos, ondas, correntes e movimentos da plataforma que podem ocorrer em tempestades periódicas de 100 anos.

O projeto é referente a um *riser* híbrido de 220 mm de diâmetro interno constituído de resina epóxi reforçado com fibras de carbono e vidro. A estrutura do compósito consiste de duas camadas (interna e externa) de fibra de vidro E/epóxi a 90°, uma camada de fibra de carbono/epóxi a $\pm 20^\circ$, um *liner* interno de borracha Bruna-N nitrila e um revestimento externo de polipropileno. Os resultados foram apresentados na forma de envelope de falha. Para os autores, a principal conclusão dessa pesquisa é que os *risers* de produção de compósito são tecnicamente viáveis e

a principal vantagem é a possibilidade de redução do tamanho da plataforma devido à diminuição do peso do *riser*.

Beyle *et al.* [9] desenvolveram um trabalho de estimativas numéricas para verificar a dependência entre a espessura, massa e fator de segurança de metais e do compósito. Seis combinações de materiais foram obtidas a partir da combinação dos três tipos de *liner* metálico (aço, titânio e alumínio) com compósito de carbono e de vidro. Os resultados mostraram que é possível, a partir da adição de um reforço de compósito, reduzir consideravelmente a espessura e a massa dos *risers* e assim o fator de segurança. Por exemplo, o fator de segurança para cálculos de cargas em um *riser* fabricado de liga de alumínio com espessura de parede de 21,7 mm é de 7,81. Quando o tubo de alumínio é reforçado com uma camada de 31,4 mm de compósito, sua espessura pode ser reduzida para 2,0 mm e o fator de segurança cai para 2,58. Para os autores, essa combinação *liner*/reforço de compósito é ideal para garantir a resistência dos tubos paralelamente à redução de peso.

Tarnopol'skii *et al.* [7] estimaram o potencial de compósitos avançados para dois tipos de aplicações, *riser* e tensões (linhas verticais de fixação de plataforma). Nesse trabalho, os autores enfatizaram a importância dos compósitos na tecnologia *offshore* no novo século, e avaliaram a utilização de *risers* metal-compósito tensionados no topo sob ação de pressões interna e externa, gravidade, e forças de tensão de topo. Eles consideraram o *riser* como cordão flexível onde a tensão de topo é igual ao peso do *riser*, com raio interno de 0,114 m, pressão interna de 34,5 MPa e fatores de segurança 3,0 e 4,0 para metais e compósitos, respectivamente. Através da teoria da membrana de cascas, calcularam a dependência entre a massa e o comprimento do *riser*.

Os autores apresentam um exemplo de estrutura de *riser* de compósito e descrevem a importância de cada camada do *riser*. Para os autores, o *riser* deve consistir de: uma camada de metal interna, que age como um mandril para o enrolamento das camadas de compósito e assegura a estanqueidade do *riser*, camadas de compósito formada pelo enrolamento circunferencial do reforço, para fornecer resistência

à pressão interna e externa e camadas helicoidais, para suportar as cargas axiais.

Os resultados preliminares mostraram que o potencial de utilização para o aço como um material estrutural é restrito a profundidades de pouco mais de 1000 m e que a massa de um *riser* de material compósito é muito menor, quando comparado ao melhor *riser* metálico, de titânio. Os autores finalizam o trabalho descrevendo que compósito avançado é a melhor escolha possível para exploração de poços em profundidades maior do que 1500 m.

O objetivo do trabalho desenvolvido por Souza *et al.* [10] foi estudar eventuais falhas em *risers* de compósito, considerando a ação de esforços combinados, tais como: a pressão interna por ação do fluido, a pressão externa por ação da água do mar e a tração e flexão do próprio corpo do *riser*. As análises foram realizadas pelo método de elementos finitos, utilizando o software ANSYS 8.1. Os *risers*, de diâmetro externo de 0,4 m e interno de 0,34 m, foram analisados como em profundidade de 1000 m, com tração axial de 3747 kN, sujeitos a uma carga distribuída triangular (correspondente às correntes marinhas), com velocidade igual a 0,33 m/s. Também foi considerado o peso específico da água de 1000 kg/m^3 e o coeficiente de arrasto 1,2.

Pelo critério da distorção máxima, os autores observaram que as tensões resultantes das tensões combinadas que apresentam as maiores magnitudes, encontram-se, em ambos os *risers* (de aço e de compósito), próximas da cabeça do poço e no topo do *riser*. O *riser* metálico apresentou uma deformação máxima (curvatura) de 18,61 m em função das tensões as quais estava sendo submetido, enquanto o *riser* de compósito apresentou uma deformação de 31,72 m. A maior deformação dos *riser* de compósito já era esperada devido ao seu menor módulo de elasticidade longitudinal. Para os autores, a análise por elementos finitos permite concluir que o *riser* em material compósito atende às solicitações médias de esforços combinados, mostrando-se uma alternativa viável ao *riser* metálico.

Johnson *et al.* [8] desenvolveram um trabalho com o objetivo de projetar um *riser* de compósito que tivesse a credibilidade dos *risers* de aço já existentes, mas

com custo consideravelmente menor. Um total de 90 protótipos foram produzidos.

Os tubos foram fabricados pelo processo de enrolamento filamentar molhado, consistindo de uma estrutura compósita híbrida de fibras de carbono e vidro em uma matriz epóxi. A sequência de camadas para fabricação dos tubos foi: camadas híbridas de fibras de vidro/carbono circunferencial seguida de camadas de fibras de carbono enroladas em baixo ângulo e entre essas, camadas de fibra de vidro circunferencial. A cura da matriz foi feita a partir da aplicação de calor, e após a remoção do mandril, *liners* e revestimentos externos de termoplástico foram instalados nos tubos. As amostras foram testadas sob condições combinadas de pressão externa e tração axial.

Dos 90 protótipos produzidos, 65 foram testados sob diferentes condições de carregamento. Desses, 6 foram testados sob pressão externa combinada com tração axial e o valor médio obtido foi de 11635 psi (aproximadamente 80 MPa). Os demais testes os autores citam, mas não apresentam os resultados. Nesse trabalho, também não foi descrito o ângulo do reforço de carbono nem o número de camadas utilizadas para cada reforço. Os autores concluem que o *riser* desenvolvido apresentou custo e desempenho competitivo com o objetivo do projeto.

Sparks e Odrú [11] apresentaram em um artigo resultados de um programa de união de empresas para qualificar tubos de compósitos de alto desempenho, feitos de fibras de vidro e carbono, com 9" de diâmetro interno, com *liner* e revestimento externo elastomérico. A resina utilizada, a quantidade de camadas e os ângulos de enrolamento não foram descritos. O programa projetou, fabricou e testou seis amostra de tubos. Os autores relatam que nenhuma dificuldade foi encontrada para a produção dos tubos.

No teste de fluência, um tubo foi ensaiado. A pressão interna foi mantida a 35 MPa por uma semana e nesse período a deformação foi monitorada. Nenhuma evolução foi detectada. No teste de tração, o tubo foi aquecido internamente a 110°C. A falha ocorreu quando a tensão alcançou 475 toneladas, 5,5% maior do que a especificação. O teste de explosão foi feito em temperatura ambiente. A pressão

máxima foi de 111 MPa, 6% maior do que a especificação.

Segundo os autores [11], o programa demonstrou que é possível fabricar tubos de compósito para uso como *riser* de produção em plataformas TLP.

O objetivo do trabalho de Bindingsbo e Slagsvold [90] foi desenvolver uma seção de *riser* de 14 m e 8" de diâmetro interno. O tubo consiste de um *liner* termoplástico recoberto com compósito de fibra de carbono/resina. Também nesse trabalho, não foram descritos os ângulos de enrolamento do reforço, o número de camadas e o tipo de resina utilizada. Os autores relatam que não houve problema de fadiga e que os *risers* de compósito flexíveis desenvolvidos são viáveis para profundidades de 300 m.

O trabalho de Slagsvold e Gryta [91] apresenta um resumo de teste em pequena escala de um *riser* de compósito flexível. Os autores utilizaram um termoplástico como *liner* e como revestimento externo. Maiores detalhes não são fornecidos. O único resultado apresentado é um comentário acerca da estabilidade do tubo: a primeira seção de tubo (110 mm de diâmetro interno) demonstrou ter condições estáveis em 50 MPa de pressão externa, 15 MPa de pressão externa e raio de dobramento de 4,6 m. Os autores finalizam o trabalho, discorrendo sobre a viabilidade comercial e técnica dos sistemas de *riser* de compósito, especialmente para águas profundas.

No trabalho de Silva [92], foram produzidos tubos de compósitos (epóxi/fibras de S ou E) com reforços a 88° e $\pm 55^\circ$ com diferentes sequências de empilhamento e quantidades de camadas. Os tubos foram testados hidrosticamente sob pressão externa e, posteriormente, analisados numericamente, utilizando o programa de elementos finitos ABAQUS.

Dois tubos com doze camadas e mesma sequência de empilhamento (4 circunferenciais/4 helicoidais/4 circunferenciais) foram produzidos com fibras de vidro E e S. Os autores observaram um aumento de aproximadamente 70% na resistência ao colapso quando utilizaram fibras de vidro do tipo S. A pressão de colapso passou de 4,65 MPa, no tubo com fibra de vidro E, para 7,90 MPa no tubo com fibra de vidro S. Um aumento maior da pressão de colapso foi obtido para o tubo produzido com

fibra de vidro S contendo 14 camadas de compósito; nesse caso a pressão de colapso foi de 17,40 MPa.

O autor observou ainda que a sequência de empilhamento das camadas no tubo influencia significativamente os valores de pressão de colapso. Um tubo contendo fibra de vidro E com 8 camadas circunferenciais e 8 camadas helicoidais colapsou sobre pressão de apenas 1,45 MPa. Silva [92] observou que a ausência de camadas circunferenciais internas no tubo promoveu a falha prematura da matriz do compósito.

Odrú e Poirette [93] fizeram uma avaliação técnica e econômica de sistemas de *riser* de compósito. O trabalho apresentou um estudo para comparar *riser* de compósito e de aço. A principal conclusão dos autores foi que nas condições amenas do Golfo da Guinéia ou do Brasil, ambos os tipos são tecnicamente viáveis; embora que para águas ultraprofundas o *riser* de aço atinja seus limites físicos. Para os autores, a aplicação de compósitos podem ser interessante nesse tipo de sistema *offshore*, mas seu uso dependerá fortemente da disponibilidade de tubos fabricados em grandes comprimentos e a baixo custo. Para Ochoa e Salama [87], as vantagens em longo prazo da utilização de compósitos compensa qualquer investimento.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Este capítulo discorre sobre os materiais e as metodologias de fabricação e de análise empregados no desenvolvimento da tese. Na seção 4.1 são descritos os materiais utilizados assim como suas propriedades e indicações e na seção 4.2 são descritas as metodologias utilizada em cada etapa desse trabalho.

4.1 Materiais

Uma resina polimérica, um agente flexibilizante e o elemento de reforço foram os materiais básicos utilizados no desenvolvimento dessa tese. Nas subseções a seguir foram feitas as descrições desses materiais.

4.1.1 Matriz Polimérica

A matriz polimérica utilizada no presente trabalho consiste de um sistema polimérico de resina epóxi DGEBA ora modificado com um agente de tenacificação, ora puro.

O *sistema polimérico* utilizado é composto por uma resina epoxídica DGEBA, de cura a quente, com peso equivalente de grupo epóxi na faixa de 5,30 - 5,45 eq/kg, cujo nome comercial é Araldite-1556, um agente de cura (endurecedor) anidrido, um ácido anidrido cujo nome comercial é Aradur-917 e um acelerador/iniciador imidazole denominado comercialmente de DY70; todos fabricados pela Huntsman Ltda. Este sistema polimérico é indicado para produção de compósitos de alto

desempenho para os processos de enrolamento filamentar e pultrusão.

A Tabela 4.1 apresenta as características do sistema polimérico e as proporções em peso de cada componente.

Tabela 4.1: Características do sistema polimérico e proporções usadas

Dados	Resina	Agente de Cura	Acelerador
Nome	Araldite LY-1556	Aradur 917	DY-070
Base	epóxi	anidrido	imidazole
Razão em Peso	100	90	2
Densidade a 25°C (g/cm ³)		0.98–1,15	
Viscosidade a 25°C (mPa s)	10000–12000	50–100	≤ 50
Tempo de Gel a 80°C (min)		65–75	

Fonte: Huntsman Ltda.

O *agente de tenacificação* usado foi a borracha poliácrlonitrila butadieno carboxilado, produzido pela Sigma-Aldrich. A Tabela 4.2 apresenta as características do CTBN.

Tabela 4.2: Características do CTBN

Propiedades	CTBN
Conteúdo de acrilonitrila (% em peso)	18
Viscosidade a 25°C (mPa S)	270000
T _g (°C) (DSC)	-66
Densidade (g/cm ³)	0,96

Fonte: Sigma-Aldrich.

4.1.2 Reforço

Para o desenvolvimento de laminados e tubos compósitos, foram utilizadas fibras de vidro tipo-S2 de alta resistência, produzidas pela Owens Corning, com densidade de 2,46 g/cm³, tex 675 (675 g/km) e silanizada para utilização com resina epóxi. As fibras estão na forma de “*single-end roving*”, que são *rovings* terminados

com uma única ponta, indicado para processamento de compósitos por enrolamento filamentar.

4.2 Metodologias

O desenvolvimento da tese foi dividido em três etapas. A primeira etapa foi de *modificação e caracterização da matriz polimérica*, a segunda foi dedicada ao *processamento e caracterização de laminados compósitos*, e a terceira dedicada ao *processamento e caracterização dos tubos de compósito*. As seções subsequentes foram separadas em função dessas três etapas.

4.2.1 Modificação e Caracterização da Matriz Polimérica

A modificação e caracterização da matriz polimérica foram feitas a partir de uma sequência de atividades. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma dessas atividades e em seguida será feita a descrição de cada uma delas.



Figura 4.1: Fluxograma de atividades para o desenvolvimento e caracterização dos sistemas poliméricos.

Adição de Flexibilizante

A modificação do sistema de resina epóxi foi realizada através da adição de diferentes porcentagens em peso (5%, 10% e 15%) de borracha CTBN. Os materiais foram pesados em uma balança analítica digital OHAUS-200 g com precisão de 0,0001g. Antes da adição do acelerador e do endurecedor, foi feita uma pré mistura da resina com CTBN durante aproximadamente trinta minutos, uma vez que foi visto ser esse

tempo suficiente para uma boa homogeneização da mistura. A cura dos sistemas assim produzidos foi efetuada em uma estufa modelo Q317M42 da marca Quimis. O ciclo de cura usado foi indicado pelo fabricante, sendo 4h a 80°C e 4h a 120°C. Após esse tempo, verificou-se por ensaio em um calorímetro, que o sistema estava totalmente curado, como será visto posteriormente.

Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina eletromecânica EMIC DL 10000 de 100 kN de capacidade, localizada no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM). As seguintes condições experimentais foram adotadas: célula de carga de 5 kN, velocidade de deslocamento do travessão de 1,0 mm/min e extensômetro EMIC posicionado no centro do corpo-de-prova, apresentando um distanciamento de 26,3 mm entre suas duas garras. Os resultados foram adquiridos na forma de carga (N) e deslocamento (mm) e foram devidamente transformados em tensão (MPa) e deformação (%).

Os corpos-de-prova (6 de cada sistema) foram produzidos segundo a Norma ISO 527-2, em moldes de aço. As dimensões indicadas pela Norma e a fotografia do molde são apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

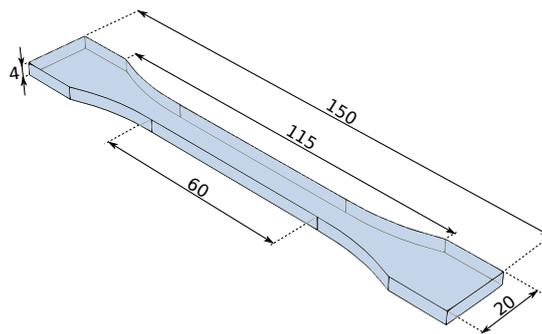


Figura 4.2: Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2.

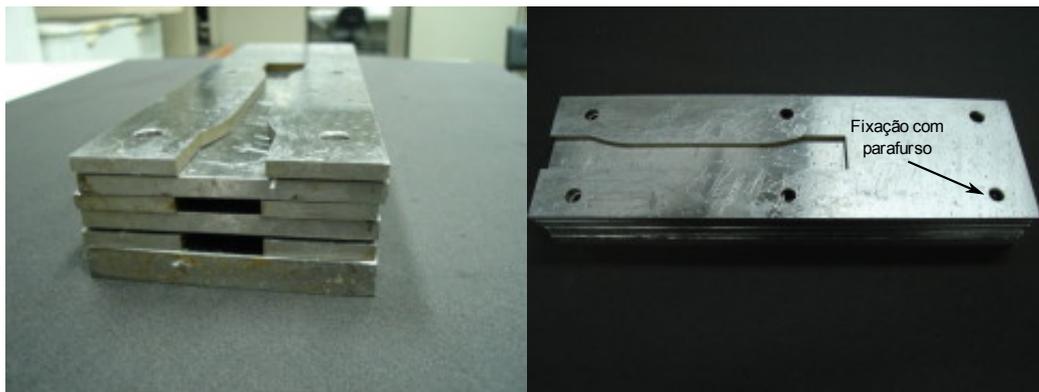


Figura 4.3: Molde utilizado para a fabricação dos corpos-de-prova para ensaio de tração de acordo com a Norma ISO 527-2.

Análise Fractográfica

Imagens das superfícies de fratura foram obtidas em microscópio estereoscópico da marca Stemi, modelo SV6 KL 1500, com o auxílio de uma câmara digital, da marca Nikon modelo Coolpix 4300, ambos do Laboratório de Compósitos do PEMM, e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM, modelo 6460LV do Laboratório de Microscopia do PEMM.

A preparação das amostras para análise em MEV consistiu em cobrir a região de fratura com uma fina camada de ouro e fazer uma ponte de corrente com cola prata.

Análises Térmicas

As temperaturas de transição vítrea das amostras com e sem CTBN (3 amostras de cada) foram determinadas em um analisador dinâmico-mecânico (DMA-*Dynamic Mechanical Analyzer*), fabricado pela PekinElmer Instruments, Modelo 7e. As seguintes condições experimentais foram adotadas: frequência de oscilação de 1 Hz, amplitude de $10\ \mu\text{m}$, força estática de 330 mN e força dinâmica de 300 mN.

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimeter*) foi utilizada para verificar se o ciclo de cura, o qual os sistemas poliméricos foram submetidos, foi suficiente para promover a sua cura completa. Foi feita

uma corrida inicial de 0°C a 250°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, seguida de um resfriamento rápido e reaquecimento na mesma taxa da primeira corrida. Foi utilizado um calorímetro (DSC) da Perkin-Elmer, modelo Diamond, calibrado com índio. As corridas ocorreram em uma atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 20 ml/min.

A análise da estabilidade dos sistemas poliméricos em função da temperatura foi feita em um equipamento de análise termogravimétrica, modelo TGA *Pyris 1* da PerkinElmer. Foi feita uma corrida de 0°C a 700°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão de nitrogênio na amostra de 20 ml/min e vazão de nitrogênio na balança de 40 ml/min.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectômetro *Spectrum One* FTIR da PerkinElmer, na região de 4000-500 cm^{-1} , resolução de 4,0 cm^{-1} . As amostras de CTBN (3) e de resina modificada com CTBN (3) foram misturadas com brometo de potássio - KBr (1:1) e posteriormente foram prensadas para formar uma pastilha de 15 mm de diâmetro. No caso da amostra de resina/CTBN, foi necessário fazer a pulverização e só então misturar o pó ao KBr.

Todos os equipamentos de análise térmica e FTIR estão localizados no Laboratório de Termoanálise e de Reologia da Escola de Química/UFRJ.

4.2.2 Processamento e Caracterização de Laminados Compósitos

As atividades relacionadas ao processamento e caracterização dos laminados compósitos são apresentadas no fluxograma abaixo (Figura 4.4). A seguir, será feita uma descrição de cada uma dessas atividades.

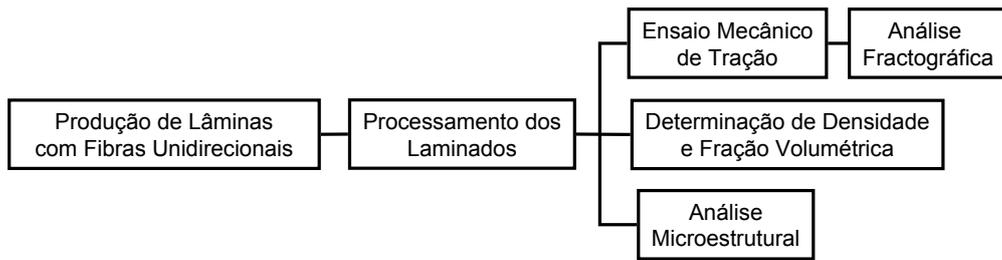


Figura 4.4: Fluxograma de atividades para o processamento e caracterização dos laminados compósitos.

Produção de Lâminas com Fibras Unidirecionais

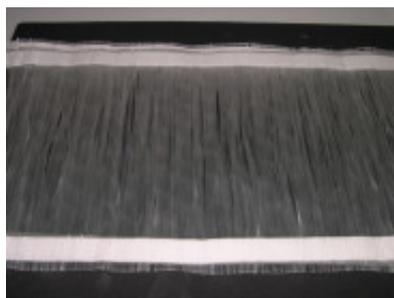
Para a fabricação das lâminas de fibra, foi utilizada a técnica de enrolamento filamentar manual, com enrolamento circunferencial do reforço. A Figura 4.5 apresenta os passos envolvidos nesse processo.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5: Etapas da produção de lâminas de fibra: (a) enrolamento manual da fibra, (b) fixação das fitas adesivas e (c) lâmina de fibra unidirecional.

A fibra foi enrolada ao longo de todo o cilindro com auxílio de uma manivela acoplada ao mesmo (Figura 4.5(a)). Após o enrolamento, duas tiras de fita adesiva

foram coladas sobre a camada de fibras na direção longitudinal, distando cerca de 5 mm uma da outra (Figura 4.5(b)). Com auxílio de um estilete as fibras foram cortadas no espaço existente entre as duas tiras adesivas ao longo de todo o cilindro. Cada uma dessas camadas deu origem a uma lâmina de fibra unidirecional (Figura 4.5(c)).

Processamento dos Laminados

Após a obtenção das lâminas de fibras, foram fabricadas placas de compósitos com reforço longitudinal pelo método de laminação manual. Para tanto, determinou-se inicialmente a fração em peso de fibras a partir da fração volumétrica pré-determinada.

$$\omega_f = \frac{m_f}{m_c} = \frac{\rho_f \cdot \phi_f}{\rho_c} \quad (4.1)$$

em que ω denota fração em peso, m massa, ρ massa específica e ϕ fração volumétrica. Os índices c , m e f denotam compósito, matriz e fibra, respectivamente. A massa específica do compósito (ρ_c) requerida na fórmula foi obtida pela Regra das Misturas Direta, dada pela equação 4.2. As massas específicas da fibra (ρ_f) e da matriz (ρ_m) foram fornecidas pelos fabricantes.

$$\rho_c = \rho_m \cdot \phi_m + \rho_f \cdot \phi_f \quad (4.2)$$

Dois tipos de laminados foram processados:

- a) um laminado com 5 camadas de fibra e 6 camadas de resina com CTBN;
- b) um laminado com 5 camadas de fibra e 6 camadas de resina sem CTBN.

O cálculo foi feito para que a fração volumétrica de fibras dos laminados fosse de 40% (fração volumétrica obtida no tubos). O ciclo de cura utilizado foi o mesmo descrito anteriormente no desenvolvimento da matriz polimérica.

Determinação da Massa Específica e da Fração Volumétrica de Fibras dos Laminados

Para cada laminado compósito, foram realizadas medidas de massa específica e de fração volumétrica de fibras. Foram utilizados o método da queima, para determinação da fração de massa de fibras, e o método de diferença de volume, utilizando um picnômetro, para determinar a massa específica do compósito.

A massa de fibras é obtida pela diferença de peso das amostras de compósito antes e após a queima da matriz polimérica. Para tanto, seis amostras de cada laminado, previamente pesadas em cadinhos, foram levadas a um forno da marca Eroeletronic, onde permaneceram durante duas horas a 500°C. O forno utilizado encontra-se no Laboratório de Processamento Térmicomecânico (Termic 2) do PEMM.

A fração volumétrica de fibras é dada por:

$$\phi_f = \frac{m_f \rho_c}{\rho_f m_c}, \quad (4.3)$$

Ensaio Mecânicos de Tração

Os corpos-de-prova (8 de cada laminado) destinados à execução dos ensaios de tração foram obtidos a partir do corte das placas de laminados nas dimensões sugeridas pela norma ASTM D3039M. Uma ilustração esquemática da geometria do corpo-de-prova pode ser vista na Figura 4.6.

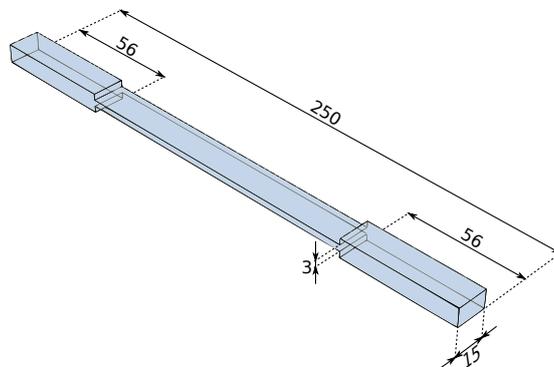


Figura 4.6: Dimensões do corpo-de-prova utilizado para ensaio de tração.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal

EMIC, descrita anteriormente, utilizando-se célula de carga de 10 kN e velocidade de travessão de 2 mm/min. O deslocamento foi medido utilizando extensômetro EMIC posicionado no centro do corpo-de-prova, com distanciamento de 26,3 mm entre suas duas garras.

Análises Fractográfica e Microestrutural

As imagens das superfícies de fratura foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura descrito anteriormente, seguindo os mesmos procedimentos. As imagens para análise microestrutural foram obtidas em um microscópio óptico, da marca OLYMPUSA, modelo BX60. Para tal, foram preparados cupons de tamanho 10 x 20 mm² a partir do embutimento das amostras (cortadas nas direções transversais e longitudinais) em resina epóxi. Após o preparo, as amostras foram lixadas e polidas para posterior análise microscópica.

4.2.3 Processamento e Caracterização dos Tubos de Compósito

Na Figura 4.7, é apresentado o fluxograma da sequência de atividades para o processamento e caracterização dos tubos de compósito e em seguida as atividades serão descritas.

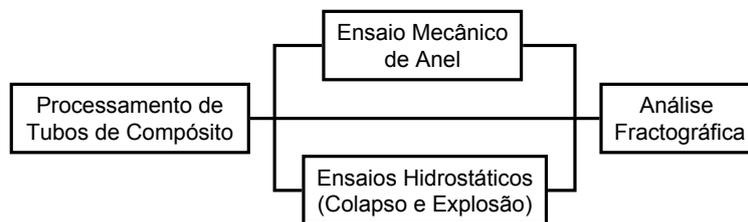


Figura 4.7: Fluxograma das atividades para o processamento e caracterização de tubos de compósitos.

Processamento dos Tubos de Compósito

Os tubos compósitos foram processados em uma máquina de enrolamento filamental de dois eixos da Tecservice, para mandris entre 30 e 500 mm de diâmetro e até 3 m de comprimento. Foram utilizados dois tipos de mandril: um mandril maciço de aço, próprio do equipamento, de 4,5” de diâmetro externo (114,3 mm), e um mandril colapsável de aço de 4” de diâmetro externo (101,6 mm), desenvolvido no Laboratório de Materiais Compósitos do PEMM.

O mandril colapsável, consiste de um tubo bipartido com um conjunto de cabeças móveis nas pontas para que essas possam ser acopladas à máquina de enrolamento filamental e à estufa.

A Figura 4.8 apresenta os passos para a fabricação dos tubos. Inicialmente, para facilitar a retirada do tubo de compósito, a superfície do mandril foi tratada com um agente desmoldante, Figura 4.8(a), e revestida com uma folha de teflon, Figura 4.8(b). Posteriormente, com o objetivo de melhorar a superfície interna do tubo, o mandril foi revestido de um tecido de poliéster e recoberto com a resina polimérica, Figura 4.8(c). Os tubos foram então produzidos tipo “sanduíche” com camadas internas e externas a 88° , Figura 4.8(d), e camadas centrais a $\pm 55^\circ$, Figura 4.8(e). Finalmente, após o processamento, os tubos foram colocados em uma estufa de secagem de $700 \times 700 \times 1800 \text{ mm}^3$ da Tecservice, Figura 4.8(f), para a cura da matriz polimérica seguindo o ciclo de cura descrito anteriormente.

No mandril maciço de aço, quatro tubos foram produzidos. Entretanto, devido a dificuldade de retirada dos tubos, aliada a ocorrência de danos em suas superfícies internas, oriundos do processo de extração, estes não foram utilizados na etapa de caracterização. No mandril colapsável, um grupo de dez tubos, cinco com e cinco sem CTBN na matriz polimérica, foi produzido com a sequência de camadas de $[88_2^\circ/\pm 55_2^\circ/88_2^\circ]$ totalizando 8 camadas. Posteriormente, dois tubos com CTBN na matriz foram produzidos com a mesma sequência, porém, com o dobro de camadas ($[88_4^\circ/\pm 55_4^\circ/88_4^\circ]$).

Todos os tubos foram produzidos com comprimento útil de 1,5 m.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.8: Passos para fabricação dos tubos de composto: (a), (b) e (c) revestimento do mandril com desmoldante, folha de teflon e véu de poliéster, respectivamente; (d) e (e) processamento das camadas a 88° e 55° , respectivamente e (f) etapa de cura, tubo colocado na estufa.

A escolha dos ângulos de enrolamento dos reforços (88° e $\pm 55^\circ$) e sequência de empilhamento das camadas (circunferencial/helicoidal/circunferencial) foi baseada nas considerações relatadas em trabalhos anteriores [6–8, 60, 63–65], descritos no Capítulo 2.

As variáveis ângulos de enrolamento, sequência e quantidade de camadas, tamanho do tubo a ser produzido e largura da faixa de fibras devem ser alimentadas na máquina antes do início do processo. Todos os tubos foram produzidos utilizando 5 rolos de fibras, produzindo uma faixa de fibra com 30 mm de largura.

Análise Microestrutural

As imagens para análise microestrutural foram obtidas em um microscópio óptico, descrito anteriormente. Para tal, 4 amostras foram cortadas retiradas de cada tubo em posições diferentes, duas longitudinais e duas transversais ao eixo de enrolamento. Após o embutimento em resina epóxi, as amostras foram lixadas e polidas para posterior análise microscópica.

Medidas de Fração Volumétrica de Fibras e Espessura

A fração volumétrica de fibras dos tubos (5 amostras de cada tubo) foi determinada pelo método de queima, como descrito anteriormente.

As medidas de espessura foram realizadas em sete seções ao longo dos tubos, em 4 pontos de cada seção. Nas extremidades dos tubos, as espessura foram obtidas diretamente com o auxílio de um paquímetro digital da marca Starret de 0-150 mm. Nas demais seções, os valores de espessura foram obtidos pela diferença do diâmetro externo e interno em cada ponto. O diâmetro interno foi medido com o auxílio de um relógio comparador para diâmetros de 50–160 mm e o diâmetro externo foi medido com o auxílio de um micrômetro para diâmetros de 125-175 mm, ambos da marca Feinmesszeugfabrik - Suhl.

Ensaio Mecânico de Tração em Anel

Os ensaios de tração em anel foram realizados de acordo com a Norma ASTM D2290. A Figura 4.9 apresenta a geometria e as dimensões dos corpos-de-prova.

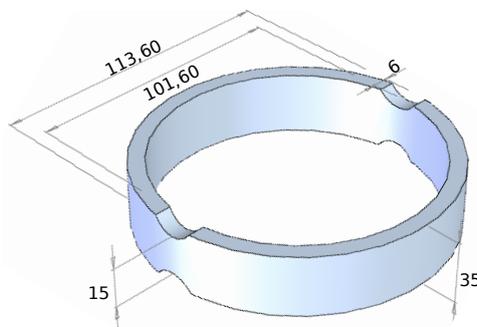


Figura 4.9: Dimensões do corpo-de-prova utilizado para ensaio de anel.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia Submarina do Programa de Engenharia Oceânica/COPPE, em uma máquina Instron 8800 com célula de carga de 250 kN e taxa de deslocamento do travessão de 5 mm/min. A deformação foi obtida por vídeo extensômetro, e os dados coletados através do software Blue Hill 2. Um total de 16 amostras foi ensaiado, 8 anéis com CTBN e 8 sem CTBN.

Ensaio Hidrostáticos

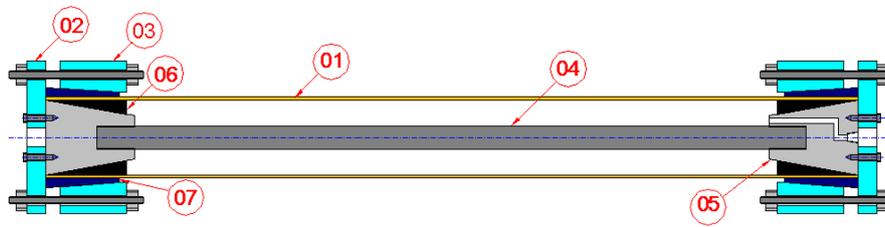
Os ensaios hidrostáticos de pressão externa (colapso) e pressão interna (explosão) foram realizados em uma câmara hiperbárica com 5 m de comprimento e 0,38 m de diâmetro interno, com capacidade máxima para 7500 psi (50 MPa) de pressão, localizada no Laboratório de Tecnologia Submarina do Programa de Engenharia Oceânica/COPPE.

Pressão Externa - Para o processamento desse ensaio, os tubos foram tamponados nas pontas por cabeças metálicas, vedadas com massa epóxi. Adicionalmente, foram recobertos com tinta epóxi para evitar a permeação de água pela superfície. Após 24 h de secagem da massa e da tinta epóxi utilizadas na preparação dos tubos, os mesmos foram colocados no interior da câmara hiperbárica, que foi completamente preenchida com água proveniente do sistema de abastecimento da cidade. A

câmara foi pressurizada por uma bomba hidráulica, a uma taxa de 60 psi/min, até o colapso do tubo. Para tal, foi utilizada uma Bomba Haskel de 30000 psi de capacidade. Para obtenção dos parâmetros obtidos do ensaio foi utilizado um sistema de aquisição de dados, modelo KTPT014+AQD001(M1).

Um total de cinco tubos foi testado: 4 contendo 8 camadas de compósito (2 sem e 2 com CTBN) e 1 contendo 16 camadas (com CTBN).

Pressão Interna - Para o processamento desse ensaio, foi utilizado um dispositivo simulando tubo "infinito", com carregamento circunferencial puro. A Figura 4.10 apresenta o desenho esquemático do dispositivo.



Nº	Descrição
01	Amostra
02	Flanges
03	Cilindro cônico para fixação da garra
04	Barra roscada
05	Cabeça de vedação
06	Resina pa vedação
07	Cunha dentada tripartida

Figura 4.10: Aparato utilizado no ensaio de pressão interna.

Análises Fractográficas

Em função da grande área de fratura dos tubos, as imagens para análises fractográficas foram obtidas apenas com o auxílio de uma câmera digital Nikon.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Para atingir o objetivo geral desta tese, produção de um tubo de compósito que possa ser futuramente utilizado como *riser*, este trabalho foi dividido em três fases: modificação e caracterização da matriz polimérica do compósito, processamento e caracterização dos laminados e processamento e caracterização dos tubos de compósito.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada fase do desenvolvimento da tese. A discussão visa a melhor compreensão dos resultados e correlacioná-los com os resultados encontrados na literatura.

Vale ressaltar, antes de apresentar os resultados aqui obtidos, que os tubos de compósito fabricados neste trabalho são direcionados à utilização como *risers* de injeção de água. Segundo dados da Petrobras, esse tipo de *riser* é submetido a solicitações mecânicas e térmicas mais amenas e, de acordo com a própria empresa, um projeto para a produção de *riser* de outro tipo não teria, atualmente, a mesma visibilidade em função dos riscos iniciais associados a um novo produto.

5.1 Modificação e Caracterização da Matriz

Neste trabalho, a modificação da resina tem por objetivo tenacificar o sistema polimérico, aumentando a porcentagem de deformação. Para tanto, como descrito anteriormente (Capítulo 4), diferentes porcentagens (em peso) do elastômero CTBN

foram adicionadas à resina epóxi, produzindo quatro sistemas poliméricos (com 0, 5, 10 e 15% de CTBN).

A caracterização inicial dos sistemas poliméricos desenvolvidos foi feita a partir de ensaios mecânicos de tração. Posteriormente, com base nos resultados mecânicos, foi feita a escolha do sistema para ser utilizado como matriz do compósito. Em seguida, análises térmicas, fractográficas e espectrométricas FTIR foram realizadas nas amostras com e sem CTBN para efeito de comparação e análise das mudanças nas propriedades em função da adição do elastômero.

5.1.1 Ensaios Mecânicos de Tração

Os resultados dos testes de tração são apresentados na forma de curvas tensão-deformação. A Figura 5.1 mostra as curvas características do comportamento sob tração dessas amostras e a Tabela 5.1 lista os valores médios de tensão máxima ($\bar{\sigma}_U$) e de fratura ($\bar{\sigma}_B$), deformação máxima ($\bar{\epsilon}_U$) e na fratura ($\bar{\epsilon}_B$), módulo de elasticidade (\bar{E}) e tenacidade à fratura (\bar{T}).

Os valores de tensão e deformação na fratura foram obtidos diretamente a partir da curva tensão-deformação. O módulo de elasticidade e a tenacidade foram obtidos pela derivada da curva na região linear [21, 94] e pela área sob a curva carga (N) - deslocamento (m) até a fratura [13, 95], respectivamente. Essa área foi calculada pela aproximação da integral da curva carga-deslocamento utilizando-se a regra dos trapézios.

Como observado na Figura 5.1 e na Tabela 5.1, os valores médios de tensão na fratura e do módulo de elasticidade diminuíram em função do aumento da quantidade de CTBN adicionado ao sistema. A resistência à tração passou, em média, de 70,39 MPa, no caso da resina pura, para 51,99 MPa com a adição de 15% de CTBN, enquanto o módulo de elasticidade passou de 3,51 GPa para 2,39 GPa. Por outro lado, um aumento da porcentagem de deformação e de tenacidade foi observado. A deformação na fratura média passou de 2,47%, amostra não modificada, para 7,60% no sistema com 15% de borracha, e a tenacidade passou de 1,43 J para 2,90 J. Esse

comportamento é descrito na literatura, tanto em trabalhos que utilizaram borra-cha CTBN ([70, 76, 78, 79]), quanto em trabalhos que fizeram uso de outros agentes modificadores, também visando a tenacificação do sistema polimérico ([77, 96, 97]).

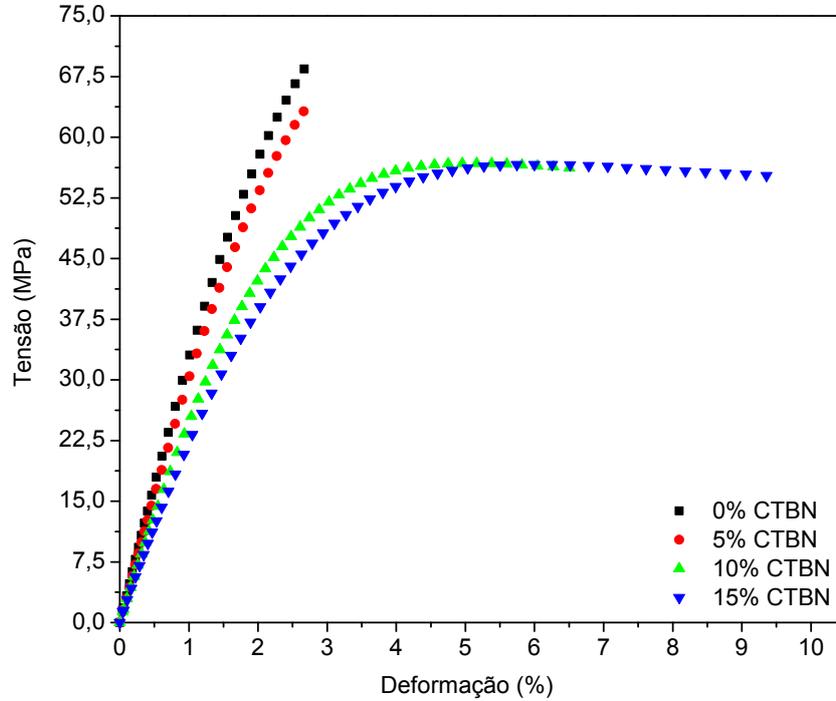


Figura 5.1: Curvas tensão–deformação que ilustram o comportamento sob tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos.

Tabela 5.1: Propriedades mecânicas médias dos sistemas poliméricos desenvolvidos

Sistema	$\bar{\sigma}_U$ (MPa)	$\bar{\sigma}_B$ (MPa)	$\bar{\epsilon}_U$ (%)	$\bar{\epsilon}_B$ (%)	\bar{E} (GPa)	\bar{T} J
0%	-	70,39±4,39	-	2,47±0,22	3,51±0,37	1,43±0,14
5%	-	64,38±2,90	-	2,81±0,15	3,22±0,28	1,72±0,18
10%	58,55±3,42	56,34±2,40	4,91±0,44	5,64±0,51	2,65±0,24	2,36±0,19
15%	54,15±2,78	51,99±3,85	6,12±0,56	7,60±0,68	2,39±0,13	2,90±0,28

A dispersão dos dados foi medida pelo coeficiente de variação (CV) (desvio padrão dividido pela média). Esse coeficiente é uma medida de dispersão empregada para estimar a precisão dos resultados experimentais. De acordo com a classificação descrita por Gomes [98], valores de CV menores ou iguais a 10% são considerados

baixos, valores entre 10% e 20% são classificados como médios, valores de 20% a 30% são considerados altos e valores de CV superiores a 30% são classificados como muito altos. Entretanto, em materiais compósitos é usual encontrar valores de CV acima de 20%, uma vez que a variabilidade dos resultados é inerente ao processo de fabricação.

Os coeficientes de variação obtidos para todas as propriedades mecânicas analisadas, em todos os percentuais de CTBN, foram menores ou iguais a 10%, o que evidencia a repetitividade das medidas, dando assim confiabilidade aos dados experimentais.

De modo a analisar a influência do percentual de CTBN sobre as propriedades medidas dos sistemas poliméricos, utilizou-se o teste LSD (*Least Square Difference*) de Fisher, com 5% de significância, realizado com o auxílio do programa Statistica. As tabelas dos testes LSD de Fisher são apresentadas no Apêndice A.

Os resultados do teste mostraram que existe uma diferença estatisticamente significativa entre todos os percentuais utilizados de CTBN, para todas as propriedades mecânicas analisadas. Logo, pode-se afirmar que o percentual de CTBN influencia essas propriedades.

As partículas de borracha reagem com a resina e contribuem para diminuir a densidade de ligações cruzadas do sistema polimérico. As ligações cruzadas, por sua vez, são responsáveis pela formação do sistema tridimensional rígido que aumentam a resistência e a rigidez do polímero [95].

Tripathi e Srivastava [82] descrevem que a redução nos valores de tensão e módulo de elasticidade pode ser atribuída à diminuição da densidade de ligações cruzadas do sistema polimérico pelos agentes modificadores que ocupam os centros de reação da resina durante a cura. A diminuição no valor do módulo de elasticidade pode também ser função do menor módulo da fase borracha em relação à fase epóxi [77, 82].

Como consequência do que foi comentado anteriormente, espera-se então que uma resina com menor densidade de reticulação apresente maiores valores de defor-

mação e tenacidade devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. O aumento dessas propriedades pode ser atribuído também à presença de partículas dispersas na resina interferindo no processo de propagação de uma trinca. Esse fator será discutido nas análises fractográficas.

O comportamento sob tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos nesta tese (diminuição linear dos valores de resistência à tração e do módulo de elasticidade e aumento da deformação na fratura) é semelhante ao observado em outros trabalhos apresentados na literatura ([70, 76–79]).

As curvas tensão-deformação das amostras de resina pura e modificada com 5% de CTBN mostram um comportamento elástico frágil. Diferentemente, nas amostras com 10% e 15% de CTBN observa-se que as amostras apresentam um valor de tensão máxima antes da fratura. Alguns autores [37–40, 78] atribuem a ocorrência desse fenômeno em polímeros termorrígidos modificados com borracha, à energia dissipada pelo elastômero durante a sua falha. Outros autores [34, 41, 42] atribuem esse fenômeno ao processo de deformação por dilatação da resina, associado ao processo de cavitação das partículas.

Neste trabalho, o mecanismo de tenacificação de termorrígidos modificados com borracha proposto por Merz *et al.* [39] e ratificado posteriormente por outros autores [37, 38, 40, 78] foi mais evidente, como pode ser visto nas fractografias apresentadas na próxima subseção.

Esse mecanismo de tenacificação, denominado por Sayer *et al.* [40] como “tenacificação por energia de rasgamento” (*tearing-energy toughening model*), baseia-se na deformação da borracha. Durante o processo de fratura do polímero, as partículas de borracha sofrem grandes deformações à medida que a trinca avança. No decurso da deformação, essas partículas armazenam energia elástica a qual é posteriormente dissipada quando do seu rasgamento. Nesse modelo, a energia absorvida na fratura é a soma da energia de fratura da matriz e a da falha das partículas de borracha.

O que se pode observar, nesse caso, é que nas amostras contendo 5% de CTBN, a energia dissipada pelo estiramento das partículas de borracha foi insuficiente para

promover um aumento significativo da tenacidade.

A tenacificação da matriz foi realizada com o objetivo de obter um tubo de compósito mais tenaz, capaz de suportar as deformações requeridas durante o processo de instalação (*Reel-Lay*) de *risers* (em média 3% de deformação [3, 4]).

Como ambos os sistemas poliméricos, com 10% e 15% de CTBN, apresentaram comportamento dúctil sob tração, o sistema polimérico com 10% de elstômero foi selecionado para o processamento dos compósitos (laminados e tubos) pelo simples fato de se utilizar uma menor quantidade do material. Assim, as seções subsequentes mostrarão caracterizações fractográficas e térmicas das amostras de resina pura e modificada com 10% de CTBN.

Análise Fractográfica

A Figura 5.2 apresenta os corpos-de-prova representativos de ambos os grupos (sem e com 10% de CTBN) após os testes de tração. Pode-se notar, que nem mesmo nas amostras caracterizadas pela ocorrência de uma tensão máxima de fratura foi observado estreitamento (empescoamento) na região de falha.

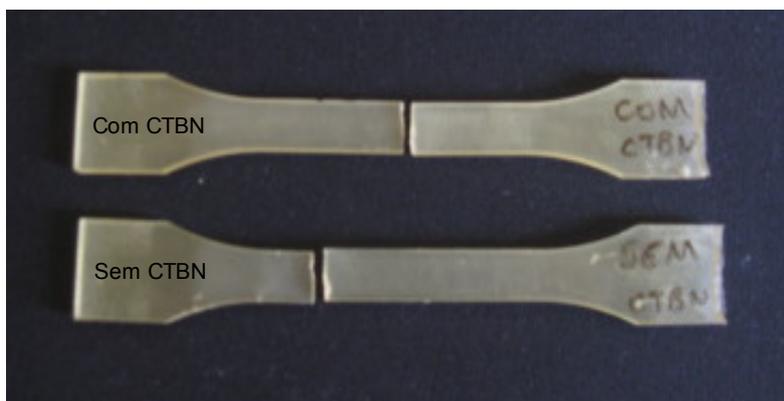


Figura 5.2: Corpos-de-prova fraturados durante ensaio de tração sob carregamento uniaxial.

Empescoamento nos corpos-de-prova de resina/CTBN foi observado apenas no trabalho de Lowe *et al.* [70], a partir da adição de 2% de CTBN. Os autores atribuem esse fato à ausência de partículas de borracha dispersas na matriz. Em vez disso, foi

observado o aparecimento de uma fase contínua inserida na fase epóxi. Os autores descrevem que a presença de uma fase contínua de borracha na matriz influencia de modo diferente o processo de deformação do sistema polimérico.

As imagens das superfícies de fratura foram feitas com o objetivo de elucidar os mecanismos de fratura atuantes em ambas as amostras (sem e com 10% de CTBN), e correlacioná-los com as propriedades mecânicas obtidas. O comportamento frágil sob tração observado através da curva tensão-deformação da amostra não modificada é ratificado por sua análise fractográfica.

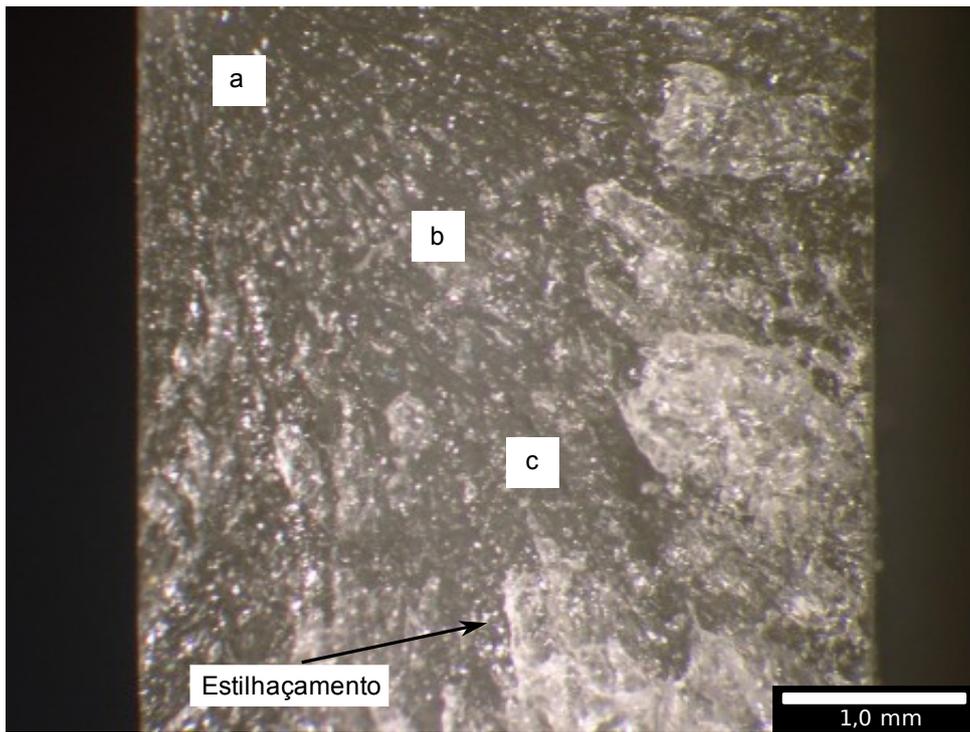
As Figuras 5.3(a) e 5.3(b) apresentam as fractografias obtidas em microscópio estereoscópico e as Figuras 5.4 e 5.5 apresentam as fractografias obtidas em MEV.

A diferença entre a morfologia das superfícies de fratura das amostras com e sem CTBN pode ser observada na análise por microscopia estereoscópica. As superfícies de fratura das amostras sem elastômero apresentam aspecto rugoso devido à formação de marcas cônicas nas regiões de alta velocidade de propagação de trincas (regiões b e c) e estilhaçamento na região final de fratura, devido ao crescimento estável da trinca frágil (Figura 5.3(a)). Kinloch e Young [44] descrevem que esse fenômeno ocorre em polímeros que se comportam como vidros rígidos, com baixa capacidade de deformação.

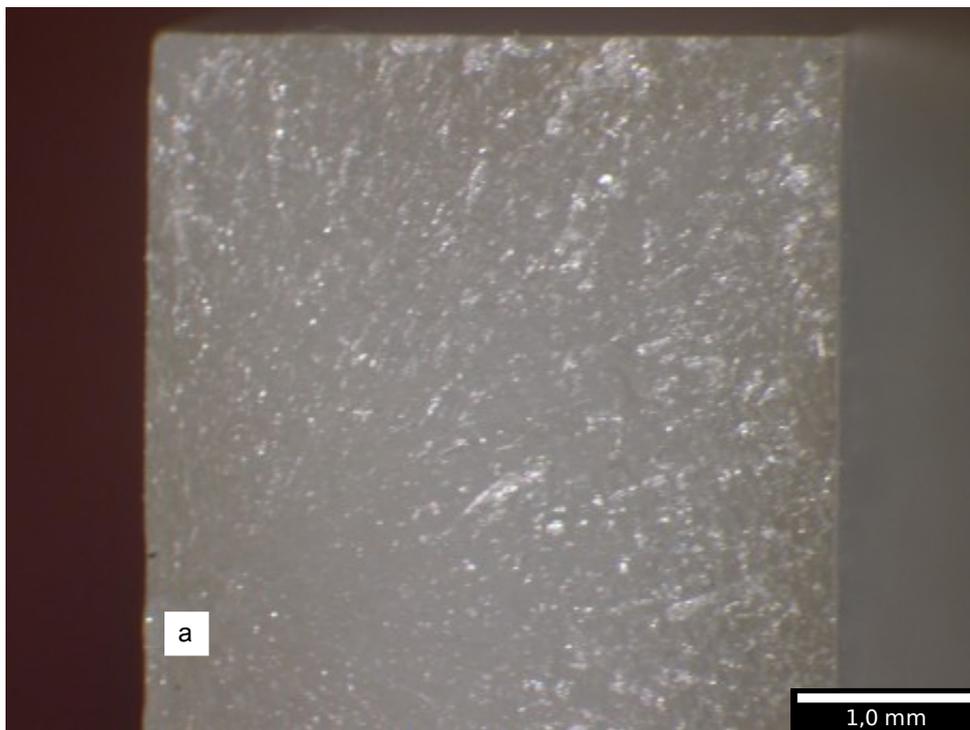
As amostras com CTBN não apresentaram o mesmo padrão de morfologia da superfície de fratura (Figura 5.3(b)). Não foi observado nessas amostras estilhaçamento na região final de fratura e a única região definida é a região de iniciação da trinca principal (região a).

Na primeira imagem em MEV da superfície de fratura da amostra de resina não modificada, pode-se observar a presença das três regiões de fratura, característica da fratura de polímeros frágeis: a região “a”, mais lisa, relacionada ao baixo nível de concentração de tensão no início do processo de fratura, e as regiões “b” e “c”, caracterizadas por um aumento progressivo da rugosidade.

Na Figura 5.4(b), pode-se observar com maior nitidez a rugosidade das duas últimas regiões de fratura.

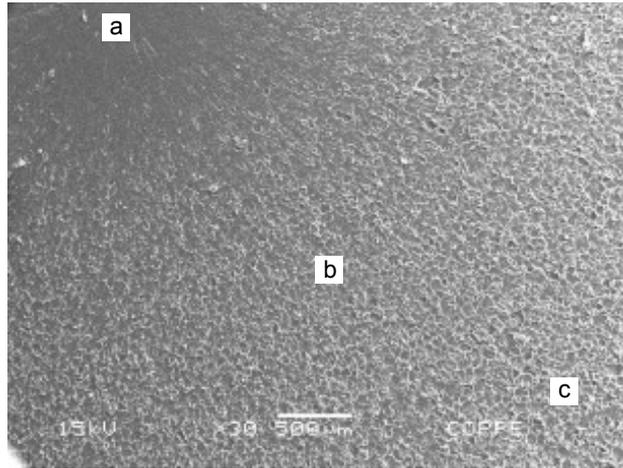


(a)

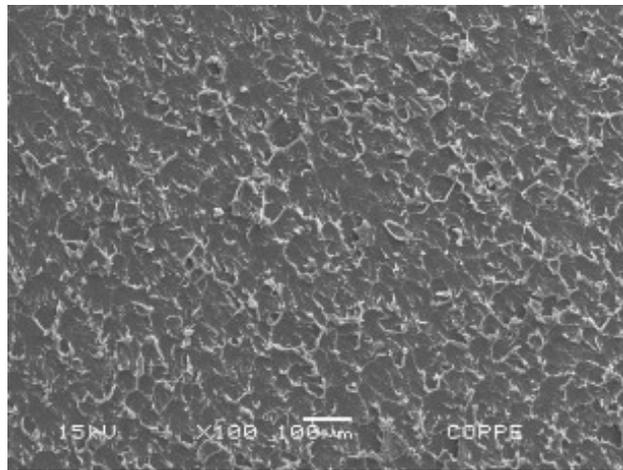


(b)

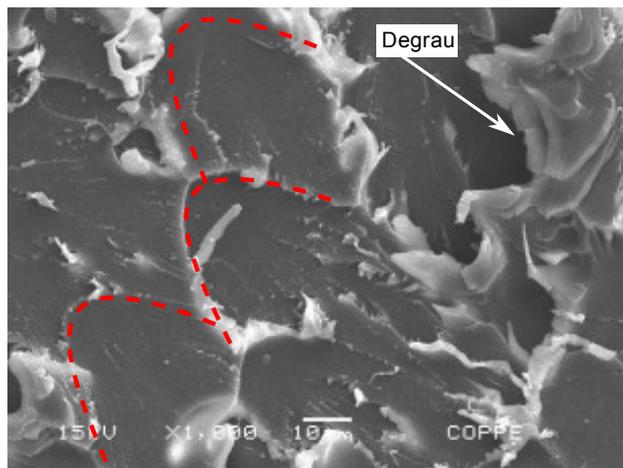
Figura 5.3: Imagens das superfícies de fratura da resina sem (a) e com (b) CTBN obtidas em microscópio estereoscópico.



(a)

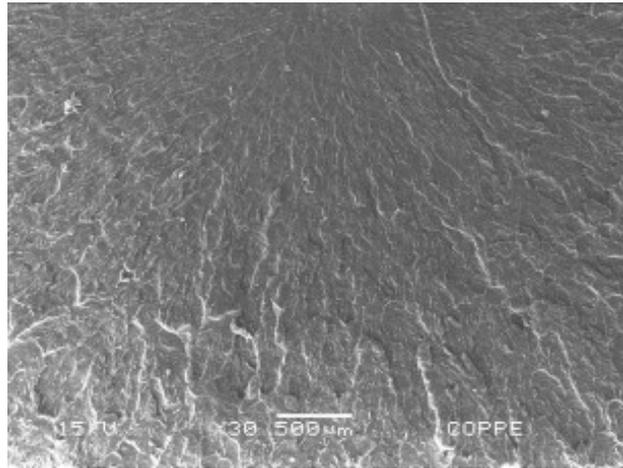


(b)

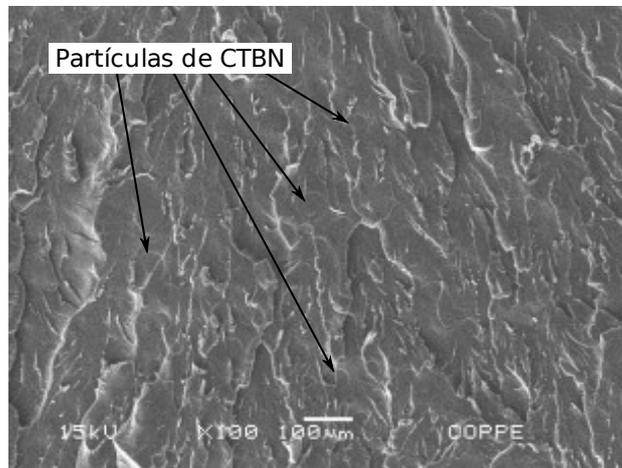


(c)

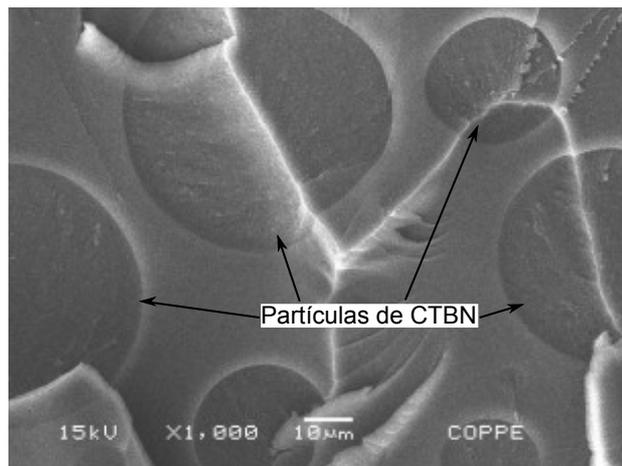
Figura 5.4: Imagens da superfície de fratura da resina sem CTBN com diferentes aumentos: (a) 30x, (b) 100x e (c) 1000x, obtidas em MEV.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5: Imagens da superfície de fratura da resina com CTBN com diferentes aumentos: (a) 30x, (b) 100x e (c) 1000x, obtidas em MEV.

Marcas cônicas ou semi-elípticas, citadas por diversos pesquisadores [32, 44–48] e “degraus” na região final de fratura das amostras podem ser observadas na Figura 5.4(c), como uma característica de material frágil.

As marcas cônicas, como descrito anteriormente, são consequência da interseção entre o movimento da trinca principal e o crescimento radial de trincas secundárias, nas regiões “b” e “c” (de elevada velocidade de propagação de trincas) [44, 48]. Para Lin e Chen [48], a característica da superfície de fratura de cada espécime dependerá da razão entre as velocidades de crescimento dessas trincas. Em polímeros tenacificados, em que a velocidade de crescimento de trinca não é tão acentuada como em polímeros frágeis, a superfície de fratura tende a não apresentar tais marcas.

Os “degraus”, presentes em algumas áreas da região final de fratura, são consequência do fenômeno de estilhaçamento que ocorre em polímeros com baixa capacidade de deformação [44].

Resultados similares da morfologia das superfícies de fratura de resina termorrígida não modificada foram apresentados em outros trabalhos ([43, 50, 70, 76–82, 99, 100]).

Comparando as Figura 5.4 e 5.5, observa-se claramente a mudança na morfologia da superfície de fratura das amostras com e sem CTBN. As marcas cônicas, proveniente do encontro das trincas principal e secundárias, não são evidentes na amostra com CTBN. Não que ambos os tipos de trincas não estejam ocorrendo e crescendo na amostra simultaneamente; apenas a diferença na morfologia da superfície demonstra a dificuldade que a trinca encontra em se propagar, devido à presença das partículas de borracha. Na Figura 5.5(b), mesmo com um aumento de apenas 100x, é possível notar a presença dessas partículas (algumas apontadas pelas setas na figura).

Como pode ser observado na Figura 5.5(c), as trincas atravessam as partículas de borracha. Nesse caso, foi observado o mesmo comportamento descrito por Merz *et al.* [39] e outros autores [37, 38, 40, 78]. Como descrito anteriormente, esses autores relatam que as partículas de borracha dispersas na resina agem como barreira ao crescimento de trinca. No processo de crescimento da trinca, as partículas de

borrachas sofrem grandes deformações e armazenam energia que é dissipada durante a sua falha.

Zhao e Hoa [49] descrevem a fratura da partícula como um dos caminhos para a propagação de trincas em resinas modificadas. O segundo caminho bastante suscetível para o crescimento de trinca, mesmo no caso da presença de partículas mais flexíveis do que a matriz, é sua propagação pela interface resina/partícula, promovendo nesse caso o seu descolamento. Entretanto, quando uma boa adesão ocorre entre os dois componentes, caracterizada pela ausência de vazios decorrentes da retirada das partículas, como no caso deste trabalho, prevalece o primeiro caminho. Assim, uma quantidade maior de energia é envolvida no processo de fratura.

Análises Térmicas

Neste trabalho, a análise em DSC foi feita com o objetivo de verificar se o ciclo de cura, o qual os sistemas poliméricos foram submetidos, foi adequado para promover a cura completa dos sistemas desenvolvidos. Durante a análise, o aumento da temperatura promove o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, possibilitando a reação de possíveis sítios residuais de reticulação. Essa reação seria identificada na curva pelo aumento do fluxo de energia liberada. Pelas curvas apresentadas na Figura 5.6, verifica-se que não houve qualquer reação, indicando assim que o sistema está completamente curado. Nota-se então, que o ciclo de cura utilizado foi suficiente e adequado para promover a cura completa dos sistemas poliméricos.

Como descrito no Capítulo 2, a transição vítrea é um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de materiais amorfos e semi-cristalinos. Algumas propriedades mudam com a transição vítrea e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação. Desse modo, diferentes tipos de técnicas (por exemplo DSC, TMA e DMA) podem ser empregadas para determinar a T_g . Neste trabalho, um analisador dinâmico-mecânico (DMA) foi utilizado para determinar as T_g das amostras sem e com 10% de CTBN.

A transição vítrea é acompanhada por uma variação de capacidade calorífica de

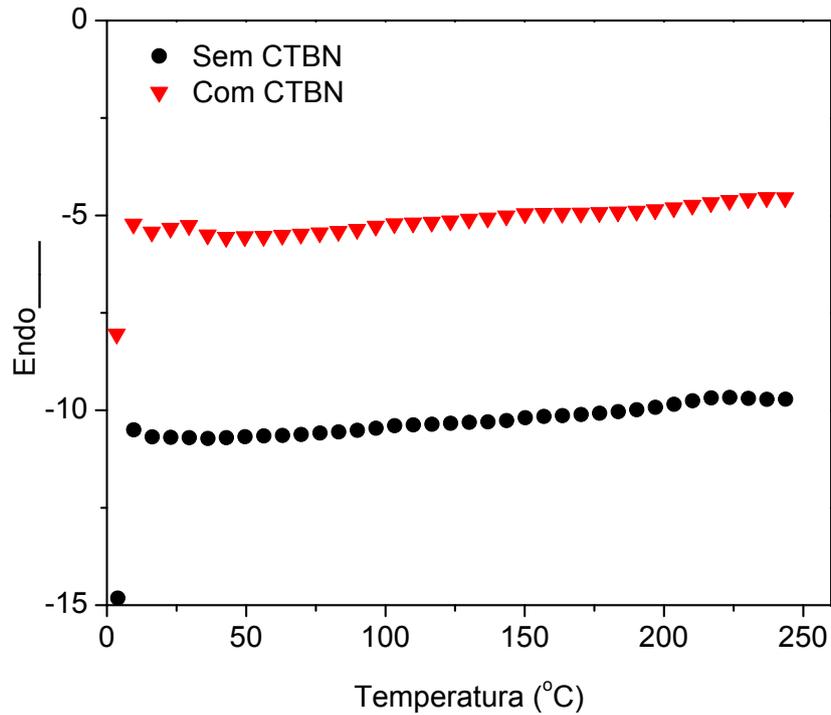


Figura 5.6: Curvas calorimétricas dos sistemas poliméricos com e sem CTBN.

poucos décimos de $J/g^{\circ}C$ e por uma variação acentuada do módulo de armazenamento, da ordem de 10^3 Pa no caso de polímeros amorfos. Essas características de transição vítrea tornam a técnica de DMA especialmente sensível para a sua detecção em comparação a técnica calorimétrica, por exemplo [101].

A análise em DMA fornece também informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa. Nesse tipo de experimento, a tensão ou a deformação é uma função oscilatória. A resposta (tensão ou deformação) medida pela tensão ou deformação oscilatória aplicada, dependerá do comportamento do material. O módulo oriundo da componente resposta em fase com a tensão ou deformação aplicada é denominado módulo de armazenamento (E') e está relacionado à energia elástica armazenada. O módulo oriundo da componente resposta fora de fase é denominado módulo de perda (E'') e está relacionado à energia viscosa dissipada.

Pela técnica de DMA, a temperatura de transição vítrea pode ser determinada por três maneiras diferentes: a) queda brusca do módulo de armazenamento (Figura 5.7(a)), b) máximo da curva do módulo de perda (Figura 5.7(b)) e c) máximo

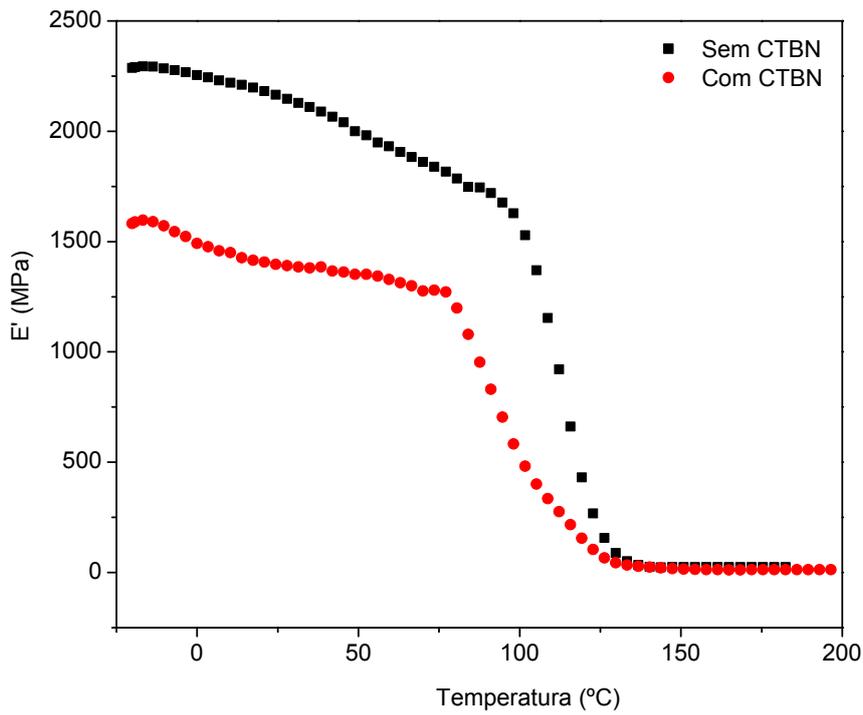
da curva de $\tan \delta$ (Figura 5.8) em função da temperatura.

Embora o início da transição vítrea ocorra no momento em que começa a queda brusca do módulo de armazenamento, a T_g é usualmente determinada pelo pico da curva de $\tan \delta$ [79, 102–106]. Provavelmente, esse fato deve-se a melhor precisão obtida na determinação do pico de uma curva, diferentemente da variabilidade inerente ao processo de obtenção de linhas tangentes a curva, como é o caso da determinação da T_g pela curva de E' .

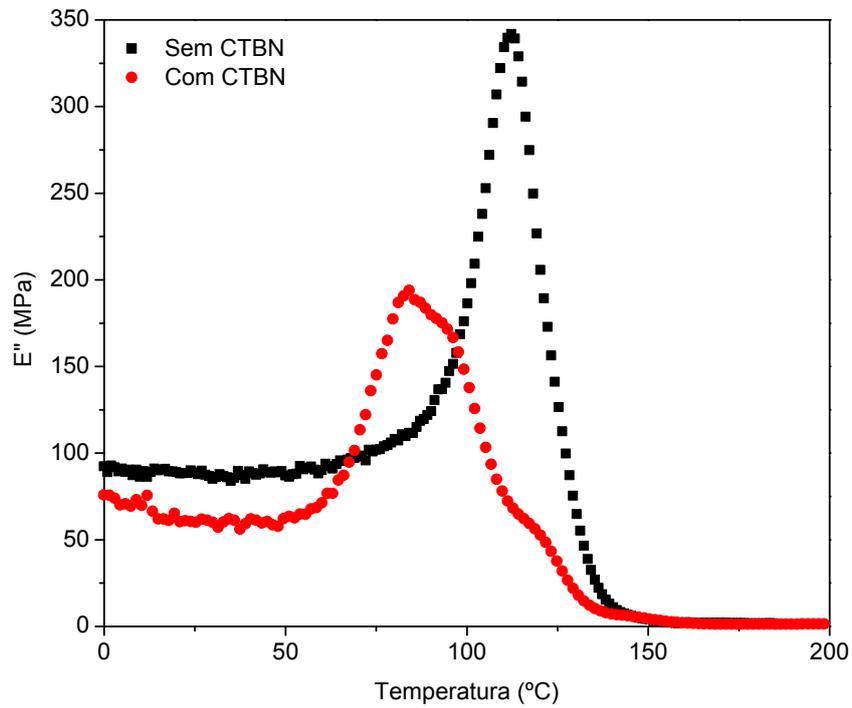
A diminuição típica do módulo de armazenamento em função da temperatura foi observada em todos os casos. De fato, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade em função do aumento da temperatura, em um fenômeno conhecido por relaxação molecular sob a ação térmica. Também se nota que E' diminui com a adição de CTBN. Com observações similares, alguns autores [78, 79, 82, 107, 108] relatam que a adição de tenacificadores na resina termorrígida tende a diminuir a densidade de ligações cruzadas do sistema reduzindo assim o módulo de armazenamento. Esse comportamento foi observado no ensaio de tração com base nos valores de módulo de elasticidade.

Na curva de E'' em função da temperatura é clara a influência da fase borracha na largura do pico correspondente à transição vítrea. A faixa de temperatura na qual esse processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias e o grau de reticulação. Nesse caso, o sistema polimérico, por apresentar diferentes microambientes, fase borracha, fase epóxi e interface borracha-epóxi, apresenta uma distribuição mais larga de tempos de relaxação [109].

Como pode ser observado na Figura 5.8, a adição de CTBN à resina promoveu uma ligeira redução na T_g do sistema polimérico (cerca de 3,5%). A T_g da resina pura passou de 141°C para aproximadamente 136°C após a adição de 10% de CTBN. Essa redução da T_g era esperada em função da adição de um componente mais flexível à resina e diminuição da densidade de reticulação do sistema. Como descrito no Capítulo 2, qualquer fator que tenda a reduzir a rigidez do polímero, como por exemplo diminuição da densidade de ligações cruzadas, tende a diminuir a sua T_g .



(a)



(b)

Figura 5.7: Análise dinâmico mecânica das amostras com e sem CTBN: (a) variação do módulo de armazenamento e (b) do módulo de perda em função da temperatura.

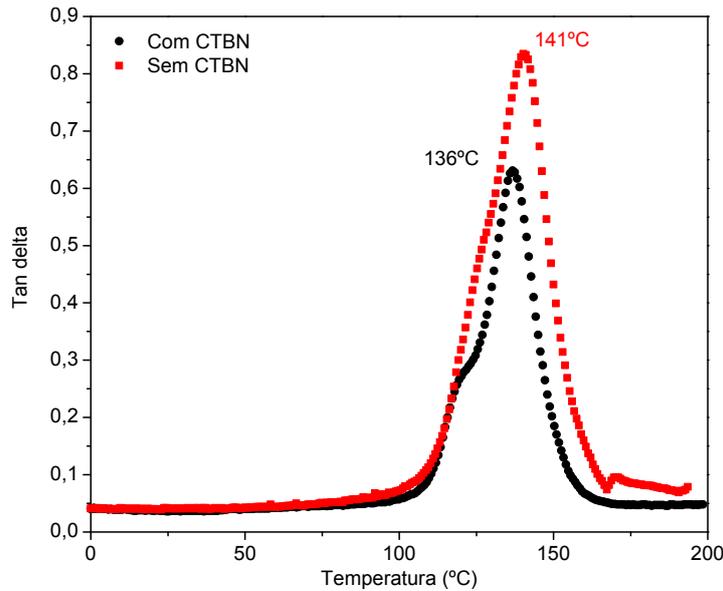


Figura 5.8: Análise de T_g por DMA das amostras com e sem CTBN. Variação de $\tan \delta$ em função da temperatura.

Segundo dados da Petrobras, a temperatura de trabalho de um *riser* de injeção de água é de 45°C . Assim, fica claro que a adição de CTBN não comprometeu a utilização da resina como matriz do compósito. Os valores de T_g do polímero não devem ser próximos da temperatura do fluido transportado pelo tubo, pois o polímero pode sofrer alterações que prejudiquem o seu desempenho.

Por fim, foram realizadas análises termogravimétricas para determinar as temperaturas de degradação térmica das amostras. Ao analisar a degradação térmica, verifica-se a estabilidade do polímero em função da temperatura, a qual é de suma importância para garantir, por exemplo, o transporte seguro de um fluido, com temperatura relativamente elevada, em tubos e *risers* de compósito.

A temperatura de degradação foi determinada a partir de onde se inicia uma queda abrupta da massa do sistema, Figura 5.9, e a determinação do ponto do início da queda é auxiliada pelo pico da derivada da curva da temperatura de degradação (curvas nas Figuras B.1 do Apêndice B).

Pelas curvas da Figura 5.9, percebe-se a existência de duas regiões de perda de material. A primeira se refere, provavelmente, à perda de solventes, e a segunda se refere à degradação propriamente dita do sistema polimérico. Vale ressaltar que a

perda de material na primeira região ocorreu em ambas as amostras.

A temperatura de degradação determinada para os sistemas poliméricos com e sem CTBN foi de 391,15°C e 389,68°C, respectivamente. O que se nota, é que a adição de CTBN não influenciou na degradação do sistema polimérico. A diferença observada é de menos de 2°C e pode estar associada ao erro inerente ao processo de medição. No caso de *risers* de injeção de água, que trabalha sob temperaturas em torno de 45°C segundo dados da Petrobras, ambos os sistemas poliméricos estariam aptos a serem utilizados como matriz do compósito.

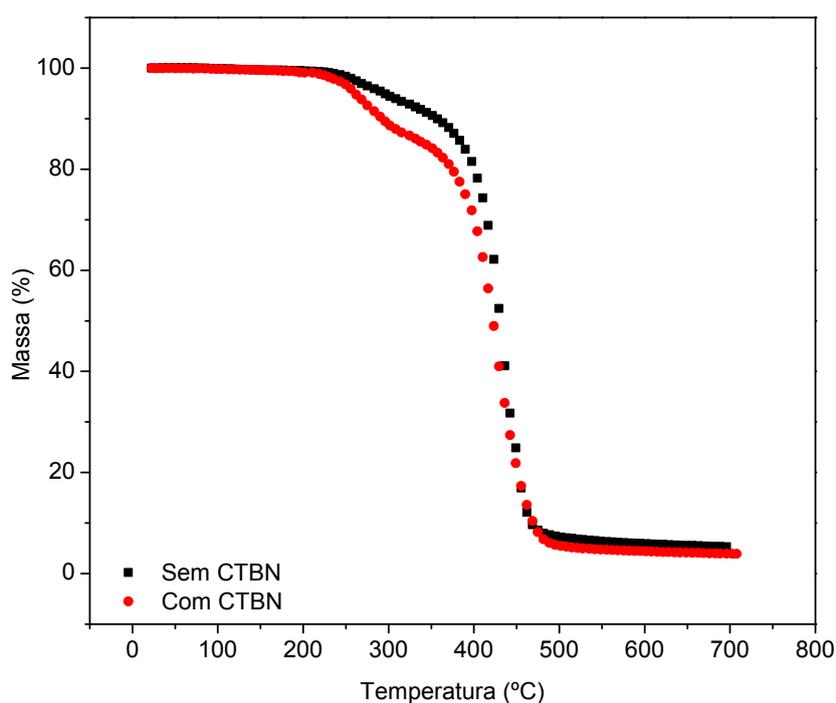


Figura 5.9: Curvas de degradação térmica dos sistemas poliméricos com e sem CTBN: perda de massa *versus* temperatura.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia FTIR foi usada para monitorar as possíveis reações químicas entre a resina epóxi e o elastômero CTBN. As Figuras 5.10(a) e 5.10(b) apresentam os espectros do CTBN e da resina modificada, respectivamente. As demais figuras (5.10(c), 5.10(d), 5.10(e) e 5.10(f)) apresentam faixas isoladas de comprimento de

onda nas quais apresentam picos relativos a grupamentos que participam da reação resina/CTBN.

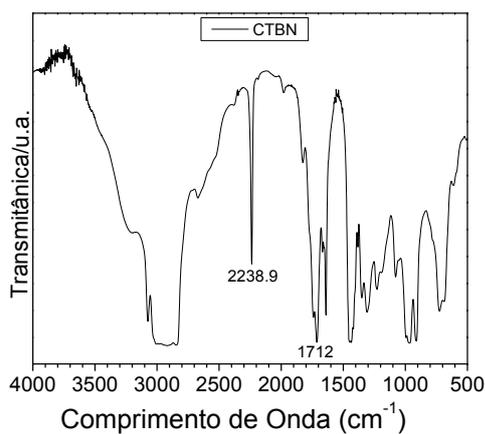
O pico de base larga entre 2800cm^{-1} e 3000cm^{-1} observado no espectro do CTBN está, provavelmente, associado ao estiramento da ligação C–H proveniente do grupo estrutural = C–H [110, 111]. Espectros similares do CTBN foram apresentadas nos trabalhos de Tripathi e Srivastava ([79] e [82]).

O pico em 1712 cm^{-1} que pode ser atribuído à vibração por estiramento de grupos carboxila do CTBN (Figura 5.10(c)) não foi observado no espectro da amostra epóxi/10% CTBN (Figura 5.10(d)). Por outro lado, o aparecimento do pico em 1740 cm^{-1} no espectro da resina/CTBN pode indicar a formação de um grupo funcional éster, resultante da reação entre grupos carboxílicos do CTBN e grupos oxirano da resina. Vários autores [50, 76, 78, 79, 82, 107, 108] relatam que ambos os acontecimentos (ausência do pico em 1712 cm^{-1} e aparecimento do pico em 1740 cm^{-1}) são um forte indicativo da reação entre a resina e o elastômero.

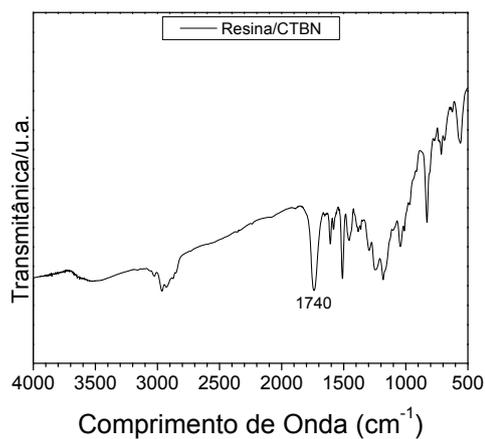
Do mesmo modo, assim como nesses trabalhos ([50, 76, 79, 82]), um pico agudo em 2239 cm^{-1} foi observado no espectro do CTBN, como mostra a Figura 5.10(e). Esse pico é relativo à vibração por estiramento do grupo nitrila da borracha. No espectro da resina modificada, pode-se observar que ocorreu o seu completo desaparecimento (Figura 5.10(f)). A ausência do grupo nitrila é também descrita na literatura ([78, 79, 82, 107, 108]) como mais um indicativo da reação entre a resina epóxi e o elastômero. A Tabela 5.2 apresenta o tipo de vibração e o número de onda, teórico ([112]) e experimental, correspondente aos grupos estruturais que participaram da reação resina/CTBN.

Tabela 5.2: Interpretação dos picos de transmitância

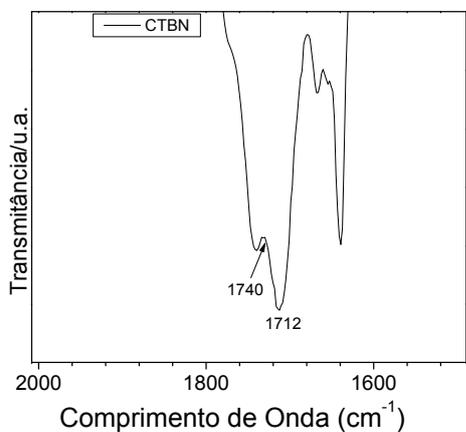
Grupo Estrutural	Tipo de Vibração	Número de Onda (cm^{-1})	
		teórico	experimental
Carboxilas	C=O (estiramento)	1760 - 1690	1712
Nitrilas	C≡N (estiramento)	2260 - 2210	2239
Ésteres	C=O (estiramento)	1750 - 1735	1740



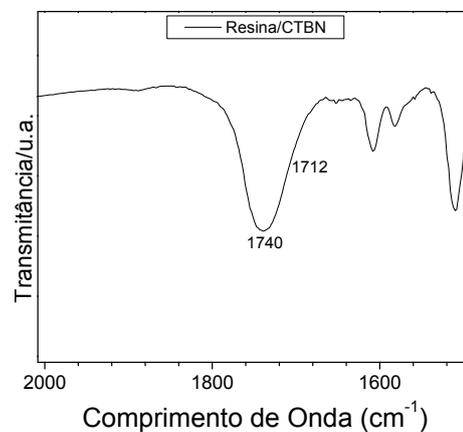
(a)



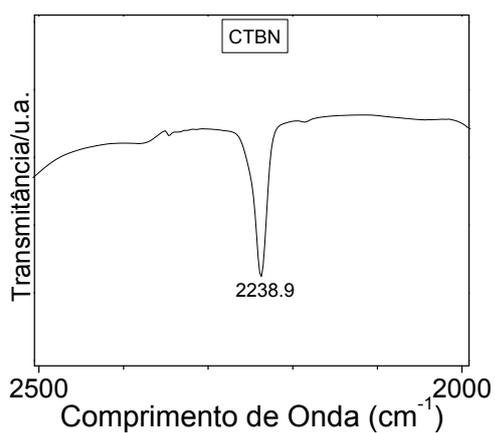
(b)



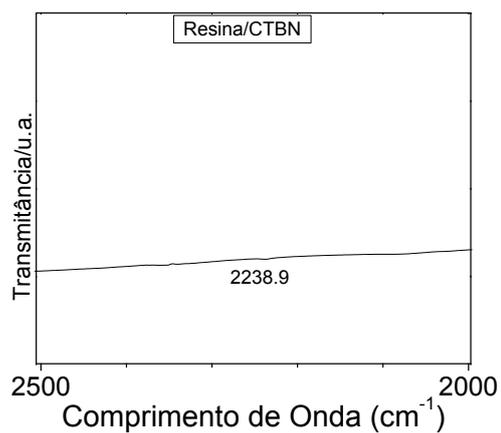
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.10: Espectros FTIR do CTBN e da mistura resina/CTBN: (a) e (b) espectros completos, (c) e (d) região de 2000 a 1500 cm^{-1} e (d) e (e) região de 2500 a 2000 cm^{-1} .

A boa adesão resina/partículas de borracha, observada nas fractografias (ausência de vazios que caracterizam o descolamento das partículas), foi confirmada a partir da análise dos espectros de ambas as amostras, onde se verificou a ocorrência da reação entre a resina e o CTBN.

5.2 Caracterização dos Laminados Compósitos

Antes da caracterização mecânica dos laminados, foram realizadas a análise microestrutural e a determinação da fração volumétrica de fibras e massa específica do compósito.

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram as imagens dos laminados com e sem CTBN na matriz polimérica após o corte transversal e longitudinal das amostras, respectivamente. De maneira geral, as microestruturas das amostras são bastante semelhantes. Em ambos os cortes e tipo de amostras, pode-se observar que a distribuição das fibras não é completamente uniforme. Esse é um fato inerente ao processo de fabricação e, em se tratando do processamento de material compósito, essa heterogeneidade e a presença de defeitos (vazios e/ou bolhas) ocorrerão, em maior ou menor grau, dependendo do processo utilizado.

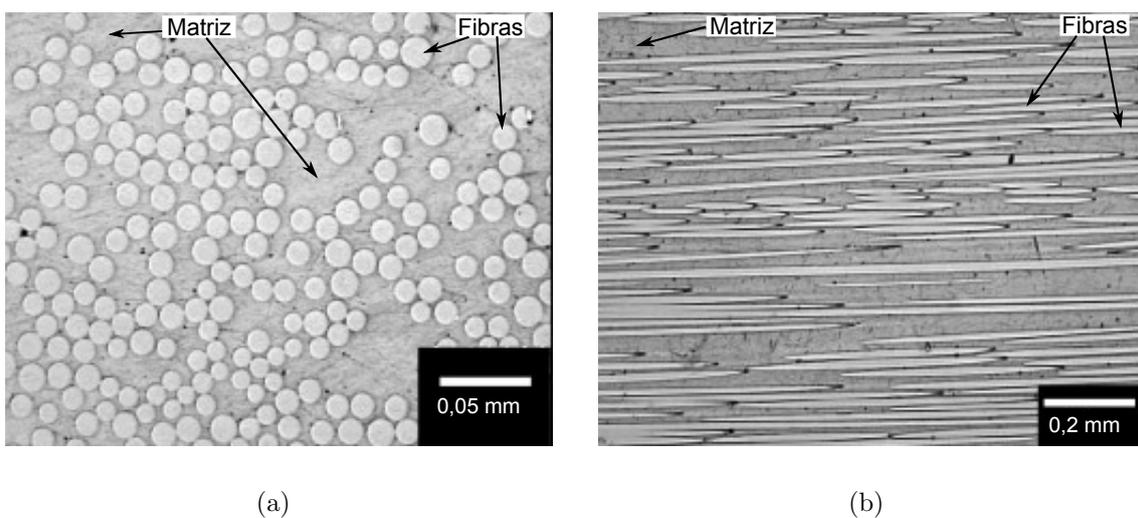


Figura 5.11: Superfície dos laminados sem CTBN, cortes: (a) paralelo e (b) transversal à direção das fibras.

Nas amostras com corte longitudinal, pode-se observar uma aparência descontínua das fibras. Isso também pode ser atribuído ao processo de fabricação. Na laminação manual as fibras não ficam totalmente retilíneas e na micrografia têm-se a impressão de que as fibras são curtas. Também em outros trabalhos essa característica na microestrutura de laminados foi observada [85, 113, 114].

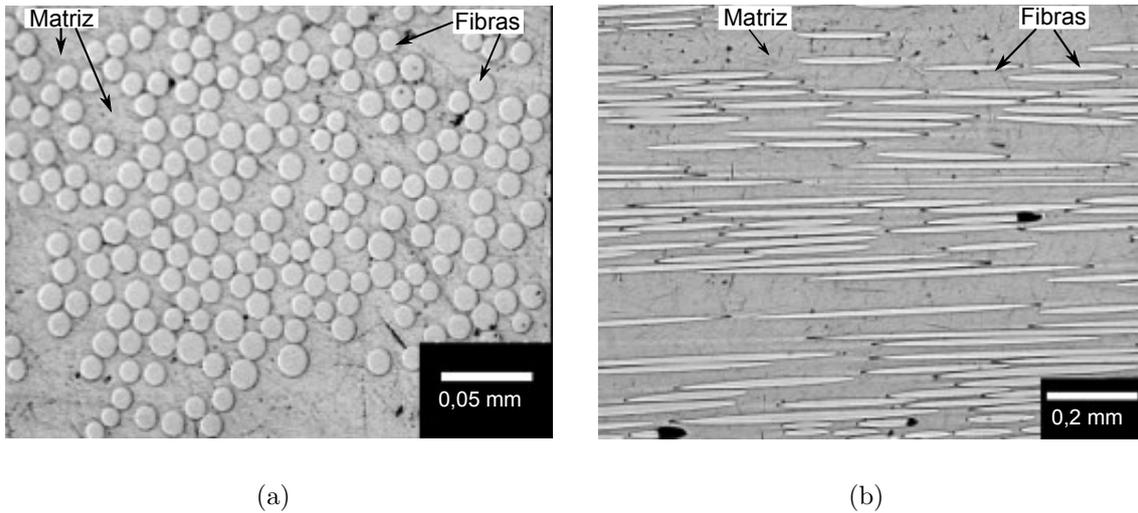


Figura 5.12: Superfície dos laminados com CTBN, corte: (a) paralelo e (b) transversal à direção das fibras.

Os valores de massa específica e de fração volumétrica de fibras dos laminados são apresentados na Tabela 5.3. Ambos possuem massa específica em torno de $1,6 \text{ g/cm}^3$ e 40% em volume de fibras em suas composições. Comprovou-se, estatisticamente, que não há diferença significativa entre as amostras com e sem CTBN, em relação às variáveis ϕ_f e ρ_f das amostras. Os resultados dessa avaliação são apresentados nas Figuras A.5 e A.6 no Apêndice A.

Tabela 5.3: Valores médios de fração volumétrica de fibras e massa específica dos laminados compósitos

Compósito	Volume de Fibras (%)	Massa Específica (g/cm^3)
Matriz sem CTBN	$40,00 \pm 0,22$	$1,614 \pm 0,016$
Matriz com CTBN	$39,70 \pm 0,34$	$1,606 \pm 0,019$

Os coeficientes de variação obtidos para fração volumétrica e massa específica de ambos os laminados foram menores do que 2%, evidenciando a repetitividade e consequentemente a qualidade das medidas.

5.2.1 Ensaio Mecânico de Tração

Assim como nos ensaios de tração dos sistemas poliméricos, os resultados dos testes nos laminados são apresentados na forma de curvas tensão-deformação. A Figura 5.13 mostra curvas características do comportamento sob tração dessas amostras e a Tabela 5.4 lista os valores médios das propriedades mecânicas (tensão e deformação na fratura e módulo de elasticidade).

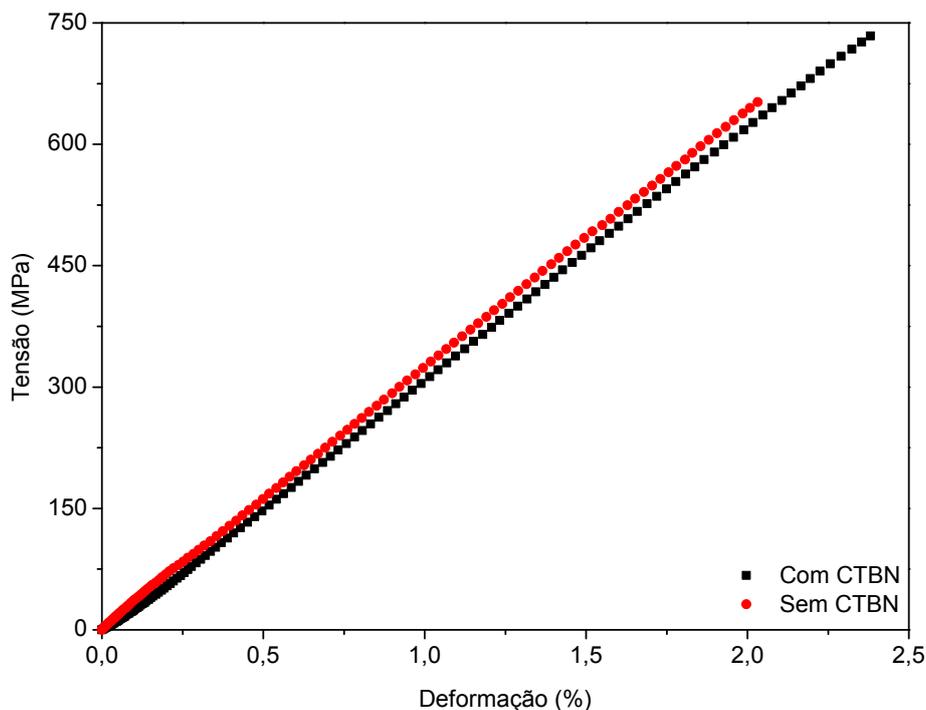


Figura 5.13: Curvas tensão-deformação sob tração características dos laminados compostos com e sem CTBN na matriz.

Com exceção da resistência à tração do compósito sem CTBN, que apresentou coeficiente de variação de 25%, os demais valores de CV encontram-se entre 10% e 20%; faixa usualmente observada em materiais compostos. Para diminuir essa variabilidade dos resultados, um maior número de amostras seria necessário.

O laminado sem CTBN, com 40% de fibras em volume, apresentou resistência à tração e módulo de elasticidade iguais a 661,06 MPa e 35,72 GPa, respectivamente. No trabalho de Faro [113], um laminado epóxi/fibra de vidro S com 50% de volume de fibras apresentou tensão de fratura de 715 MPa e módulo de elasticidade de 37,6 GPa. Com volume de fibras de 60%, o laminado epóxi/fibra de vidro S descrito por Margoli [115] apresenta tensão na fratura de 1344 MPa e módulo de elasticidade de 53 GPa. Os valores obtidos em ambos os trabalhos ([113] e [115]) são superiores aos obtidos no presente trabalho, mas da mesma ordem de grandeza. Essa diferença nas propriedades mecânicas do laminado realça a importância do teor de fibras na tensão de fratura e rigidez do compósito.

Como regra geral [13], a rigidez e a resistência em tração de um laminado aumentarão na proporção da quantidade presente de fibras. Entretanto, existe um limite para o volume de fibras que depende da técnica de produção utilizada. A falta de resina para envolver as fibras completamente, favorece o crescimento de trincas entre o reforço [13].

O efeito da adição de elastômero na matriz polimérica sobre as propriedades mecânicas do compósito pode ser observado na Figura 5.13 e na Tabela 5.4.

Os valores dos módulos de elasticidade de ambos os laminados (com e sem CTBN) foram bastante similares. Esse resultado era esperado, visto que a rigidez do compósito é dominada pelo reforço e em ambos os laminados a fração em volume de fibras é de aproximadamente 40%.

Estatisticamente, os valores de módulo de elasticidade dos laminados não apresentaram diferença significativa, dentro de 5% de erro. Entretanto, tanto os valores

Tabela 5.4: Valores médios das propriedades mecânicas dos laminados compósitos

Compósito	$\bar{\sigma}$ (MPa)	$\bar{\epsilon}$ (%)	\bar{E} (GPa)
Matriz sem CTBN	661,06±17,10	2,12±0,40	35,72±4,70
Matriz com CTBN	722,76±14,51	2,39±0,33	35,64±4,22

de tensão quanto os de deformação na fratura são significativamente diferentes. Os resultados das análises estatísticas são apresentados nas Figura A.7 (módulo de elasticidade), A.8 (tensão) e A.9 (deformação) do Apêndice A

No caso da resistência à tração, foi observado um aumento de aproximadamente 10% com a adição de CTBN na resina. A tensão na fratura passou de 661,06 MPa para 722,76 MPa. Zhang *et al.* [85], Warrior *et al.* [86] e autores citados por Zhang (Chiao *et al.* em 1975 e Penn *et al.* em 1977) descrevem que um compósito com matriz tenacificada apresenta maior resistência ao crescimento de trinca. Nesse caso, as partículas de borracha agem como barreiras, diminuindo a velocidade de crescimento de trincas e aumentando a energia necessária para sua propagação. Os resultados de deformação apontam também para esse sentido. A adição de CTBN na matriz promoveu, em média, um aumento de aproximadamente 13% nessa propriedade, passando de 2,12 % (amostra sem CTBN) para aproximadamente 2,39% (amostra com CTBN).

No presente trabalho, observou-se que o aumento da resistência e da deformação na fratura do compósito pode estar relacionado também à melhor adesão das fibras ao polímero tenacificado, contribuindo para uma melhor distribuição da tensão da matriz para as fibras. As análises fractográficas, apresentadas na próxima subseção, ratificam essas observações.

Análise Fractográfica dos Laminados

O efeito da adição de CTBN na morfologia da superfície de fratura dos laminados pode ser observada mesmo a olho nu, como mostra a Figura 5.14. As amostras com borracha na matriz apresentam as fibras mais soltas, enquanto as amostras com resina pura a fratura ocorreu em forma de blocos de fibras, semelhante às superfícies de fratura dos anéis de compósito (apresentados na próxima seção).

Na análise em MEV (Figuras 5.15 e 5.16), duas características chamam a atenção nas fractografias. A primeira está relacionada ao fato de que no caso do compósito sem CTBN na matriz, as fibras fraturaram em blocos, com a ocorrência de delami-

nação. Também é exibida uma região contendo sulcos na matriz (apontados pelas setas na figura), resultante da “impressão” dos fios da camada superior e indicando que a trinca percorreu a interface fibra/matriz.

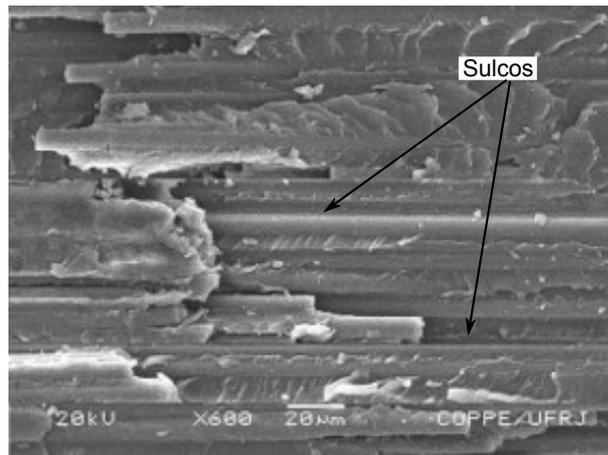
Esse tipo de fratura na interface fibra/matriz, paralelo à direção das fibras, possivelmente ocorre nos compósitos em que a deformação máxima da matriz é menor do que a da fibra. O fenômeno é explicado por Tomita e Tempaku [116] da seguinte forma: assumindo a deformação uniforme da fibra e da matriz até a ruptura, microtrincas se iniciariam pela fratura da resina epóxi, cuja resistência máxima é menor que a da fibra. Um campo de tensões é então desenvolvido na interface matriz/fibra. Nele, as tensões que levam a uma fratura por cisalhamento seriam maiores que as tensões que levam à fratura da fibra. Assim, a fratura ocorreria na interface fibra/matriz.

De modo contrário, não foi observada delaminação no compósito com CTBN. Nessas amostras, as fibras encontram-se mais soltas e apresentam individualmente (Figura 5.16(a)) uma maior quantidade de resina remanescente em suas superfícies do que as fibras da amostra não modificada.

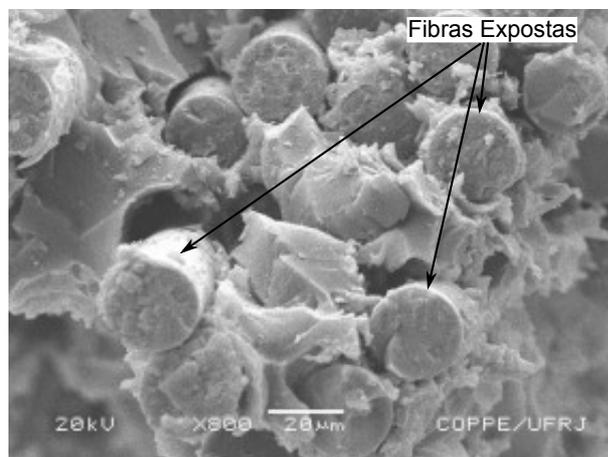
A segunda característica está relacionada à presença de “*pull-out*” das fibras no compósito sem CTBN (as setas na Figura 5.15(b) apontam para as regiões onde ocorreu esse fenômeno). Esse fenômeno é descrito na literatura como função do descolamento, parcial ou total, da interface fibra/matriz em virtude das altas tensões cisalhantes nas extremidades das fibras ([14, 17]).



Figura 5.14: Corpos-de-prova dos laminados com e sem CTBN pós ensaio de tração.



(a)



(b)

Figura 5.15: Superfície de fratura dos laminados sem CTBN obtidas em MEV: (a) visão lateral e (b) visão de topo.

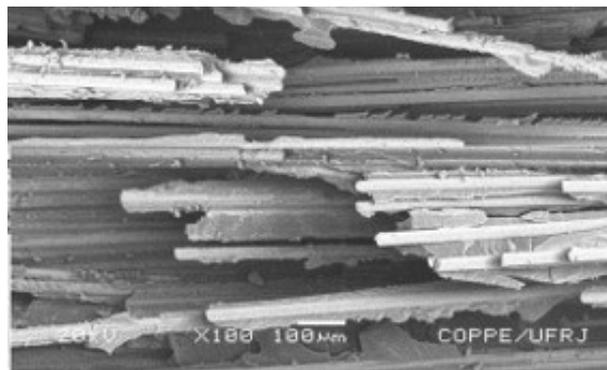
Uma característica oposta foi observada nas superfícies de fratura da amostra com CTBN (Figuras 5.16(b)), em que não se percebe nessas amostras a presença de fibras expostas. Isso mostra que, em relação a resina não modificada, a resina com CTBN realmente promoveu uma adesão mais forte com as fibras, contribuindo diretamente para o aumento da resistência à fratura do compósito.

Pôde-se observar que a adição de um elastômero polar contribuiu com o aumento da adesão resina/fibras, observado em todas as análises fractográficas de laminados e tubos de compósito. Conseqüentemente, em função dessa maior adesão fibra/matriz, observou-se um aumento nos valores médios de resistência mecânica em todos os

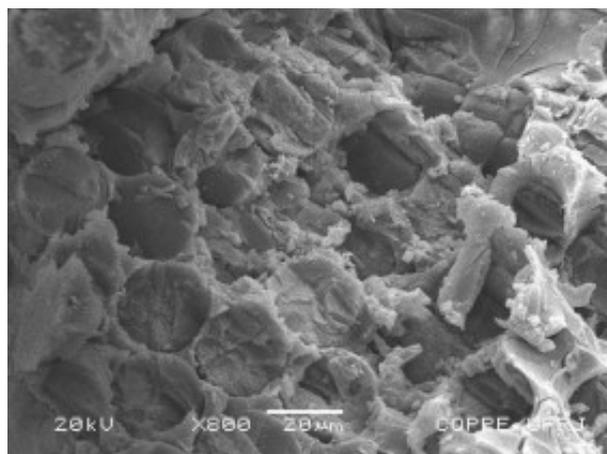
testes: tração de laminado, apresentado anteriormente, tração de anel e resistência ao colapso e explosão, que serão posteriormente apresentados.

Observou-se também que a melhor adesão fibra/matriz, observada nos compósitos modificados com borracha, além de promover o aumento na resistência do compósito, promoveu aumento na porcentagem de deformação das amostras. Nesse caso, a deformação ocorreu de modo mais homogêneo. Nas amostras com CTBN as fibras apresentaram-se mais soltas, ao contrário das amostras sem CTBN em que as fibras fraturaram em bolcos.

Vale ressaltar que o aumento concomitante dessas duas propriedades, resistência e deformação na fratura, obtido pelo compósito aqui desenvolvido é uma característica relevante deste material.



(a)



(b)

Figura 5.16: Superfície de fratura dos laminados com CTBN obtidas em MEV: (a) visão lateral e (b) visão de topo.

5.3 Processamento e Caracterização dos Tubos

Inicialmente, os tubos foram processados no mandril do equipamento, que consta de um tubo de aço inteiriço, com 4,5” (114,3 mm) de diâmetro. Nesses casos, apesar da preparação prévia do mandril com desmoldante e teflon, o processo de extração dos tubos do mandril foi bastante complicado e necessitou do auxílio de uma talha, como mostra a Figura 5.17.



Figura 5.17: Extração do tubo de compósito com auxílio de uma talha.

Entretanto, os tubos extraídos dessa forma não foram utilizados nos testes de caracterização mecânica porque apresentaram danos em suas superfícies internas, provenientes do processo de extração, que com certeza influenciariam os resultados dos testes. Em alguns casos, os tubos não foram extraídos e tiveram que ser cortados para liberação do mandril.

O grau de dificuldade de extração dos tubos do mandril, aliado aos danos provo-

cados durante o processo de retirada dos tubos, incentivou o desenvolvimento de um novo modelo de mandril. O mandril colapsável, descrito no Capítulo 4, proporcionou agilidade na extração dos tubos e a obtenção final de tubos com bom acabamento interno.

Com os procedimentos adotados foi possível produzir tubos de compósito com diâmetro interno de 4,0" (101,6 mm), conforme ilustrado na Figura 5.18.

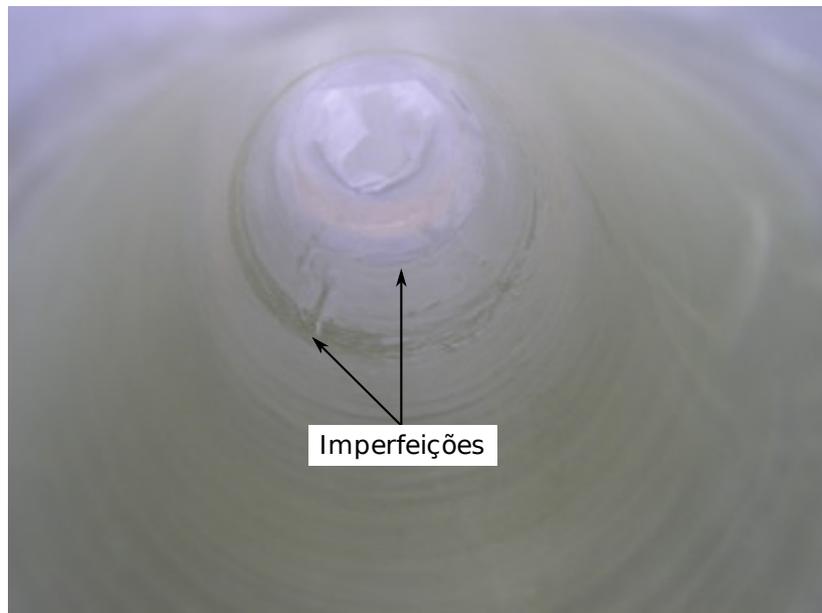


Figura 5.18: Tubo de compósito processado no mandril colapsável.

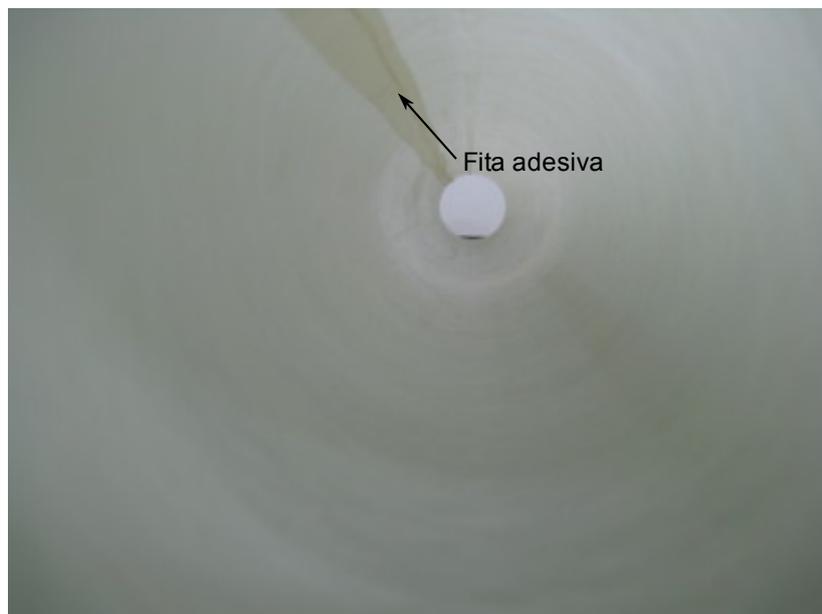
A Figura 5.19 apresenta fotografias das superfícies internas dos tubos retirados com auxílio da talha e retirados do mandril colapsável.

Pode-se observar que, ao contrário do tubo retirado com o auxílio da talha, a superfície interna do tubo processado no mandril colapsável apresenta apenas a fita adesiva colocada para fixação do teflon, não sendo observado qualquer dano. Assim, toda a caracterização dos tubos de compósito foi realizada nos tubos processados no mandril colapsável.

Como descrito na metodologia (Capítulo 4), para a caracterização dos tubos processados foram realizadas medidas de fração volumétrica de fibras e espessura média dos tubos, ensaios de tração em anéis, ensaios hidrostáticos e análises microestrutural e fractográficas. Todos os resultados de caracterização serão apresentados nas próximas subseções.



(a)



(b)

Figura 5.19: Imagens das superfícies internas dos tubos (a) extraídos com o auxílio da talha (mandril contínuo) e (b) extraído do mandril colapsável.

5.3.1 Medidas de Fração Volumétrica e Espessura

Inicialmente, um total de 10 tubos com 8 camadas ($88_2^\circ/\pm 55_2^\circ/88_2^\circ$) foram processados, 5 com e 5 sem CTBN. Para cada caso, um tubo foi utilizado para a fabricação de anéis, dois para ensaios hidrostáticos de colapso e dois para os ensaios hidrostáticos de explosão.

Após a análise dos testes hidrostáticos, foram produzidos dois tubos com CTBN contendo o dobro de camadas dos tubos anteriores para realização de ensaios de colapso e de explosão.

Medidas de espessura e fração volumétrica de fibras foram realizadas em todas as amostras. As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam os valores médios e os respectivos desvios-padrão dessas medidas nos tubos processados com 8 e 16 camadas, respectivamente.

Tabela 5.5: Valores médios de espessura e de fração volumétrica de fibras dos tubos com 8 camadas

Tubos	Espessura (mm)	ϕ_f (%)
Tubo 1 sem CTBN	$6,38\pm 0,02$	$40,77\pm 0,03$
Tubo 2 sem CTBN	$6,37\pm 0,01$	$40,60\pm 0,06$
Tubo 3 sem CTBN	$6,36\pm 0,02$	$41,20\pm 0,01$
Tubo 4 sem CTBN	$6,37\pm 0,01$	$40,60\pm 0,04$
Tubo 5 sem CTBN	$6,37\pm 0,04$	$40,59\pm 0,06$
Tubo 1 com CTBN	$6,38\pm 0,04$	$41,13\pm 0,01$
Tubo 2 com CTBN	$6,37\pm 0,07$	$40,57\pm 0,07$
Tubo 3 com CTBN	$6,38\pm 0,06$	$40,75\pm 0,02$
Tubo 4 com CTBN	$6,38\pm 0,05$	$40,70\pm 0,03$
Tubo 5 com CTBN	$6,36\pm 0,07$	$40,69\pm 0,03$

Os coeficientes de variação determinados para as medidas de espessura e fração volumétrica de fibras foram em todos os casos, tubos com e sem CTBN, inferiores a 2%, demonstrando a precisão dos métodos utilizados para a obtenção desses valores.

Tabela 5.6: Valores médios de espessura e de fração volumétrica de fibras dos tubos com 16 camadas

Tubos com CTBN	Espessura (mm)	ϕ_f (%)
Tubo 1	8,91±0,87	40,86±0,42
Tubo 2	9,00±0,93	41,45±0,38

Similares resultados foram obtidos por Faro e Silva [92, 113] os quais adotaram os mesmos procedimentos.

Na análise estatística dos dados, foi verificado que a espessura média dos tubos com 8 camadas não apresentou diferença significativa, dentro de 5% de erro. Do mesmo modo, as frações volumétricas de fibras dos dez tubos processados não apresentaram diferença significativa entre si. Assim como nos laminados de compósito, a adição de CTBN na matriz não influenciou a fração volumétrica de fibras. As Figuras A.10 e A.11 no Apêndice A apresentam os resultados da análise estatística.

De certa forma, toda essa similaridade entre os tubos facilitou a análise e contribuiu fortemente para que o principal objetivo dos ensaios fosse alcançado: avaliar, separadamente, o efeito da adição de CTBN e quantidade de camadas nas pressões hidrostáticas dos tubos.

5.3.2 Análise Microestrutural dos Tubos

Utilizando um microscópio óptico, foram observadas as camadas dos tubos e a distribuição das fibras na matriz, bem como a presença de defeitos internos provenientes do processo de fabricação. Como descrito na metodologia, as amostras foram cortadas em duas posições diferentes do tubo: uma longitudinal e outra transversal ao eixo de enrolamento.

Pode-se observar, nas Figuras 5.20 e 5.21, que em ambas as amostras, com e sem CTBN na matriz, cortadas transversalmente ao eixo do tubo, é possível diferenciar as camadas enroladas a 88° das camadas a 55°. De modo contrário, o corte longi-

tudinal da amostra não permite essa distinção. As camadas de reforço orientadas a 55° aparecem como se estivessem de “topo”, como as fibras circunferenciais. As mesmas características foram observadas nas micrografias de tubos de compósito de Faro [113] que trabalhou com ângulos de enrolamento de $88^\circ/45^\circ$ e Laurindo [117], que trabalhou com ângulos de $88^\circ/60^\circ$, $88^\circ/45^\circ$ e $88^\circ/30^\circ$.

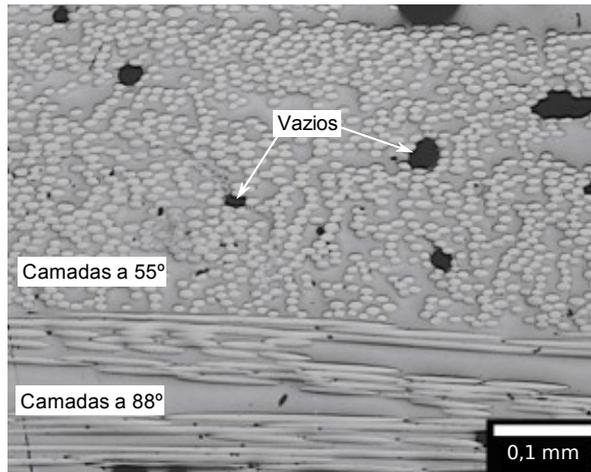
A tendência de camadas helicoidais aparecerem como as circunferenciais nas amostras cortadas longitudinalmente ao eixo do tubo diminui com a diminuição do ângulo de enrolamento (tendendo a 0° em relação ao eixo do tubo).

Assim como nos laminados, a microestrutura dos tubos de compósito mostram uma certa heterogeneidade, com regiões apresentando maior concentração de fibras e outras com maior quantidade de matriz entre as fibras. Entretanto, como descrito anteriormente, esse é um fato comum em materiais compósitos e estará presente em maior ou menor quantidade, dependendo do método de fabricação utilizado.

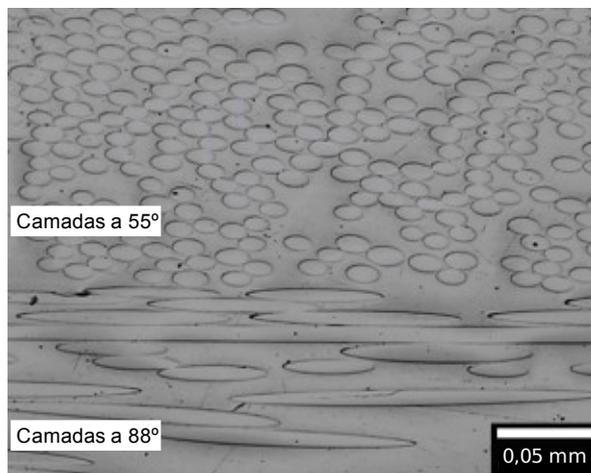
Observa-se também a ocorrência de vazios nas amostras, sendo estes mais presentes nas regiões de interface fibra/matriz. Nesse caso, a ligação entre fibras e matriz é bastante prejudicada e por consequência as propriedades mecânicas que dependem da transferência de carregamento da matriz para as fibras.

As amostras dos tubos sem CTBN apresentaram uma maior quantidade de vazios e de certa forma esse fato, também pode contribuir descolamento, parcial ou total, da interface fibra/matriz observado nas imagens das superfícies de fratura dos anéis (obtidas por MEV) apresentadas na próxima subseção.

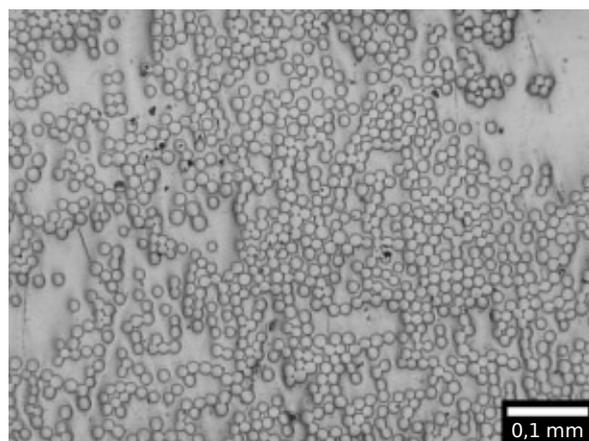
As amostras dos tubos com CTBN apresentaram bolhas que não foram observadas nas amostras sem borracha. Provavelmente, essas bolhas são provenientes do aumento da viscosidade do sistema polimérico, em função da adição de CTBN. Porém, apesar da presença de bolhas nas amostras, a modificação da matriz promoveu uma melhor adesão fibra-matriz, relatada anteriormente, confirmada pelos resultados dos testes mecânicos dos laminados, dos anéis e dos tubos e pelas análises fractográficas.



(a)

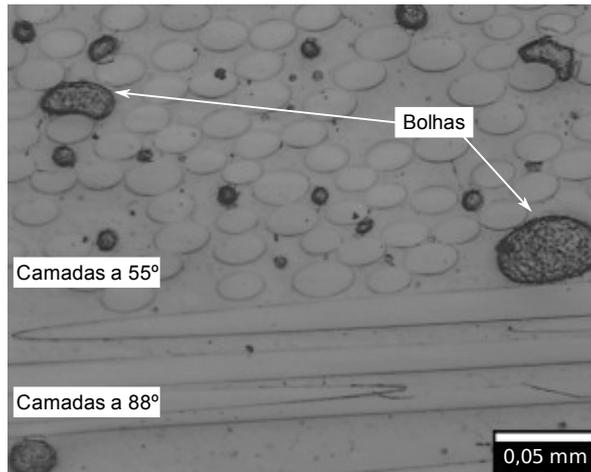


(b)

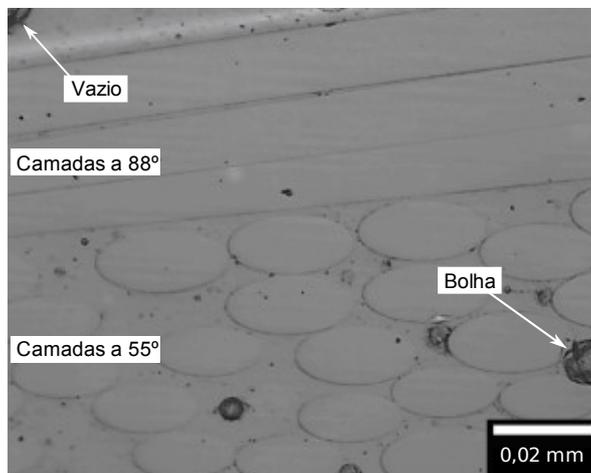


(c)

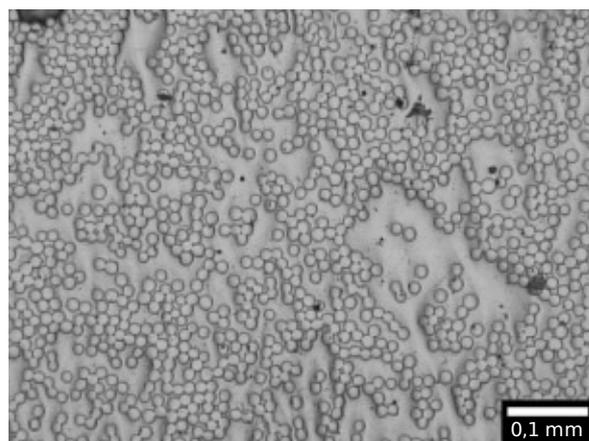
Figura 5.20: Micrografias do tubo de compósito sem CTBN obtidas em microscópio óptico: (a) e (b) corte transversal e (c) corte longitudinal ao eixo do tubo.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.21: Micrografias do tubo de compósito com CTBN obtidas em microscópio óptico: (a) e (b) corte transversal e (c) corte longitudinal ao eixo do tubo.

5.3.3 Ensaio Mecânico de Tração em Anéis

A Figura 5.22 apresenta curvas tensão-deformação representativas dos anéis retirados dos tubos sem e com CTBN inserido na matriz. A Tabela 5.7 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas (tensão média, $\bar{\sigma}$, deformação média, $\bar{\epsilon}$ e módulo de elasticidade, \bar{E}) obtidos a partir do ensaio.

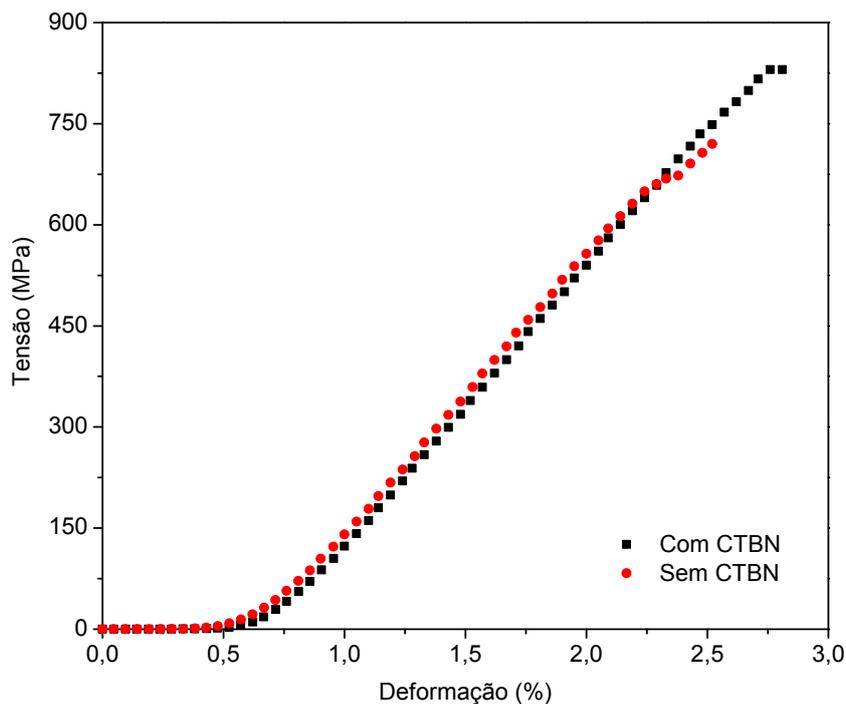


Figura 5.22: Curvas tensão-deformação sob tração dos anéis com e sem CTBN.

Tabela 5.7: Valores médios das propriedades mecânicas dos anéis

Anel	$\bar{\sigma}$ (MPa)	$\bar{\epsilon}$ (%)	\bar{E} (GPa)
Sem CTBN	731,00±22,70	2,34±0,17	17,47±0,84
Com CTBN	831,31±18,23	3,09±0,16	17,26±0,72

Os coeficientes de variação obtidos para todas as propriedades mecânicas analisadas, em ambas os grupos de anéis, foram menores do que 10%, demonstrando a repetitividade das medidas. Os valores de CV obtidos para a tensão de fratura e módulo de elasticidade foram abaixo de 3% e de 5%, respectivamente. Para a

deformação na fratura os valores de CV ficaram entre 6% e 8%.

Semelhante aos resultados dos testes de tração dos laminados, os anéis com CTBN na matriz apresentaram maiores valores de resistência à tração e de deformação na fratura. A análise estatística, pelo teste de Fisher, das propriedades mecânicas dos anéis é apresentada no Apêndice A (Figuras A.12, A.13 e A.14). O resultado mostrou que há diferença significativa entre os anéis com e sem CTBN, em relação aos valores de tensão e deformação na fratura, dentro de 5% de erro. Entretanto, assim como nos laminados, não há diferença estatística entre os valores de módulo de elasticidade.

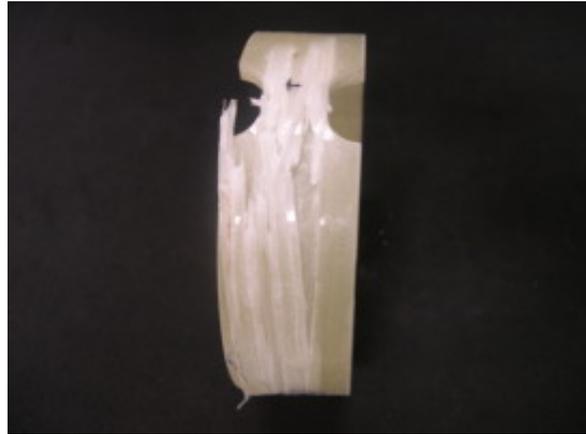
A resistência à tração e a deformação na fratura dos anéis com matriz modificada aumentaram aproximadamente 14% e 32%, respectivamente, com relação aos anéis sem CTBN. A tensão na fratura passou de 731,00 MPa para 831,31 MPa, enquanto a porcentagem de deformação passou de 2,34 para 3,09 com a adição da borracha.

Esses resultados ratificam mais uma vez a contribuição da tenacificação da resina na resistência do compósito e sua capacidade de deformação. Como discutido anteriormente, a adição de borracha na matriz contribuiu para que um melhor grau de adesão ocorresse entre as fibras e a resina, melhorando a distribuição de cargas para as fibras.

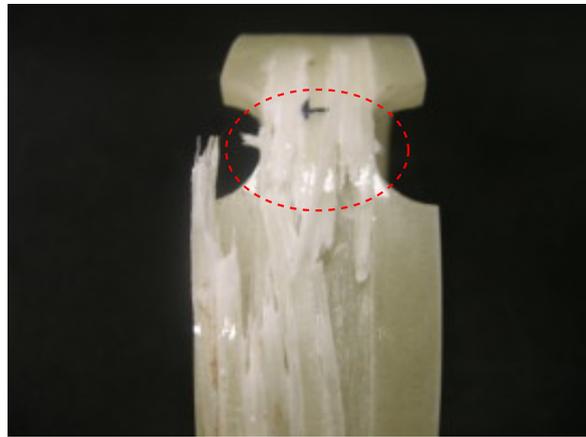
Análise Fractográfica

A semelhança do comportamento mecânico dos anéis e dos laminados se estendeu às análises fractográficas. As mesmas características foram observadas nas fractografias dos anéis. As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam imagens das regiões de fratura de ambos os tipos de anéis.

As amostras sem CTBN apresentam a separação de blocos de fibras na região de fratura, enquanto as amostras com CTBN apresentam uma característica mais uniforme, com a presença de fibras soltas. Pelas imagens mais aproximadas das regiões de fratura (regiões marcadas com uma elipse), Figuras 5.23(c) e 5.24(c), pode-se notar essa diferença.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.23: Superfície de fratura característica dos anéis sem CTBN: (a) anel fraturado, (b) região da fratura e (c) camadas de compósito na região de fratura.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.24: Superfície de fratura característica dos anéis com CTBN: (a) anel, (b) região de fratura (c) camadas de compósito na região de fratura.

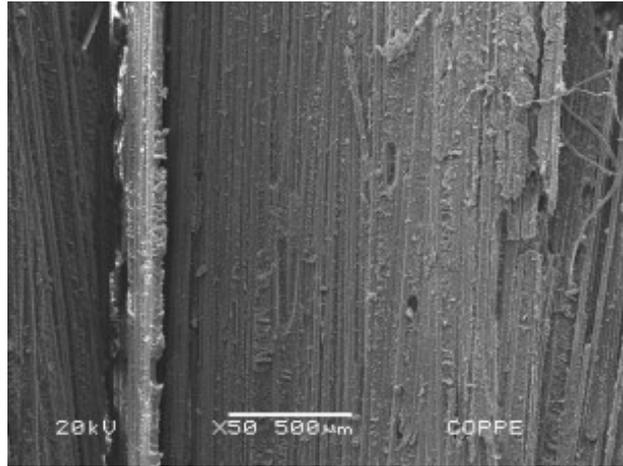
Em todas as amostras, a fratura dos anéis ocorreu na área da seção reduzida, e as camadas enroladas a 88° , as quais se apresentam paralelas ao eixo de carregamento nessa região, fraturam perpendicularmente ao eixo da carga.

Em ambos os tipos de anéis (com e sem CTBN), foi observada delaminação das camadas a 88° nas superfícies externas, iniciada na área de seção reduzida. Entretanto, nos anéis sem CTBN esse fenômeno foi mais evidente em função da fratura em blocos das fibras. Resultados similares foram observados por Faro [113] e por Kaynak *et al.* [118].

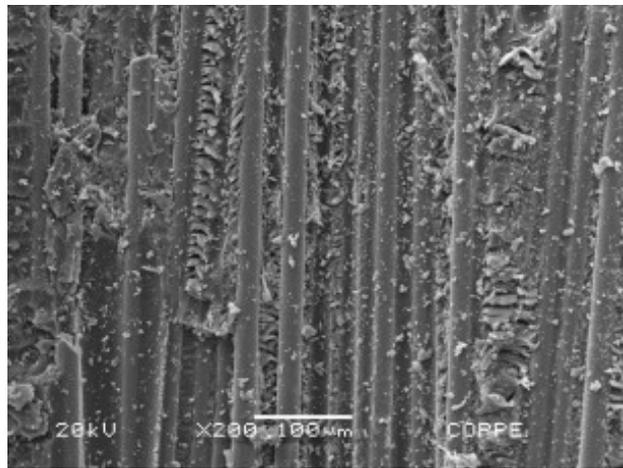
Os reforços enrolados a $\pm 55^\circ$ sofrem, nesse tipo de ensaio, um esforço cisalhante somado ao tracionamento, em uma tentativa de se alinhar ao eixo da carga. Tomita e Tempaku [116] relatam que, nesse caso, as microtrincas na matriz, provenientes do esforço cisalhante, levam ao descolamento da interface fibra/matriz, acompanhado de *pull-out*. Ambas as características foram observadas nas fractografias dos anéis sem CTBN, obtida em MEV (Figura 5.25).

Pode-se observar nas Figuras 5.25(b) e 5.25(c) a presença de sulcos, relativos à retirada de fibras/delaminação de camadas, e o aspecto “liso” da superfície das fibras (apontados por setas), que revelam também a ocorrência de *pull-out*. Nos anéis com CTBN, a presença de delaminação não foi evidente na análise por MEV. O que se observa é uma grande separação dos filamentos em todas as camadas. Acredita-se que, em função da melhor distribuição de tensões, atribuída à melhor adesão fibra/matriz nesse compósito, esse fenômeno tenha sido mascarado. A Figura 5.26 revela bem essas observações e, ao contrário da amostra sem CTBN, as superfícies das fibras nessas amostras apresentam bastante resina remanescente, evidenciando a boa adesão fibra/matriz.

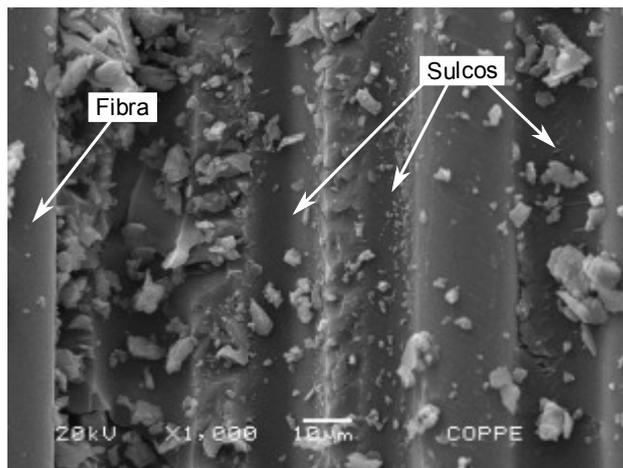
Todas essas observações demonstram a real importância e contribuição da matriz no processo de fratura do compósito, mesmo sendo o reforço o principal responsável pela resistência à fratura. Isso justifica e incentiva qualquer esforço direcionado à sua tenacificação.



(a)

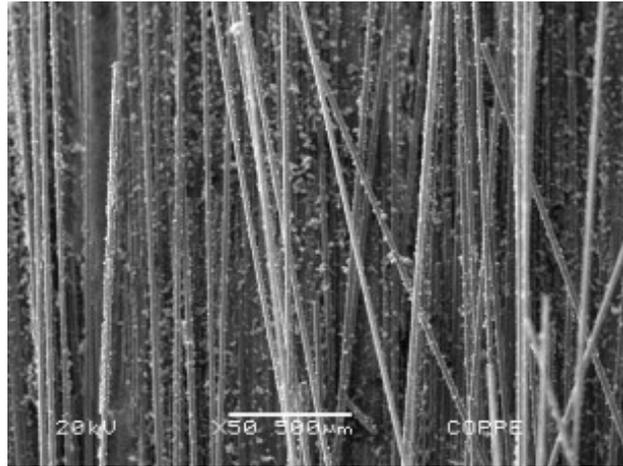


(b)

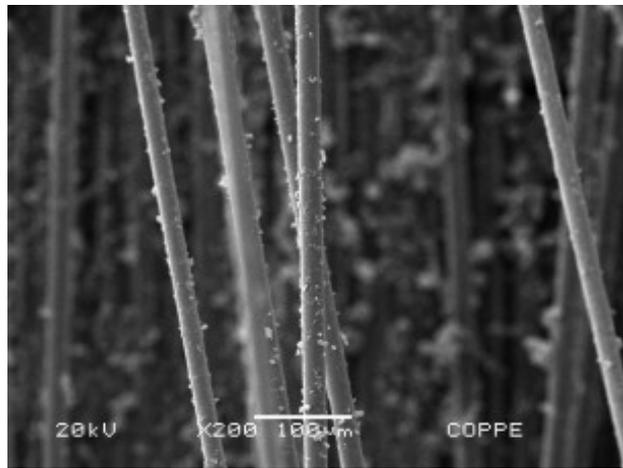


(c)

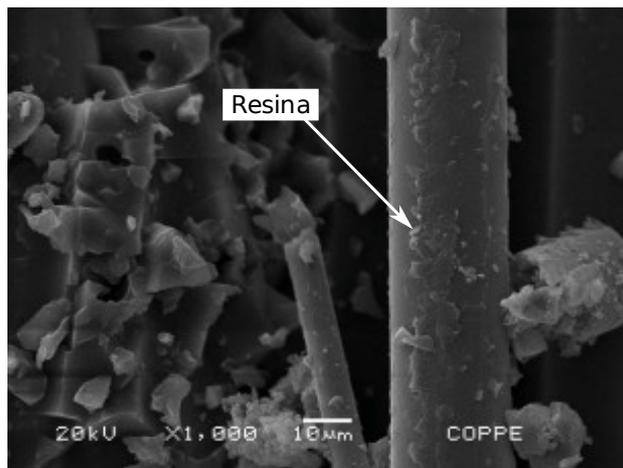
Figura 5.25: Fractografia em MEV dos anéis retirados do tubo sem CTBN, com diferentes aumentos: (a) 50x, (b) 200x e (c) 1000x.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.26: Fractografia em MEV dos anéis retirados do tubo com CTBN, com diferentes aumentos: (a) 50x, (b) 200x e (c) 1000x.

5.3.4 Ensaio Hidrostático - Pressão Externa

Como descrito anteriormente, inicialmente foram realizados testes hidrostáticos com pressão externa em tubos com e sem CTBN, constando de 8 camadas ($88_2^\circ/\pm 55_2^\circ/88_2^\circ$), para avaliar o efeito da adição de borracha à matriz polimérica sobre a pressão de colapso do tubo. Os resultados estão expostos na subseção “*Efeito da Adição de CTBN na Pressão de Colapso dos Tubos*”. Só então, após a análise desses resultados, foram processados tubos com CTBN e com o dobro de camadas dos tubos anteriores ($88_4^\circ/\pm 55_4^\circ/88_4^\circ$), com o objetivo de fabricar um tubo para aplicação em águas ultraprofundas. Os resultados desse teste estão expostos na subseção “*Efeito da Quantidade de Camadas na Pressão de Colapso dos Tubos*”.

Efeito da Adição de CTBN na Pressão de Colapso dos Tubos

A Figura 5.27 apresenta as curvas pressão de colapso *versus* tempo das amostras com e sem CTBN (com 8 camadas) e a Tabela 5.8 apresenta os valores das variáveis pressão e tempo dos quatro tubos testados.

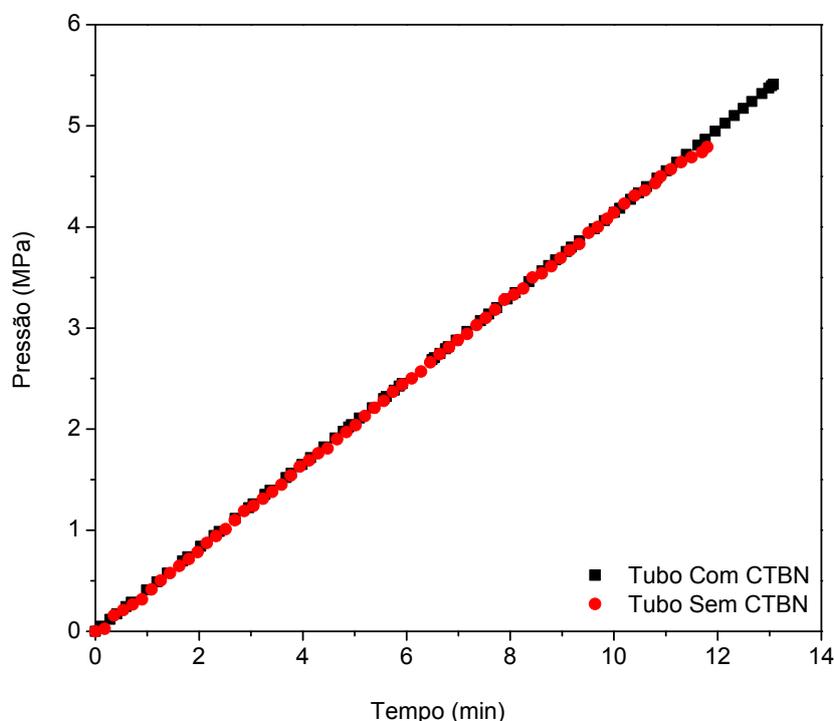


Figura 5.27: Curvas pressão de colapso-tempo dos tubos sem e com CTBN, ambos com oito camadas.

Tabela 5.8: Pressão e tempo de colapso dos tubos com e sem CTBN

Tubo (% de CTBN)	Pressão de Colapso MPa (psi)	Tempo (min)
Tubo 1 - 0%	4,82 (698,90)	11,71
Tubo 2 - 0%	4,70 (681,50)	11,02
Média (MPa)	4,76±0,08	11,37±0,48
Tubo 1 - 10%	5,41 (784,45)	12,93
Tubo 2 - 10%	5,51 (798,95)	13,24
Média (MPa)	5,46±0,07	13,09±0,22

Apesar dos testes terem sido realizados em apenas 2 réplicas de cada grupo, os coeficientes de variação foram calculados e verificou-se que há uma excelente repetitividade das medidas. Os valores de CV para pressão de colapso foram inferiores a 2% e para o tempo de colapso inferiores a 5%.

Assim como nos testes de tração dos anéis e laminados de compósito, no ensaio hidrostático a matriz modificada com CTBN desempenhou um papel fundamental no processo de fratura/colapso do tubo. O tubo com CTBN rompeu sob pressão média de 5,46 MPa, enquanto o tubo sem CTBN rompeu sob pressão média de 4,76 MPa.

Estatisticamente esses valores são diferentes e assim, pode-se dizer que um ganho de aproximadamente 14% foi obtido na resistência ao colapso com a adição do elastômero. As Figuras A.15 e A.16 do Apêndice A apresentam os resultados da análise estatística.

O tempo para ruptura também foi maior nos tubos com CTBN do que nos tubos sem CTBN, aproximadamente 15%. Os autores Zhang *et al.* [85], Warrior *et al.* [86] e alguns autores citados por Zhang *et al.* (Chiao *et al.* em 1975 e Penn *et al.* em 1977), que desenvolveram trabalhos com tubos de compósito, descrevem que resinas tenacificadas apresentam maior resistência ao crescimento de trincas. Esse foi, provavelmente, o motivo pelo qual a ruptura dos tubos com CTBN levou mais tempo para ocorrer.

As análises fractográficas foram realizadas a partir de imagens das regiões de colapso externa (Figuras 5.28 e 5.30) e interna (Figuras 5.29 e 5.31) dos tubos.

Pode-se observar nas Figuras 5.28(a) e 5.30 que em ambos os tubos a falha das fibras a 88° ocorre na região central ao longo do eixo do tubo.

A ausência de medidores de deformação (*strain gages*) não permite que uma análise detalhada dos mecanismos de fratura atuantes nas amostras possa ser realizada. Entretanto, com base na análise das superfícies de fratura, acredita-se que a pressão aplicada na parede do tubo tenha promovido inicialmente a fratura das fibras enroladas a 88° . Posteriormente, após a falha das camadas a 88° , acredita-se que o aumento da carga sobre as camadas a 55° tenha sido a causa do processo de delaminação.

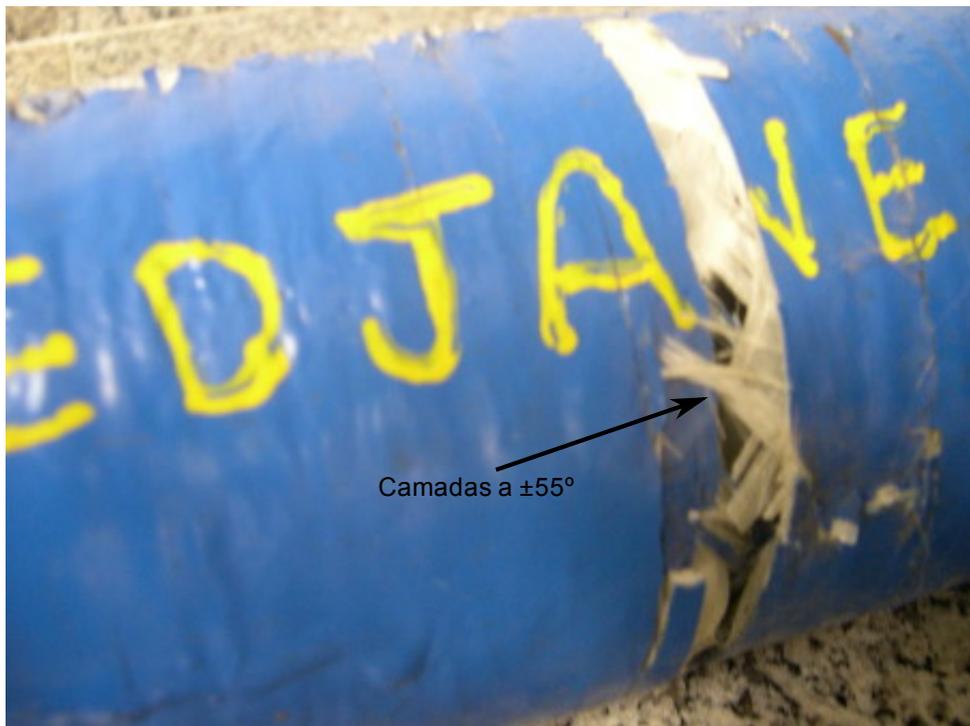
Nos tubos sem CTBN, a delaminação foi mais pronunciada. Externamente, observa-se a exposição das camadas a $\pm 55^\circ$ (Figura 5.28(b)). Internamente, observa-se a fratura e o descolamento das camadas a 88° em uma grande região no centro do tubo. Nos tubos com CTBN, nota-se que apenas uma pequena região na parte interna apresenta descolamento das camadas a 88° (Figura 5.31) e as camadas a 55° não ficaram expostas.

Em ambos os tubos, a parte interna apresenta grandes trincas paralelas à direção de enrolamento das fibras circunferenciais. Hull e Clyne [17] descrevem que quando tubos são testados com carregamento circunferencial puro, a parede do tubo fica sujeita às mesmas condições de carregamento de um laminado plano sob tensão uniaxial. Os mecanismos de fratura atuantes na amostra dependem fortemente da sequência de empilhamento das camadas.

Em amostras com lâminas enroladas próximas a 90° , as trincas intralaminares aparecem primeiro nessas lâminas. As trincas ficam então contidas nas interfaces e não são imediatamente propagadas para lâminas adjacentes. O número de trincas paralelas aumenta até trincas uniformemente espaçadas serem formadas por todo o comprimento da amostra [14]. Essa característica pode ser observada nas áreas marcadas com uma elipse pontilhada.



(a)



(b)

Figura 5.28: Fractografia do tubo colapsado sem CTBN: (a) região central de fratura e (b) região de fratura aproximada.

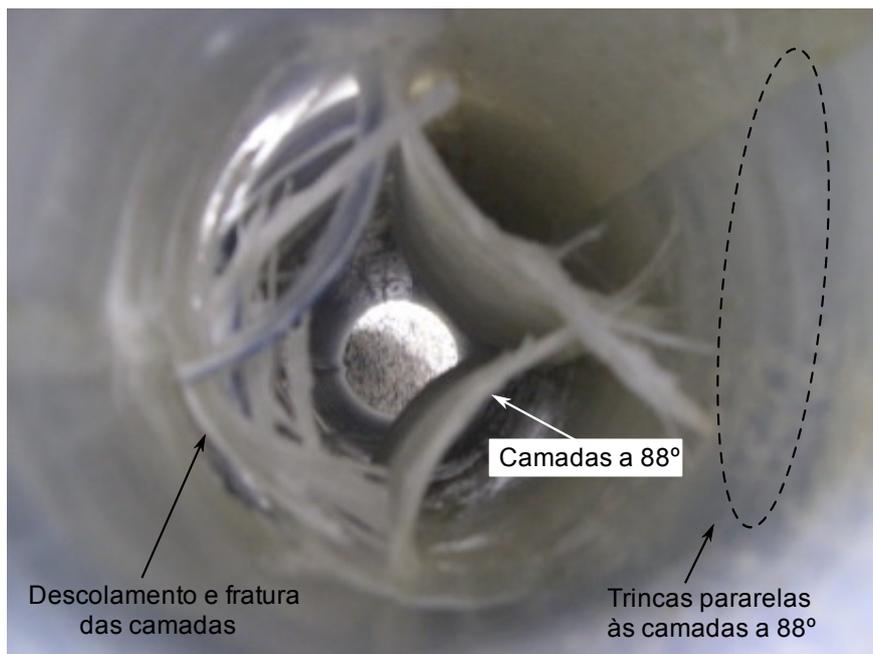


Figura 5.29: Parte interna da região de fratura característica dos tubos sem CTBN.

Nota-se que os tubos com CTBN apresentam uma maior quantidade de trincas paralelas à direção do reforço circunferencial e que apenas em uma pequena região o descolamento das camadas circunferencial foi observada. Isso provavelmente é efeito da maior dificuldade de propagação de trincas imposta pela matriz modificada.

Esses primeiros resultados de ensaios hidrostáticos revelaram a grande contribuição do elastômero na pressão de colapso dos tubos. Entretanto, as pressões de colapso obtidas, apesar do aumento de 14% com a adição de CTBN, não são suficientes para suportar a imersão dos tubos em águas ultraprofundas (abaixo de 1500 m). Beyle *et al.* [9] descrevem que a pressão da água do mar a 1500 m de profundidade é de aproximadamente 14,75 MPa.

Então, com o objetivo de alcançar, no mínimo, a pressão externa imposta pela lâmina d'água de 1500 m, um tubo com o dobro de camadas foi produzido.



Figura 5.30: Parte externa da região de fratura característica dos tubos com CTBN.



Figura 5.31: Parte interna da região de fratura característica dos tubos com CTBN.

Efeito da Quantidade de Camadas na Pressão de Colapso dos Tubos

Para efeito de comparação, as curvas (Figura 5.32) e os valores (Tabela 5.9) de pressão e tempo dos tubos com 8 e 16 camadas são apresentados juntos.

Os resultados mostram que ao dobrar a quantidade de camadas de compósito do tubo, sem variar a sequência de empilhamento, um aumento de aproximadamente 340% na resistência ao colapso foi obtido. A pressão de colapso passou, em média, de 5,46 MPa (792 psi) para 24,50 MPa (3552 psi), 4,4 vezes maior.

Silva [92] desenvolveu dois tubos de compósito epóxi/fibra de vidro-S, com 10 e 14 camadas de compósito, com as mesmas angulações (88° e $\pm 55^\circ$) e sequência de empilhamento (circunferencial/helicoidal/circunferencial) aqui utilizadas. O tubo com 10 camadas resistiu a uma pressão de colapso de 7,90 MPa e o tubo com 14 camadas colapsou à pressão de 17,40 MPa. Esses resultados mostram o comportamento praticamente linear da resistência ao colapso em função da adição de camadas de reforço.

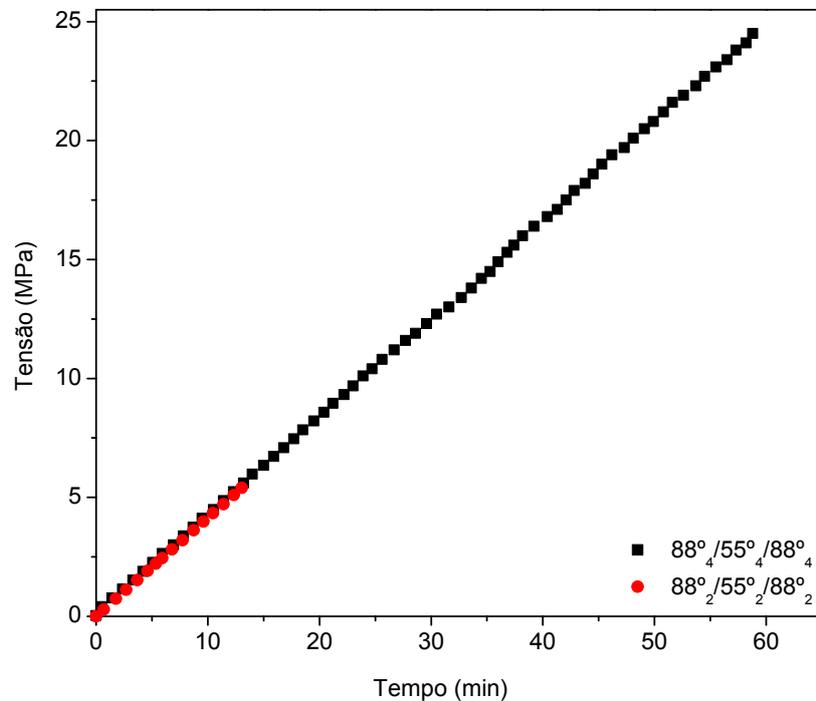


Figura 5.32: Curvas pressão de colapso-tempo dos tubos com CTBN contendo 8 e 16 camadas.

Vale ressaltar também, a importância da sequência de empilhamento das camadas. Um tubo com 16 camadas (epóxi/fibra de vidro-S), angulações 88° e $\pm 55^\circ$ e sequência de empilhamento circunferencial/helicoidal (8/8) desenvolvido no trabalho de Silva [92], apresentou uma pressão de colapso de 1,40 MPa, aproximadamente 94% inferior à pressão de colapso do tubo aqui desenvolvido com 16 camadas (24,50 MPa).

Alguns autores [6–8, 60] discorrem sobre a importância da utilização de reforços circunferenciais nas camadas externas e internas, combinadas com camadas helicoidais intermediárias, em tubos submetidos a altas pressões.

A pressão de colapso que o tubo com 16 camadas resistiu, 24,50 MPa (3552 psi), corresponde a uma profundidade de lâmina d'água de aproximadamente 2500 m. Esse resultado demonstra claramente o grande potencial desses tubos para utilização como *risers* em águas profundas/ultraprofundas.

Tabela 5.9: Pressão e tempo de colapso dos tubos com CTBN contendo 8 e 16 camadas

Tubos com CTBN	Pressão de Colapso	Tempo
	MPa (psi)	(min)
$88_2^\circ/55_2^\circ/88_2^\circ$	5,46 (791,70)	13,24
$88_4^\circ/55_4^\circ/88_4^\circ$	24,50 (3552,50)	57,92

Nessa amostra, provavelmente em função da alta pressão imposta ao tubo, foi observado o mecanismo de falha classificado pela prática recomendada DNV-RP-F202 [52] como colapso global (Figuras 5.33(b) e 5.34). Pode-se observar também nesse caso, a falha das fibras a 88° e exposição das fibras enroladas a $\pm 55^\circ$, caracterizando o processo de delaminação.



(a)



(b)

Figura 5.33: Fractografia do tubo com CTBN e 16 camadas: (a) tubo após o ensaio, (b) região externa de fratura.



Figura 5.34: Visão lateral da região interna do tubo com 16 camadas.

5.3.5 Ensaio Hidrostático - Pressão Interna

Na realização desse ensaio, os tubos foram submetidos a pressão interna com carregamento circunferencial puro e, em todos os casos, os testes foram interrompidos quando a pressão se manteve constante, caracterizando a ocorrência de vazamento, descrito na literatura como “*weepage*”.

A Figura 5.35 apresenta as curvas pressão de explosão *versus* tempo das amostras com e sem CTBN (constando de 8 camadas) e a Tabela 5.10 apresenta os valores médios de pressão e tempo de explosão dos quatro tubos testados.

Nesse teste, também foi observado um efeito positivo da adição de CTBN na resistência do compósito. O tubo com CTBN na matriz polimérica falhou sob pressão média de 17,98 MPa, enquanto o tubo sem elastômero falhou sob pressão média de 14,92 MPa.

Estatisticamente, dentro de 5% de erro, esses valores são diferentes e assim, pode-se dizer que um aumento de aproximadamente 19% foi obtido após a adição do elastômero. A Figura A.17 do Apêndice A apresenta o resultado da análise estatística.

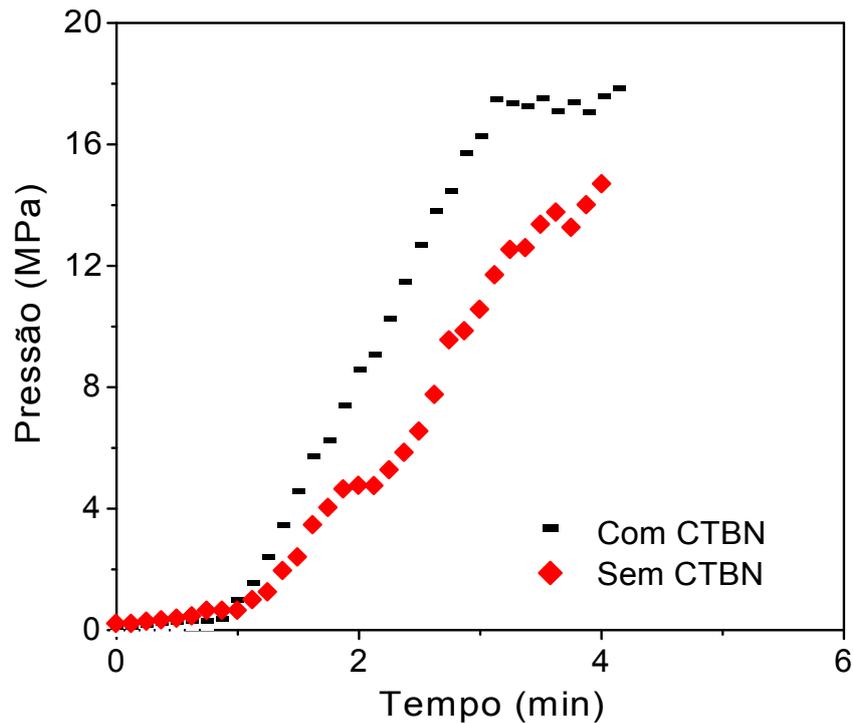


Figura 5.35: Curvas pressão de explosão-tempo características dos tubos com e sem CTBN, ambos com 8 camadas de compósito.

Tabela 5.10: Pressão e tempo de explosão dos tubos com e sem CTBN

Tubo % de CTBN	Pressão de Explosão	Tempo
	MPa (psi)	min
Tubo 1 - 0%	15,33 (2222,83)	4,07
Tubo 2 - 0%	14,92 (2163,38)	3,99
Média (MPa)	15,13±0,29	4,03±0,05
Tubo 1 - 10%	17,93 (2599,83)	4,13
Tubo 2 - 10%	18,04 (2615,78)	4,26
Média (MPa)	17,98±0,08	4,19±0,08

Assim como no teste com pressão externa, os baixos valores de CV confirmam a excelente repetitividade das medidas, pois tanto para a pressão quanto para o tempo de explosão os coeficientes de variação foram inferiores a 2%.

A Figura 5.36 apresenta um dos tubos após o teste. A região de falha, em ambos os tipos de tubos não foi facilmente visualizada e para sua localização (Figura 5.37) foi necessário que a injeção de água internamente nos tubos fosse mantida.

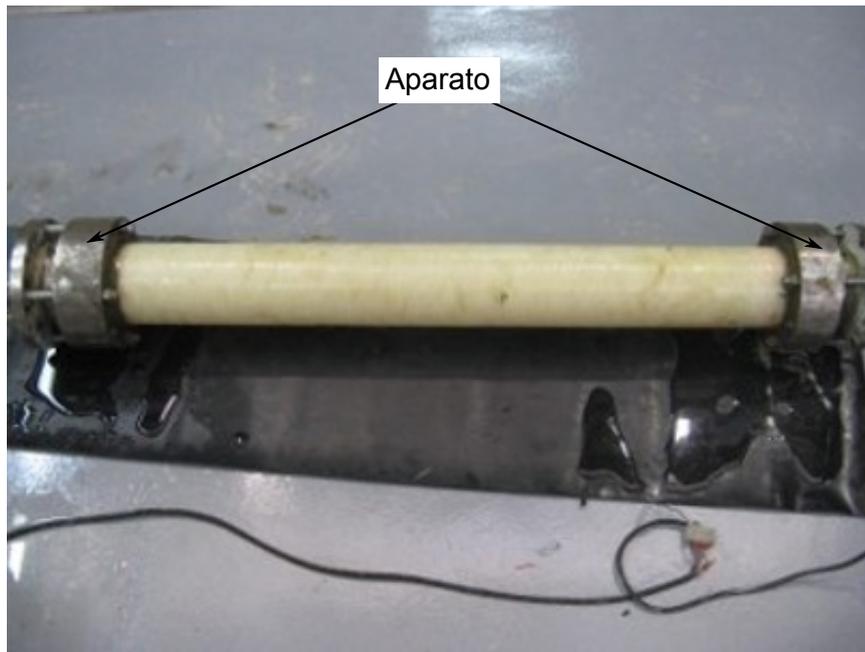


Figura 5.36: Tubo com aparato após teste de pressão interna.

No momento em que ocorre o vazamento, o tubo perde a sua capacidade de reter o fluido transportado pelo mesmo. Assim, neste trabalho, como nos trabalhos de Zhang *et al.* [85] e Berrère *et al.* [119], a pressão obtida no momento do vazamento foi considerada a pressão de explosão do tubo.



Figura 5.37: Região de falha característica dos tubos.

O tubo constando de 16 camadas de compósito não foi ensaiado por problemas no equipamento. Desse modo, o efeito da quantidade de camadas na pressão de explosão dos tubos não pôde ser determinado.

Em um estudo comparativo entre dutos de aço e de compósito, Silva [92] verificou, por meio de simulações numéricas e de alguns resultados experimentais, que para que ambos os tubos resistam a uma determinada pressão de colapso, o peso (em kg) por metro do tubo de aço será sempre maior, apesar do tubo de compósito requerer sempre uma espessura de parede maior. Por exemplo, para que um tubo de compósito (epóxi/fibra de vidro S) resista a uma pressão de colapso de aproximadamente 26,36 MPa sua espessura de parede deve ser em média 9,20 mm. Nesse caso, o peso médio do tubo será 5,57 kg/m. Um tubo de aço X65 resistiria à mesma pressão com espessura de parede de 6,00 mm. Porém, esse tubo de aço pesaria em média 15,88 kg/m.

Até aqui, avaliando os parâmetros pressão hidrostática e peso, o tubo de compósito desenvolvido na presente tese já revela a sua contribuição para o avanço do desenvolvimento de novas tecnologias na indústria *offshore*, com a produção de um tubo que pode suportar pressões externas impostas por profundidades de lâminas d'água consideradas ultraprofundas e aumento da pressão interna de aproximadamente 19% com a adição de CTBN na matriz polimérica.

Quanto ao custo do tubo, não só os gastos referentes à sua fabricação devem ser considerados. O custo médio de 1,5 m do tubo de compósito aqui produzido e de um tubo aço (API 5L, indicado para condução de produtos petrolíferos) é de R\$ 410,00 e R\$ 113,00, respectivamente. Entretanto, numa análise global, outros custos têm que ser considerados. Economicamente, os gastos totais referentes à adequação dos sistemas de exploração para águas ultraprofundas caso o peso dos *risers* atinja os limites das plataformas e os gastos com futuros reparos têm que ser contabilizados. Sobre isso, Ochoa e Salama [87] discorrem que as vantagens em longo prazo da utilização de *risers* de compósito compensam qualquer investimento inicial.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalhos Futuros

A seguir, serão apresentadas as conclusões e algumas considerações sobre tópicos que devem ser ainda investigados, como sugestões de trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

Os resultados permitem elaborar as seguintes conclusões:

- A inclusão de borracha em um sistema polimérico termorrígido é um método eficiente para sua tenacificação. A deformação e a tenacidade à fratura da resina epóxi aumentaram 128% e 65%, respectivamente, com a adição de 10% de CTBN.
- A reação química entre o CTBN e a resina epóxi promove a formação de um sistema polimérico com maior capacidade de deformação até a fratura. As partículas de borracha que agem como barreiras à propagação de trincas sofrem estiramento durante o crescimento da trinca e falham por rasgamento, aumentando assim a energia despendida para que a trinca cresça, e provoque a fratura do material.
- A presença de partículas de borracha na resina epóxi modifica os mecanismos de fratura e promove mudança na morfologia da superfície de fratura do polímero.

- Apesar da adição de 10% de uma fase elastomérica no sistema polimérico, a T_g , a temperatura de degradação e a cura do sistema não são alteradas de forma significativas. O ciclo de cura é adequado para promover a cura completa do sistema polimérico modificado, não houve uma mudança perceptível da temperatura de degradação térmica e, embora a T_g do sistema tenha sido reduzida (menos de 4%), o valor permanece alto o suficiente para que a resina seja utilizada como matriz de *riser* de injeção de água.
- A adição de borracha na resina melhora a adesão fibra/matriz. As análises fractográficas dos laminados e dos anéis de compósito mostram a maior incidência de resina remanescente nas fibras do compósito modificado com CTBN.
- O compósito com matriz tenacificada apresenta maior resistência à fratura em função do aumento na adesão fibra-matriz, o qual promoveu uma melhor distribuição de tensões da matriz para as fibras. Os resultados de todos os testes mecânicos (tração em laminados e anéis e hidrostático nos tubos) mostraram aumento significativo da resistência à fratura dos compósitos com borracha.
- A quantidade de camadas de compósito no tubo tem um papel fundamental nas pressões de colapso. Apenas com o dobro de camadas foi possível aumentar a resistência ao colapso em mais de 300%. Tubos de compósitos fabricados com 8 camadas de reforço no arranjo $[88^\circ/\pm 55^\circ/88^\circ]$ resistiram a pressões externas de aproximadamente 800 psi (5,51 MPa). O aumento do número de camadas para 16 promoveu um aumento da resistência à pressão externa para aproximadamente 3500 psi (23,93 MPa).
- A configuração proposta para a fabricação do tubo é adequada para a utilização em águas ultraprofundas. O tubo processado com 16 camadas resistiu a uma pressão equivalente a 2500 m de lâmina d'água.

6.2 Trabalhos Futuros

Como sugestões para pesquisas futuras, podem-se citar:

- Testes de flexão para determinar o raio de curvatura, a resistência e a deformação máximas dos tubos ao dobramento.
- Avaliação das propriedades mecânicas após a adição de um *liner*, cuja principal função é garantir a estanqueidade do tubo.
- Estudos de envelhecimento higrotérmico para previsão do tempo de vida útil dos tubos em serviço.
- Desenvolvimento de juntas para conexão entre os tubos de compósito.
- Testes de fadiga nos tubos e nas linhas (tubos com conectores).

Referências Bibliográficas

- [1] ODRU, P., POIRETTE, Y., SAIPEM, Y. S., et al., “Composite riser and export line systems for deep offshore applications”. In: *Proceedings of the 22nd International Conference on Arctic Engineering and Offshore Mechanics*, pp. 1–10, Cancun, Mexico, 2003.
- [2] HUTT, G., FRAZER, I., “The Effect of Plastic Deformation on the Fatigue Performance of Metallic Risers for Floating Production Systems”. In: *2nd Workshop on Subsea Pipelines*, pp. 15–29, 1999.
- [3] JAYADEVAN, K. R., ØSTBY, E., THAULOW, C., “Fracture response of pipelines subjected to large plastic deformation under tension”, *Pressure Vessels and Piping*, v. 81, pp. 771–783, 2004.
- [4] WILLIAMS, J. G., SAS-JAWORSKY, A., “Composite Spoolable pipe Development, Advancements, and Limitations”. In: *Proceedings of the 32th Annual Offshore Technology Conference*, pp. 1–14, Houston, Texas, 2000.
- [5] PELSOCI, T. M., *Composites Manufacturing Technologies: Applications in Automotive, Petroleum and Civil Infrastructure Industries*, Tech. Rep. NIST GCR 04–863, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, June 2004.
- [6] MENICONI, L. C. M., REID, S. R., SODEN, P. D., “Preliminary Design of Composite Riser Stress Joints”, *Composites: Part A*, v. 32, pp. 597–605, 2001.

- [7] TARNOPOL'SKII, Y. M., KULAKOV, V. L., MUNGALOV, D. D., "Composites in Offshore Technology in the Next Century", *Mechanics of Composite Materials*, v. 35, n. 5, pp. 365–372, 1999.
- [8] JOHNSON, D. B., BALDWIN, D. D., LO, K. H., "Composite Production Riser Development and Qualification Test Results". In: *Proceedings of the Workshop on Composite Materials for Offshore Operation*, pp. 109–123, University of Houston, Texas, USA, 2001.
- [9] BEYLE, A. I., GUSTAFSON, C. G., KULAKOV, V. L., et al., "Composite risers for deep-water offshore technology: Problems and prospects. 1. Metal-composite riser", *Mechanics of Composite Materials*, v. 33, n. 5, pp. 403–414, 1997.
- [10] SOUZA, S. R. M., FILHO, A. C. P., DUTRA, M. S., "Estudos de Falha em Risers Fabricados em Material Compósito". In: *4° PDPETRO*, pp. 1–10, Campinas, São Paulo, Brasil, 2007.
- [11] SPARKS, C. P., ODRU, P., "Mechanical Testing of High-Performance Composite tubes for TLP Production Risers". In: *Proceedings of the 20th Annual Offshore Technology Conference*, pp. 467–472, Houston, Texas, USA, 1988.
- [12] SALAMA, M. M., "Lightweight materials for Deepwater Offshore Structures". In: *Proceedings of the 18th Annual Offshore Technology Conference*, pp. 297–304, Houston, 1986.
- [13] CALLISTER JR., W. D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5th ed. John Wiley & Sons: New York, NY, 2001.
- [14] MALLICK, P. K., *Fiber-Reinforced Composites: materials, manufacturing and design*. 2nd ed. Marcel Dekker: New York, USA, 1993.
- [15] GIBSON, R. F., *Principles of Composite Material Mechanics*. 1st ed. Mc Graw Hill, 1994.

- [16] PILATO, L. A., MICHNO, M. J., *Advanced Composite Materials*. Springer-Verlag: New York, NY, 1994.
- [17] HULL, D., CLYNE, T. W., *An Introduction to Composite Materials*. 2nd ed. *Cambridge solid state science series*, Cambridge University Press: New York, NY, 1996.
- [18] OCHOA, R. O., MARCUS, K., NURICK, G. N., et al., “Mechanical behavior of glass and carbon fibre reinforced composites at varying strain rates”, *Composite Structures*, v. 63, pp. 455–467, 2004.
- [19] US DEPARTMENT OF DEFENSE, *Composite Materials Handbook: Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials*. v. 1. CRC, 2002.
- [20] CHAWLA, K. K., *Composite Materials: Science and Engineering*. 1st ed. Springer-Verlag: New York, 1987.
- [21] CANEVALORO JR., S. V., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber Editora: São Paulo, SP, 2002.
- [22] LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. E-papers: Rio de Janeiro, RJ - Brasil, 2001.
- [23] Site spsystems: www.spsystems.com. Acesso em dezembro de 2003.
- [24] MAY, C. A., (ed), *Epoxy Resins – Chemistry and Technology*. 2nd ed. Marcel Dekker: New York, NY, 1988.
- [25] LEE, H., NEVILLE, K., (eds), *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill: New York, NY, 1967.
- [26] MANO, E. B., MENDES, L. C., *Introdução a Polímeros*. Editora Edgard Blucher: São Paulo, SP, Brasil, 1999.

- [27] GOODMAN, S. H., (ed), *Handbook of Thermoset Plastics*. Noyes Publications: Westwood, New Jersey., 1988.
- [28] LEE, K., NEVILLE, K., *Epoxy Resins in their Application and Technology*. McGraw-Hill: New York, NY, 1957.
- [29] LUBIN, G., (ed), *Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites*. Van Nostrand Reinhold Company: New York, NY, 1969.
- [30] Site vetrotex: www.saint-gobain-vetrotex.com.br. Acesso em março de 2006.
- [31] TRUSS, R. W., “Understanding brittle failure of uPVC (unplasticised polyvinyl chloride) pipe”, *Pure & App. Chem.*, v. 57, n. 7, pp. 993–1000, 1985.
- [32] WILLIAMS, J. G., *Fracture Mechanics of Polymers. Ellis Howood Series in Mechanical Engineering*, Ellis Horwood, Ltd: New York, NY, 1984.
- [33] YAMINI, S., YOUNG, R. J., “Stability of crack propagation in epoxy resins”, *Polymer*, v. 18, pp. 1075–1080, 1977.
- [34] HUANG, Y., HUNSTON, D. L., KINLOCH, A. J., et al., “Mechanisms of Toughening Thermoset Resins”, In: *Toughened Plastics I*, chap. 1, pp. 1–35, n. 233, *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society: Washington, 1993.
- [35] SUE, H. J., GARCIA-MEITIN, E. I., YANG, P. C., et al., “Crazing in high-performance thermoset resins”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 12, n. 18, pp. 1463–1466, 1993.
- [36] ARGON, A. S., COHEN, R. E., “Thoughtenability of Polymers”, *Polymer*, v. 44, pp. 6013–6032, 2003.
- [37] KUNZ, S. C., BEAUMONT, P. W. R., ASHBY, M. F., “A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites”, *Journal of Materials Science*, v. 15, n. 5, pp. 1109–1123, 1980.

- [38] KUNZ, S., BEAUMONT, P. W. R., “Low-temperature behaviour of epoxy-rubber particulate composites”, *Journal of Materials Science*, v. 16, n. 11, pp. 3141–3152, 1981.
- [39] MERZ, E. H., CLAVER, G. C., BAER, M., “Studies on heterogeneous polymeric systems”, *Journal of Polymer Science*, v. 22, n. 101, pp. 325–341, 1956.
- [40] SAYER, J. A., KUNZ, S. C., ASSINK, R. A., “Polymer Properties”, *ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, v. 42, pp. 442, 1983.
- [41] KINLOCH, A., S.J. SHAW, D. A. T., HUNSTON, D., “Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria”, *Polymer*, v. 24, n. 10, pp. 1355–1363, 1983.
- [42] LI, D., YEE, A. F., CHEN, I.-W., et al., “Fracture behaviour of unmodified and rubber-modified epoxies under hydrostatic pressure”, *Journal of Materials Science*, v. 29, pp. 2205–2215, 1994.
- [43] SOBRINHO, L. L., *Desenvolvimento de Matriz Polimérica para Material Compósito Visando o Reforço de Dutos de Aço*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2005.
- [44] KINLOCH, A. J., YOUNG, R. J., *Fracture Behavior of Polymers*. Applied Science: New York, NY, 1985.
- [45] LOW, I. M., MAY, Y. W., “Micromechanisms of Crack Extension in Unmodified and Modified Epoxy Resins”, *Journal of Composite Science and Technology*, v. 33, pp. 191–212, 1988.
- [46] OWEN, M. J., ROSE, R. G., “Fractography of Polyester Resins”, *Journal of Material Science*, v. 10, pp. 1711–1718, 1975.
- [47] D’ALMEIDA, J. R. M., DARWISH, F. A. I., GRAÇA, M. L., “Morfologia da Fratura em Resinas”. In: *Anais do 1º Micromat*, pp. 141–144, 1988.

- [48] LIN, Y. C., CHEN, X., “Investigation of effect of hygrothermal conditions on epoxy system by fractography and computer simulation”, *Materials Letters*, v. 59, pp. 3831–3836, 2005.
- [49] ZHAO, Q., HOA, S. V., “Toughening Mechanism of Epoxy Resins with Micro/Nano Particles”, *Journal of Composite Materials*, v. 41, n. 2, pp. 201–219, 2007.
- [50] RAMOS, V. D., DA COSTA, H. M., SOARES, V. L. P., et al., “Hybrid composites of epoxy resin modified with carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer and fly ash microspheres”, *Polymer Testing*, v. 24, pp. 219–226, 2005.
- [51] SUN, C., QUINN, B., TAO, J., *Comparative Evaluation of Failure Analysis Methods for Composite Laminates*, Tech. rep., U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, May 1996.
- [52] “Composite Risers, Recommended Practice DNV-RP-F202”, 2002.
- [53] CARVALHO, A., *Fiberglass x corrosão – Especificação, instalação e manutenção de equipamentos de fiberglass para ambientes agressivos..* ASPLAR: São Paulo, SP., 1992.
- [54] MANTELL, S. C., COHEN, D., *Filament Winding, Processing of Composites.* Warren Baker Hanser, 2000.
- [55] PETERS, S. T., HUMPHREY, W. D., FORAL, R. F., *Filament Winding Composite Structure Fabrication.* 2nd ed. Sociedade para o Avanço de Material e Processos de Engenharia, 1998.
- [56] ABDALLA, F. H., MUTASHER, S. A., KHALID, Y. A., et al., “Design and fabrication of low cost filament winding machine”, *Materials & Design*, v. 28, n. 1, pp. 234–239, 2007.

- [57] SHEN, F. C., “A filament-wound structure technology overview”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 42, pp. 96–100, 1995.
- [58] BANERJEE, A., SUN, L., MANTELL, S. C., et al., “Model in experimental study of fiber monition in wet filament winding”, *Composites Part A*, v. 29, pp. 251–263, 1997.
- [59] ROUSSEAU, J., PERREUX, D., VERDIÈRE, N., “The Influence of Winding on the Damage behaviour of Filament-Wound pipes”, *Composites Science and Technology*, v. 59, pp. 1439–1449, 1999.
- [60] JOHNSON, D. B., LO, K. H., WU, H. F., “Development of Rigid Composite Risers - a Status Report”, *SAMPE Journal*, v. 36, n. 5, pp. 26–33, 2000.
- [61] BUARQUE, E. N., *Influência de defeitos cilíndricos sobre o limite de resistência de anéis de resina éster vinílica reforçada com fibras de vidro*, Tese de Mestrado, PUC-Rio, 2004.
- [62] MOROZOV, E. V., “The Effect of Filament Winding Mosaic Patterns on the Strength of Thin-Walled Composite Shells”, *Composite Structures*, v. 76, pp. 123–129, 2006.
- [63] CARROLL, M., ELLYIN, F., KUJAWSKI, D., et al., “The Rate-Dependent Behaviour of $\pm 55^\circ$ Filament-Wound Glass-Fibre/Epoxy Tubes under Biaxial Loading”, *Composites Science And Technology*, v. 4, pp. 391–403, 1995.
- [64] GREENWOOD, J. H., “German Work on GRP Design”, *Composites*, v. 8, n. 9, pp. 175–184, 1977.
- [65] SPENCER, B., HULL, D., “Effect of Winding Angle on the Failure of Filament Wound Pipe”, *Composites*, v. 9, n. 1, pp. 263–271, 1978.
- [66] THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Interciência: Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

- [67] RP-2RD, A., “Design of Risers for Floating Production Systems (FPSs) and Tension-Leg Platforms (TLPs)”, 1998, American Petroleum Institute, Washington, USA.
- [68] DNV OS-F101, “Submarine Pipeline Systems”, 2000, Høvik, Det Norske Veritas.
- [69] HOEN, C., “Global behaviour of deepwater compliant composite risers”. In: *Proceedings of the Deep Offshore Technology*, pp. 1–15, Marseille, France, 2003.
- [70] LOWE, A., KWON, O., MAI, Y., “Fatigue and fracture behaviour of novel rubber modified epoxy resin”, *Polymer*, v. 37, n. 4, pp. 565–572, 1995.
- [71] BARTH, H. J., ROBERTSON, J. J., “Fast-curing polybutadiene thermosetting resins”, *Modern Plastics*, v. 47, n. 11, pp. 142–148, 1970.
- [72] KUNZ, S., SAYRE, J., ASSINK, R., “Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers”, *Polymer*, v. 23, n. 13, pp. 1897–1906, 1982.
- [73] IMANAKA, M., MOTOHASHI, S., NISHI, K., et al., “Crack-growth behavior of epoxy adhesives modified with liquid rubber and cross-linked rubber particles under mode I loading”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 29, pp. 45–55, 2009.
- [74] CHEN, T. K., SHY, H. J., “Effects of matrix ductility on rubber/matrix interfacially modified epoxy resins”, *Polymer*, v. 33, n. 8, pp. 1656–1663, 1992.
- [75] KIM, J., MACKAY, D., MAI, Y. W., “Drop-weight impact damage tolerance of CFRP with rubber-modified epoxy matrix”, *Composites*, v. 24, n. 6, pp. 485–494, 1993.

- [76] NIGAM, V., SETUA, D. K., MATHUR, G. N., “Characterization of liquid carboxy terminated copolymer of butadiene acrylonitrile modified epoxy resin”, *Polymer Engineering and Science*, v. 39, n. 8, pp. 1425–1432, 1999.
- [77] CHIKHI, N., FELLAHI, S., BAKAR, M., “Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber”, *European Polymer Journal*, v. 38, pp. 251–264, 2002.
- [78] THOMAS, R., ABRAHAM, J., THOMAS, S. P., et al., “Influence of carboxyl-terminated (butadiene-co-acrylonitrile) loading on the mechanical and thermal properties of cured epoxy blends”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 42, pp. 2531–2544, 2004.
- [79] TRIPATHI, G., SRIVASTAVA, D., “Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin”, *Materials Science & Engineering A*, v. 443, pp. 262–269, 2007.
- [80] OCHI, M., MORISHITA, T., KOKUFU, S., et al., “Network chain orientation in the toughening process of the elastomer modified mesogenic epoxy resin”, *Polymer*, v. 42, pp. 9687–9695, 2001.
- [81] KISHORE, SANTRA, S., “Individual and combined roles of CTBN and fly ash in epoxy system under compression: correlation between microscopic features and mechanical behavior”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 24, n. 3, pp. 299–313, 2005.
- [82] TRIPATHI, G., SRIVASTAVA, D., “Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3', 4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN)”, *Materials Science and Engineering A*, v. 496, pp. 483–493, 2008.

- [83] CHIAO, L., LYON, R. E., “A Fundamental Approach to Resin Cure Kinetics”, *Journal of Composite Materials*, v. 24, pp. 739–752, 1990.
- [84] APICELLA, A., NICOLAIS, L., NOBILE, M. R., et al., “Effect of Processing Variables on the Durability of Epoxy Resins for Composite Systems”, *Composite Science and Technology*, v. 24, pp. 101–121, 1985.
- [85] ZHANG, H., BERGLUND, L. A., ERICSON, M., “Rubber-Toughening of Glass Fiber-Epoxy Filament Wound Composites”, *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 14, pp. 1057–1063, 1991.
- [86] WARRIOR, N. A., TURNER, T. A., ROBITAILLE, F., et al., “The effect of interlaminar toughening strategies on the energy absorption of composite tubes”, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, v. 35, pp. 431–437, 2004.
- [87] OCHOA, O. O., SALAMA, M. M., “Offshore composites: Transition barriers to an enabling technology”, *Composites Science and Technology*, v. 66, pp. 2588–2596, 2005.
- [88] STORHAUG, T., STJERN, G., PAULSHUS, B., et al., “Significant Achievements in Composite Technology in 2001. Qualification and Testing of Composites Tethers and Risers for Ultra Deep Water. Including Commenced Field Demonstration at Heidrun TLP”. In: *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, pp. 1–8, New Orleans, USA, 2001.
- [89] BOTKER, S., JOHANNESSEN, T. B., “Composite Risers and Tethers: The Future for Deep Water TLPs”. In: *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*, pp. 1–16, Houston, Texas, USA, 2002.
- [90] BINDINGSBO, A. U., SLAGSVOLD, L., “Flexible Risers for the Future”. In: *OMAE International Conference on Arctic Engineering and Offshore Mechanics*, pp. 1–5, Oslo, Norway, 2002.

- [91] L. SLAGSVOLD, GRYTA, O. A., “Composite Catenary Riser”. In: *Proceedings of the Workshop on Composite Materials for Offshore Operation*, pp. 93–107, Houston, Texas, USA, 2001.
- [92] SILVA, R. A. F., *Estudo Numérico e Experimental Visando o Desenvolvimento de Dutos Compósitos Submarinos pela Técnica de Enrolamento Filamentar*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- [93] ODRU, P., POIRETTE, Y., “Technical and Economical Evaluation of Composite Riser Systems”. In: *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, pp. 1–10, Houston, Texas, USA, 2002.
- [94] E-111, A., “Standard Test Method for Youngs Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus.” 2004.
- [95] DIETER, G. E., *Mechanical Metallurgy*. 2nd ed. Mc Graw-Hill, 1976.
- [96] OZTURK, A., KAYNAK, C., TINCER, T., “Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin”, *European Polymer Journal*, v. 37, pp. 2353–2363, 2001.
- [97] PHAM, S., BURCHILL, P. J., “Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes”, *Polymer*, v. 36, n. 17, pp. 3279–3285, 1995.
- [98] GOMES, F. P., *Curso de estatística experimental*. 14th ed. Nobel: Piracicaba, SP, Brasil., 2000.
- [99] ALEXANDRE, S. N., *Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais Compósitos*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2004.
- [100] DALMEIDA, J. R. M., ANDS. N. MONTEIRO, G. W. M., “Ageing of the DGEBA/TETA Epoxy System with off-Stoichiometric Compositions.” *Materials Research*, v. 6, n. 3, pp. 415–420, 2003.

- [101] MENARD, K. P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. 1st ed. CCR Press, 1997.
- [102] THOMAS, R., DURIX, S., SINTUREL, C., et al., “Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin – Effects of a liquid rubber inclusion”, *Polymer*, v. 48, pp. 1695–1710, 2007.
- [103] THOMAS, R., YUMEI, D., YUELONG, H., et al., “Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber”, *Polymer*, v. 49, n. 10, pp. 278–294, 2008.
- [104] SUIA, G., ZHONGA, W. H., LIUB, M. C., et al., “Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using “liquid nano-reinforcements””, *Materials Science and Engineering A*, 2009, In press: doi:10.1016/j.msea.2009.01.023.
- [105] PROLONGO, S. G., CAMPO, M., GUDE, M. R., et al., “Thermo-physical characterisation of epoxy resin reinforced by amino-functionalized carbon nanofibers”, *Composites Science and Technology*, v. 69, pp. 349–357, 2009.
- [106] RATNA, D., “Toughened FRP composites reinforced with glass and carbon fiber”, *Composites: Part A*, v. 39, pp. 462–469, 2008.
- [107] HUANG, P., ZHENG, S., HUANG, J., et al., “Miscibility and Mechanical Properties of Epoxy Resin/Polysulfone Blends”, *Polymer*, v. 38, n. 22, pp. 5556–5571, 1997.
- [108] HEDRICK, J. L., YILGOR, I., JUREK, M., et al., “Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. Synthesis, morphology, physical behavior and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks”, *Polymer*, v. 32, pp. 2020–2032, 1991.

- [109] CASSU, S. N., FELISBERTI, M. I., “Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas”, *Química Nova*, v. 28, pp. 255–263, 2005.
- [110] TORRES, A. A. U., *Envelhecimento Físico Químico de Tubulações de Polietileno de Alta Densidade Empregadas em Redes de Distribuição de Derivados de Petróleo*, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro/PUC–Rio, 2007.
- [111] SKRIPETS, V., MATIMELE, D. A., “Síntese de Novos Agentes Formadores de Complexos”. In: *2º Congresso de Engenharia de Moçambique*, pp. 1–8, 2008.
- [112] HORAK, M., VITEK, A., *Interpretations and Processing of Vibrational Spectra*. John Wiley: New York, 1978.
- [113] FARO, A. A. S., *Desenvolvimento de Tubos Compósitos Produzidos por Enrolamento Filamentar para Possíveis Aplicações como Risers Rígidos*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2008.
- [114] ALBUQUERQUE, R. J., *Desenvolvimento de Material Compósito para Reforço de Dutos de Aço*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2005.
- [115] MARGOLIS, J. M., (ed), *Advanced Thermoset Composites - Industrial and Commercial Applications*. Van Nostrand Reinhold Company, 1986.
- [116] TOMITA, Y., TEMPAKU, M., “Effect of fiber strength on tensile fracture of unidirectional long carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites”, *Materials Characterization*, v. 3, pp. 91–96, 1997.
- [117] LAURINDO, C. G. C., “Fabricação de Risers Rígidos de Materiais Compósitos pelo Processo de Enrolamento Filamentar”, Livro de Resumos da XXX

Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica Artística e Cultural da UFRJ.

- [118] KAYNAK, C., ERDILLER, E. S., PARNAS, L., et al., “Use of split-disk tests for the process parameters of filament wound epoxy composite tubes.” *Polymer Testing*, v. 24, pp. 648–655, 2005.
- [119] BARRÈRE-TRICCA, C., HALARY, J. L., MASO, F. D., “Relationship between Epoxy resin Properties and Weepage of Glass-Reinforced Filament-Wound Pipes”, *Oil & Gas Science and Technology*, v. 57, n. 2, pp. 169–175, 2002.

Apêndice A

Análises Estatísticas

Todas as análises estatísticas foram feitas através do teste LSD Fisher, com 95% de confiança. Desta forma, valores abaixo de 0,05 (em vermelho) indicam que há diferença significativa entre os resultados.

A.1 Análise das Propriedades Mecânicas dos Sistemas Poliméricos

Segue anexo, como forma de Apêndice, os resultados da análise estatística dos ensaios de tração dos sistemas poliméricos desenvolvidos (0, 5, 10 e 15% de CTBN). As figuras abaixo apresentam o resultado do teste referente a cada variável resposta: tensão A.1, deformação A.2, módulo de elasticidade A.3 e tenacidade A.4.

LSD test; variable Tensão (tratamento de dados.sta)				
Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = 2.9121, df = 20.000				
% CTBN	{1}	{2}	{3}	{4}
	70.385	64.383	56.340	51.995
0		0.000006	0.000000	0.000000
5	0.000006		0.000000	0.000000
10	0.000000	0.000000		0.000270
15	0.000000	0.000000	0.000270	

Figura A.1: Análise estatística da tensão dos sistemas de resina desenvolvidos.

LSD test; variable Deformação (tratamento de dados.sta)				
Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = .00612, df = 20.000				
% CTBN	{1}	{2}	{3}	{4}
	2.4750	2.8083	5.6350	7.6017
0		0.000000	0.00	0.00
5	0.000000		0.00	0.00
10	0.000000	0.000000		0.00
15	0.000000	0.000000	0.00	

Figura A.2: Análise estatística da deformação dos sistemas de resina desenvolvidos.

LSD test; variable E (tratamento de dados.sta)				
Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = .01722, df = 20.000				
% CTBN	{1}	{2}	{3}	{4}
	3.5050	3.2250	2.6450	2.3867
0		0.001431	0.000000	0.000000
5	0.001431		0.000000	0.000000
10	0.000000	0.000000		0.002778
15	0.000000	0.000000	0.002778	

Figura A.3: Análise estatística da módulo de elasticidade dos sistemas de resina desenvolvidos.

LSD test; variable T (Spreadsheet2)				
Probabilities for Post Hoc Tests				
Error: Between MS = .04660, df = 20.000				
CTBN	{1}	{2}	{3}	{4}
	1.4300	1.7217	2.3583	2.9083
0		0.029757	0.000000	0.000000
5	0.029757		0.000054	0.000000
10	0.000000	0.000054		0.000268
15	0.000000	0.000000	0.000268	

Figura A.4: Análise estatística da tenacidade dos sistemas de resina desenvolvidos.

A.2 Análise da Fração Volumétrica de Fibras e Densidade dos Laminados de Compósito

As Figuras A.5 e A.6 apresentam os resultados da análise estatística da fração volumétrica e densidade dos laminados de compósito.

LSD test; variable Fração Volumétrica Laminados (tratamento de dados.sta)			
Probabilities for Post Hoc Tests			
Error: Between MS = .00007, df = 8.0000			
Cell No.	Laminados	{1}	{2}
1	0	.39880	.39680
2	10	0.710747	0.710747

Figura A.5: Análise estatística da fração volumétrica dos laminados.

LSD test; variable Densidade (tratamento de dados.sta)			
Probabilities for Post Hoc Tests			
Error: Between MS = .00031, df = 8.0000			
Cell No.	Laminados	{1}	{2}
1	0	1.6146	1.6060
2	10	0.466948	0.466948

Figura A.6: Análise estatística da densidade dos laminados.

A.3 Análise das Propriedades Mecânicas dos Laminados de Compósito

As Figuras A.7, A.8 e A.9, apresentam os resultados da análise estatística do módulo de elasticidade, tensão e deformação, respectivamente, dos laminados de compósito.

LSD test; variable E (tratamento de dados.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1.4549, df = 8.0000			
Cell No.	Laminados	{1}	{2}
1	0	35.638	35.720
2	10	0.917046	

Figura A.7: Análise estatística do módulo de elasticidade dos laminados.

LSD test; variable Tensão (tratamento de dados.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 156.44, df = 8.0000			
Cell No.	Laminados	{1}	{2}
1	0	661.06	722.76
2	10	0.000052	0.000052

Figura A.8: Análise estatística da tensão dos laminados.

LSD test; variable Deformação (tratamento de dados.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .00590, df = 8.0000			
Cell No.	Laminados	{1}	{2}
1	0	2.1180	2.3880
2	10	0.000535	0.000535

Figura A.9: Análise estatística da deformação dos laminados.

A.4 Análise da Espessura e Fração Volumétrica de Fibras dos Tubos de Compósito

As Figuras A.10 e A.11 apresentam os resultados da análise estatística da espessura e fração volumétrica de fibras, respectivamente, dos tubos de compósitos.

LSD test; variable Espessura (tratamento de dados.sta)											
Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = .00340, df = 60.000											
Cell No.	Tubos	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	1	6.3821	6.3786	6.3649	6.3709	6.3709	6.3814	6.3771	6.3811	6.3843	6.3698
2	2	0.927266	0.927266	0.927266	1.000000	0.927266	1.000000	0.891092	1.000000	0.927266	1.000000
3	3	0.927266	1.000000	1.000000	0.927266	1.000000	0.927266	0.963594	0.927266	0.855150	0.927266
4	4	1.000000	0.927266	0.927266	0.927266	0.927266	1.000000	0.891092	1.000000	0.927266	1.000000
5	5	0.927266	1.000000	1.000000	0.927266	0.927266	0.927266	0.963594	0.927266	0.855150	0.927266
6	6	1.000000	0.927266	0.927266	1.000000	0.927266	0.927266	0.891092	1.000000	0.927266	1.000000
7	7	0.891092	0.963594	0.963594	0.891092	0.963594	0.891092	0.891092	0.891092	0.819513	0.891092
8	8	1.000000	0.927266	0.927266	1.000000	0.927266	1.000000	0.891092	0.927266	0.927266	1.000000
9	9	0.927266	0.855150	0.855150	0.927266	0.855150	0.927266	0.819513	0.927266	0.927266	0.927266
10	10	1.000000	0.927266	0.927266	1.000000	0.927266	1.000000	0.891092	1.000000	0.927266	0.927266

Figura A.10: Análise estatística da espessura dos tubos com 8 camadas.

LSD test; variable Fração Volumétrica (Spreadsheet8)											
Probabilities for Post Hoc Tests											
Error: Between MS = .00016, df = 20.000											
Cell No.	Tubos	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
1	1	.40767	.40600	.41201	.40600	.40588	.41133	.40567	.40755	.40691	.40689
2	2	0.873808	0.873808	0.727103	0.873808	0.848869	0.727103	0.848869	1.000000	0.873808	0.873808
3	3	0.727103	0.612341	0.612341	1.000000	0.974652	0.612341	0.974652	0.873808	1.000000	1.000000
4	4	0.873808	1.000000	0.612341	0.612341	0.590453	1.000000	0.590453	0.727103	0.612341	0.612341
5	5	0.848869	0.974652	0.590453	0.974652	0.974652	0.612341	0.974652	0.873808	1.000000	1.000000
6	6	0.727103	0.612341	1.000000	0.612341	0.590453	0.590453	0.590453	0.727103	0.612341	0.612341
7	7	0.848869	0.974652	0.590453	0.974652	1.000000	0.590453	0.848869	0.848869	0.974652	0.974652
8	8	1.000000	0.873808	0.727103	0.873808	0.848869	0.727103	0.848869	0.848869	0.873808	0.873808
9	9	0.873808	1.000000	0.612341	1.000000	0.974652	0.612341	0.974652	0.873808	1.000000	1.000000
10	10	0.873808	1.000000	0.612341	1.000000	0.974652	0.612341	0.974652	0.873808	1.000000	1.000000

Figura A.11: Análise estatística da fração volumétrica de fibras dos tubos com 8 camadas.

A.5 Análise das Propriedades Mecânicas dos Anéis

As Figuras A.12, A.13 e A.14 apresenta os resultados da análise estatística das propriedades mecânicas dos anéis.

LSD test; variable E (tratamento de dados.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .60651, df = 8.0000			
Cell No.	Anéis	{1}	{2}
1	0	17.476	17.464
2	10	0.981160	

Figura A.12: Análise estatística do módulo de elasticidade dos anéis.

LSD test; variable Tensão (tratamento de dados.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 423.76, df = 8.0000			
Cell No.	Anéis	{1}	{2}
1	0	731.00	831.31
2	10	0.000057	0.000057

Figura A.13: Análise estatística da tensão na fratura dos anéis.

LSD test; variable Deformação (tratamento de dados.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .02802, df = 8.0000			
Cell No.	Anéis	{1}	{2}
1	0	2.3440	3.0880
2	10	0.000110	0.000110

Figura A.14: Análise estatística da deformação na fratura dos anéis.

A.6 Análise das Pressões de Colapso dos Tubos

As Figuras A.15 e A.16 apresentam os resultados da análise estatística das pressões e tempos para colapso, respectivamente.

LSD test; variable Pressão de Colapso (fração volumetrica.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .00610, df = 2.0000			
Cell No.	Tubos	{1}	{2}
		4.7600	5.4600
1	0		0.012221
2	10	0.012221	

Figura A.15: Análise estatística da pressão de colapso dos tubos.

LSD test; variable Tempo para Colapso (fração volumetrica.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .14305, df = 2.0000			
Cell No.	Tubos	{1}	{2}
		11.365	13.085
1	0		0.045107
2	10	0.045107	

Figura A.16: Análise estatística do tempo para o colapso dos tubos.

A.7 Análise das Pressões de Explosão dos Tubos Contendo 8 camadas de Compósito

A Figura A.17 apresenta o resultado da análise estatística das pressões de explosão dos tubos.

LSD test; variable Pressão de Explosão (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .04505, df = 2.0000			
Cell No.	Tubo	{1}	{2}
		15.125	17.985
1	0		0.005463
2	10	0.005463	

Figura A.17: Análise estatística da pressão de explosão dos tubos.

Apêndice B

Curvas de Degradação Térmica

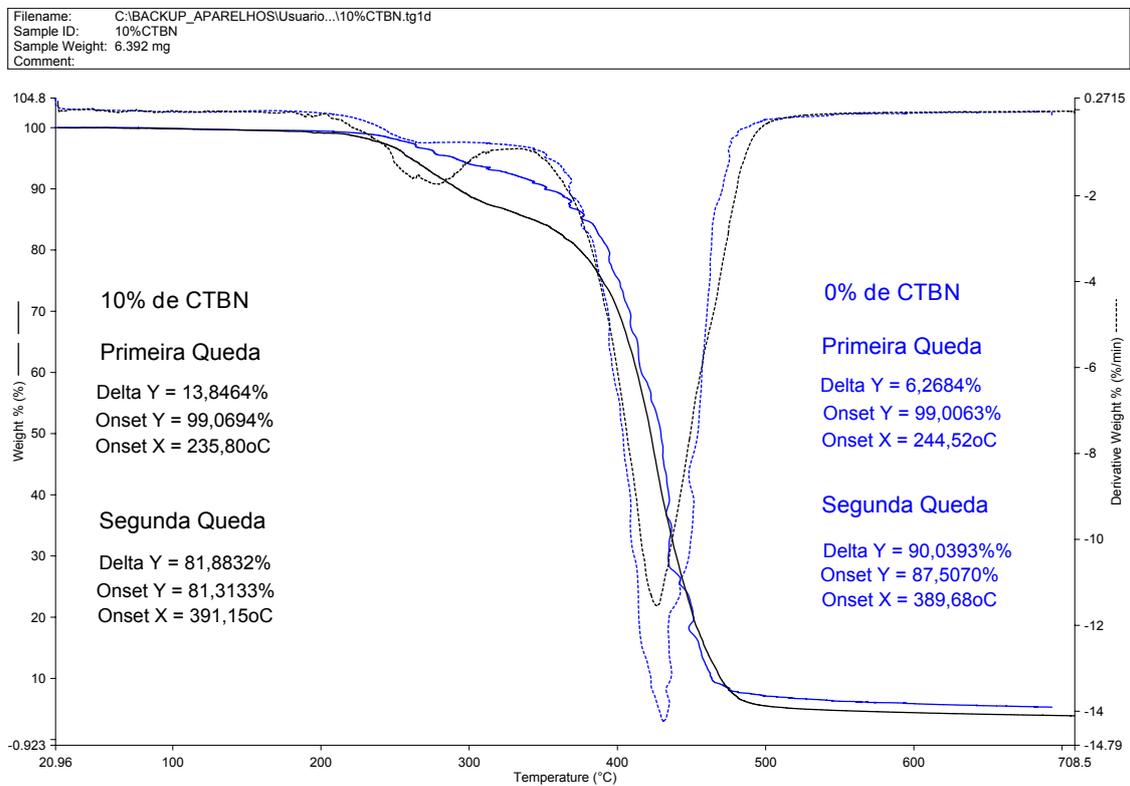


Figura B.1: Curva de degradação térmica dos sistemas de resina com e sem CTBN.