

AVALIAÇÃO DO PVDF COMO MATERIAL PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO  
PETRÓLEO

Michele Silva dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAS.

Aprovada por:

---

Prof. <sup>a</sup> Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

---

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

---

Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2008

SANTOS, MICHELE SILVA DOS

Avaliação do PVDF como Material para  
Aplicação na Indústria do Petróleo [Rio de  
Janeiro] 2008

X, 112 p. 29,7 (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Poli (Fluoreto de Vinilideno)
2. *Liner* Polimérico
3. Dutos flexíveis

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À MINHA MÃE MAIZA

## AGRADECIMENTOS

A todos os meus amigos (professores, alunos, ex-alunos, técnicos e funcionários) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ e a todas as pessoas envolvidas no programa de Integridade Estrutural em Instalações da Indústria do Petróleo da ANP (PRH 35 – ANP) pela ajuda diária.

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pela ajuda financeira por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH-ANP/MCT).

Aos meus professores Célio e Marysilvia pela orientação neste projeto e a todos os amigos - Cadu, Lage, Luis, Larissa, João, Gabi - que fiz durante minha passagem pelo LABPOL/COPPE/UFRJ.

Ao Robson, Sr. Roberto, Nelson e Sr. Júlio do DEMM/UFRJ, ao Ricardo do NUCAT / UFRJ e ao Toseli do INMETRO por me auxiliarem na execução dos ensaios.

Aos meus grandes amigos Michele, Gabriela, Ludmila, Ana Paula, Raquel, Ingrid, Neilon, Allan, Victor, Renatinha e Tammy por me acompanharem, de perto ou de longe, durante esses anos, mas principalmente por torcerem por mim. Também aos meus novos amigos de Macaé, por me acolherem nesta nova etapa da minha vida.

A minha família pelo grande incentivo, apoio e compreensão e principalmente à três grandes pessoas: Maiza, Maira e Mádson, por me aturarem e me darem força.

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram durante a execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Motivação e Desafio.....	3
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. Dutos <i>Onshore</i> de Petróleo e derivados.....	4
2.2. Reabilitação de Dutos por <i>Liner</i> Polimérico.....	7
2.3. Termoplásticos em Aplicação <i>Offshore</i> .....	10
2.4. Poli(fluoreto de vinilideno) –PVDF.....	21
2.4.1. Propriedades.....	22
2.4.2. Aplicações.....	27
2.4.3. Modos de Falha.....	29
2.5. Propriedades Térmicas dos Polímeros.....	36
2.5.1. Calor Específico.....	36
2.5.2. Condutividade Térmica.....	37
2.5.3. Expansão Térmica.....	37
2.5.4. Temperatura de Distorção ao Calor.....	37
2.5.5. Temperatura de Transição Vítreas.....	38
2.5.6. Temperatura de Fusão Cristalina.....	38
2.6. Análise Térmica.....	39
2.6.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	40
2.7. Difração de Raios-X (DRX).....	45
2.8. Ensaio de flexão a 3 pontos.....	48
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	54
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	64
4.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	64
4.2. Difração por Raios-X.....	66

4.3. Curvas de Ganho de Massa.....	68
4.4. Ensaio de envelhecimento.....	70
4.5. Flexão a 3 Pontos.....	81
<b>CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>CAPÍTULO VI – SUGESTÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO I – COMPOSIÇÃO DOS FLUIDOS.....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO I – ANÁLISE DE DSC.....</b>	<b>111</b>
<b>ANEXO III – ENSAIO DE FLEXÃO A 3 PONTOS.....</b>	<b>112</b>

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

## AVALIAÇÃO DO PVDF COMO MATERIAL PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Michele Silva dos Santos

Janeiro/2008

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo estudar o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF – material utilizado como barreira de pressão em dutos flexíveis da indústria de petróleo e verificar sua aplicabilidade como camada interna, denominada de *liner*, para reabilitação de dutos enterrados deteriorados de petróleo. As análises foram feitas no SOLEF® PVDF 60512 copolímero (VF2-CTFE) produzido pela SOLVAY Solexis. O material foi caracterizado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de Raios-X. A integridade mecânica do mesmo foi inicialmente avaliada através de ensaios de tração em amostras virgem e após degradação por exposição ao óleo e à água de formação a temperaturas de 23 °C, 50 °C e 80 °C, e à nafta apenas à 23 °C. Os resultados obtidos indicaram boa estabilidade química e mecânica do material nestas condições. Foram realizados ainda ensaios de sensibilidade ao entalhe por flexão a 3 pontos, empregando-se três diferentes tipos de entalhes. O raio de curvatura do entalhe foi caracterizado por microscopia ótica e a superfície de fratura após o ensaio foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura. O material se mostrou pouco sensível ao tipo de entalhe.

Abstract of Dissertation presented to COPPE / UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master Science (M. Sc.)

## EVALUATION OF PVDF FOR APPLICATION IN THE OIL INDUSTRY

Michele Silva dos Santos

January/2008

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

Poly (vinylidene fluoride) - PVDF - material used as pressure barrier in flexible pipes of the industry of petroleum was evaluated to verify its applicability as inner layer (liner), for rehabilitation of onshore deteriorated pipelines petroleum transportation. The analyses were made in SOLEF PVDF 60512 copolymer (VF2-CTFE), supplied by SOLVAY Solexis. The material was also characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and by X-Ray Diffraction. The mechanical integrity of the material was evaluated initially through tensile testing in samples before and after degradation by immersion in oil and the produced water at temperatures of 23 °C, 50 °C and 80 °C, and in naphtha just to the temperature of 23 °C. The obtained results indicated that PVDF copolymer is a quite stable material in these conditions. Notch sensitivity was carried out by three point bend flexion test. Three different notch types were opened in the specimens with different notch root radius. Notches were characterized by optical microscopy and the fracture surfaces after tests were analyzed through Scanning Electron Microscopy. Material was not sensitive to notch type.

## ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i> (Instituto Americano de Petróleo)
CIPP	<i>Cured-in-place pipe</i> (Tubo Curado no Local)
CTFE	Cloro-trifluor-etileno
DMA	Dimetil Acetamida
DMF	Dimetil Formamida
DMSO	Dimetil Sulfóxido
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura)
FFP	<i>Fold-and-Formed Pipe</i> (Tubo Dobrado e Formatado)
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> (Polietileno de Alta Densidade)
HFP	Hexa-fluor-propileno
HPHT	<i>High Pressure and High Temperature</i> (Alta Pressão e Alta Temperatura)
JIP	<i>Joint Industry Project</i> (Projeto de Indústrias Associadas)
MEK	<i>Methyl Ethyl Ketone</i> (Metil-etil-cetona)
MEV	Miscoscópio Eletrônico de Varredura
PA-11	Poliamida-11
PA-12	Poliamida-12
PVDF	<i>Poly(vinylidene Fluoride)</i> (Poli(fluoreto de vinilideno))
SENB	<i>Single Edge Notch Bending</i> (Flexão com Entalhe Simples)
THF	Tetra-hidrofurano
TrFE	Trifluor-etileno
XHP	<i>Extra High Pressure</i> (Ultra-alta Pressão)
XLPE	<i>Cross-linked. Polyethylene</i> (Polietileno Reticulado)
$\Delta H_f$	Calor de Formação
$\Delta m_{\text{máx}}$	Máximo ganho de massa

## GLOSSÁRIO

<b>Blenda</b>	Mistura física de polímeros
<b>Comonômero</b>	Cada um dos monômeros (moléculas simples) utilizados na copolimerização.
<b>Complacente</b>	Na área de petróleo é a denominação dada às estruturas marítimas que apresentam grandes deslocamentos sob a ação de cargas ambientais. Exemplo: plataformas flutuantes.
<b>Copolímero / Copolimerização</b>	Copolímero é um polímero com mais de um mero (unidade de repetição) diferente na cadeia polimérica. Copolimerização é o processo de formação de um copolímero.
<b>Exploração</b>	É o nome dado à retirada comercial de um minério.
<b>Liner</b>	Palavra de origem inglesa que significa forro. Então, <i>liner</i> é um tubo novo que é inserido num tubo deteriorado para recuperação do mesmo.
<b>Polímeros de adição</b>	São aqueles preparados a partir de monômeros que reagem com eles mesmos conforme vão sendo adicionados, sem que haja a liberação de moléculas durante o processo e sem que grupos funcionais façam parte da cadeia.
<b>Polímero de cadeia</b>	São aqueles que sofrem polimerização em cadeias, onde o tamanho das moléculas de polímero aumenta rapidamente. Requer um iniciador para formar um centro reativo.
<b>Trenchless</b>	Palavra de origem inglesa que significa sem escavação.
<b>Volume livre</b>	É uma propriedade intrínseca da matriz polimérica, provém do espaçamento (gap) deixado entre o emaranhado das cadeias poliméricas e depende da densidade e estado físico do polímero.

## CAPÍTULO I

### Introdução

O poli(flúoreto de vinilideno), PVDF, tem sido utilizado em diversos produtos industriais que requerem alta resistência mecânica e resistência a ambientes tensionados severamente (KIRK *et al*,1980). As características de tenacidade, resistência química e térmica do PVDF combinadas com a flexibilidade obtida através de adição de plastificante ou por **copolimerização** dão maior confiabilidade aos dutos flexíveis encontrados na indústria de petróleo e gás (SOLVAY, 2004).

Dutos flexíveis e umbilicais submarinos são produtos que o avanço da fronteira exploratória do petróleo para o mar tornou essenciais aos sistemas de produção contemporâneos. Atualmente cerca de 20% a 30% dos custos de desenvolvimento de um campo em águas profundas se devem a tais insumos. A PETROBRAS, empresa líder na exploração nesse ambiente hostil, dispõe atualmente de mais de 2500 km de dutos flexíveis e 1300 km de umbilicais, a maioria em operação na Bacia de Campos. (VAZ, 2006).

O PVDF tem substituído a poliamida-11 (nylon-11 ou PA-11), material largamente utilizado em barreira de pressão de dutos flexíveis, nas aplicações de alta pressão e de alta temperatura. Isso se deve a sua maior resistência química, já que o PVDF não degrada com a presença de água no óleo e ainda resiste a vários solventes químicos. Além disso, este material apresenta maior resistência a temperaturas mais elevadas em relação a PA-11. No entanto, os modos de falha e limites de aplicação deste material ainda não são totalmente entendidos (REMERY *et al*, 2007).

No transporte e distribuição, onde a construção de um gasoduto ou oleoduto envolve investimentos da ordem de bilhões de dólares, o PVDF também se apresenta como um material promissor. Ao longo dos anos, esses dutos vão sofrendo um processo natural de envelhecimento causado principalmente pela ocorrência de

corrosão interna. Nesse cenário, técnicas recentes de reabilitação de dutos enterrados com *liner* polimérico pode ser uma alternativa interessante para estender a vida útil da linha deteriorada. Essas técnicas têm a vantagem de dispensar a substituição da tubulação danificada e de evitar escavações em todo trecho da linha. Porém, apesar de serem bastante empregadas em tubulações de água e esgoto em vários países, ainda não são muito usadas em dutos terrestres (oleodutos/gasodutos) da indústria do petróleo (ABRAHAN, 1999).

Neste trabalho pretende-se estudar o PVDF utilizado em dutos flexíveis submarinos da indústria de petróleo e a aplicação do mesmo material como *liner* para recuperação de dutos rígidos terrestres utilizados na distribuição e transporte de petróleo e derivados. Propriedades químicas e mecânicas de um PVDF utilizado em flexíveis foram avaliadas de forma a caracterizá-lo, entender seu comportamento na aplicação submarina e verificar a possibilidade de sua utilização como revestimento interno de dutos terrestres, aplicação ainda pouco explorada no Brasil e na indústria do petróleo em todo o mundo. Para este fim foram executados ensaios de envelhecimento, de sensibilidade ao entalhe, análise térmica e de difração por Raios-X no PVDF Solef<sup>®</sup> 60512 fornecido pela Solvay Solexis.

O segundo capítulo deste trabalho tratará da revisão bibliográfica necessária para o entendimento da aplicação do PVDF na indústria de petróleo e dos ensaios executados. O terceiro capítulo abordará os materiais e métodos utilizados, no quarto, quinto e sexto serão encontrados os resultados, as conclusões e as sugestões, respectivamente, e o último capítulo apresentará a bibliografia utilizada.

## 1.1. Motivação e desafio

Dentre os desafios gerados pela **exploração** em águas cada vez mais profundas estão os problemas relacionados às altas pressões e às altas temperaturas (HPHT, do inglês, High Pressure and High Temperature). À medida que se avança para profundidades maiores, temperaturas e pressões cada vez mais elevadas são encontradas, o que dificulta a garantia da integridade estrutural das linhas flexíveis utilizadas para a condução dos fluidos produzidos, limitando a utilização dos polímeros que constituem certas camadas das linhas flexíveis (R.N.R. SANTOS, 2006). O PVDF já vem substituindo a PA-11 para interligação da plataforma a poços de altas temperaturas, no entanto, muito estudo ainda é necessário para o conhecimento dos modos de falha e limites de aplicação deste material (REMERY *et al*, 2007).

A técnica de recuperação de dutos com **liner** é ainda pouco utilizada no Brasil e na indústria de petróleo mundial. Vazamentos causados por acidentes envolvendo dutos enterrados de petróleo constituem uma fonte potencial de contaminação do meio ambiente e a recuperação desses dutos com a utilização de **liner** polimérico torna-se economicamente atrativa em relação à substituição total ou parcial da linha e ao uso das técnicas de reparo convencionais, pois agride menos o local onde a mesma se encontra.

A utilização do PVDF como **liner** pode representar um avanço na tecnologia de recuperação de dutos de petróleo e seus derivados, visto que esse material tem sido eficaz na aplicação em dutos flexíveis.

## **CAPÍTULO II**

### **Revisão Bibliográfica**

#### **2.1. Dutos *onshore* de Petróleo e Derivados**

A estrutura de produção e abastecimento de petróleo e derivados interliga os poços de produção, as refinarias e os centros de consumo através de vários meios de transporte. Os centros de consumo podem estar muito afastados dos poços de produção, e as refinarias podem ter uma posição bem definida em função de uma análise sócio-econômica e ambiental. Assim uma complexa infra-estrutura de distribuição é necessária para garantir que o abastecimento de energia seja eficiente. O emprego de linhas de dutos para o transporte de óleo e derivados apresenta-se como uma boa alternativa devido ao baixo custo envolvido durante operação de transporte, que compensa o maior custo de instalação inicial em relação ao transporte por avião, navio, trem ou caminhão, além de fornecer maior segurança, confiabilidade e regularidade em relação a esses outros meios (JÚNIOR, 2004).

Segundo dados de 2007 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), a malha dutoviária brasileira é composta de 511 dutos em operação, totalizando cerca 15437 km em extensão, destinados à movimentação de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos (ANP, 2007). Entretanto, a demanda por dutos para o transporte de petróleo, derivados e gás natural tem aumentado significativamente, devido ao crescimento de seu consumo no Brasil, à crise energética e ao aumento do uso de gás pelas indústrias. Ao mesmo tempo, aumenta-se a necessidade da previsão de falhas estruturais com maior precisão para se evitar prejuízos econômicos e ambientais. Os dutos enterrados e submarinos ficam sujeitos a pequenas falhas em sua estrutura quando entram em contato com o óleo, gás e substâncias corrosivas dispersas. O mesmo pode ser provocado por influência de acidentes mecânicos e defeitos de

fabricação. Assim, além das novas tubulações, há a preocupação de se estender a vida útil das redes já existentes (SUNCOAST, 2005). A [Figura 1](#) apresenta um mapa da malha dutoviária brasileira.



**Figura 1:** Malha dutoviária brasileira (JÚNIOR, 2004)

Tubulações de transmissão de óleo e gás são geralmente seguras, pois combinam bom projeto, materiais e práticas de operação, mas mesmo assim, como qualquer estrutura de engenharia, estão sujeitas a falhas (MACDONALD *et al*, 2005). A [Figura 2](#) apresenta a consequência de uma falha em duto enterrado.



**Figura 2:** Vazamento de óleo combustível através de um duto enterrado (CETESB, 2005).

O nível superior de segurança em dutos está relacionado tanto ao menor número de acidentes, quanto ao menor risco de danos ambientais devido a vazamentos. No Brasil e em vários países a legislação ambiental tem-se tornado cada vez mais rigorosa, e multas cada vez mais severas incidem sobre companhias que ocasionam vazamentos e prejuízos ao meio ambiente (JÚNIOR, 2004).

A corrosão e interferência mecânica externa são os principais causadores de falhas em tubulações em todo o mundo (MACDONALD *et al*, 2005). A severidade dos defeitos causados por esses agentes deve ser avaliada para que se determine a necessidade de reparo ou substituição da tubulação.

Existem várias técnicas de inspeção apropriada para avaliar defeitos em dutos, como raios-X, correntes parasitas, técnicas acústicas, magnéticas e ultra-som. No caso de dutos de grande extensão e acesso restrito, torna-se necessário o uso de um equipamento autônomo de inspeção capaz de percorrer todo o tubo medindo a espessura de suas paredes. O *pig* é um dos equipamentos que tem tido utilização crescente no Brasil para este fim. Após a inspeção com *pig*, os dados obtidos são aplicados em um método de avaliação estrutural que fornecerá um diagnóstico sobre a integridade do duto analisado (AFONSO *et al*, 2004).

No caso de dutos terrestres, após a detecção e localização do defeito, faz-se a escavação do solo e medidas de espessuras para comparar com as medidas obtidas

pelo *pig*. Se a conclusão for de que é necessário um reparo, a etapa seguinte será a de escolher a técnica de reparo mais adequada. No entanto, métodos de reparo ou substituição tradicionais causam problemas de tráfego, interrupções de rodovias, alterações na paisagem e podem causar impactos negativos para a comunidade localizada dentro da área de reparo. Para minimizar esses efeitos, uma tecnologia moderna que não necessita de escavações em todo o trecho da linha, denominada de tecnologia **trenchless**, tem sido empregada para instalar, substituir ou reabilitar dutos (REDA *et al*, 2005).

## 2.2. Reabilitação de Dutos por Liner Polimérico

A inserção de um novo tubo, chamado de **liner**, dentro do tubo hospedeiro como um método de renovar uma tubulação deteriorada tem sido uma das tecnologias **trenchless** empregada para reabilitação de sistemas de esgoto e de água pelo mundo. A instalação do **liner** restaura a integridade hidráulica ao tubo e a estabilidade estrutural do sistema solo-tubo (BOOT *et al*, 2004, FALTER *et al*, 1996). A [Figura 3](#) apresenta um duto corroído e o mesmo duto com o **liner**.



(a)

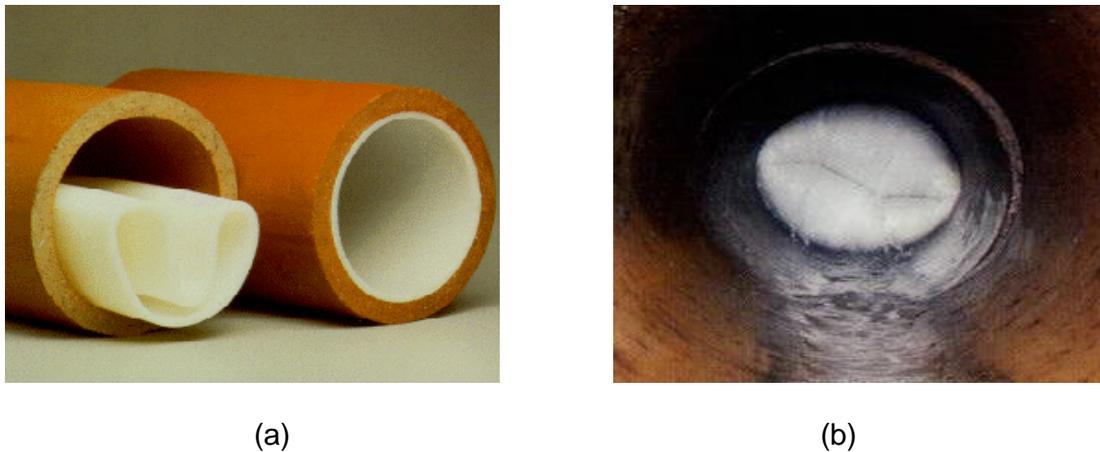


(b)

**Figura 3:** (a) Duto corroído internamente; (b) Duto recuperado pela inserção de **liner** em seu interior (SUNCOAST, 2005).

Por se encontrarem encobertos, a manutenção de dutos enterrados é muitas vezes negligenciada até que uma falha catastrófica ocorra, resultando em opções de reabilitação mais difíceis e custosas. A tecnologia de reabilitação escolhida deve ser adequada à informação referente à condição de infra-estrutura da tubulação (Wirahadikusumah *et al*, 1998).

As instalações mais comuns de **liner** são as do tipo *fold-and-formed pipe* (FFP) e *cured-in-place pipe* (CIPP) (NASSAf *et al*, 2002). Ambos os tipos estão representados na Figura 4.

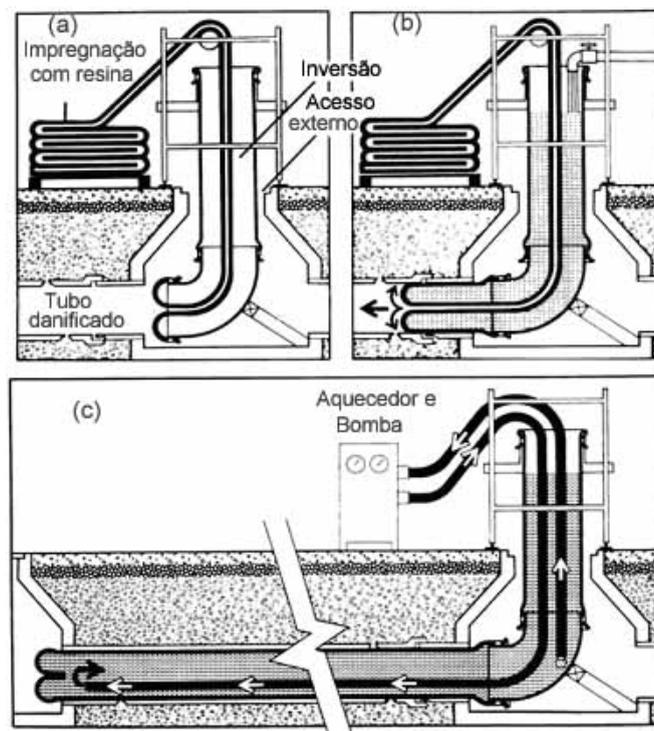


**Figura 4:** (a) Método FFP. **Liner** dobrado inserido no tubo hospedeiro e, ao lado, **liner** reformado dentro do tubo (VISU-SEWER, 2006); (b) **Liner** sendo invertido pelo método CIPP (SOUTHWEST, 2006).

O método FFP consiste de um tubo plástico circular que é dobrado em uma forma mais compacta. A área da seção transversal reduzida do tubo dobrado facilita sua instalação por dentro do tubo hospedeiro onde ele é subsequente reformado usando calor e pressão. O projeto assume que o tubo plástico reformado poderá ficar bem ajustado ao tubo hospedeiro ou tomar a forma do mesmo (REDA *et al*, 2005).

O **liner** para instalação do tipo CIPP consiste de uma membrana polimérica que possui geralmente uma espessura menor que 1 mm, dependendo da aplicação, e que tem um dos seus lados impregnado com uma resina e catalisador. É tipicamente

instalado, conforme pode ser visto na Figura 5, através da inversão da parte do **liner** que está impregnada com resina para o interior do tubo deteriorado e utilizando-se água quente, vapor ou feixe de laser para cura da resina. O **liner** deverá aderir a superfície interna do tubo a ser recuperado. O diâmetro externo do **liner** curado é geralmente projetado para ser igual ou levemente menor que o diâmetro interno do tubo hospedeiro (REDA *et al*, 2005).



**Figura 5:** Instalação de **liner** pelo método CIPP. (a) **Liner** impregnado com resina é invertido no *manhole* (canal de acesso ao duto enterrado). (b) Jato d'água provocando a inversão do **liner** pelo tubo danificado. (c) Injeção de água quente para cura da resina (REPIPE, 2006).

A espessura do **liner** deve ser escolhida para assegurar que a deformação por fluência, devido à pressão hidrostática aplicada continuamente às tubulações enterradas, não provoque o colapso do **liner** ou obstrua o fluxo em seu interior. **Liner** polimérico de parede fina tem sido usado para recuperar sistemas de dutos

deteriorados. A preferência por paredes mais finas deve-se ao fato de que não haverá diminuição da vazão do fluido transportado pela diminuição do diâmetro interno e de que mais barato será o **liner**. Além disso, a redução do espaço interno dificulta a passagem de *pig* para inspeção da tubulação. No entanto, quanto menor a espessura do polímero maior a permeação de moléculas, principalmente gasosas, pelo material. As moléculas absorvidas podem causar perda das propriedades mecânicas do polímero, vazamentos e ruptura do duto (ZHAO *et al*, 2005).

### 2.3. Termoplásticos em Aplicação *Offshore*

A PETROBRAS emprega linhas flexíveis desde o começo da **exploração** da Bacia de Campos, tanto em linhas de produção e exportação de petróleo e gás, quanto em linhas de injeção de água ou gás. Como características gerais destas estruturas encontram-se a alta flexibilidade, que justifica o seu uso acoplado a estruturas **complacentes**, e a capacidade de armazenamento em rolos, o que reduz o custo de transporte e instalação (R.N.R. SANTOS, 2006).

Maiores profundidades significam maiores carregamentos nas linhas flexíveis em operação, maiores custos de instalação e operação, maiores cargas de instalação e maior temperatura e pressão de trabalho. Deste modo, o conhecimento das propriedades dos materiais que compõem uma linha flexível torna-se ponto crítico na compreensão do seu comportamento estrutural e na estimativa de vida remanescente da mesma (COSTA, 2003).

Os polímeros usados para fabricação de tubulações flexíveis para uso na indústria de petróleo são geralmente termoplásticos semicristalinos devido a sua facilidade de processamento e a flexibilidade de uso, além da leveza característica dos polímeros em geral, que fazem deles o complemento desejável para outros materiais (essencialmente metais) utilizados na construção de equipamentos (BOYER *et al*, 2005).

As linhas flexíveis são em geral constituídas por camadas de aço intercaladas com polímero, como o polietileno, o poli(fluoreto de vinilideno) ou PA-11. São especialmente projetadas com seção transversal de construção complexa para suportar lançamentos e cargas de pressão hidrostáticas. As camadas de aço proporcionam flexibilidade à linha, enquanto que as camadas de polímero proporcionam estanqueidade, proteção contra corrosão e evitam a abrasão das camadas metálicas (SANTOS, 2005).

As linhas flexíveis podem ser classificadas quanto à construção, função e tipo de camada interna (VAZ, 2006):

⇒ Quanto à construção:

De acordo com a construção, podemos classificar em:

- *Unbonded pipe* (“Linha não colada”)

Tubulação formada por camadas poliméricas e metálicas separadas entre si, permitindo movimentos relativos entre as camadas.

- *Bonded pipe* (“Linha colada”)

Nesta configuração o reforço metálico é integrado e colado por um processo de vulcanização com elastômeros. Um material têxtil é adicionado para dar reforço estrutural adicional e separar as camadas poliméricas.

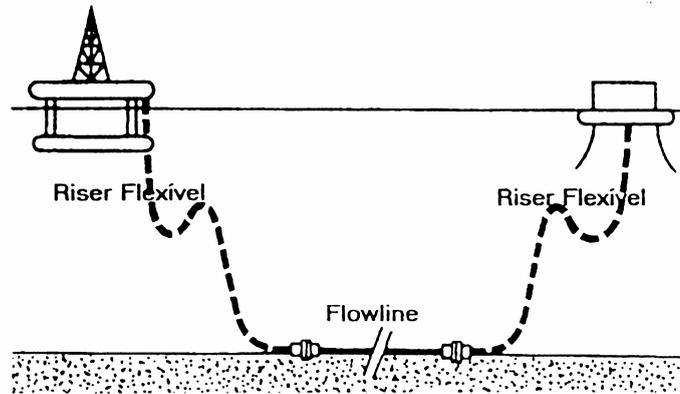
⇒ Quanto à Função:

- *Riser* (aplicação dinâmica)

É a porção suspensa de uma linha flexível que é exposta a cargas e flexões cíclicas significativas durante sua operação normal. É dimensionada especialmente para resistir a um grande número de ciclos de dobramento, tensões e torções.

- Flowline (aplicação estática)

A linha não é exposta a cargas e flexões cíclicas significativas durante a operação normal. É encontrada inteiramente ou parcialmente depositada ou enterrada no leito marinho. A [Figura 6](#) representa uma configuração típica de um duto flexível.



**Figura 6:** Representação da parte flowline e da parte riser de uma linha flexível (OCEÂNICA/ UFRJ, 2006).

⇒ Quanto à camada interna

- *Smooth bore*

Duto flexível do tipo *unbonded pipe* no qual a barreira de pressão é a primeira camada interna. Estrutura adotada em poços injetores de água e aquedutos. A [Figura 7](#) apresenta trechos de um tubo flexível deste tipo.



**Figura 7:** Linha flexível do tipo *smooth bore* (SANTOS, 2005).

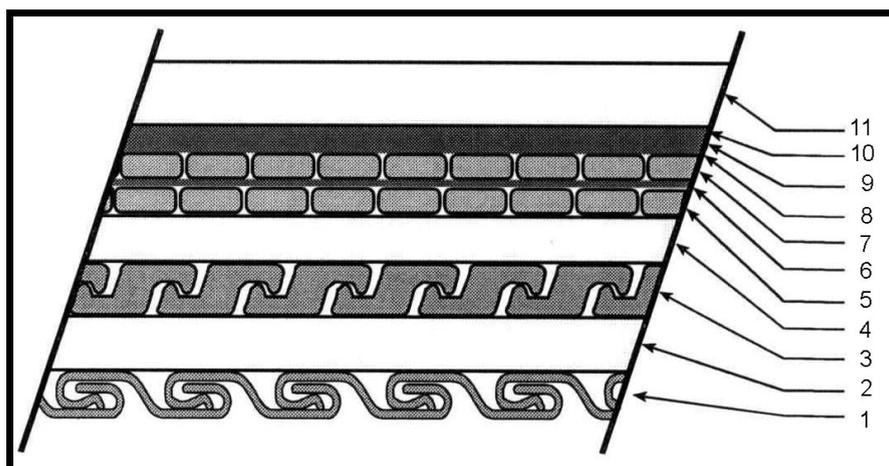
- *Rough Bore*

Duto flexível do tipo *unbonded pipe* no qual uma camada de aço, conhecida como carcaça intertravada, é a camada mais interna. Estrutura adotada em poços produtores de óleo, injetores de gás, oleodutos e gasodutos. Na [Figura 8](#) nota-se a presença da carcaça intertravada num trecho de duto utilizado na **exploração** de petróleo e gás na Bacia de Campos.



**Figura 8:** Linha flexível do tipo *rough bore* (SANTOS, 2005).

Existem poucos fornecedores qualificados para produzir essas estruturas flexíveis. A [Figura 9](#) apresenta o esquema mais genérico das camadas dessas tubulações. A numeração correspondente a cada camada encontra-se na [Tabela 1](#). A camada mais interna seria a carcaça intertravada. Essa camada não é estanque, permitindo que o óleo entre em contato com a camada de PA-11 que constitui a chamada barreira de pressão. As linhas para injeção de água não possuem carcaça intertravada (SANTOS, 2005).



**Figura 9:** Configuração típica de uma linha flexível do tipo *unbonded pipe* para produção de óleo e gás (LIMA *et al*, 2002).

**Tabela 1:** Camadas que constituem uma linha flexível típica (LIMA *et al*, 2002).

Camada	Designação do fabricante	Função	Material
1	Flexbody	Carcaça intertravada	Aço AISI 304L
2	Flexbarrier	Barreira de pressão	PA-11, HDPE, PVDF
3	Flexlok	Camada zeta	Aço (médio teor de carbono)
4	Flexseal	Camada anti-atrito	Polietileno de alta densidade
5	Flextensile 1	Armadura interna de tração	Aço (alto teor de carbono)
6	Flextape	Camada anti-atrito	Poliacrilato+Poliéster
7	Flextensile 2	Armadura externa de tração	Aço (alto teor de carbono)
8	Flextape	Fitas de reforço/proteção	Polipropileno
9	Flextape		Fibra de vidro
10	Flextape		Polipropileno
11	Flexshield	Camada plástica externa	PA-11, HDPE

A Tabela 2 apresenta os polímeros mais usados em estruturas de dutos flexíveis (ANÔNIMO, 2002).

**Tabela 2:** Materiais poliméricos usados para aplicações em dutos flexíveis (ANÔNIMO, 2002).

Camada	Material
Barreira de pressão	HDPE*, XLPE, PA-11, PA-12, PVDF
Plástica Intermediária	HDPE*, XLPE, PA-11, PA-12, PVDF
Plástica Externa	HDPE*, PA-11, PA-12
Isolante**	PP, PVC, PU

\* MDPE (polietileno de média densidade) pode ser usado no lugar do HDPE (polietileno de alta densidade).

\*\* O isolante pode ser sólido, espuma natural ou sintética.

A barreira de pressão promove a estanqueidade da linha flexível, além disso, tem a função de manter os arames da armadura na posição correta e servir como camada anti-desgaste e de isolamento térmico (SANTOS, 2005).

Diferentes materiais podem ser usados como barreira de pressão para dutos flexíveis, dependendo das condições de projeto. Três classes genéricas de materiais têm sido utilizadas: polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno reticulado (XLPE); as poliamidas, (PA11 ou PA12), e o Polifluoreto de vinilideno (PVDF) (BERGE *et al*, 2004):

Dentro de cada classe de materiais uma grande variedade de propriedades está disponível. Alguns dos materiais usados são nomes comerciais, protegidos por patentes ou por licenças como mostrado na Tabela 3 (BERGE *et al*, 2004):

**Tabela 3:** Nomes comerciais de materiais utilizados como barreira de pressão

(BERGE *et al*, 2004).

Nome comercial	Composição	Fabricante	Fornecedor
Rilsan®	PA-11+Plastificante	Arkema	Todos
Solef® 60512	PVDF/CTFE*	Solvay	NKT, Wellstream
Solef® 1015/078	PVDF+plastificante	Solvay	Wellstream
Gamaflex®	PVDF/HFP**	Arkema + Technip	Technip
Coflon®	PVDF+plastificante	Arkema + Technip	Technip

\*Copolímero com cloro-trifluor-etileno

\*\*Copolímero com hexa-fluor-propileno

Um dos principais critérios para a seleção do material da barreira de pressão é a temperatura. A diferença entre a elevada temperatura com que o óleo é produzido e a temperatura da água do mar gera um importante gradiente térmico na direção radial da linha flexível. As propriedades dos polímeros dependem da temperatura a que estes são submetidos e o carregamento térmico modifica as propriedades das camadas poliméricas e, deste modo, acaba por alterar as propriedades mecânicas de toda a linha flexível, modificando, assim, o seu comportamento estrutural (R.N.R. SANTOS, 2006).

Em geral, o HDPE tem resistência química muito boa e mantém boas propriedades mecânicas até cerca de 60 °C. No entanto, se o fluido contiver hidrocarbonetos, o HDPE pode ser usado somente para baixas e moderadas temperaturas, geralmente abaixo de 20 – 30 °C (BERGE *et al*, 2004).

O XLPE pode em geral melhorar as propriedades do polietileno de alta densidade sob alta temperatura e reduzir a absorção de hidrocarbonetos, e assim o

XLPE pode ser usado a temperaturas um tanto mais altas do que o HDPE (BERGE *et al*, 2004).

A Tabela 4 apresenta os limites de temperatura de aplicação de materiais para barreira de pressão baseados em uma vida em serviço de 20 anos.

**Tabela 4:** Limites de temperatura de aplicação de materiais para barreira de pressão (ANÔNIMO, 2002).

Material	Temperatura de exposição mínima (°C)	Temperatura máxima de operação contínua (°C)	Limite de água produzida (%)
HDPE	-50	60	0-100
XLPE	-50	90	0-100
PA-11	-20	90	0
	-20	65	0-100
PVDF	-20	130	0-100

As poliamidas podem ser usadas a temperaturas mais altas, mas são muito sensíveis à umidade (Berge *et al*, 2004). A temperatura máxima de aplicação do Rilsan® estaria em torno de 90 °C, mas este limite pode ser diminuído, dependendo do percentual de água produzida (*water cut*), devido ao processo de degradação por hidrólise que se agrava com a elevação da temperatura (SANTOS, 2005).

Grande parte das tubulações flexíveis operantes na indústria petrolífera, cuja principal função é a exportação de petróleo, utiliza PA-11 como barreira de pressão para prover estanqueidade à linha. Estas camadas ficam em contato direto com o fluido transportado e são projetados para duração de 20 anos sob condições normais de operação (SANTOS, 2005).

Com o aumento da profundidade, a temperatura também se eleva e a PA-11 já não pode ser aplicada. O PVDF vem substituindo a PA-11 nesses casos, pois tem

maior resistência química e suporta continuamente temperaturas mais altas, até cerca de 130°C (REMERY *et al*, 2007).

Durante a vida útil da linha flexível, as camadas poliméricas são expostas a elevadas pressões, combinações de carregamentos de tração e flexão, temperaturas variando, tipicamente, entre 4°C e 120°C, além da ação abrasiva dos fluidos interno e externo. Logo, essas camadas também devem ser capazes de resistir a essas ações. (R.N.R. SANTOS, 2006).

As propriedades mecânicas dos polímeros, além de variarem com a temperatura, variam também com a pressão à que são sujeitas. Além disso, estas propriedades são altamente não-lineares e, por isso, de difícil caracterização (R.N.R. SANTOS, 2006).

O processo de envelhecimento é caracterizado por mudanças nas propriedades mecânicas dos polímeros como, por exemplo, redução em sua resistência e ductilidade, devido à retirada de elementos plastificantes. Pode ser significativamente acelerado quando o polímero é exposto ao fluido conduzido no interior da linha flexível e/ou ao fluido externo, a elevadas temperaturas e pressões, além de outras ações externas (R.N.R. SANTOS, 2006).

A seleção dos polímeros a serem utilizados nas camadas de uma linha flexível é uma tarefa bastante complexa, devido à variação das propriedades desses materiais com a temperatura e a pressão às quais a linha é submetida. Outra consideração importante é que essas propriedades variam também ao longo do tempo. Normas do Instituto Americano de Petróleo (*API-American Petroleum Institute*), API RP 17B e API SP 17J, apresentam uma série de recomendações e sugerem testes para caracterizar e viabilizar a aplicação dos materiais poliméricos em linhas flexíveis (R.N.R. SANTOS, 2006).

A composição do óleo dos diferentes poços é também um fator importante, visto que os materiais poliméricos são suscetíveis à presença de determinados compostos químicos. As diferentes composições dos fluídos resultam, dessa forma, em processos degradativos específicos (SANTOS, 2005).

Outras propriedades, como a permeabilidade e a absorção, também são sensíveis à variação de temperatura e/ou pressão (R.N.R. SANTOS, 2006). Os polímeros, tais como polietilenos, poliamidas ou polímeros fluorados, têm uma tendência a absorver gases contidos em produtos do petróleo com os quais eles estão em contato por longos períodos de tempo em ambientes severos em termos de temperatura e pressão. As conseqüências da absorção de gases facilmente solúveis, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S, induzindo a uma dilatação significativa, são particularmente danosas a matriz polimérica, podendo causar até mesmo ruptura da tubulação (BOYER *et al*, 2005).

Nenhum material polimérico forma uma barreira completa às moléculas de gás ou vapor devido às distâncias intermoleculares relativamente grandes do material e ao movimento térmico das cadeias moleculares. Contudo, altas temperaturas e pressões, podem aumentar as taxas de permeabilidade e também as de absorção de alguns termoplásticos, o que pode comprometer a resistência mecânica e a eficiência desses materiais. A deformação lenta e a relaxação também variam com a temperatura, aumentando geralmente com a elevação da mesma (R.N.R. SANTOS, 2006).

Para qualificação de materiais para barreira de pressão, um assunto importante é a decompressão rápida do gás, que pode ocorrer durante paradas de produção (*shut down*). O gás do óleo produzido pode ser aprisionado dentro do material da barreira de pressão e, se uma decompressão demasiadamente rápida acontecer, a barreira da pressão pode ser danificada. Conseqüentemente, os materiais poliméricos precisam ser qualificados para esse evento. As normas API17J e o API 17TR1 fornecem o protocolo para estes testes (REMERY *et al*, 2007). Com os novos desenvolvimentos, que requerem tubulações flexíveis de alta pressão e alta temperatura (HPHT), a alta temperatura ganhou papel importante. Para valores acima de 130°C, diversos estudos têm sido executados (REMERY *et al*, 2007).

Novos desenvolvimentos de materiais para camada de pressão, a fim resistir às mais altas temperaturas, estão sendo realizados principalmente pelos fornecedores e pela indústria de materiais (MARION *et al*, 2002).

Uma nova iniciativa começou em 2004 com o JIP de ultra-alta pressão (XHP). Seu alvo é qualificar tubulação flexível dinâmica (*riser*) de produção de uns 5 a 6 in de diâmetro com temperatura de projeto de 150°C e pressão de projeto de 20000 psi (138 MPa). Para suportar tal pressão, uma nova camada de pressão teve que ser projetada. Esta camada pode suportar dinamicamente as cargas de pressão e de fadiga e também controlará a fluência na barreira de pressão, que pode ser importante em aplicações de alta pressão e alta temperatura ao permitir um baixo raio de curvatura (REMERY *et al*, 2007).

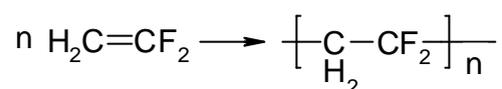
Os fabricantes de linhas flexíveis já ofertam estruturas com barreira de pressão reforçada compreendendo várias camadas de um mesmo material, como, por exemplo, camada dupla ou tripla de PVDF com plastificante. A primeira camada, em contato direto com o petróleo, é considerada como dispensável, podendo perder seu plastificante e até trincar. Se a segunda camada não estiver em contato direto com o fluido produzido, ela mantém a sua flexibilidade e retém plastificante, continuando a fornecer funções de vedação e resistência à fluência. O limite de aplicação do material nesta configuração pode sofrer alterações benéficas (FREEPATENTSONLINE, 2007). Linhas com camada múltipla de PVDF pode apresentar, no entanto, gás aprisionado entre uma camada e outra.

Um JIP (*Joint Industry Program*) formado pelas empresas BP, ExxonMobil e Technip seguiu a pesquisa e o desenvolvimento na área de alta temperatura. Diversas opções foram estudadas para permitir que as tubulações flexíveis carregassem o fluido a mais do que 130°C. Este JIP conduziu ao desenvolvimento de uma tela térmica que permite às tubulações flexíveis carregarem fluidos a temperaturas até 150/170°C (302/388°F). Duas classes de PVDF já foram qualificadas até 130°C e para condições API de operação de 15.000 psi. Usando uma tela térmica interna, uma

temperatura, no interior do duto, acima de 150°C pode ser sustentada enquanto não exceder 130°C ao nível da barreira da pressão. A tela é colocada na carcaça interna e isola termicamente o líquido interno e a barreira de pressão do polímero. Esta tecnologia é patenteada pela Technip (REMERY *et al*, 2007).

#### 2.4. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, é um polímero semicristalino de alto desempenho que exhibe pelo menos quatro fases cristalinas diferentes,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (MOHAJIR *et al*, 2001). É formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno (CAPITÃO, 2002), mostrada esquematicamente na [Figura 10](#) abaixo:



**Figura 10:** Reação de obtenção do PVDF

O PVDF pode ser classificado, quanto ao modo de preparação, como **polímero de adição** e como **polímero de cadeia** (CAPITÃO, 2002; LUCAS *et al*, 2001). Foi polimerizado pela primeira vez em 1948. Os métodos mais usados para sua polimerização têm sido aqueles que envolvem sistema de iniciação via radical livre em emulsão ou suspensão (KIRK *et al*, 1980). Este material passou a ser usado comercialmente a partir da década de 60 por causa de sua combinação de resistência química e de boas propriedades mecânicas. Atualmente o PVDF é mais conhecido por suas propriedades piezo e piroelétricas (BRANDRUP, 1999).

Polimorfismo do PVDF tem sido motivo de muita pesquisa. A fase apolar  $\alpha$  é a mais comum por ser mais estável. Possui célula unitária de estrutura ortorrômbica e pode ser obtida normalmente pelo resfriamento a partir do fundido. Filmes orientados

nessa fase podem ser produzidos por estiramento a temperaturas superiores a 120°C. A cristalização em solução com DMF (dimetil formamida) ou DMA (dimetil acetamida) a temperaturas entre 80 e 120°C também produzem essa fase (CAPITÃO, 2002).

A fase polar  $\beta$  é responsável pelas propriedades piezo e piroelétricas. Sua célula unitária polar é constituída por uma estrutura ortorrômbica. É normalmente produzida pelo estiramento do polímero na forma  $\alpha$  a temperaturas inferiores a 90 °C. Pode ainda ser obtido por cristalização a partir do fundido a uma alta taxa de resfriamento ou a partir de solução com DMF ou DMA a temperaturas inferiores a 70 °C. (CAPITÃO, 2002).

A forma  $\gamma$ , também polar, possui estrutura monoclinica e sua fusão ocorre a temperaturas mais altas que das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Pode ser obtida pela cristalização em solução com DMF ou DMA ou a partir do fundido a temperatura de cristalização acima de 155 °C por longo período de tempo (maior que 6 horas), neste caso maior o favorecimento do crescimento da fase  $\gamma$  em relação a fase  $\alpha$ , sendo o efeito mais pronunciado com a elevação da temperatura (MOHAJIR *et al*, 2001, CAPITÃO, 2002).

A fase  $\delta$ , menos comum, possui estrutura ortorrômbica e é a forma polar da fase  $\alpha$  obtida pela aplicação de um intenso campo elétrico. (MOHAJIR *et al*, 2001, KIRK *et al*, 1980).

#### **2.4.1. Propriedades**

O PVDF é solúvel em certos solventes como DMA, DMF e hexametil fosforamida. No entanto, esse polímero absorve solventes altamente polares como cetonas e éteres. Apresenta geralmente excelente resistência química à temperatura ambiente, mas é especialmente sensível ao ataque de amins (BRUNDRUP, 1999). O PVDF é considerado não tóxico, assim pode ser usado em artigos destinados ao contato repetitivo com alimentos. Estudos sobre a degradação térmica mostraram que

o polímero degrada rapidamente a 375 °C, para um processo que atinja esse valor, emitindo basicamente ácido fluorídrico (HF) anidro. Certos aditivos, como sílica, dióxido de titânio, e óxido de antimônio, são ainda catalisadores da decomposição térmica do PVDF. Por causa da relativa toxicidade do HF, toda precaução deve ser tomada para prevenir a inalação e o contato físico numa eventual decomposição inadvertida (KIRK *et al*, 1980).

O PVDF possui um alto nível de resistência mecânica, ao impacto, à abrasão, a vários solventes e produtos químicos, à radiação nuclear e ultravioleta, além de apresentar estabilidade térmica e alta constante dielétrica, propriedade esta rara em polímeros. Associado à excelente propriedade dielétrica este polímero também possui grande atividade piezoelétrica. O PVDF apresenta ainda resistência à deformação sob carregamento assim como excepcional habilidade a resistir à propagação de trinca por fadiga (KIRK *et al*, 1980). A propagação de trinca neste material será discutida mais adiante.

As propriedades de um polímero dependem do peso molecular, distribuição de peso molecular, extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica, e forma cristalina, sendo que os três primeiros fatores são controlados pelo processo de polimerização. A Tabela 5 apresenta as propriedades do poli(fluoreto de vinilideno).

**Tabela 5:** Propriedades do poli (fluoreto de vinilideno) (KIRK *et al*, 1980).

Propriedades	Valor	Método ASTM
Peso específico	1,75-1,80	D 792
Índice de refração	1,42 nd <sup>25</sup>	D 542
Ponto de fusão	154-184 °C	D 3418
Transição vítrea	-40 °C	dilatometria
Cristalinidade	35-65%	
Absorção de água	0,04-0,06 %	D 570

Tensão de escoamento	36-59 MPa	D 638
Tensão de ruptura	36-56 MPa	D 638
Elongação na ruptura	25 - 500%	D 638
Módulo de elasticidade		
em tração	1340-2000 MPa	D 638
em flexão	1200-2200 MPa	D 790
em compressão	850-1275 MPa	D 695
em torção	550-800 MPa	D 1043
Tenacidade ao impacto (Izod entalhado)	150-530 kJ/m	D 256
Tenacidade ao impacto (Izod não entalhado)	1700-3100 kJ/m	D 256
Condutividade térmica	0,1-0,13 W/ (m.K)	C 177
Calor específico	1,26-1,42 J/(g.K)	DSC
Coefficiente de expansão linear	7,9-15,7 x10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>	D 696
Temperatura de deflexão ( 1,82 MPa)	112-150 °C	D 648
Fragilização a baixa temperatura	-62 a -64 °C	D 746

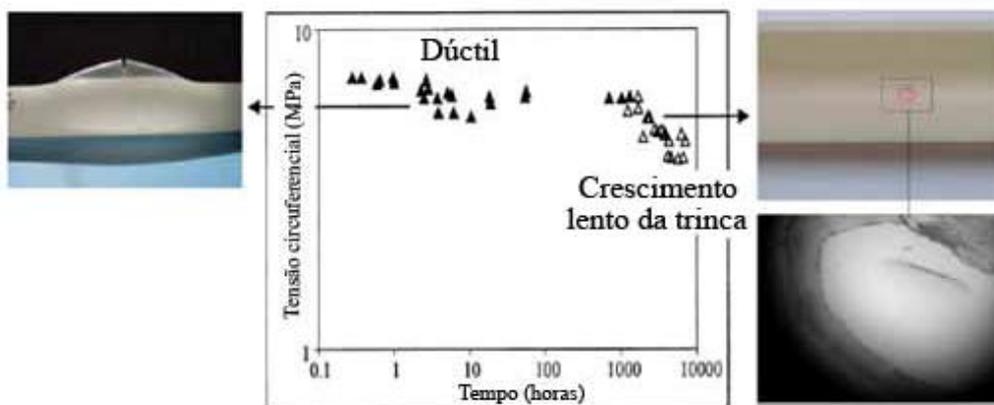
A variação de algumas propriedades mecânicas do PVDF com a temperatura é apresentada na Tabela 6 a seguir:

**Tabela 6:** Variação de propriedades do PVDF com a temperatura (R.N.R. SANTOS, 2006).

<i>Módulo de Young</i>		<i>Tensão de escoamento</i>		<i>Deformação de escoamento</i>		<i>Tensão de ruptura</i>		<i>Deformação de ruptura</i>	
<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>
785MPa	190MPa	36MPa	11MPa	22%	28%	23MPa	25MPa	63%	420%

Testes hidrostáticos à pressão constante e a uma dada temperatura fixa é um método usual para medir e descrever a fluência e o modo de falha e para prever a vida útil em tubulações de polímeros termoplásticos (GACOUGNOLLE *et al*, 2006)

GACOUGNOLLE *et al* (2006) apresentaram resultados desses testes em um tubo de PVDF com fase  $\alpha$  num gráfico de tensão circunferencial versus tempo para falhar, encontrado na Figura 11. O dispositivo foi imerso em água a uma temperatura fixa. Uma das extremidades do tubo foi fechada e a outra ligada a um sistema de água pressurizada de forma que o tubo não sofresse deformação axial. O ensaio foi levado até a ruptura do tubo, identificada pela diminuição na pressão, e o tempo até essa ruptura foi registrado. Para tensões mais altas o tubo apresentou modo de falha dúctil e falhou em menos tempo do que para tensões pouco mais baixas, onde o modo de falha frágil ocorreu pela propagação lenta de uma pequena trinca. No modo frágil a trinca emergiu da superfície interna do tubo e a água pressurizada penetrou dentro da trinca rapidamente aumentando o carregamento mecânico. A etapa final da propagação foi muito curta em relação aos estágios iniciais



**Figura 11:** Resultado de teste hidrostático em tubo de PVDF tipo  $\alpha$  (GACOUGNOLLE *et al*, 2006).

A permeação de moléculas (ou íons) no interior de materiais poliméricos sólidos se dá através do **volume livre** existente entre as cadeias poliméricas. A permeação pode afetar as propriedades mecânicas do polímero, ou do produto que ele deveria proteger, danificar a interface entre o polímero e outro material, e ainda poluir o ambiente. O aumento da espessura e a presença de interfaces, por exemplo, tornam o processo de difusão mais complexo (DUNCAN, 2005).

Na distribuição, armazenamento e transporte de hidrocarbonetos, a permeação é perigosa e é necessário que espessuras de parede das tubulações sejam bem selecionados para evitar problemas ambientais (BOYER *et al*, 2005).

VON SOLMS *et al* (2005) mediram a solubilidade e difusividade no PVDF Solef® 60512 (**copolímero** VF2-CTFE), retirado de um duto flexível da indústria do petróleo, utilizando-se uma microbalança de alta pressão. VON SOLMS *et al* (2005) utilizaram o mesmo PVDF analisado neste trabalho em seus experimentos e concluíram que os valores de solubilidade e difusividade do metano e dióxido de carbono neste **copolímero**, para faixa de 80-120 °C e vários valores de pressão, assemelharam-se ao do PVDF puro, com exceção da permeabilidade do dióxido de carbono que parece ter sido reduzida em cerca de 40% no Solef® 60512 (VON SOLMS, 2005).

A natureza polar e a cristalinidade elevada do PVDF fazem dele uma resina eficaz de barreira mesmo em temperaturas elevadas, em particular para a maioria dos líquidos e gases encontrados na exploração e produção de óleo e gás. Além disso, a solubilidade do dióxido de carbono, do sulfeto de hidrogênio e do metano nesse polímero é baixa. Conseqüentemente, a resistência a descompressão rápida do gás ou empolamento (blistering) é elevada (MARION *et al*, 2002).

Testes de descompressão rápida de gás em classes de PVDF já foram executados com sucesso até uma pressão máxima de 1240 bar (124 MPa) em taxas de 70 bar/minuto. Qualificações para pressões de operação acima de 1240 bar ainda dependem de um equipamento de teste adequado (REMERY *et al*, 2007). É

importante salientar que o limite de aplicação do PVDF depende dos testes de qualificação já realizados.

#### 2.4.2. Aplicações

Perfis de PVDF com superfície lisa de todos os tipos podem ser obtidos por extrusão a taxas satisfatórias, tais como: tarugos, placas, filmes, tubos, monofilamentos e fios. Tanto nos processamentos por moldagem quanto por extrusão, deve-se ter o cuidado para eliminar zonas dentro do molde onde a resina fundida (260 °C) possa se deteriorar termicamente com o tempo (CAPITÃO, 2002; LUCAS *et al*, 2001).

Temperar o PVDF em água é recomendado para fabricação de fios isolantes e tubos, enquanto placas e filmes feitos por extrusão são cristalizados em laminadores de aço operando à temperatura de 65-150 °C (CAPITÃO, 2002; KIRK *et al*, 1980).

O PVDF pode ser usado ainda na preparação e aplicação de recobrimentos, devido ao material viscoso contendo pequenas esferas com um diâmetro médio de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$  produzido pela polimerização por emulsão aliado à susceptibilidade do polímero à solvatação por muitos solventes apolares. Tais dispersões orgânicas são combinadas com pigmentos estáveis e resinas acrílicas modificadoras para formar uma grande variedade de revestimentos decorativos e protetores. Outros sistemas de dispersão orgânica são utilizados para proteger metais que são expostos a ambientes altamente corrosivos (KIRK *et al*, 1980).

Muita pesquisa tem sido publicada sobre aplicações relacionadas às suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas (KIRK *et al*, 1980).

Dispersões de PVDF são também usadas como saturantes para fibra de vidro e carbono. Esse compósito pode ser usado para **liners** resistentes à corrosão em dutos de aço ou de poliéster reforçado, tanques e dutos (KIRK *et al*, 1980).

O PVDF reticulado por radiação de alta energia é usado para produzir fios isolantes para alta temperatura (KIRK *et al*, 1980).

No caso do PVDF a transição  $\alpha$  é ativada a temperaturas acima de 100 °C. Essa fase é geralmente dominante no PVDF usado em tubulações, componentes de máquinas ou tanques para ambientes agressivos. Em todas essas aplicações necessita-se do conhecimento das propriedades mecânicas para tempos muito longos que é em geral de 20 anos ou mais. Em particular, o conhecimento das propriedades de fluência e dos modos de falhas é importante para se estabelecer os critérios de segurança de projeto. Se o PVDF tem uma alta resistência ao envelhecimento térmico então ele é algumas vezes usado em aplicações onde o desempenho mecânico acima de 100 °C é requerido. Como em qualquer outro material termoplástico, as propriedades de fluência tornam-se importantes para temperaturas próximas à temperatura de fusão, que no caso do PVDF é de cerca de 170 °C (GACOUGNOLLE *et al*, 2006).

Sistemas de transporte de fluidos tem sido um grande mercado para produtos de PVDF, como por exemplo, na fabricação de dutos, válvulas, bombas, filtros e tanques (KIRK *et al*, 1980).

O PVDF tem sido trabalhado para uso na extração de petróleo e gás desde os anos 90. É usado como barreira interna para o fluido a temperaturas até cerca de 130 °C e pressões até 500 bars em estrutura de dutos flexíveis formada por multicamadas complexas que intercalam aço e polímero (SOLVAY, 2004).

Um exemplo de aplicação em sistemas offshore da indústria de petróleo é apresentado na Figura 12.



**Figura 12:** PVDF utilizado em dutos para sistemas offshore (SOLVAY, 2004).

### 2.4.3. Modos de falha

As diversas modalidades de falha e diferentes projetos de dutos flexíveis são ainda a maior limitação para o desenvolvimento de um gerenciamento de integridade de dutos confiável (BROWN *et al*, 2006).

Durante o uso das tubulações flexíveis, variações térmicas importantes podem ocorrer conduzindo a tensões térmicas. Quando uma amostra de polímero com extremidades fixas é submetida a uma ciclagem térmica, uma tensão compressiva ou trativa é gerada devido à contração ou à expansão térmica do polímero. Para a aplicação de engenharia, o nível de tensões residuais gerado é freqüentemente um ponto chave para o projeto da estrutura. Certamente, dependendo das temperaturas iniciais e finais, a tensão gerada devido à variação térmica que ocorre durante a aplicação poderá ter um efeito prejudicial na integridade da estrutura (DEMANZE, 2003).

DEMANZE (2003) apresentou dois modos de falha identificados em PVDF:

- crescimento de trinca da camada de pressão;
- *pull-out* da barreira de pressão (processo onde a barreira de pressão solta-se do conector devido a redução de volume do PVDF).

DEMANZE (2003) analisou o crescimento de trinca por tensões térmicas através da camada de pressão e verificou que esse processo foi experimentado somente durante os testes acelerados de ciclagem térmica e assim não tem sido visto nas operações com *risers*. As principais conclusões do trabalho executado por Demanze são:

- a falha experimentada é ligada somente à rugosidade de usinagem e ao teste em circunstâncias muito severas;

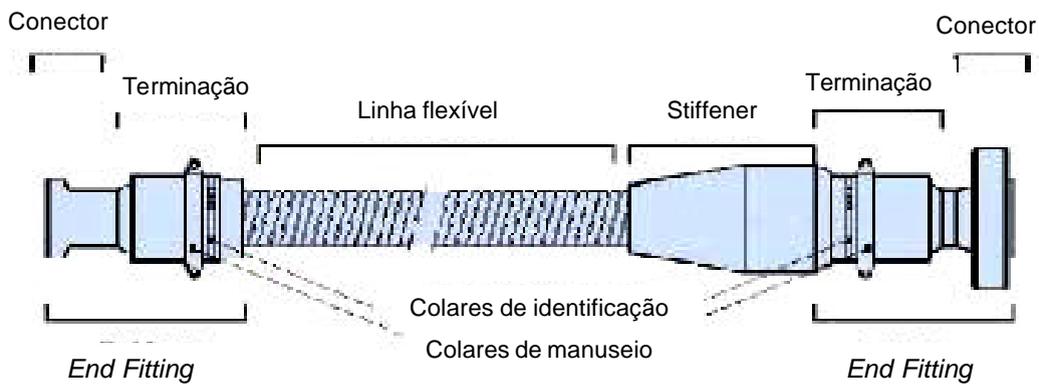
- a falha não pode ocorrer na operação normal devido ao fato de que a tensão térmica gerada, associada à boa superfície de usinagem, está abaixo do ponto inicial da propagação de trinca.

Para análise da propagação de trinca nesse material deve-se, no entanto, dar atenção a situações especiais, como descompressão rápida da linha, conforme já mencionado na Seção 2.3.

O crescimento de trinca através da barreira de pressão de PVDF pode ser avaliado por um modelo desenvolvido pela Technip-Coflexip. (Demanze, 2003). Para obter mais conhecimento sobre o tensionamento térmico, a Technip-Coflexip tem desenvolvido uma aproximação teórica que permite calcular o teor de plastificante, a temperatura inicial, a temperatura final, a variação da temperatura e a tensão térmica para as tubulações flexíveis que utilizam o PVDF como camada de pressão (DEMANZE, 2003).

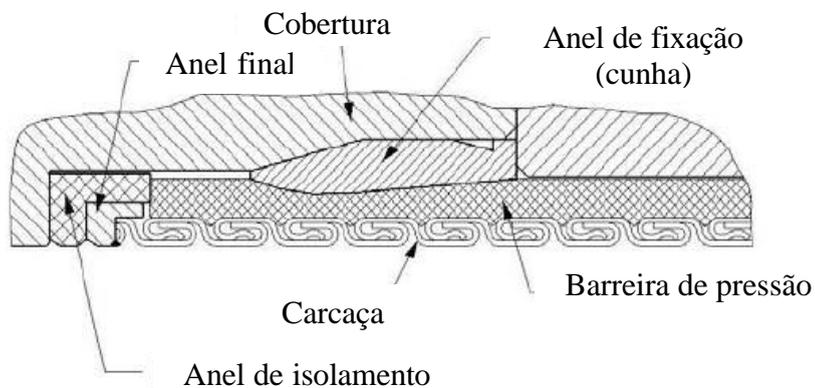
Forças compressivas são geradas nas camadas de polímero a alta temperatura, devido a uma expansão térmica mais elevada do que o aço. Essas forças serão relaxadas e após algumas horas ou ciclos, uma tensão aparecerá no polímero à baixa temperatura. Este mecanismo em combinação com a migração do plastificante no PVDF resultou em 1994/1995 no *pull-out* da terminação no campo de Snorre no mar do Norte. (BERGE *et al*, 2004).

O problema de *pull-out* é amenizado pelo uso de desplastificação acelerada na extremidade da barreira de pressão e tem esbarrado com o projeto de novos encaixes finais de linha (*end fitting*). A Figura 13 apresenta o desenho esquemático de um desses encaixes (DEMANZE, 2003, MARION *et al*, 2002).



**Figura 13:** Esquema dos encaixes finais de linha (*end fitting*) (ANÔNIMO, 2006).

As camadas do polímero são contidas no sentido axial de um anel de fixação. A força de aperto dada por esse anel é limitada conseqüentemente pela rigidez da carcaça. A Figura 14 mostra um esquema da cunha em anel que fixa a camada de polímero no interior da terminação do end-fitting (DEMANZE, 2003, MARION *et al*, 2002).



**Figura 14:** Anel de fixação (MARION *et al*, 2002).

A desplastificação deve ser feita antes da montagem do conector para evitar que a perda de plastificante, e assim a perda de volume do material da camada de pressão, ocorra durante a utilização, afetando o desempenho da cunha e ocasionando o *pull-out* da terminação (MARION *et al*, 2002).

Embora a técnica de desplastificação seja inteiramente eficaz, este serviço adicional atrasa a montagem do *end fitting*, processo este que poderia levar várias semanas, dependendo da classe de PVDF usada e das condições de operação. Provoca também o serviço de reparo offshore mais trabalhoso por ter que se introduzir uma terminação final adicional. A fixação utilizada no *end fitting* para a barreira de pressão pode também conduzir à um outro modo de falha: iniciação de trinca por fadiga no polímero. Este é um problema que ainda requer muita pesquisa (BERGE *et al*, 2003, MARION *et al*, 2002).

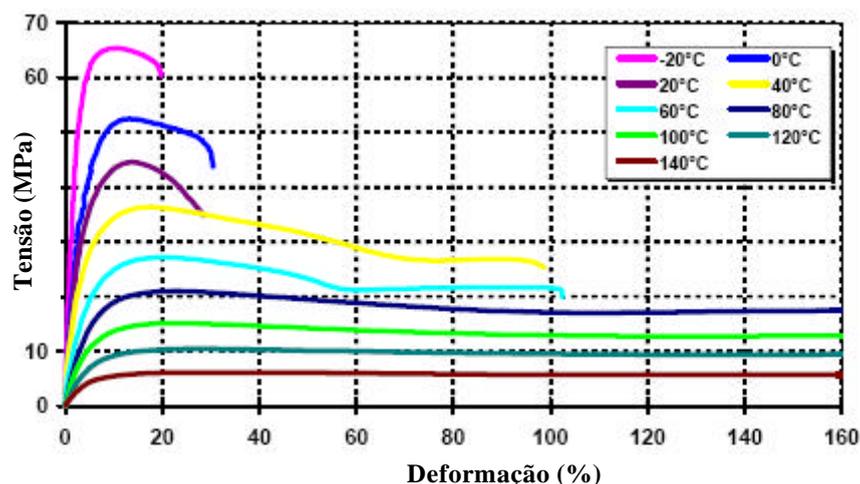
Algumas das modalidades de falha têm sido resolvidas pelo uso de novas composições de PVDF (BROWN *et al*, 2006).

PVDF pode ser usado a temperaturas mais elevadas que as poliamidas, possivelmente 130 °C com as formulações atuais. Entretanto, 20% de plastificante são tipicamente adicionados ao homopolímero de PVDF (Coflon®), a fim de melhorar as propriedades de processamento (de extrusão) e reduzir a possibilidade de defeitos como o blistering (empolamento). Em contato com hidrocarbonetos à alta temperatura, o plastificante tende a ser extraído do PVDF, conduzindo a uma redução de volume permanente do material, que por sua vez contribuiu para diversas modalidades de falha, como o *pull-out* já mencionado. Uma maneira recente para melhorar a processabilidade do PVDF sem uso de aditivos e que não precisa passar pelo processo de desplastificação é a utilização de **copolímeros** (MARION *et al*, 2002).

A **copolimerização** do fluoreto de vinilideno com outros monômeros fluorados tem sido desenvolvida para atender as necessidades do mercado. Esses **copolímeros** com alto teor de flúor são caracterizados por menor susceptibilidade a trincamento por

tensão, menor cristalinidade e maior flexibilidade que o homopolímero PVDF, sem que haja perda apreciável da resistência química (SOLVAY, 2005).

O Gammaflex<sup>®</sup> é uma nova resina projetada para o uso como barreira da pressão para tubulações flexíveis de alta pressão e alta temperatura. Trata-se de um **copolímero** PVDF/HFP (Berge et al, 2004) com um índice de plastificante limitado a 3% em massa, bem menor que o Coflon que possui cerca de 20%, este novo produto está assegurando um comportamento mecânico melhor, não somente na alta temperatura, mas também quando circunstâncias de baixa temperatura são uma exigência específica do projeto. Na Figura 15 observam-se as curvas de tração do Gammaflex<sup>®</sup> para diferentes temperaturas (MARION *et al*, 2002).



**Figura 15:** Curva de tração do Gammaflex<sup>®</sup> (MARION *et al*, 2002).

O Solef<sup>®</sup> 60512 e o Kynar Flex<sup>®</sup> também são **copolímeros** de PVDF. Para o material da Solvay (Solef<sup>®</sup> 60512), o **comonômero** aplicado é, de acordo com a informação disponível, o CTFE (cloro-trifluor-etileno), e para o Kynar Flex<sup>®</sup> o **comonômero** é o HFP (hexa-fluor-propileno) (BERGE *et al*, 2004).

O Solef<sup>®</sup> 60512 é na verdade uma blenda do PVDF puro (homopolímero) com o **copolímero** de PVDF com CTFE, P(VF2-CTFE), desenvolvido para uso na indústria de petróleo. Combina boa flexibilidade, boas propriedades termomecânicas e baixa

permeabilidade do **copolímero** P(VF2-CTFE) com a boa resistência química do PVDF homopolímero (SOLVAY, 2005). Segundo VON SOLMS *et al* (2005) as amostras de dutos flexíveis do Solef<sup>®</sup> 60512 utilizadas em suas pesquisas possuíam uma cristalinidade estimada de 45% e consistiam de 33% de PVDF, 67% de P(VF2-CTFE) e ainda uma pequena quantidade de polietileno de alta densidade. A Tabela 7 a seguir apresenta as propriedades físicas e mecânicas do PVDF Solef<sup>®</sup> 60512.

**Tabela 7:** Propriedades físicas e mecânicas do PVDF Solef<sup>®</sup> 60512 (SOLVAY, 2005).

Propriedades	Valor	Método Padrão
Densidade	1,77 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Absorção de água	< 0,04 %	ISO 62 (método1)
Tensão de escoamento	35-40 MPa	ASTM D638 (23oC, 50
Tensão de ruptura	35-40 MPa	mm/min)
Elongação no escoamento	10 - 12%	
Elongação na ruptura	100 - 350%	
Módulo de elasticidade	1300 MPa	ASTM D638 (23oC, 1
		mm/min)
Tenacidade ao impacto (Izod entalhado)	1000 J/m	ASTM D 256
Dureza	70 Shore D	ASTM D 2240
Resistência à abrasão	5-10 mg/1000 rev	Taber CS 10/1 kg
Coefficiente de fricção		
estática	0,2-0,4	ASTM D 1894
dinâmica	0,2-0,3	

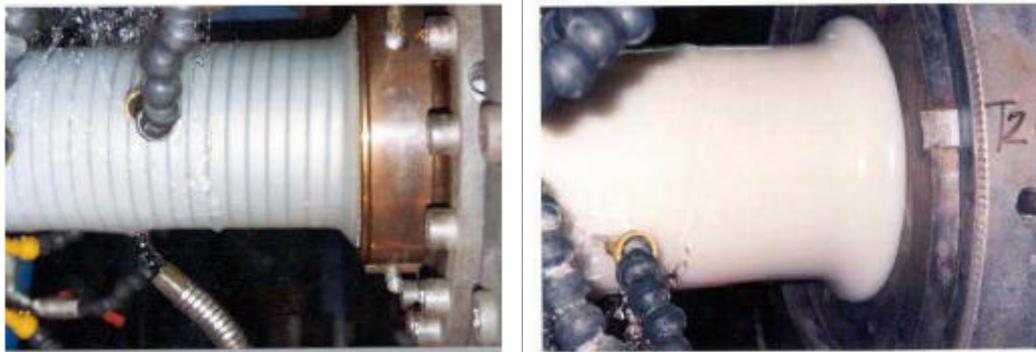
Os nomes comerciais Coflon<sup>®</sup> e Gammaflex<sup>®</sup> pertencem à Technip, mas são provavelmente baseados no Kynar<sup>®</sup> e Kynar Flex<sup>®</sup>, respectivamente, da Arkema,

modificado possivelmente pelo uso do seus próprios pacotes de aditivos, particularmente, plastificantes (MARION *et al*, 2002).

A caracterização do Gammaflex<sup>®</sup> confirmou uma resistência ao empolamento excelente, resistência à degradação química, baixa fluência e estabilidade dimensional compatível com as exigências de desempenho do produto final. Atenção particular foi dada também aos *end-fittings* a fim de garantir sua aplicabilidade a circunstâncias de ciclagens térmicas em altas temperaturas. Pequenos comprimentos da tubulação foram submetidos a testes de ciclagem térmica como requerido pelas especificações da API, passando satisfatoriamente por toda a caracterização e testes de qualificação requeridos (MARION *et al*, 2002).

Este novo material fornece à indústria de óleo e gás um produto flexível de desempenho mais elevado, com menor tempo de entrega pelo fabricante e menos tempo gasto em reparos, visto que não precisa de desplastificação. O plastificante restante pode ainda ser perdido durante o envelhecimento a altas temperaturas, mas a mudança de volume concomitante é compatível com serviço da tubulação flexível. A perda do plastificante parece também ser compensada, em parte, no serviço devido à absorção do óleo (MARION *et al*, 2002).

As barreiras de pressão das tubulações flexíveis têm que suportar condições ambientais severas. Sua estanqueidade pode ser afetada pela presença de defeitos internos de extrusão como inclusões e bolhas. É conseqüentemente essencial executar durante a extrusão uma inspeção da barreira inteira em conformidade com os critérios qualificados de aceitação. Como pode ser visto na Figura 16, para classes translúcidas, tais como Rilsan<sup>®</sup> ou Coflon<sup>®</sup>, esta inspeção é feita por inspeção visual, entretanto, o Gammaflex<sup>®</sup> é uma classe opaca que necessita do ajuste a um novo método de inspeção (MARION *et al*, 2002). Não foram encontradas informações sobre inspeção de defeitos no Solel<sup>®</sup> 60512.



(a)

(b)

**Figura 16:** (a) Extrusão do Coflon<sup>®</sup>. (b) Extrusão do Gammaflex<sup>®</sup> (MARION *et al*, 2002).

Devido à forte atenuação acústica do Gammaflex<sup>®</sup>, do tamanho dos defeitos a serem inspecionados e da necessidade de se realizar uma inspeção não destrutiva, foi necessário desenvolver um equipamento ultra-sônico específico com sensores otimizados que deve estar disponível para que esse material seja processado (MARION *et al*, 2002).

## 2.5. Propriedades Térmicas dos Polímeros

As propriedades térmicas nos polímeros podem ser observadas quando o calor (energia térmica) é fornecido ou removido do material. As propriedades térmicas principais são (MANO, 1996):

### 2.5.1. Calor Específico

O calor específico é a quantidade de energia térmica necessária para elevar de 1°C a unidade de massa do material. Avalia a capacidade do material de armazenar calor. Os metais apresentam calor específico de valor muito baixo (abaixo de 0,1 cal/g.°C), enquanto que os plásticos apresentam valores entre 0,2 e 0,5 cal/g.°C.

### **2.5.2. Condutividade Térmica**

A condutividade térmica mede a quantidade de calor transferido, na unidade de tempo, por unidade de área, através de uma camada de espessura unitária, sendo a diferença de temperatura entre as faces de 1°C. A condutividade térmica expressa a característica de o material ser um bom ou mau condutor de calor. Os polímeros são tipicamente maus condutores de calor, ao contrário dos metais.

### **2.5.3. Expansão Térmica**

É a propriedade que mede o volume adicional necessário para acomodar os átomos e moléculas por estarem vibrando mais rapidamente e com maior amplitude, devido ao aquecimento. A expansão térmica é avaliada pelo coeficiente de dilatação térmica linear, que é o alongamento relativo da peça por unidade de comprimento, sendo expresso em °C<sup>-1</sup>.

O coeficiente de dilatação térmica dos polímeros pode atingir até  $2,3 \times 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup>, destacando-se a borracha de silicone, cujo coeficiente chega ao dobro desse valor, enquanto o aço possui coeficiente de dilatação térmica aproximadamente igual a  $1,1 \cdot 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup>, valor, portanto, bastante inferior ao dos polímeros.

### **2.5.4. Temperatura de distorção ao calor**

É a temperatura a partir da qual o escoamento viscoso do polímero é mais acentuado. Apesar de ser uma medida empírica, é muito importante, pois permite avaliar a adequação, ou não, do material para o artefato desejado. Tecnicamente, é designada pela sigla HDT (Heat Distortion Temperature). Quanto mais alta for essa temperatura, maior será a resistência à deformação pelo calor. Nos termoplásticos, a

temperatura de distorção ao calor é, geralmente, inferior a 100°C. Já nos termorrígidos, não ocorre distorção por aquecimento.

### **2.5.5. Temperatura de Transição Vítre**

Ao elevar-se progressivamente a temperatura, o polímero experimenta uma transição chamada de transição vítrea. A temperatura em que esse fenômeno ocorre é denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros. Abaixo da  $T_g$  a mobilidade das cadeias macromoleculares desaparece e o material se torna mais rígido. A partir da  $T_g$ , as regiões amorfas readquirem progressivamente a sua mobilidade. Todas as borrachas têm  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente. A  $T_g$  não ultrapassa 110°C nos polímeros de uso geral.

### **2.5.6. Temperatura de Fusão Cristalina**

Os polímeros fundem quando aquecidos, apresentando-se em geral como uma massa irregular, com as cadeias macromoleculares emaranhadas em maior ou menor grau. Quando essa massa é deixada em repouso, dependendo da velocidade de resfriamento, as cadeias assumem as conformações mais favoráveis, formando regiões de estrutura ordenada, cristalina, descontínua, geralmente lamelar, interligadas por segmentos dessas cadeias.

A temperatura de fusão cristalina,  $T_m$ , é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros se desagregam e se fundem. Essa temperatura envolve mudança de estado e está associada às regiões cristalinas. Nos termoplásticos, a temperatura máxima de fusão é inferior a 300°C. Os plásticos termorrígidos não apresentam fusão, mas sofrem carbonização por aquecimento. Os metais, de um modo geral, têm temperaturas de fusão muito altas; no ferro, por exemplo, é da ordem de 1500°C.

Acima da temperatura de fusão o polímero estará no estado denominado de líquido viscoso. A Tabela 8 a seguir apresenta as propriedades térmicas do PVDF Solef<sup>®</sup> 60512 fabricado pela Solvay.

**Tabela 8:** Propriedades térmicas do PVDF Solef<sup>®</sup> 60512 (SOLVAY, 2005).

Propriedades	Valor	Método Padrão
Calor específico	1,2-1,6 J/(g.K)	23°C e 100 °C
Condutividade térmica	0,2 W/ (m.K)	ASTM C 177 (23 °C)
Coefficiente de expansão linear térmica	130-180 X10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	ASTM D 696
Transição vítrea (Tg)	-28 °C	DMTA
Ponto de cristalização	140 °C	ASTM D 3418
Calor de cristalização	41 J/g	ASTM D 3418
Ponto de fusão	173 °C	ASTM D 3418
Calor de fusão (80 °C ao fim da fusão)	51 J/g	ASTM D 3418
Estabilidade térmica	320 °C	1% de perda de massa ao ar
Temperatura de deflexão (1,82 Mpa, esp 4mm)	64 °C	ASTM D 648
Fragilização a baixa temperatura	-31 °C	ASTM D 746
Contração no molde	2-3 %	-

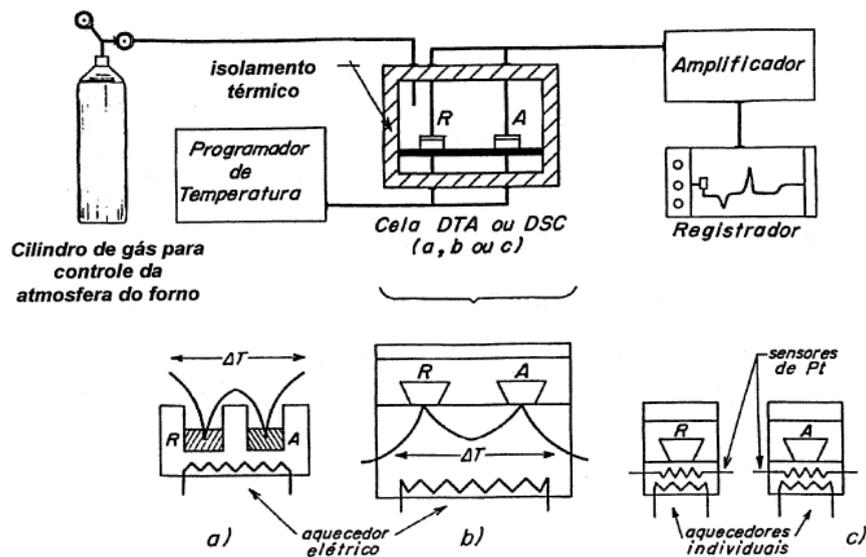
## 2.6. Análise Térmica

As técnicas de análise térmica são freqüentemente empregadas na avaliação de transições térmicas e/ou processos degradativos de materiais em geral. Existem diversas técnicas, dentre as quais a calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizada nesse trabalho.

## 2.6.1. Calorimetria Diferencial de Dardredura (DSC)

Os instrumentos de DSC podem ser divididos em dois grandes grupos: o DSC de fluxo de calor e o DSC de compensação de potência. O DSC utilizado nesta dissertação foi o de fluxo de calor que será definido a seguir (CANEVAROLO Jr, 2004).

O DSC de fluxo de calor (Figura 17) é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA) onde se é medida a diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência ( $\Delta T$ ). A amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico, que é responsável pela transferência de calor para as cápsulas, e aquecidas por uma única fonte de calor (CANEVAROLO Jr, 2004).



**Figura 17:** Esquema genérico comparativo entre análise de DTA e DSC (a) DTA (b) DSC com fluxo de calor (c) DSC com compensação de potência (WENDLANDT, 1985).

O fluxo de calor entre ambas as cápsulas é controlado por meio de termopares, uma vez que  $\Delta T$ , em um dado momento, é proporcional a variação de entalpia, à capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calórico. Os eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC podem ser transições de primeira e de segunda ordem geralmente (CANEVAROLO Jr, 2004).

As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Exemplos de eventos endotérmicos em polímeros são: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outros (CANEVAROLO Jr, 2004).

As transições de segunda ordem são aquelas onde há variação de capacidade calorífica sem variação de entalpia. Estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo característico seria a transição vítrea (CANEVAROLO Jr, 2004).

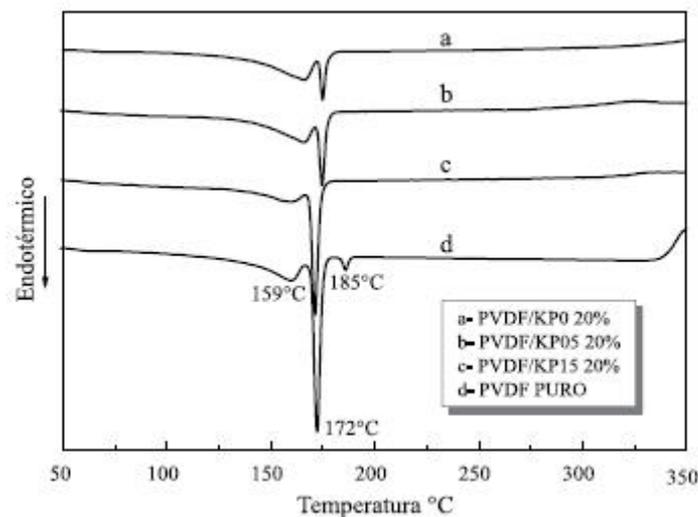
No DSC de fluxo de calor a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) serve de base para o cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra. O resultado será negativo ( $\Delta T < 0$ ) para os eventos endotérmicos e será positivo ( $\Delta T > 0$ ) para os exotérmicos (no caso do DSC de compensação de potência seria exatamente o inverso) (CANEVAROLO Jr, 2004).

O DSC fornece, ainda, informações a respeito da quantidade de calor envolvido na temperatura em que uma transição térmica ocorre. Esta quantidade de calor estaria diretamente relacionada à área do pico gerado pela referida transformação. Assim, representando a massa da amostra por  $m$ , a variação de entalpia de fusão por  $DH_f$ , e a área do pico por  $A$ , pode-se ter a relação da Equação 1 (LUCAS, 2001):

$$m \cdot DH_f = K \cdot A \quad (1)$$

K é uma constante de proporcionalidade, a qual pode ser determinada com o uso de uma amostra-padrão, cujo valor de  $DH_f$  encontra-se tabelado. Atualmente, instrumentos equipados por computador, já fornecem o valor de  $\Delta H_f$  diretamente (Lucas, 2001).

ZUCOLOTTO *et al* (2002) apresentaram a curva de DSC (Figura 18) de filme de PVDF puro, Forafon® 4000 HD da Atochen, e de filmes de PVDF modificado com negro de fumo e outros aditivos. Os filmes, após a etapa de obtenção por prensagem, foram fundidos a 220 °C por 10 min, mantidos a 155 °C em estufa por 3h e em seguida resfriados até a temperatura ambiente. Tal procedimento teve por objetivo destruir a história térmica das amostras, permitindo que todas cristalizassem em semelhantes condições. O DSC foi realizado em um equipamento Du Pont – 2910, desde a temperatura ambiente até 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com N<sub>2</sub> como gás de arraste.



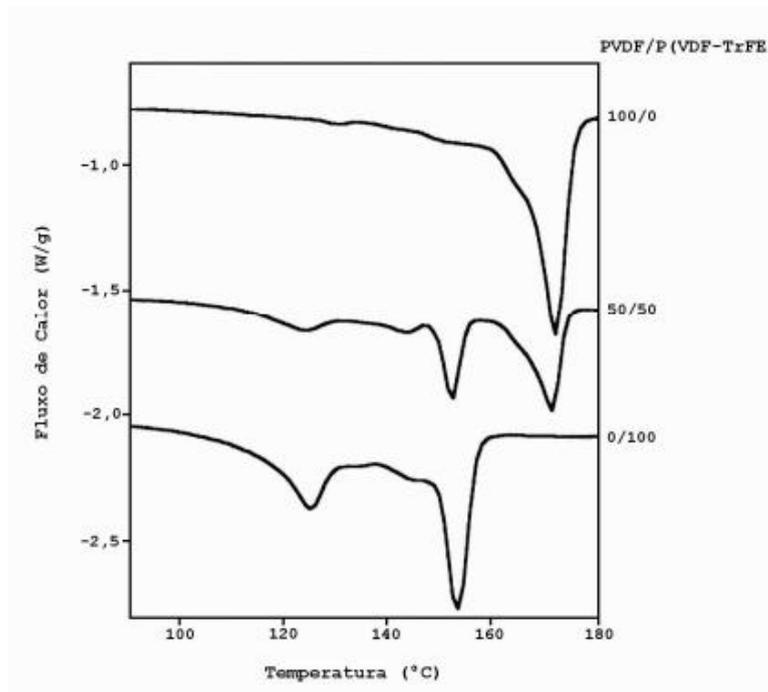
**Figura 18:** Curvas de DSC para (a-c) PVDF modificado e (d) PVDF puro, todos tratados termicamente (ZUCOLOTTO, 2002).

A endoterma com máximo em 172°C representa a temperatura de fusão da fase alfa do PVDF puro que cristalizou durante as 3 h em que o filme permaneceu a 155 °C. A alta definição do pico indica a presença de cristais mais homogêneos e o maior

valor da temperatura de fusão indica lamelas mais espessas. A endoterma a 185 °C corresponde à fusão de uma pequena quantidade da fase  $\gamma$ , originada pela transformação no estado sólido  $\alpha \rightarrow \gamma$ , que ocorre a elevada temperatura. A endoterma mais larga com máximo em 159 °C corresponde à fusão da fase  $\alpha$  que cristalizou durante o resfriamento da amostra de 155 °C à temperatura ambiente. A maior largura da endoterma e o menor valor da temperatura de fusão indicam, respectivamente, cristais menos homogêneos e lamelas menos espessas (ZUCOLOTTO, 2002).

CAPITÃO (2002) analisou filmes de PVDF homopolímero (Forafilon F4000HD, Atochem), filmes do **copolímero** puro P(VDF-TrFE) com 72% em mol de fluoreto de vinilideno, VDF, fabricado pela Solvay, e filmes da blenda PVDF/P(VDF-TrFE) na porcentagem em peso 50/50. Esses **copolímeros**, quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE (tri-flúor-etileno), cristalizam a partir da fusão ou por solução, diretamente em uma fase polar e ferroelétrica, semelhante a fase  $\beta$  do PVDF (PVDF- $\beta$ ), e são bastante interessantes por apresentarem uma transição ferroparaelétrica abaixo da sua temperatura de fusão (o que não ocorre com o PVDF puro), permitindo o estudo dos principais mecanismos responsáveis pelo seu comportamento ferroelétrico.

As amostras dessas blendas com diferentes composições foram fundidas a 210 °C e cristalizadas em dois estágios: rapidamente resfriadas até 160 °C, onde permaneceram por 10 horas, cristalizando isotermicamente e, em seguida, foram rapidamente resfriadas até 145 °C, onde também permaneceram por 10 horas e resfriadas até temperatura ambiente. O homopolímero PVDF cristaliza durante as 10 horas em que permanece a 160 °C, em um meio contendo o **copolímero** fundido atuando como diluente. Já o **copolímero** cristaliza a 145 °C, após o segundo resfriamento, sob a influência do meio semicristalino formado pelo homopolímero PVDF (CAPITÃO, 2002).



**Figura 19:** Curvas de DSC no aquecimento de PVDF, do **copolímero** P(VDF-TrFE) puro e da blenda PVDF/P(VDF-TrFE) 50/50 (CAPITÃO, 2002).

Na [Figura 19](#) observam-se as curvas da análise de DSC, apresentadas no trabalho de CAPITÃO (2002), para os filmes de PVDF, do **copolímero** P(VDF-TrFE) puro e da blenda PVDF/P(VDF-TrFE) 50/50. A análise foi realizada em um equipamento DSC 2920 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio e utilizando o índio como padrão. A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada foi de 10 °C /minuto. A única endoterma apresentada pelo homopolímero PVDF, com máximo em torno de 170 °C, corresponde à fusão da fase cristalina formada a 160 °C. Endotermas em 177 e 185 °C (temperatura não apresentada no gráfico), correspondentes as fases gamas com diferentes origens, apresentam-se extremamente pequenas, devido ao curto tempo de cristalização. As endotermas apresentadas pelo **copolímero** puro P(VDF-TrFE) em 123 e 154 °C correspondem, respectivamente, a transição de fase ferroparaelétrica e a fusão da fase cristalina do **copolímero** formada a 145 °C. As endotermas apresentadas pela blenda PVDF/P(VDF-TrFE) 50/50 em 123, 154 e 172 °C correspondem, respectivamente, a

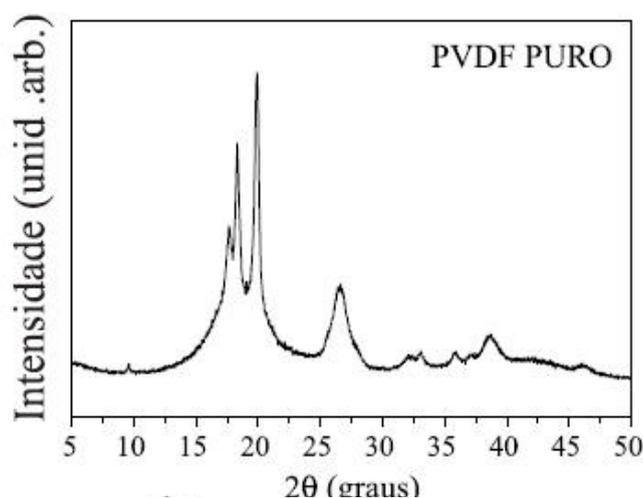
transição de fase ferro-paraelétrica, a fusão da fase cristalina formada em 145 °C e a fusão da fase cristalina a formada a 160 °C.

## 2.7. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é um dos métodos analíticos baseados em raios - X, onde a geração destes raios ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. A incidência do feixe de elétrons sobre o alvo provoca a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Os diferentes planos cristalinos irão difratar-se em diferentes ângulos. A posição de cada átomo na célula unitária afetará a intensidade do feixe de raios-X, sem afetar sua direção (CANEVAROLO JR, 2004).

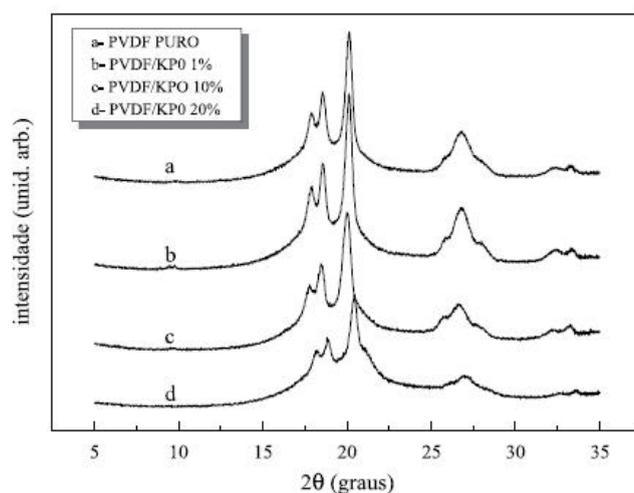
Como esse feixe de elétrons possui alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e assim libera energia na forma de um fóton de radiação X. Já que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia. Por isso um espectro de emissão apresenta uma linha contínua de baixa intensidade, associada aos picos de maior intensidade de emissão (CANEVAROLO JR, 2004).

ZUCOLOTTO *et al* (2002) apresentaram difratogramas de Raios-X de filme de PVDF puro, Forafon® 4000 HD da ATOCHEM, logo após a etapa de prensagem. O difratograma apresentado na [Figura 20](#), referente ao filme de PVDF puro, mostra que este se encontra na fase a, apresentando picos cristalinos em 2 $\theta$  iguais a 17,5; 18,4; 20 e 26,5°, característicos dessa fase.



**Figura 20:** Difratoograma de filme de PVDF puro, Forafon® 4000 HD da ATOCHEM (ZUCOLOTTO *et al*, 2002).

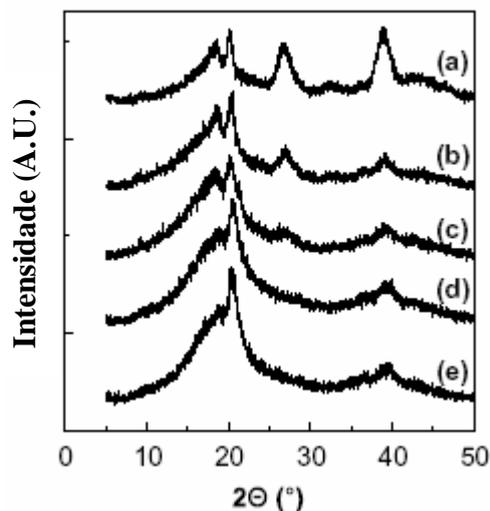
ZUCOLOTTO *et al* (2002) apresentaram ainda difratogramas de Raios-X (Figura 21) de um filme de PVDF puro (Forafon® 4000 HD da ATOCHEM) e de filmes de PVDF modificado, após serem submetidos a um tratamento térmico. Logo após a etapa de prensagem, esses filmes foram fundidos a 220 °C por 10 min, mantidos a 155 °C em estufa por 3h e em seguida resfriados até a temperatura ambiente.



**Figura 21:** Difratoograma de Raios-X de filme de (a) PVDF puro, Forafon® 4000 HD da ATOCHEM, e (b-d) filmes modificados com aditivo, todos após tratamento térmico (ZUCOLOTTO *et al*, 2002).

Os picos presentes, todos característicos da fase  $\alpha$ , apenas tiveram suas intensidades um pouco reduzidas com o aumento da porcentagem do modificador do polímero, novamente indicando uma redução da cristalinidade do PVDF. Foi observado ainda que se houvesse uma fase  $\beta$  ocorreria o aparecimento de um novo pico em torno de  $20,8^\circ$ , característico desta outra fase. Mas a obtenção da fase  $\beta$  do PVDF a partir do fundido só foi possível sob uma taxa de resfriamento muito elevada, só obtida para amostras muito finas resfriadas em nitrogênio líquido. Isto ocorre devido ao fato do PVDF ser um bom isolante térmico, o que causa uma diminuição da taxa de resfriamento efetiva no interior da amostra com o aumento da espessura.

PARK *et al* (2005) estudaram filmes de PVDF preparados em diferentes solventes. Na [Figura 22](#) (a) – (e), observam-se os difratogramas de raios-X de filmes preparados em THF (tetra-hidrofurano), MEK (metil-etil-cetona), acetona, DMF (dimetil formamida) e DMSO (dimetil sulfóxido) respectivamente. Em (a) verifica-se que o solvente THF produz filmes na fase  $\alpha$ , onde os dois picos mais intensos referem-se a reflexões (110) e (200) dessa fase. Valores de  $2\theta$  iguais a  $26,6^\circ$  correspondem a reflexões (021) também da fase  $\alpha$  do PVDF. Os solventes DMF e de DMSO produzem filmes predominantemente na fase  $\gamma$ . Enquanto os filmes com predominância da fase  $\alpha$  mostram dois picos distintivos próximo de  $2\theta$  igual a  $20^\circ$  em (a), os filmes preparados com DMF e DMSO apresentam dois picos quase unidos um com o outro perto de  $20^\circ$ , correspondendo à reflexão de (110) da fase cristalina  $\gamma$ . Nenhum outro pico foi encontrado em (d) e (e), com exceção daquele à  $40^\circ$ , que corresponde às reflexões (041) e (132) da fase  $\gamma$ . Os filmes de MEK e acetona produziram misturas das fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , apresentando reflexões típicas das duas fases, com intensidades intermediárias entre os valores de cada fase pura.



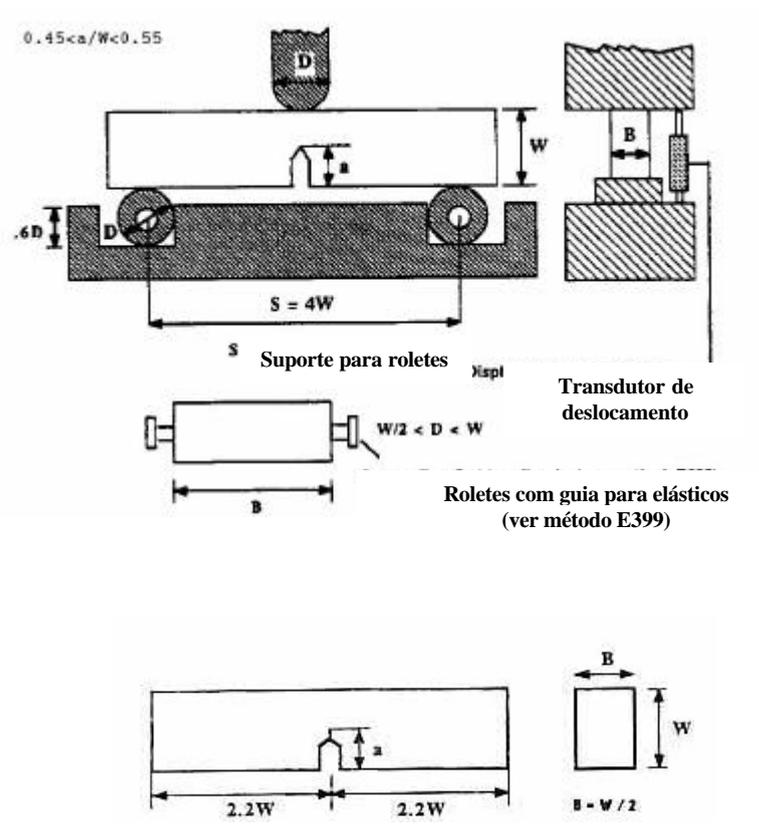
**Figura 22:** Difratoograma de Raios-X de filmes preparados com os solventes:

(a) THF, (b) MEK, (c) acetona, (d) DMF e (e) DMSO (PARK *et al*, 2005).

Embora o PVDF possa ser cristalizado na fase  $\beta$  da solução de DMF em 60 °C, o trabalho de PARK *et al* (2005) confirma que a identificação entre a fase do tipo  $\beta$  ou  $\gamma$  ainda está em estudo, pois as fases  $\beta$  e  $\gamma$  são similares nos valores  $2\theta$  das reflexões de raios-X.

## 2.8. Ensaio de Flexão a Três Pontos

Esse ensaio pode ser utilizado para caracterizar a tenacidade dos plásticos em termos de  $K_{Ic}$  (fator de intensidade de tensão crítica) e  $G_{Ic}$  (energia por unidade de área). A amostra deve ter geometria do tipo SENB (*single edge notch bending*). A [Figura 23](#) apresenta o esquema do ensaio e a geometria do corpo de prova necessário para o mesmo. Os parâmetros  $a$  (comprimento do entalhe),  $W$  (largura da amostra),  $B$  (espessura da amostra) são importantes para a confecção dos corpos de prova, do rolete e do punção para confecção do sistema de ensaio, além de dar o valor de afastamento dos roletes ( $S$ ) (ANÔNIMO, 1999).



**Figura 23:** Ensaio de flexão a três pontos (ANÔNIMO, 1999).

O tamanho da amostra deve ser adequado para que seja obtido um comportamento elástico-linear.  $K_{Ic}$  e  $G_{Ic}$  caracterizam a resistência à fratura na presença de uma trinca de forma que se tenha deformação plana na ponta da mesma. A região plástica na ponta da trinca deve ser pequena. (ANÔNIMO, 1999).

A largura da amostra ( $W$ ) deve ser igual ao dobro da espessura ( $B$ ). Razões alternativas de  $2 < W/B < 4$  podem ser avaliadas em certos casos. No entanto, o comprimento da trinca,  $a$ , nominalmente igual a  $B$ , deve satisfazer  $0,45 < a/W < 0,55$ , e  $S/W$  deve ser igual a 4. Além disso, para que o teste seja considerado válido deve-se atender à Equação 2 abaixo (ANÔNIMO, 1999):

$$B, a, (W-a) > 2,5 (K_{Ic}/s_y)^2, \quad (2)$$

onde  $K_Q$  é um valor condicional para cálculo de  $K_{Ic}$ . Já  $s_y$ , neste ensaio, seria a tensão gerada pela carga máxima no teste de tração uniaxial.

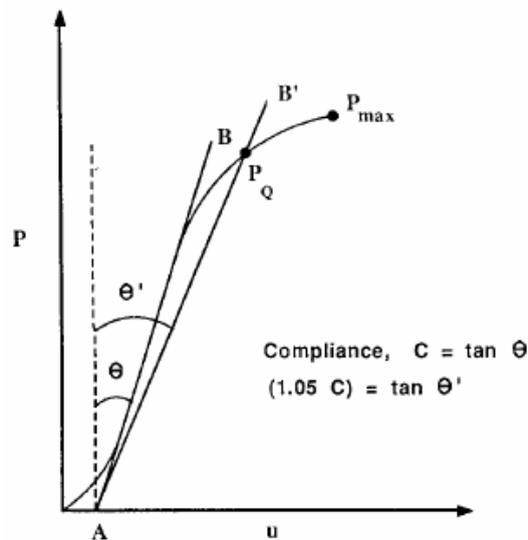
A espessura,  $B$ , deve ser suficiente para assegurar tensão plana e  $(W-a)$  suficiente para evitar plasticidade excessiva na amostra (ANÔNIMO, 1999).

Uma pré-trinca deve ser preparada por usinagem (máquina ou serra) e uma trinca natural deve ser gerada utilizando-se uma lâmina de barbear iniciada por um furo ou, caso não seja possível, a mesma deve ser gerada por deslizamento ou uso de serra através da raiz da trinca. A profundidade da trinca natural deve ser ao menos o dobro do raio da ponta da pré trinca. O comprimento total da trinca,  $a$ , deverá ser a soma do comprimento da pré-trinca com o da trinca natural (ANÔNIMO, 1999).

Uma condição básica de teste recomendada é de que a uma temperatura de 23 °C utilize-se velocidade de 10 mm/min (ANÔNIMO, 1999).

Medidas de deslocamento acurados são importantes para o cálculo de  $G_c$ , dessa forma torna-se necessário a utilização de um transdutor (LVDT) interno ou externo, caso o interno não exista ou não tenha precisão suficiente, para a aquisição dos valores de deslocamento. A penetração do punção na amostra provoca uma não linearidade inicial que deve ser verificada. Uma correção pode ser realizada, para checar a acurácia de  $G_{Ic}$ , testando-se amostras não entalhadas com os roletes mantidos juntos ( $S=0$ ). O tempo de carregamento do teste para correção (teste de indentação) deve ser o mesmo do teste de fadiga, caso contrário deve-se baixar a velocidade de ensaio para se alcançar a mesma carga (ANÔNIMO, 1999).

Para comprovar que um  $K_{Ic}$  válido foi determinado deve-se primeiro calcular um  $K_Q$  condicional que envolve um diagrama similar ao da Figura 24. Dessa forma a curva Carga ( $P$ ) versus Deslocamento ( $u$ ) deve ser plotada e a melhor reta AB passando pela região linear da mesma deve ser desenhada sobre a curva para determinar o compliance,  $C = \tan \theta$ , que na verdade é o inverso do coeficiente angular da reta AB. Uma segunda reta AB' deve ser obtida com um compliance 5% maior que o da linha AB (ANÔNIMO, 1999).



**Figura 24:** Determinação de C (compliance) e  $P_Q$  (ANÔNIMO, 1999).

Se a carga máxima,  $P_{m\acute{a}x}$ , alcançada pela amostra estiver compreendida entre as linhas AB e AB', então deve-se usar  $P_{m\acute{a}x}$  para calcular  $K_Q$ . Se  $P_{m\acute{a}x}$  cair fora dessa região, usar a interseção da linha AB' com a curva  $P$  versus  $u$  como  $P_Q$ . Além disso, se  $P_{m\acute{a}x} / P_Q < 1,1$ , então se deve usar  $P_Q$  no cálculo de  $K_Q$ . Agora se  $P_{m\acute{a}x} / P_Q > 1,1$ , então o teste não será válido (ANÔNIMO, 1999).

No caso ideal a curva  $P$  versus  $u$  seria linear com uma queda abrupta de carga para zero no instante da iniciação da trinca, em alguns casos isso ocorre e pode-se encontrar  $K_Q$  através da carga máxima (ANÔNIMO, 1999).

A Equação(3) indica a fórmula para o cálculo de  $K_Q$ :

$$K_Q = \frac{(P_Q) f(x)}{(BW)^{1/2}} \quad (3)$$

Onde  $P_Q$  deve estar em kN e os parâmetros geométricos da amostra em cm. Já para o cálculo de  $f(x)$  pode-se usar a Equação 4 abaixo, mais precisa, ou ainda utilizar a Tabela 9 (ANÔNIMO, 1999).

$$f(x) = \frac{6x^{1/2}[(1,99-x(1-x)(2,15-3,93x+2,7x^2))]}{(1+2x)(1-x^{3/2})}, \quad (4)$$

onde  $x=a/W$ .

Deve-se checar se o critério dimensional  $B, a, (W-a) > 2,5 (K_Q / S_y)^2$  é atendido, assim  $K_Q = K_{IC}$ . Caso contrário, o teste não é um teste de  $K_{IC}$  válido (ANÔNIMO, 1999).

Para o cálculo de  $G_{IC}$  pode-se calcular a energia elástica  $U$  em N.mm, obtida da integração da curva  $P$  versus  $u$  até o ponto  $P_Q$  encontrado ou  $P_{máx}$ , se for o caso, e substituir na Equação 5:

$$G_Q = h_e U / [B(W-a)], \quad (5)$$

onde o fator  $h_e$  pode ser retirado da Tabela 9. Assim os parâmetros  $B, W$  e  $a$  devem ser usados neste cálculo também em mm para que  $G_Q$  seja obtido em  $\text{kJ/m}^2$ . Outras equações, algumas vezes mais complexas ou mais incertas, para o cálculo de  $K_Q$  e  $G_Q$  são citadas na norma ASTM D 5045 (ANÔNIMO, 1999).

**Tabela 9:** Fatores de calibração para amostras tipo SENB com  $S/W=4$  (ANÔNIMO, 1999).

$a/W$	$f(x)$	$\phi$	$\Psi$	$\eta_e$
0.450	9.14	0.274	45.8	2.00
0.455	9.27	0.272	46.7	2.00
0.460	9.41	0.269	47.6	2.01
0.465	9.55	0.266	48.5	2.01
0.470	9.70	0.263	49.5	2.02
0.475	9.85	0.260	50.4	2.02
0.480	10.00	0.257	51.4	2.03
0.485	10.16	0.254	52.5	2.03
0.490	10.32	0.252	53.5	2.03
0.495	10.48	0.249	54.7	2.03
0.500	10.65	0.246	55.8	2.03
0.505	10.82	0.243	57.0	2.03
0.510	10.99	0.241	58.2	2.04
0.515	11.17	0.238	59.4	2.04
0.520	11.36	0.236	60.7	2.04
0.525	11.54	0.233	62.1	2.04
0.530	11.74	0.230	63.5	2.04
0.535	11.94	0.228	64.9	2.04
0.540	12.14	0.225	66.4	2.04
0.545	12.35	0.223	67.9	2.04
0.550	12.56	0.220	69.5	2.05

## CAPÍTULO III

### Materiais e Métodos

Foram utilizadas amostras de PVDF copolímero (VF2-CTFE) chamado comercialmente de SOLEF 60512, enviados pela Solvay em forma de corpos de prova de tração de 3 e 7 mm de espessura, moldados por injeção. Este material também é recomendado para processamento por extrusão, com propriedades similares ao produto injetado, conforme informado pelo fabricante, porém possíveis desvios de comportamento deverão ser estudados em trabalhos futuros.

Para caracterização térmica do material foi realizada análise de DSC no laboratório do INMETRO em cerca de 6 mg de PVDF virgem (SOLEF 60512). A análise foi realizada na faixa -50 a 200 °C, em atmosfera inerte (vazão de 20 ml/min de nitrogênio), no equipamento de DSC Q1000 V9.4 Build 287 da TA Instrument. Utilizou-se taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min em duas varreduras. A primeira varredura teve o intuito de eliminar o histórico térmico do material.

Utilizou-se o ensaio de difração por Raios-X para caracterização da estrutura cristalina em duas amostras de PVDF SOLEF 60512, retiradas dos corpos de prova enviados pela Solvay, com dimensões de aproximadamente 20 x 7 x 4 mm. Uma amostra foi analisada como recebida e a outra foi aquecida à cerca 120 °C ± 10 °C por 6 horas em estufa (modelo Icamo ) e resfriada no interior da mesma. A análise foi realizada no equipamento Rigaku Miniflex disponível no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Utilizou-se a faixa de  $2^\circ < 2\theta \leq 50^\circ$ , passo de 0,5 e varredura de 2s/passos (modo Ft).

A variação de massa dos materiais foi avaliada frente a diversos meios. Para este fim, amostras retangulares com dimensões aproximadas de 25 x 7 x 4 mm foram retiradas dos corpos de prova enviados pela Solvay para levantamento de curvas de

ganho de massa por tempo em três meios diferentes (água de formação produzida, petróleo e nafta) e para três temperaturas (23 °C, 50 °C e 80 °C).

A utilização de temperaturas mais elevadas nesse tipo de ensaio é uma prática comumente empregada para acelerar o processo de degradação e, desta forma, diminuir o tempo de experimento. No caso da nafta, realizou-se ensaio somente a temperatura ambiente (23 °C) devido a sua alta volatilidade e toxicidade. Não foi possível estabelecer curvas para temperaturas maiores, próxima à temperatura máxima de operação do PVDF, por não haver equipamento disponível na ocasião. A composição dos fluidos tipicamente transportados por dutos da indústria de petróleo, conforme informação fornecida pela TRANSPETRO encontra-se no ANEXO 1.

Antes da imersão no meio, as amostras foram identificadas e pesadas em balança eletrônica (Mettler Toledo, modelo AB204-S). Em seguida foram amarradas e colocadas em béquer, conforme mostrado na Figura 25, onde posteriormente foi colocado o fluido a ser avaliado à temperatura ambiente. Os béqueres foram cobertos com duas camadas de papel alumínio.



**Figura 25:** Corpos de prova de PVDF amarrados para ensaio de ganho de massa antes de ser preenchido com um dos fluidos.

É importante salientar que a marcação das amostras não resistiu à imersão em petróleo, tanto que as mesmas foram amarradas em seqüência para a retirada. Neste

caso a codificação seqüencial ficou presa na parte do arame externa ao béquer. Para os demais meios de imersão, procedimento idêntico foi utilizado.

Para os ensaios em temperatura superior à ambiente, os béqueres também foram cobertos com duas camadas de papel alumínio e colocados em um Banho Maria (Quimis modelo 334-18), conforme mostrado na [Figura 26](#), cuja massa d'água mantém a temperatura do meio estável. Tomou-se ainda o cuidado para que os corpos de prova ficassem sempre imersos, tanto no caso de separação óleo/água no interior do béquer com o tempo, quanto no caso de temperaturas mais elevadas, onde ocorre evaporação do fluido (principalmente água).



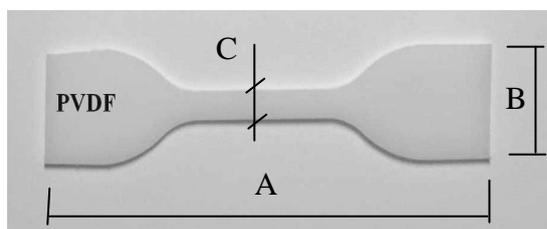
**Figura 26:** Banho Maria para controle da temperatura dos meios de imersão.

Quando terminado o tempo de imersão pré-definido para cada ponto da curva (24 horas), três corpos de prova eram retirados do béquer, secos em papel absorvente e, após uma hora, os mesmos eram novamente pesados. Assim, esse procedimento foi repetido a cada 24 horas até verificação da estabilização do ganho de massa, ou seja, até que a variação de massa nos corpos de prova retirados fosse mínima. Diferentes meios podem apresentar número de dias de imersão distintos.

A fim de se observar o efeito do meio nas propriedades mecânicas do PVDF, os corpos de prova de tração de 3 mm de espessura ASTM D-638, tipo IV ([Figura 27](#)),

fornechos pela Solvay, foram submetidos à exposição aos fluidos utilizados no levantamento das curvas de ganho de massa (água de formação, petróleo e nafta). Neste caso, os CPs foram dispostos em recipientes refratários, contendo cada um dos meios, sob temperatura ambiente (23 °C) e sob as temperaturas de 50 °C e 80 °C, em Banho-Maria, durante pelo menos o tempo de estabilização obtido na determinação das curvas de ganho de massa do material. Quando esse tempo determinado para cada fluido era atingido, os corpos de prova eram removidos, secos em papel absorvente e ensaiados em seguida.

Foram também ensaiados corpos de prova não imersos, isto é, na condição virgem (como recebido). Corpos de prova de 7 mm também foram testados, porém apenas como recebido para comparação isolada do efeito da espessura com os corpos de prova de 3 mm no comportamento mecânico do material.



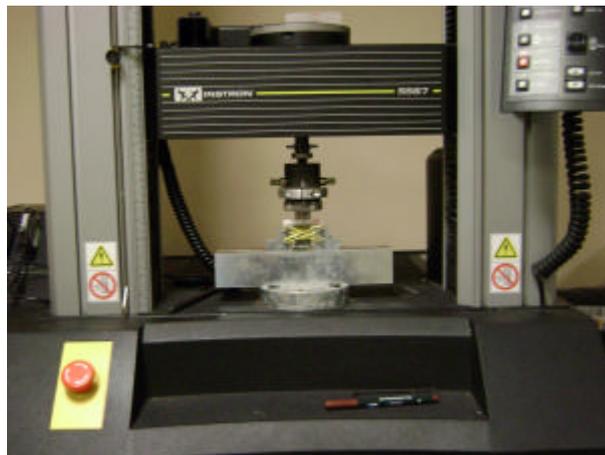
Parâmetro	Dimensão Nominal	
	(in)	(mm)
A	4,52	115,0
B	0,75	19,0

**Figura 27:** Corpo de prova de tração ASTM D-638 Tipo IV

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal Emic DL 10000, com velocidade de teste de 5, 50 e 500 mm/min. A elongação do corpo de prova foi medida utilizando-se um extensômetro com limite máximo de abertura de 10 mm.

Para cada condição foram utilizados três corpos de prova. Embora a recomendação da norma seja de cinco corpos de prova, optou-se por um número menor pela limitação da quantidade de material disponível e para reduzir o tempo adicional demandado para os ensaios. Como os resultados obtidos mostraram excelente reprodutibilidade, tal opção não comprometeu a qualidade dos dados obtidos.

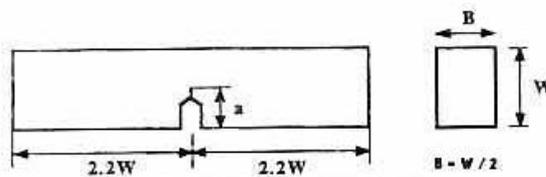
Ensaio de sensibilidade ao entalhe por flexão em 3 pontos foram executados em uma máquina universal INSTRON 5567 (Figura 28), disponível no laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE / UFRJ, em duas velocidades: 2 e 10 mm/min em amostras entalhadas com 3 diferentes ferramentas: com disco de corte, com disco de corte mais lâmina e apenas com lâmina. Apenas no segundo caso preparou-se uma pré-trinca seguida de uma trinca com lâmina de barbear como mencionado na norma ASTM D 5045-99, sendo as demais condições realizadas com o intuito de verificar a influência dos métodos de abertura da trinca (plaina+disco rotativo ou plaina+lâmina), utilizado neste trabalho, no ensaio de flexão.



**Figura 28:** Máquina Instron 5567 com dispositivo para ensaio de flexão em 3 pontos

Os corpos de prova tipo SENB (*single edge notch bending*), com geometria apresentada na Figura 29, foram retirados do comprimento útil dos corpos de prova de

tração de espessura de 7 mm, enviados pela Solvay, em equipamentos da empresa Incomplast, especializada em usinagem de polímeros.



Nota: Comprimento mínimo ( $L_{\text{mín}}$ ) =  $4,4 W$

**Figura 29:** Geometria do corpo de prova de flexão do tipo SENB

Os corpos de prova a serem entalhados foram codificados pela autora, conforme mostrado na Tabela 10, da seguinte maneira: utilizou-se um número seqüencial de 8 a 20 para velocidade de 2 mm/min e de 21 a 30 para velocidade de 10 mm/min; seguidos de uma letra indicativa do tipo de entalhe, onde d representa entalhe com disco, dg indica pré-trinca com disco mais entalhe com lâmina (Gillette) e g representa entalhe com lâmina (Gillette). Os corpos de prova com número seqüencial de 1 a 7 foram usados para pré-testes e não serão apresentados neste trabalho.

**Tabela 10:** Codificação das amostras

Velocidade	Tipo de entalhe	Nº de corpos de prova	Código dos corpos de prova
2 mm/min	Disco	5	8d, 9d, 10d, 11d, 12d
	Disco+lâmina	5	13dg, 14dg, 15dg, 16dg, 17dg
	lâmina	3	18g, 19g, 20g
10 mm/min	Disco	5	21d, 22d, 23d, 24d, 25d
	Disco+lâmina	5	26dg, 27dg, 28dg, 29dg, 30dg
	lâmina	0	-

Foram utilizadas 5 amostras por velocidade para as condições de entalhe com disco e 5 amostras por velocidade também para condição disco mais lâmina, 3 amostras para velocidade de 2 mm/min para entalhes apenas com lâmina, totalizando-se 23 corpos de prova.

Os corpos de prova para o ensaio de flexão por 3 pontos (tipo SENB) foram medidos, antes do entalhe, com paquímetro digital Mitutoyo Absolute (erro:  $\pm 0,02$  mm). Os valores de largura (W) Espessura (B) e comprimento (L) são apresentados na Tabela 11.

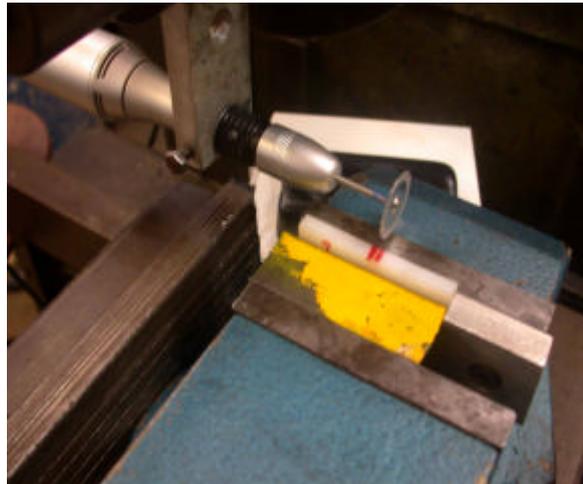
**Tabela 11:** Dimensões dos corpos de prova de flexão

<b>Amostra</b>	<b>W (mm)</b>	<b>B (mm)</b>	<b>L (mm)</b>
8d	6,63	5,80	56,43
9d	6,77	5,88	56,51
10d	6,43	5,84	56,82
11d	6,71	5,87	56,61
12d	6,83	5,78	56,56
13dg	6,74	5,82	56,52
14dg	6,90	6,05	56,32
15dg	6,76	6,21	56,58
16dg	6,91	5,99	56,38
17dg	6,82	5,81	56,71
18g	6,75	5,96	55,50
19g	6,76	5,87	56,60

<b>Amostra</b>	<b>W (mm)</b>	<b>B (mm)</b>	<b>L (mm)</b>
20g	6,78	6,98	56,01
21d	6,83	5,62	56,65
22d	6,8	5,58	57,37
23d	6,85	6,30	57,39
24d	6,73	5,69	56,62
25d	6,81	6,23	56,57
26dg	7,04	6,20	56,61
27dg	6,80	5,99	56,92
28dg	6,89	6,00	56,53
29dg	6,89	6,13	56,79
30dg	6,80	6,09	56,63

Os entalhes foram realizados na oficina mecânica do PEMM/UFRJ. Para este fim foi acoplado um micro motor elétrico LB-100 da BELTEC a uma plaina GCCA-450

(Figura 30). Discos diamantados Komet (código 940.104.220) de 0,13 mm de espessura, utilizados em aplicações dentárias, foram inseridos no micro motor. Utilizou-se rotação de cerca de 15000 RPM do motor e ajustou-se ao movimento da plaina de 28 golpes/ min.



**Figura 30:** Realização do entalhe em amostras de PVDF com disco de corte.

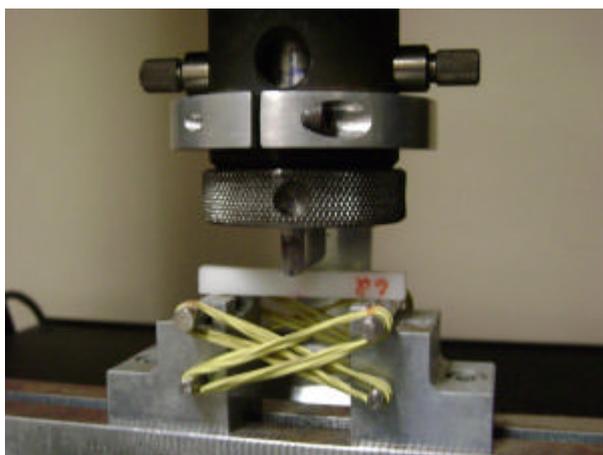
Não foi obtido sucesso com disco de menor espessura, assim optou-se por utilizar lâminas de corte Gillette Platinum-Plus com um aparato de alumínio para fixá-la diretamente na plaina sem o motor elétrico, perdendo assim as vantagens do corte por rotação, mais preciso.

Conforme já mencionado, executou-se o ensaio para duas velocidades, 2 e 10 mm/min. O entalhe apenas com lâmina foi realizado somente com velocidade de 2 mm/min por falta de corpo de prova. Foi encontrada grande dificuldade para realizar um entalhe de forma reprodutiva utilizando-se a lâmina. 10 corpos de prova foram inutilizados durante confecção de entalhe nesta condição.

Os entalhes foram observados em projetor de perfil para análise dimensional (largura, comprimento e raio de curvatura da trinca). Imagens dos mesmos foram capturadas através de câmera Sony modelo DXC-107A e do software Snappy Vídeo

Snapshot 4.0 adaptados ao microscópio ótico Olympus, modelo BX60M em aumentos de 50 vezes no laboratório de Microscopia Ótica e de Metalografia – PEMM- UFRJ.

Cada corpo-de-prova foi colocado sob dois roletes, presos por elásticos, conforme orientação da norma ASTM D 5045-99, com o entalhe virado para baixo, num suporte acoplado na parte inferior da máquina de tração e um punção preso na parte superior da máquina para aplicação de esforço transversal no corpo de prova conforme pode ser visto na [Figura 31](#). Tanto os roletes, o suporte, e o punção foram confeccionados pela empresa Aliança Brito Usinagem LTDA em aço 1045, com acabamento retificado e galvanizado, de forma que fossem adaptados à máquina de tração 5567 da Instron.

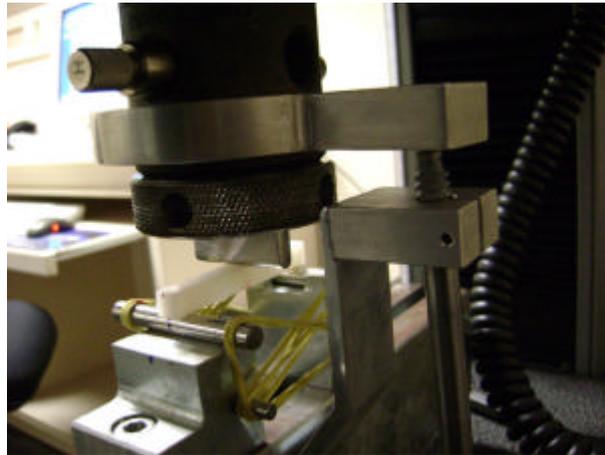


**Figura 31:** Dispositivo de flexão

Um transdutor (LVDT) INSTRON – modelo 2601-092, faixa de operação de  $\pm 2,5$  mm – posicionado na parte traseira do dispositivo de flexão foi utilizado para a aquisição dos valores de deslocamento ([Figura 32](#)). O LVDT foi calibrado conforme instruções da INSTRON. Utilizou-se o programa INSTRON BLUEHILL para operação da máquina INSTRON 5567 e obtenção dos resultados de ensaio.

O movimento do punção foi regulado verticalmente para baixo, em direção à amostra, e limitado de forma que a amostra não tocasse os componentes de fixação

do punção durante a deflexão da mesma. Como o movimento vertical do punção em direção a amostra e o deslocamento do LVDT possuíam sentidos contrários, para a calibração utilizada, um deslocamento sob flexão negativo foi obtido, porém corrigido durante a análise dos resultados.



**Figura 32:** LVDT acoplado ao dispositivo de flexão

As amostras não foram levadas à fratura, limitando-se o ensaio de forma que não se ultrapassasse 6 % de deformação do material, já que neste estágio já havia formação de pescoço no ensaio de tração realizado anteriormente e uma maior deformação poderia provocar um afastamento dos roletes e interferir nos resultados do ensaio. Após testes e análises das curvas carga ( $P$ ) *versus* deslocamento ( $u$ ), verificou-se que essa deformação era suficiente para obtenção de  $P_Q$ , parâmetro importante para o cálculo da tenacidade do material.

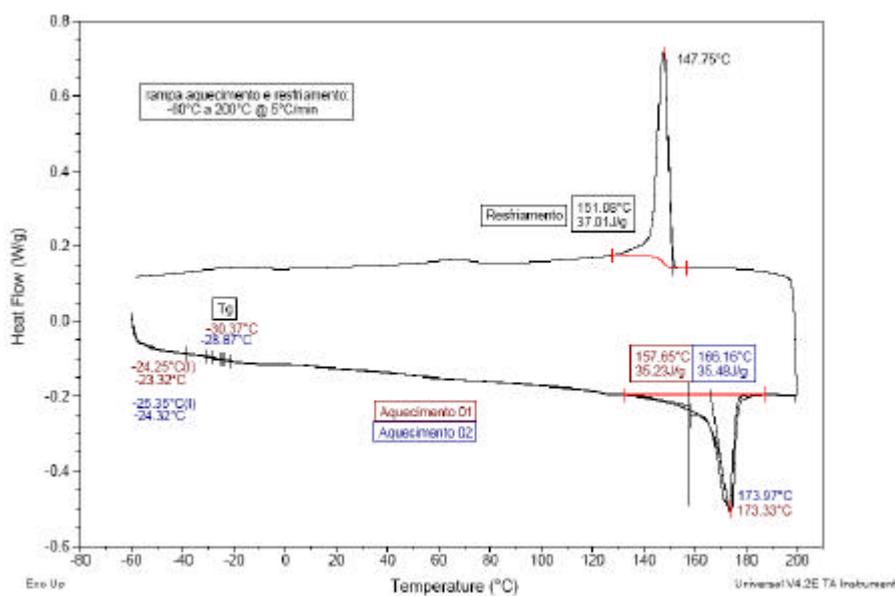
Para analisar a superfície do entalhe após o ensaio de flexão, recorreu-se ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), disponível no PEMM/UFRJ. Para este fim, as amostras foram submetidas a resfriamento por nitrogênio líquido com o intuito de facilitar o fraturamento completo na região do entalhe.

## CAPÍTULO IV

### Resultados e Discussões

#### 4.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 33 apresenta curvas do primeiro e segundo aquecimentos e do resfriamento realizado entre essas duas etapas a taxa de 5 °C/min no PVDF 60512, como recebido, enviado pela Solvay.



**Figura 33:** Calorimetria diferencial de varredura em amostra de PVDF (taxa de aquecimento de 5 °C/min)

Na Tabela 12 são apresentados os resultados encontrados nas curvas de DSC acima. Pode-se verificar um pico endotérmico em torno de 174 °C, possivelmente característico de fusão da fase a do material, e uma possível Tg em torno de -28,9 °C, indicada pelo deslocamento da linha base. No resfriamento encontra-se um pico a 147,7 °C, possivelmente resultado da cristalização de uma nova fase do copolímero presente na blenda.

**Tabela 12:** Resultados da análise de DSC em amostra de PVDF Solef<sup>®</sup> 60512.

Propriedades	Valor encontrado	Valor do fabricante
Transição vítrea (Tg)	-28,9 °C	-28 °C
Ponto de cristalização	147,7 °C	140 °C
Calor de cristalização	37,0 J/g	41,0 J/g
Ponto de fusão	174 °C	173 °C
Calor de fusão (116,6 °C)*	35,5 J/g (116,6 °C)*	51 J/g (80 °C ao fim da fusão)

\* Temperatura onset do pico de fusão

O PVDF SOLEF 60512 é uma **blenda** polimérica. Assim suas transições térmicas podem ser bem diferentes daquelas do PVDF puro, onde valores da literatura (KIRK,1980) indicam Tg em torno de -40 °C e fusão na faixa 154-184 °C, e são determinadas pela interação dos componentes da blenda. Os valores encontrados, no entanto, se aproximam das informações fornecidas pela SOLVAY (2005), fabricante do material, conforme apresentado no Capítulo I (Tabela 5). Apenas o resultado para o calor de fusão afastou-se dos valores apresentados pela mesma, sendo que foi associado a uma temperatura diferente da utilizada neste trabalho.

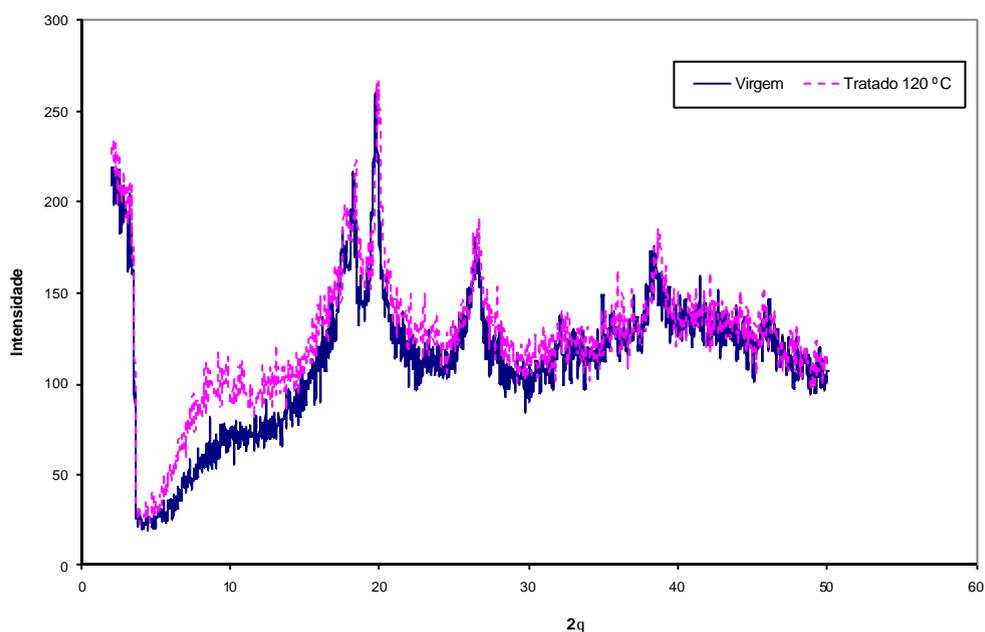
Os resultados também se aproximaram da análise feita por CAPITÃO (2002), mostradas no Capítulo I, onde as endotermas apresentadas pela blenda PVDF/P(VDF-TrFE) 50/50 indicavam a fusão de uma fase cristalina formada a 145 °C, e a fusão, a 172 °C, da fase cristalina a formada anteriormente.

Assim, conclui-se, que no PVDF 60512, analisado aqui, nenhuma outra fase sofreu fusão, pressupondo que apenas a fase a estivesse presente no material recebido. Já a fase formada em 147,7 °C indica que, conforme discutido no trabalho de CAPITÃO (2002), a fração do **copolímero** (VF2-CTFE) cristalizou a uma temperatura próxima a esse valor, sob a influência do meio semicristalino formado pela fração de PVDF homopolímero.

No Anexo II uma curva de DSC com taxa de aquecimento de 10 °C/min é apresentada para efeito comparativo com as análises da literatura, no entanto preferiu-se apresentar a curva com taxa de 5 °C/min, por esta ter se mostrado com picos mais bem definidos neste trabalho. Não foi verificada diferença apreciável nos resultados.

## 4.2. Difração por Raios-X

A Figura 34 apresenta os difratogramas obtidos em análises por difração de Raios-X no laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ. As análises foram realizadas em amostras do PVDF enviado pela SOLVAY para estudo das estruturas formadas sob duas condições: como recebida e após aquecimento a 120 °C  $\pm$  10 °C por seis horas seguido de resfriamento dentro da estufa até temperatura ambiente.



**Figura 34:** Análise de difração de Raios-X em amostra como recebida e em amostra tratada termicamente

**Tabela 13:** Resultados da análise de DRX em amostras de PVDF Solef® 60512.

Amostra virgem		Amostra tratada	
2 $\theta$	Possível fase	2 $\theta$	Possível fase
10,6	Não identificada	9,8	Não identificada
17,5	$\alpha$	17,7	$\alpha$
18,2	$\alpha$	18,4	$\alpha$
19,7	$\alpha$	19,9	$\alpha$
26,3	$\alpha$	26,5	$\alpha$
38,1	$\gamma$	38,6	$\gamma$

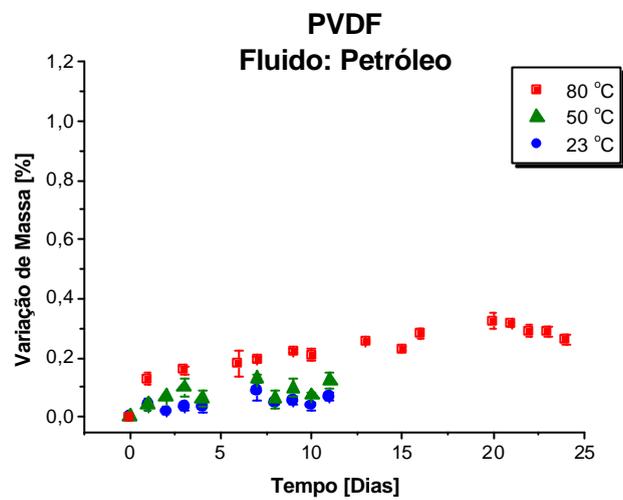
O difratograma apresentado por ZUCOLOTTO e *et al* (2002) apresentou picos cristalinos em valores de 2 $\theta$  iguais a 17,5; 18,4; 20 e 26,5°, caracterizados como típicos da fase  $\alpha$  do PVDF e similares ao encontrado na amostra analisada de PVDF SOLEF 60512 (Tabela 13). É possível verificar ainda que dois picos distintivos próximo de 2 $\theta$  igual a 20°, assim como discutido por PARK *et al* (2005), podem ser identificados indicando a predominância da fase  $\alpha$ , diferentemente da fase cristalina  $\gamma$  que apresentaria picos quase unidos um com o outro perto de 20°. No entanto, outro pico pode ser observado para o PVDF utilizado neste trabalho a 38,1° (amostra virgem) e, conforme PARK *et al* (2005), esse pico pode ser indicativo de reflexões da fase  $\gamma$  (Figura 22, Capítulo I).

A fase  $\gamma$  pode não ter sido verificada no ensaio de DSC devido à escala utilizada - a análise na região em torno de 185 °C , onde essa fase poderia ser notada, ficou dificultada - ou pela pequena quantidade de amostra (cerca de 6 mg) utilizada no DSC. De acordo com ZUCOLOTTO e *et al* (2002), a endoterma a 185 °C corresponderia à fusão de uma pequena quantidade da fase  $\gamma$ , originada pela transformação no estado sólido  $\alpha \rightarrow \gamma$ , que ocorre a elevada temperatura.

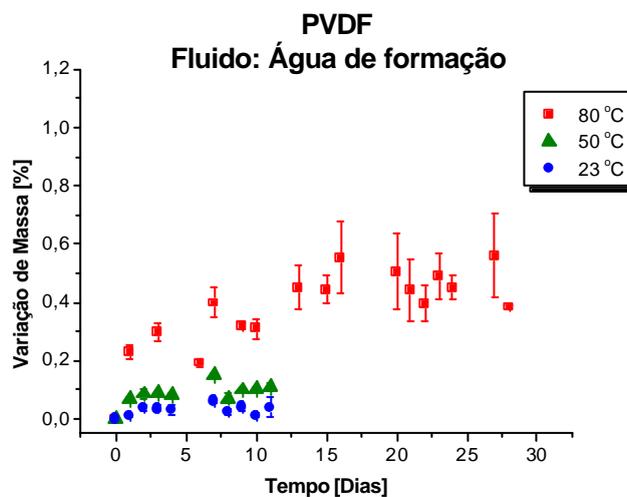
Na análise realizada nas amostras de SOLEF verificou-se ainda a elevação de um pico em 2 $\theta$  = 10° que se mostrou um pouco mais pronunciado na amostra tratada, no entanto, não foi encontrado menção na literatura sobre esse pico.

### 4.3. Curvas de Ganho de Massa

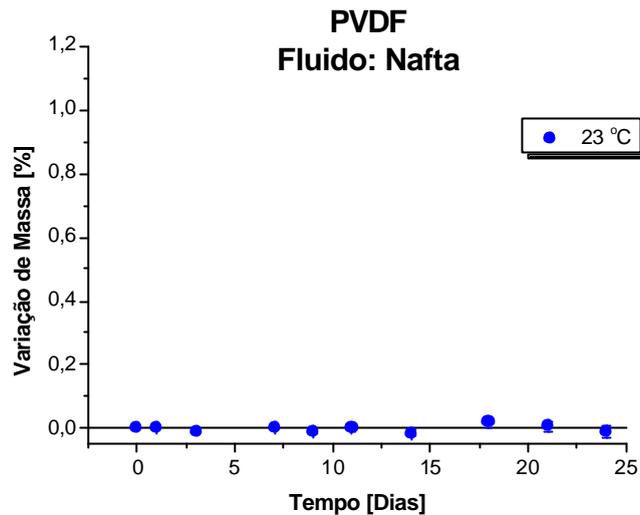
Os gráficos pertencentes à Figura 35 mostram a variação de massa do PVDF quando imersos em petróleo e água de formação nas três temperaturas estudadas, e em nafta à temperatura ambiente. Cada ponto representa o valor médio dos valores de variação de massa de três corpos de prova por dia. A Tabela 14 apresenta o resultado de ganho de massa máximo e tempo para estabilização ( $t_e$ ) da variação de massa do material.



(a)



(b)



(c)

**Figura 35:** Gráficos do ganho de massa por tempo para PVDF imerso em (a) petróleo, (b) água de formação, ambos a temperaturas de 80 °C, 50 °C e 23 °C, e (c) nafta a temperatura ambiente.

**Tabela 14:** Ganho de massa máximo e tempo para estabilização ( $t_e$ ) do Solef® 60512.

Temperatura	Meios					
	Petróleo		Água de formação		Nafta	
	$\Delta m_{\text{máx}}$	$t_e$	$\Delta m_{\text{máx}}$	$t_e$	$\Delta m_{\text{máx}}$	$t_e$
80 °C	0,32%	28 dias	0,56%	28 dias	0,02%	Não aplicável
50 °C	0,13%	11 dias	0,15%	11 dias	-	-
23 °C	0,08%	11 dias	0,06%	11 dias	-	-

De acordo com os gráficos da Figura 35, o PVDF se mostrou um material bastante resistente à ação do petróleo, nas condições experimentais utilizadas, sendo o seu maior ganho de massa ( $\Delta m_{\text{máx}}$ ) em torno de 0,3% no caso de imersão a 80°C. O mesmo ocorreu para o caso da água de formação, onde o ganho máximo de massa à 80°C ficou em torno de 0,5%. O material não sofreu ação da nafta a baixa temperatura.

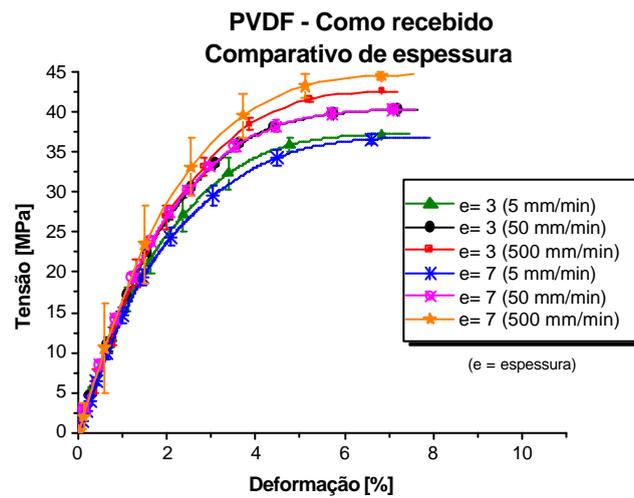
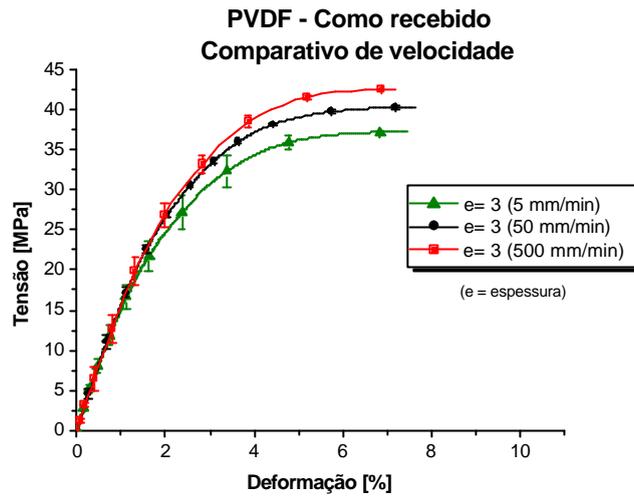
Em geral o material foi considerado estável quando a variação de massa alcançou um patamar. Porém aceitaram-se oscilações em torno de 0,03 a 0,05% do valor máximo alcançado (de forma que as maiores oscilações pertenciam às temperaturas mais elevadas), com exceção das amostras envelhecidas com água de formação a 80 °C, para as quais aceitou-se oscilações em torno de 0,1%, e do envelhecimento com nafta (23 °C), onde a variação de massa foi desprezível.

A estabilidade na variação de massa observada, causada por incompatibilidade química do material aos diversos meios utilizados, seria um indicativo de pouca alteração na espessura para as condições avaliadas. A análise da espessura é um critério importante para aplicação da técnica de reabilitação por *liner* polimérico, que é constituído preferencialmente por parede fina.

#### 4.4. Ensaio de Envelhecimento

As Figuras 36 a 40 mostram as curvas de Tensão *versus* Deformação obtidas nos ensaios de tração do PVDF em diferentes meios e temperaturas. As Tabelas 15 e 16 apresentam os valores de tensão máxima alcançados. Cada curva representa a média de 3 corpos de prova ensaiados em cada condição. O ensaio foi finalizado após atingir o ponto de carga máxima. Deve-se notar que em todos os gráficos, com exceção dos gráficos da Figura 40, comparam-se os resultados obtidos com corpos de prova nas diversas condições com ensaio dos corpos de prova como recebido, ou seja, sem imersão em nenhum meio e à temperatura ambiente (23°C), submetido a diferentes taxas de carregamento.

A Figura 36 apresenta as curvas Tensão *versus* Deformação de corpos de prova de PVDF de 3 e 7 mm de espessura como recebido. A Tabela 15 apresenta as tensões máximas alcançadas para as duas espessuras testadas.



**Figura 36:** Curvas tensão *versus* deformação para PVDF (a) comparando-se as três velocidades de teste (5, 50 e 500 mm/min) e (b) comparando-se o comportamento de corpos de prova de diferentes espessuras (3 e 7 mm).

**Tabela 15:** Tensão máxima alcançada pelos corpos de prova como recebidos

Velocidade (mm/min)	Tensão máxima (MPa)	
	Espessura=	Espessura=
	3 mm	7 mm
5	37,25	36,82
50	40,29	40,28
500	43,58	44,65

A Figura 36 a apresenta as curvas Tensão versus Deformação de corpos de prova de PVDF de 3 mm de espessura como recebido nas três velocidades de testes, 5, 50 e 500 mm/min.

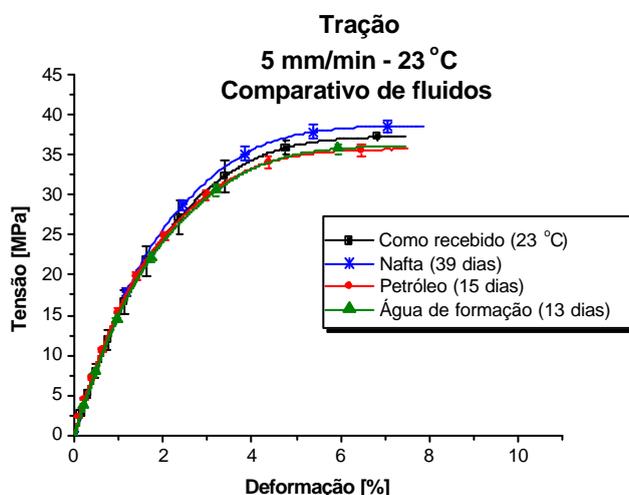
Os testes com as diferentes velocidades foram necessários para verificar o comportamento viscoelástico do material e, desta forma, fornecer dados tanto para a fase de instalação do *liner*, que necessitará da correlação entre resistência mecânica e velocidade de arraste durante sua instalação em campo, quanto para seu uso como barreira de pressão em linhas flexíveis, onde a deformação é um dos parâmetros críticos. O material demonstrou um comportamento viscoelástico, ou seja, tensão máxima, deformação à tensão máxima e módulo de elasticidade dependentes da taxa de carregamento. Entretanto, foi possível ver que o PVDF foi menos sensível à variação da taxa de carregamento na região elástica da curva, apresentando baixa dispersão dos resultados. Na região plástica, verificou-se que quanto maior a taxa maior a tensão máxima alcançada. Este efeito estaria relacionado ao tempo de resposta do material a uma solicitação mecânica, frente às condições utilizadas, de acordo com as características viscoelásticas do mesmo.

O PVDF apresentou baixa utilidade, com módulo de elasticidade em torno de 1500 MPa, atingindo cerca de 42 MPa de tensão máxima, mas somente 8% de deformação máxima, com apresentação de pescoço, o que demonstra um limite de aplicação deste material. Essa baixa utilidade do material deve então ser avaliada,

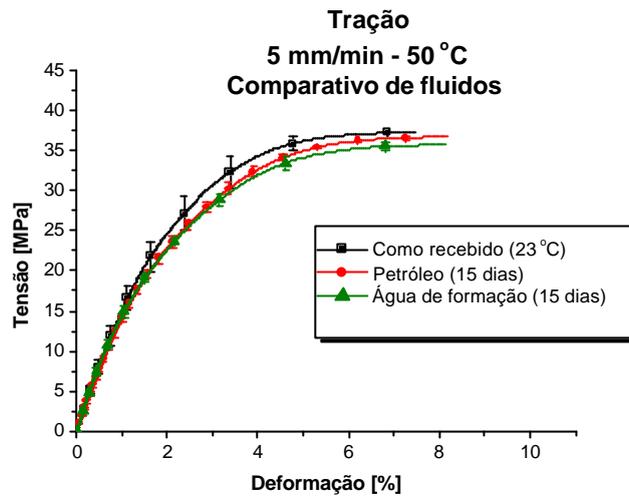
pois a aderência do **liner** à parede do tubo hospedeiro é um requerimento importante e tem grande relação com a máxima deformação suportada pelo material.

Já a [Figura 36 b](#) apresentou a comparação entre as mesmas curvas dos corpos de prova de 3 mm de espessura com as curvas dos corpos de prova de 7 mm de espessura também como recebidos. Verificou-se que o PVDF sofreu pouca influência da espessura em seu comportamento viscoelástico. Notou-se apenas um aumento de aproximadamente 2,5% da tensão máxima para corpos de prova de 7 mm ensaiados a velocidade de 500 mm/min em relação aos de 3 mm de espessura. Estudos mais detalhados devem ser realizados para prever o grau de deformação alcançado pelo **liner** polimérico quando inserido no tubo hospedeiro e a relação desta deformação com a espessura.

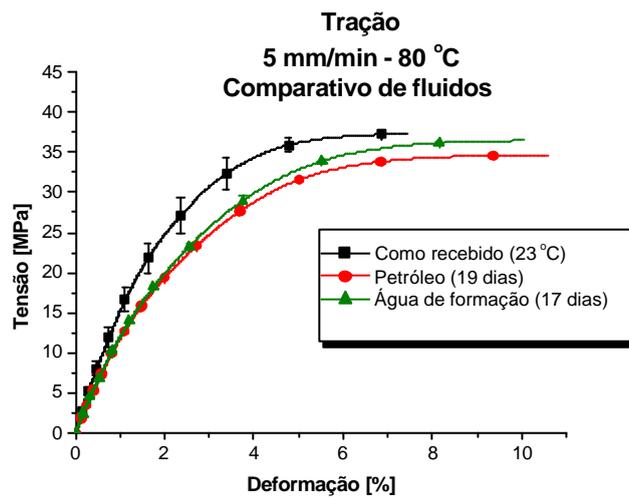
A [Figura 37 a, b e c](#) apresenta a comparação das curvas Tensão versus Deformação de corpos de prova de PVDF de 3 mm de espessura a 5 mm/min ensaiados como recebido e após imersão em 3 diferentes meios: água de formação, petróleo e nafta. Conforme já mencionado, no caso da nafta, realizou-se ensaio somente a temperatura ambiente (23 °C) devido a sua alta volatilidade e toxicidade. A [Figura 38](#) apresenta as mesmas curvas para velocidade de 50 mm/min e a [Figura 39](#) para 500 mm/min. Na [Tabela 16](#) pode ser verificada a tensão máxima alcançada pelos corpos de prova envelhecidos.



(a)

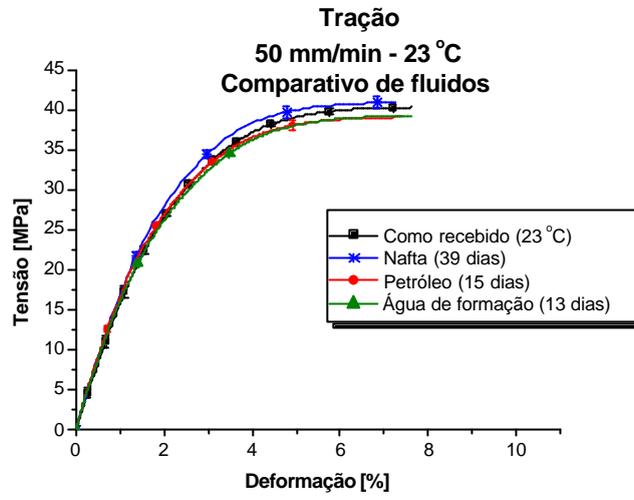


(b)

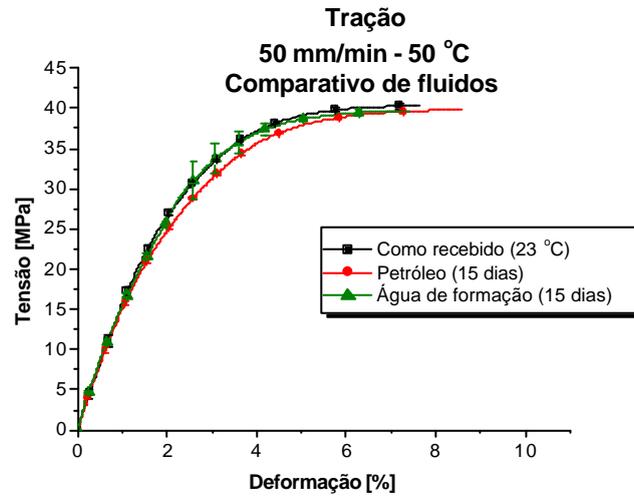


(c)

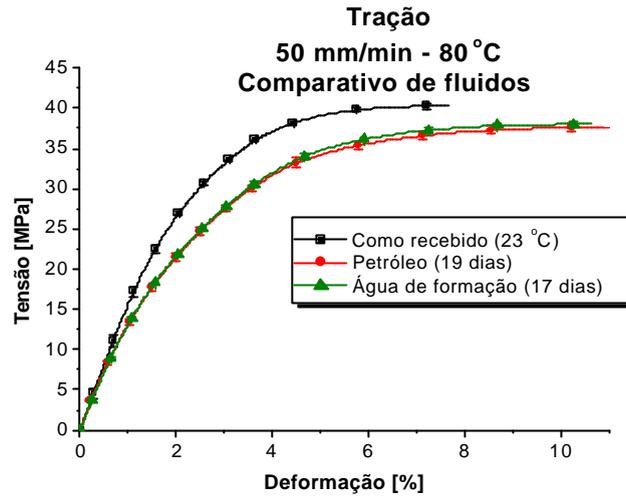
**Figura 37:** Curvas tensão *versus* deformação para corpos de prova de PVDF ensaiados a 5 mm/min como recebido e em três diferentes fluidos a temperaturas de (a) 23 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C, com exceção da nafta que só foi utilizada na temperatura de 23 °C.



(a)

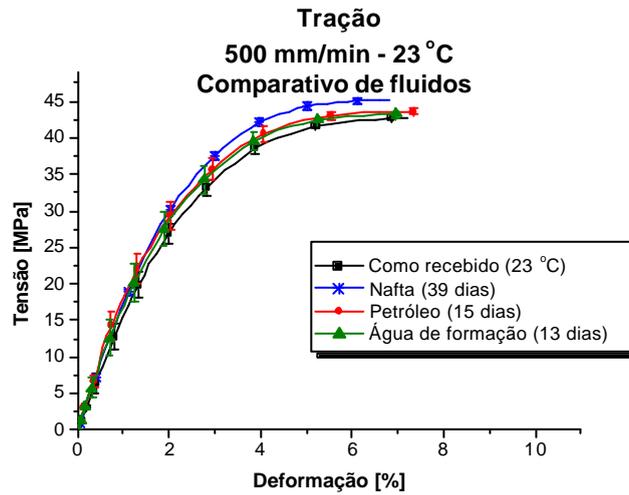


(b)

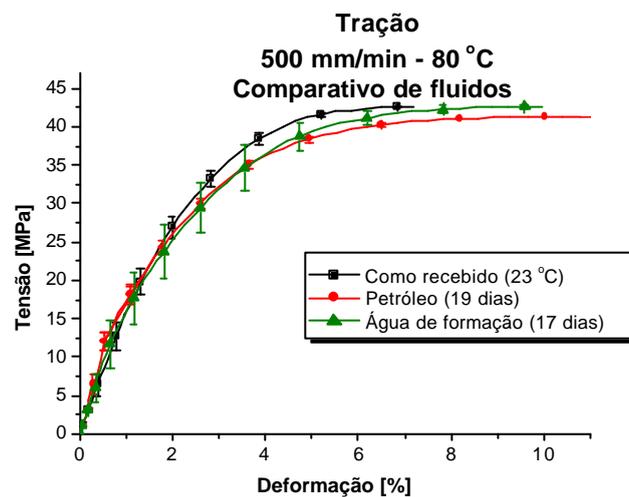
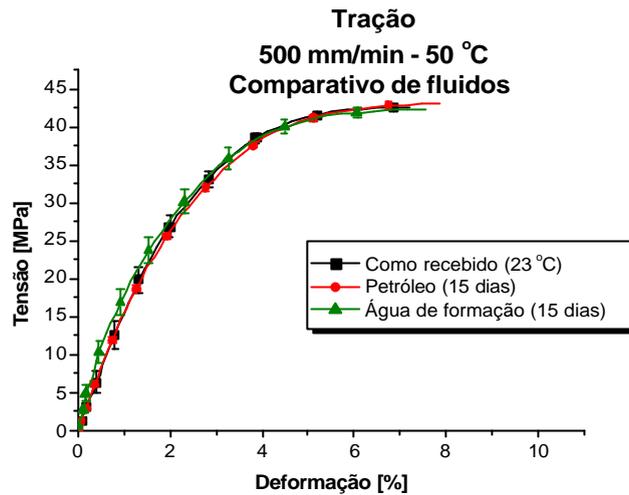


(c)

**Figura 38:** Curvas tensão *versus* deformação para corpos de prova de PVDF ensaiados a 50 mm/min como recebido e em três diferentes fluidos a temperaturas de (a) 23 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C, com exceção da nafta que só foi utilizada na temperatura de 23 °C.



(a)



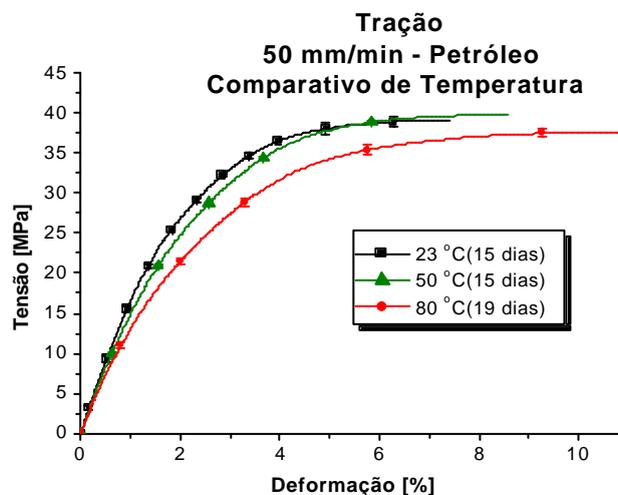
**Figura 39:** Curvas tensão *versus* deformação para corpos de prova de PVDF ensaiados a 500 mm/min como recebido a 23 °C e em três diferentes fluidos a temperaturas de (a) 23 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C, com exceção da nafta que só foi utilizada na temperatura de 23 °C.

**Tabela 16:** Tensão máxima alcançada pelos corpos de prova envelhecidos

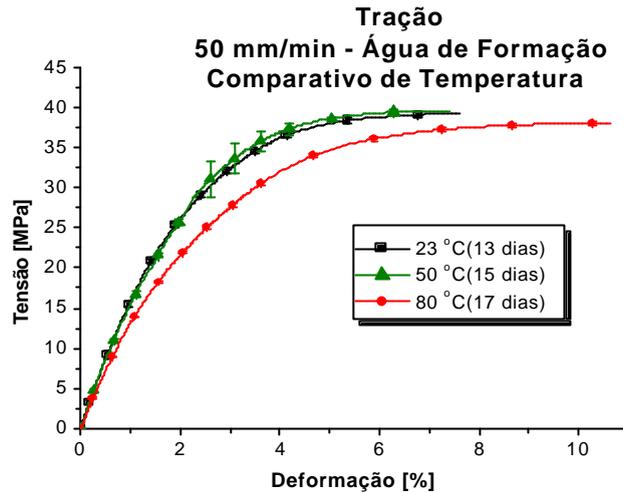
Meio	Tensão Máxima (MPa)								
	5 mm/min			50 mm/min			500 mm/min		
	23 °C	50 °C	80 °C	23 °C	50 °C	80 °C	23 °C	50 °C	80 °C
Nafta	38,58	-	-	40,85	-	-	45,13	-	-
Petróleo	35,67	36,71	34,68	39,05	39,73	37,64	43,58	42,98	41,22
Água de formação	36,07	35,69	36,47	39,22	39,65	38,03	43,20	42,26	42,57

O PVDF foi pouco afetado pelos envelhecimentos, apresentando uma pequena queda da tensão máxima (até cerca de 7%), além de um aumento da deformação máxima para corpos de prova imersos em petróleo e água de formação em relação ao material como recebido (cerca de 10% a temperatura de 50 °C e 40% para temperatura de 80 °C), provavelmente devido a um efeito plastificante provocado pelos dois meios. No envelhecimento em nafta, o material apresentou ligeiro aumento na resistência (máximo de 3,5%), efeito este a ser estudado, já que não houve alteração de massa durante levantamento das curvas de ganho de massa ([Seção 4.3](#)).

A [Figura 40](#) demonstra melhor o efeito da elevação da temperatura para envelhecimento em água de formação e petróleo a 50 mm/min.



(a)

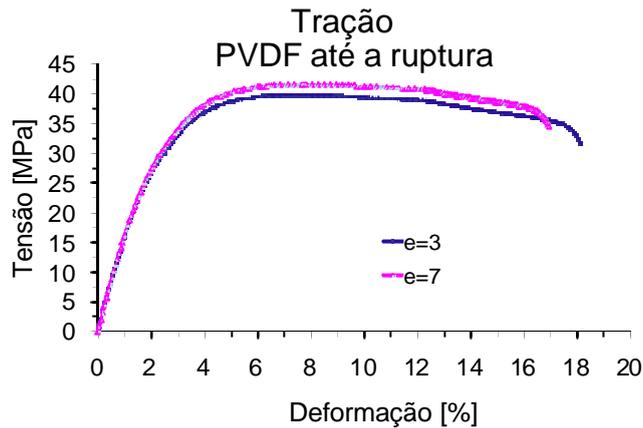


(b)

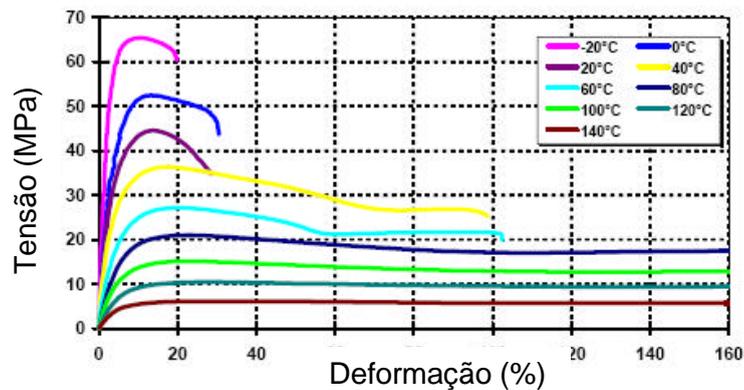
**Figura 40:** Curvas tensão *versus* deformação para corpos de prova de PVDF ensaiados a 50 mm/min após imersão em (a) petróleo e (b) água de formação a três diferentes temperaturas 23 °C, 50 °C e 80 °C.

Utilizou-se a taxa de 50 mm/min para a comparação por esta ter apresentado menor desvio padrão e melhor definição dos resultados. Pode-se observar que o PVDF praticamente não sofreu a ação dos envelhecimentos a baixas temperaturas. O comportamento das curvas a temperatura ambiente e a 50°C foram bem similares. Somente no caso de 80°C foi verificada, no envelhecimento em óleo e água de formação em relação ao material como recebido, uma perda significativa do módulo elástico (cerca de 20%), diminuição da tensão máxima (cerca de 6,5% para óleo e 5,5% para água de formação), porém com um grande aumento da deformação máxima (cerca de 40%), comportamento compatível com o efeito plastificante. No ensaio a 500 mm/min as incertezas podem ter sido causadas pelo escorregamento/acomodação dos corpos de prova nas garras da máquina para esta velocidade.

A fim de comparar o comportamento em tração do Solef<sup>®</sup> 60512 com o Gammaflex<sup>®</sup>, realizou-se o teste de tração até a ruptura em amostras de Solef<sup>®</sup> 60512, enviadas pela Solvay, com 3 e 7 mm de espessura. A Figura 41 apresenta o resultado de duas amostras representativas ensaiadas a 50 mm/min à temperatura ambiente e as curvas de tração do Gammaflex<sup>®</sup> já mostradas no Capítulo 1 (Figura 15).



(a)



(b)

**Figura 41:** (a) Curvas tensão *versus* deformação para corpos de prova de PVDF Solef<sup>®</sup> ensaiados até a ruptura a 50 mm/min como recebido (23 °C). (b) Curva de tração do Gammaflex<sup>®</sup> apresentado por MARION *et al* (2002).

O resultado indica que a curva do Solef<sup>®</sup> 60512 apresentou comportamento semelhante ao da curva a 20 °C para o Gammaflex<sup>®</sup> (Figura 41b), material com aplicação similar, porém com cerca de 18% de deformação máxima alcançada contra cerca de 30% do Gammaflex<sup>®</sup>.

#### 4.5. Flexão a Três Pontos

Os entalhes preparados para o ensaio de flexão a 3 pontos foram observados em projetor de perfil. Mediu-se a largura, comprimento e raio de curvatura da trinca. A Tabela 17 apresenta as dimensões médias dos entalhes, onde *a* seria o comprimento total da trinca, *b1* a largura da trinca com disco, *b2* a largura da trinca com lâmina e *r* o raio de curvatura da mesma.

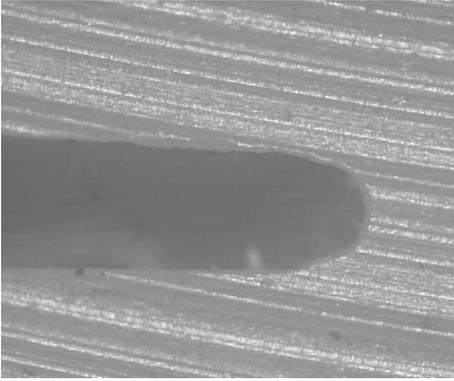
**Tabela 17:** Dimensões do entalhe

Velocidade	Tipo de entalhe	<i>a</i> (mm)	<i>b1</i> (mm)	<i>b2</i> (mm)	<i>r</i> (mm)
2 mm/min	Disco	3,0 ± 0,01	0,29± 0,03	-	0,13± 0,01
	Disco+lâmina	3,2 ± 0,01	0,35± 0,04	0,02± 0,00	0,14± 0,01
	lâmina	2,9 ± 0,02	-	0,14± 0,11	0,07± 0,05
10 mm/min	Disco	3,3 ± 0,01	0,32± 0,04	-	0,13± 0,00
	Disco+lâmina	3,3 ± 0,01	0,29± 0,02	0,02± 0,00	0,11± 0,01

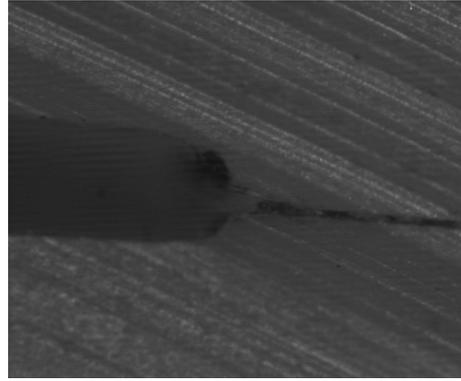
O Anexo III apresenta as dimensões completas dos entalhes para cada uma das amostras.

A Figura 42 apresenta imagens de alguns entalhes representativos obtidas por microscopia ótica e capturadas por câmera digital em aumentos de 50 vezes.

— 0,1 mm

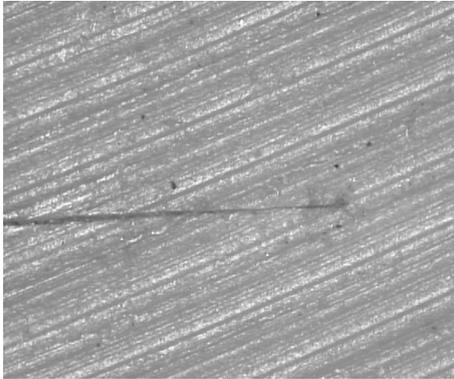


Ponta de entalhe com disco  
(a)

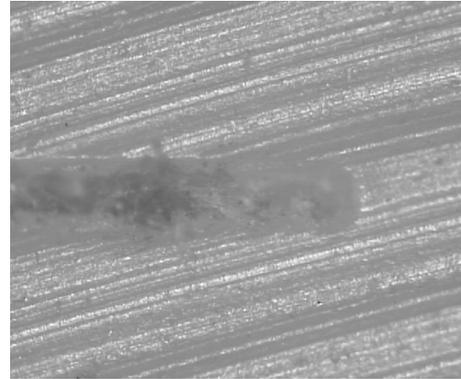


Transição do entalhe com disco+lâmina  
(b)

— 0,1 mm

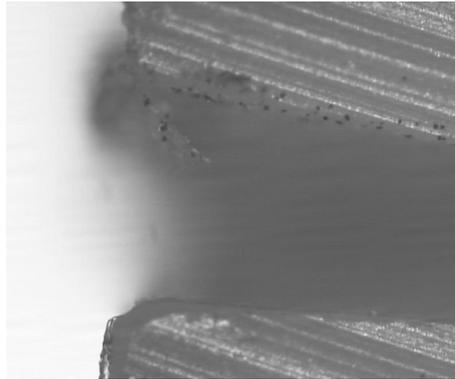


Ponta de entalhe com lâmina  
(c)



Entalhe inválido  
(d)

— 0,1 mm



Início de abertura irregular  
(e)

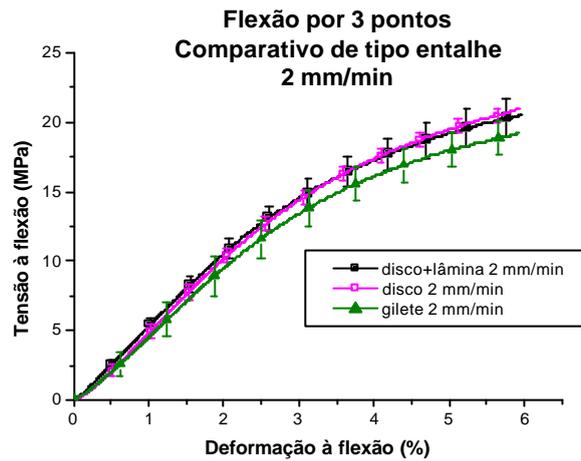
**Figura 42:** Imagens obtidas por MEV com aumento de 50 x. (a) Entalhe com disco. (b) Entalhe com disco + lâmina. (c) Entalhe com lâmina (amostra 18g). (d) Entalhe com largura inválida (amostra 19g). (e) Início de abertura de entalhe apresentando largura irregular

A Figura 42 a e b apresenta regiões de entalhes com larguras bem regulares. Uma amostra foi entalhada apenas com disco e a outra com disco mais lâmina, respectivamente.

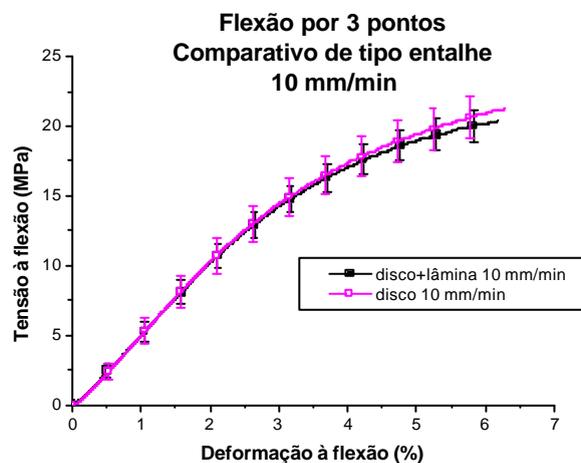
Já na Figura 42 c e d pode-se observar grande diferença na largura das trincas com lâmina, que pode ser verificado no maior desvio padrão, também influenciado pelo menor número de amostras (apenas 3), e nas imagens obtidas por microscopia ótica para a amostra 19 g (Figura 42 d) entalhada apenas com lâmina, que ficou com espessura de trinca bem maior que da 18g (Figura 42 c) entalhada sob as mesmas condições. Na Figura 42 e verifica-se também uma irregularidade na largura do entalhe na superfície da amostra por onde se inicia a abertura do mesmo. Este efeito ocorreu na maioria das amostras onde houve utilização de disco (somente disco ou disco+lâmina). Algumas das dificuldades encontradas durante o ensaio podem ser responsáveis pelas discrepâncias citadas tais como: o aparato utilizado para corte com lâmina pode não ter sido o mais adequado, o material provocava desgaste rápido da lâmina para corte integral com lâmina, o posicionamento das amostras durante a abertura da trinca pode não ter sido eficaz, assim como o ângulo entre a lâmina e o material.

Nas Figuras 43 a 45 têm-se as curvas Tensão *versus* Deformação por flexão em 3 pontos para as velocidades de 2 e 10 mm/min em corpos de prova entalhados de 3 diferentes maneiras: por disco, disco+ lâmina (Gillette) e somente com lâmina (Gillette). A Figura 43 a e b faz uma comparação entre as diferentes condições de entalhe, fixando-se a velocidade, e a Figura 44 a e b compara-se a influência da velocidade, fixando-se o tipo de entalhe. Já na Figura 45 tem-se um comparativo geral dos resultados. Cabe ressaltar que cada curva representa a média de 5 corpos de prova ensaiados sob cada condição, com exceção da curva para velocidade de 2 mm/min em amostras entalhadas apenas com lâmina, onde foram utilizados apenas 3 corpos de prova.

É possível notar que, em média, os resultados foram bem reprodutivos. No entanto o desvio padrão das curvas foi bem significativo, provavelmente devido à dificuldade na obtenção de entalhes de forma reprodutiva. Em geral, um menor desvio padrão foi observado na região de comportamento elástico do material (início retilíneo das curvas).

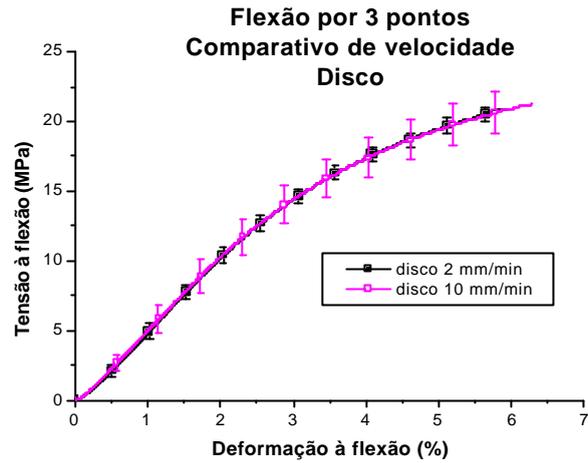


(a)

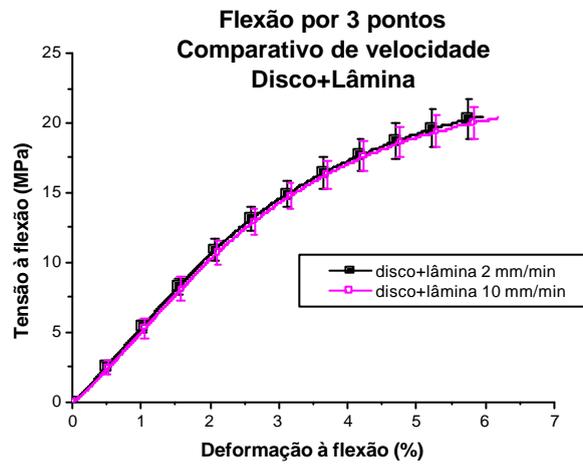


(b)

**Figura 43:** Curvas Tensão *versus* Deformação por Flexão - Comparação entre os resultados obtidos com diferentes condições de entalhe para velocidade de (a) 2 mm/min e (b) 10 mm/min.



(c)



(d)

**Figura 44:** Curvas Tensão *versus* Deformação por Flexão - Comparação entre os resultados obtidos com diferentes velocidades para entalhes com (c) disco e (d) disco + lâmina Gillette.

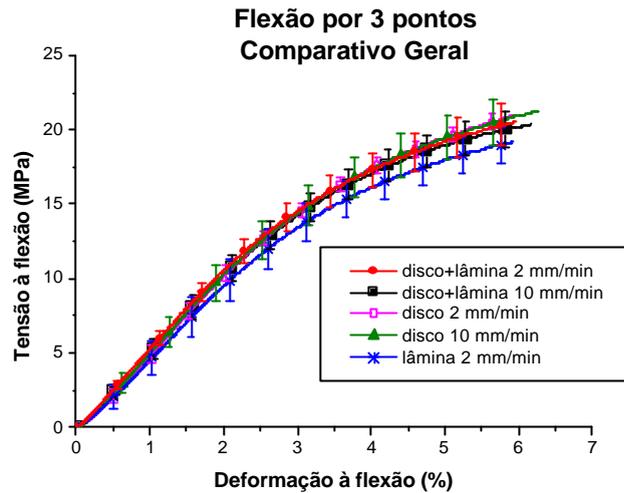


Figura 45: Curvas Tensão *versus* Deformação por Flexão - Gráfico comparativo geral entre os resultados obtidos.

Na [Figura 43 a](#), a curva obtida com corpo de prova entalhado apenas com lâmina apresentou maior dispersão nos resultados em relação às demais condições, porém ainda estaria de acordo com o resultado geral apresentado ao se levar em conta o desvio padrão superior da curva. Esse desvio pode ser devido à amostra 18g, que, na verdade, seria a única amostra entalhada com sucesso nesta condição, pois os entalhes nas duas demais amostras (19g e 20g) apresentaram maior largura do que o desejado, se aproximando da largura obtida com disco. Sendo assim, não foi possível avaliar o desempenho das amostras entalhadas apenas com lâmina.

Na [Figura 43 b](#) verificou-se um pequeno afastamento do comportamento geral para deformações acima de 5% nos ensaios em corpos de prova entalhados com disco + lâmina para velocidade de 10 mm/min, porém também em conformidade com o resultado geral ao se considerar o desvio padrão obtido.

De acordo com a [Figura 44](#), não se notou diferença no comportamento das curvas com a variação de velocidade. A única diferença seria em relação ao desvio padrão, menor em amostras entalhadas apenas com disco a 2 mm/min.

Essas curvas foram obtidas apenas com o intuito de verificar o comportamento do material durante o ensaio de sensibilidade ao entalhe, mas para o estudo das propriedades de flexão deve-se utilizar a norma ASTM D 790, que inclusive indica o ensaio de flexão a 4 pontos para análise dessas propriedades em materiais que não fraturem ou falhem dentro do limite de 5% de deformação. Essa exigência não é solicitada pela norma ASTM D 5045 utilizada nesta dissertação para análise da tenacidade do material.

Dessa forma, para a obtenção dos parâmetros  $K_{IC}$  (fator de intensidade de tensão crítica) e  $G_{IC}$  (energia por unidade de área) seguiram-se o procedimento descrito na norma ASTM D 5045. Conforme recomendação da norma obteve-se a curva Carga ( $P$ ) versus Deslocamento ( $u$ ) e a melhor reta  $AB$  passando pela região linear da mesma para determinar o compliance,  $C = \tan \theta$ , que na verdade é o inverso do coeficiente angular da reta  $AB$ . Uma segunda reta  $AB'$  foi obtida com um compliance 5% maior que o da linha  $AB$ , solicitado por norma. Como em todas as curvas a carga máxima,  $P_{m\acute{a}x}$ , caiu fora da região compreendida entre as linhas  $AB$  e  $AB'$ , usou-se a interseção da linha  $AB'$  com a curva  $P$  versus  $u$  como  $P_Q$ . Além disso, como  $P_{m\acute{a}x} / P_Q < 1,1$ , então usou-se  $P_Q$  no cálculo de  $K_Q$ , tenacidade condicional para determinação do  $K_{IC}$  desejado.

Na Figura 46, observa-se um gráfico Carga ( $P$ ) versus deslocamento ( $u$ ) para a obtenção do valor  $P_Q$ , gráfico este obtido para cada uma das condições de ensaio.

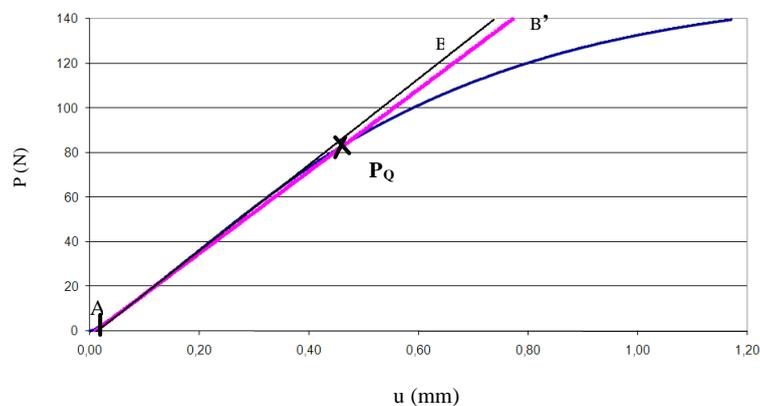


Figura 46: Exemplo de obtenção do valor de carga  $P_Q$ .

Utilizou-se a Equação (3), retirada do Capítulo 1, para o cálculo de  $K_Q$ :

$$K_Q = \frac{(P_Q) f(x)}{(BW)^{1/2}}$$

Para comprovar se um  $K_{Ic}$  válido foi obtido, utilizou-se o  $K_Q$  condicional e o valor de  $s_y$ , tensão gerada pela carga máxima no teste de tração uniaxial, obtendo-se a expressão:  $2,5 (K_Q/s_y)$ , conforme a Tabela 18.

**Tabela 18:** Cálculo de  $K_Q$  e da expressão  $2,5 (K_Q/s_y)$ ,

Velocidade	Tipo de entalhe	PQ (kN)	a/W	f(a/W)	$K_Q$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$s_y$ Mpa	$2,5 (K_Q/s_y)^2$ (cm)
2 mm/min	Disco	0,08	0,45	9,26	1,47	37	0,39
	Disco+lâmina	0,79	0,46	10,13	1,53	37	0,43
10 mm/min	Disco	0,08	0,49	10,75	1,71	37	0,53
	Disco+lâmina	0,09	0,48	10,49	1,68	37	0,51

Dessa forma, de posse dos parâmetros  $B$ ,  $W$  e  $a$ , espessura da amostra, largura da amostra e comprimento da trinca, respectivamente, é possível avaliar se o critério dimensional  $B, a, (W-a) > 2,5 (K_Q/s_y)^2$  foi atendido.

**Tabela 19:** Avaliação da validade do teste de  $K_{IC}$ .

Velocidade	Tipo de entalhe	B (cm)	W (cm)	a (cm)	W-a (cm)	$2,5 (K_Q/s_y)^2$ (cm)
2 mm/min	Disco	$0,58 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	0,36	0,39
	Disco+lâmina	$0,60 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	0,37	0,43
10 mm/min	Disco	$0,59 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	0,35	0,53
	Disco+lâmina	$0,61 \pm 0,00$	$0,69 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	0,36	0,51

Comparando-se os parâmetros  $B$ ,  $a$ ,  $(W-a)$  e  $2,5 (K_Q/s_y)^2$  na Tabela 19, conclui-se que o critério não foi atendido, logo o teste não é um teste de  $K_{IC}$  válido. Esse resultado já era esperado pelo fato de que o tamanho da amostra disponível, retirados do comprimento útil dos corpos de prova de tração enviados pela Solvay, não foi adequado para obtenção de um comportamento elástico-linear conforme solicitado na norma ASTM D 5045. Conforme pode ser verificado na Tabela 19 os valores de  $W$  se aproximavam dos valores de  $B$  nas amostras ensaiadas, ou seja, não seguiram o requisito de que  $(W)$  deveria ser igual ao dobro da espessura  $(B)$ , nem a alternativa de  $2 < W/B < 4$ .

No entanto, um valor de tenacidade  $K_Q$  foi obtido, e pode ser usado como parâmetro comparativo de tenacidade entre as diferentes condições de ensaio. Sendo assim, foi possível avaliar na Tabela 18 que para velocidade de 10 mm/min e corpos de prova entalhados com disco mais lâmina, condições estas requisitadas por norma, a tenacidade foi de  $1,68 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  N/mm, bastante similar à tenacidade das

amostras com entalhe aberto apenas com disco. Verificou-se ainda que ensaios com velocidade de 2 mm/min apresentaram um valor de tenacidade menor que os ensaios a 10 mm/min, diferença pouco significativa, porém pode ser mais um indicativo da influência do comportamento viscoelástico do material. Nota-se ainda uma diminuição na dispersão dos resultados com a elevação da taxa de ensaio.

Para o cálculo de  $G_Q$  ( $G_{IC}$  não foi obtido por não ser um teste de  $K_{IC}$  válido), pode-se calcular o valor de  $U_Q$  (energia elástica armazenada) em N.mm, que é obtido através da área da curva  $P$  versus  $u$  até o ponto  $P_Q$  e, juntamente com o valor do fator  $h_e$  retirado do Capítulo I (Tabela 9), substituir na Equação (5) ( $G_Q = h_e U / [B(W-a)]$ ). Os parâmetros  $B$ ,  $W$  e  $a$  foram usados neste cálculo também em mm para que  $G_Q$  fosse obtido em  $\text{kJ/m}^2$ .

**Tabela 20:** Obtenção de  $U_Q$  e cálculo de  $G_Q$

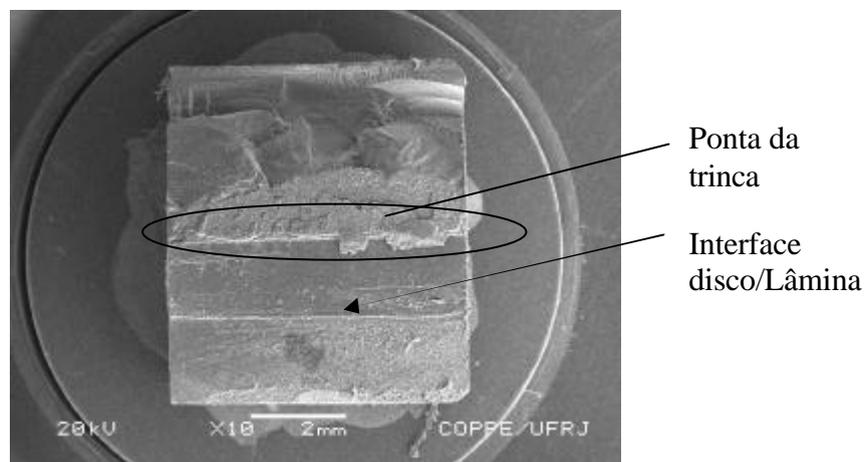
Velocidade	Tipo de entalhe	$U_Q$ (N/mm)	$G_Q$ (KJ/m <sup>2</sup> )
2 mm/min	Disco	17,79	1,67
	Disco+lâmina	20,45	1,87
10 mm/min	Disco	19,40	1,89
	Disco+lâmina	20,33	1,86

Na Tabela 20 é possível verificar que os valores de  $U_Q$  obtidos são bem similares para ambas as velocidades. A energia por unidade de área condicional,  $G_Q$ , foi de aproximadamente  $1,87 \text{ KJ/m}^2$  para as condições de entalhe avaliadas, apresentando-se pequena diferença para entalhe apenas com disco a 2 mm/min ( $1,67 \text{ KJ/m}^2$ ). As diferenças encontradas podem estar, no entanto, dentro do erro experimental envolvido.

As Figuras 47 a 52 apresentam as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da seção transversal de algumas amostras, na região do entalhe, fraturada por completo após resfriamento com nitrogênio líquido.

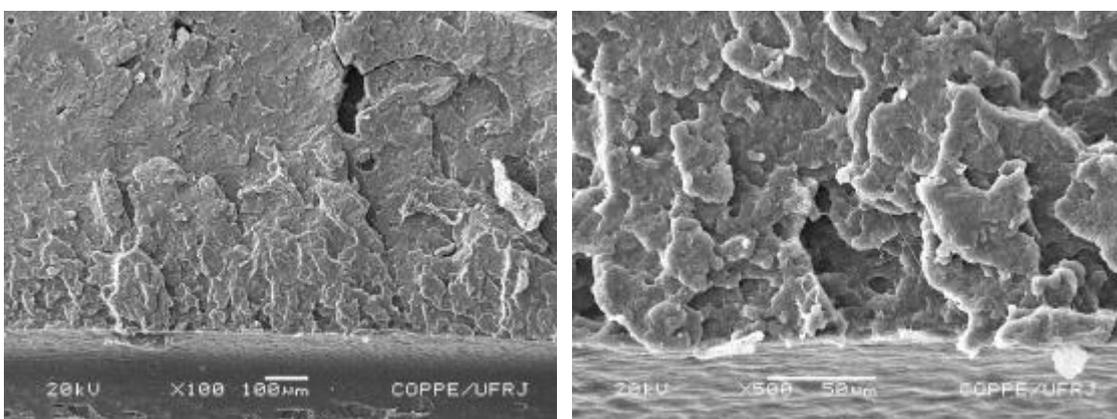
Na Figura 47 pode-se verificar a região da ponta da trinca e a interface disco/lâmina para uma amostra entalhada com disco+lâmina. Nota-se uma descontinuidade na interface onde se inicia o entalhe com lâmina após o entalhe com disco.

Nas Figuras 48 a 52 são mostradas as imagens da região da ponta da trinca das amostras com aumento de 100 e 500 vezes.



**Figura 47:** Imagem obtida no MEV da seção transversal de uma amostra na região de um entalhe na condição disco+lâmina após fratura com N<sub>2</sub> líquido.

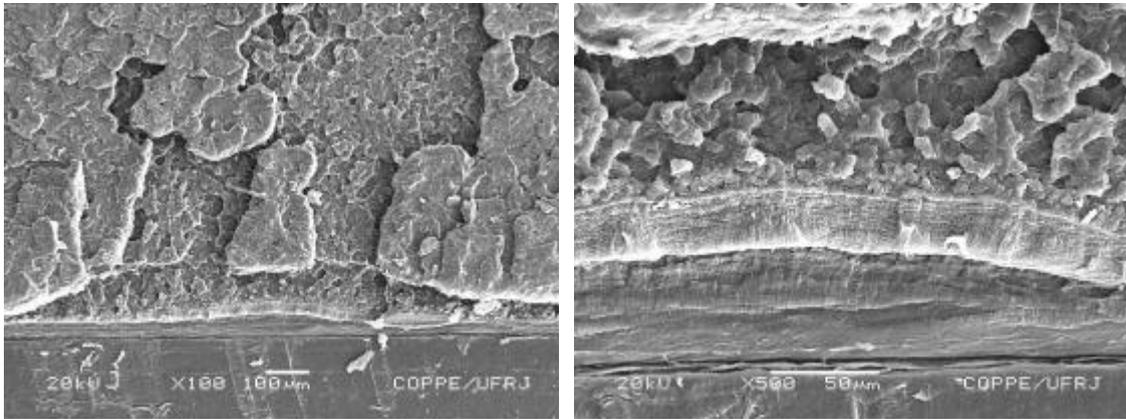
Aumento: 10x.



(a)

(b)

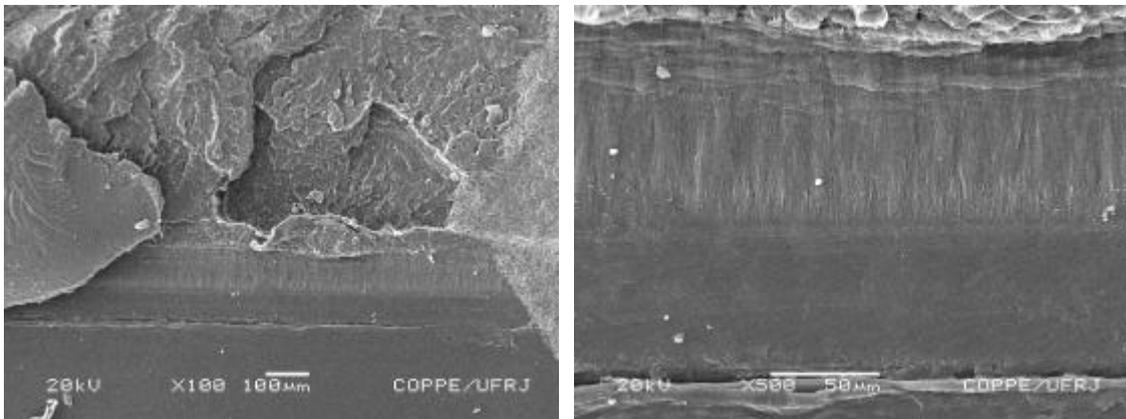
**Figura 48:** Imagem da seção transversal da amostra 9d (ensaiada a 2 mm/min), na região da ponta da trinca, obtida no MEV. (a) Aumento: 100x. (b) Aumento: 500x



(a)

(b)

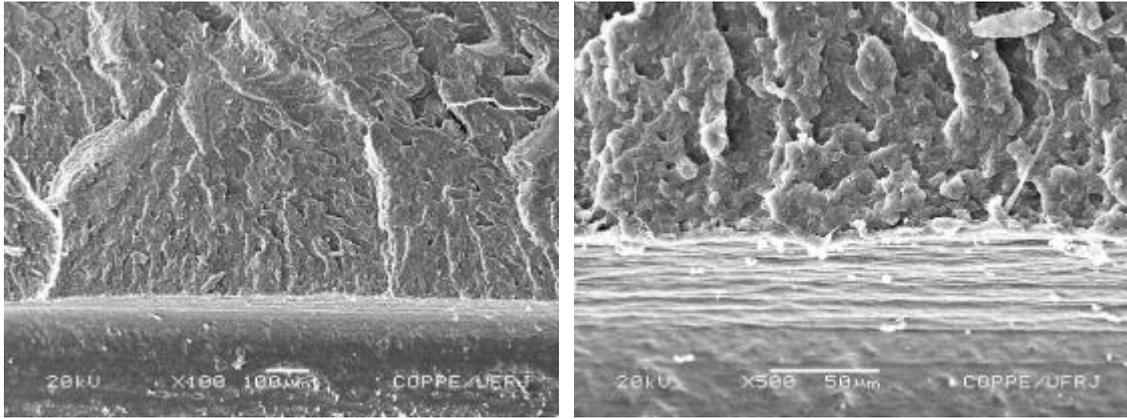
**Figura 49:** Imagem da seção transversal da amostra 16dg (ensaiada a 2 mm/min), na região da ponta da trinca, obtida no MEV. (a) Aumento: 100x. (b) Aumento: 500x



(a)

(b)

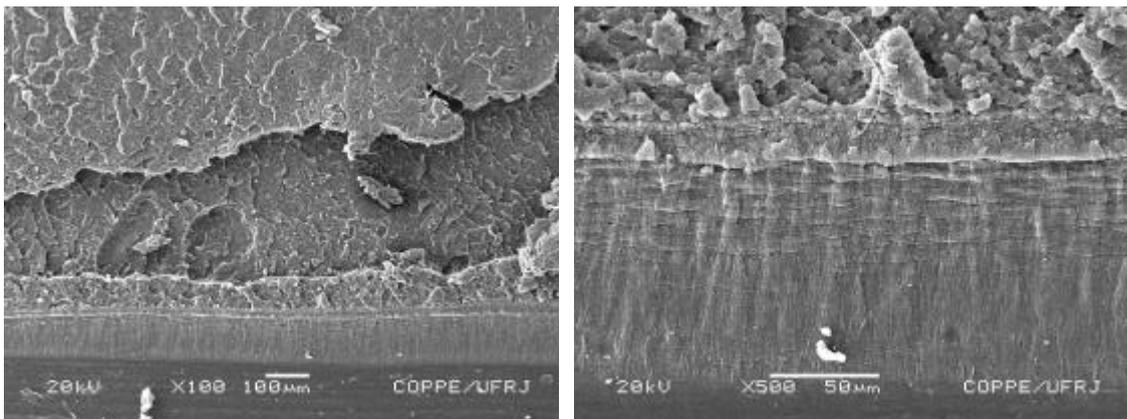
**Figura 50:** Imagem da seção transversal da amostra 18g (ensaiada a 2 mm/min), na região da ponta da trinca, obtida no MEV. (a) Aumento: 100x. (b) Aumento: 500x



(a)

(b)

**Figura 51:** Imagem da seção transversal da amostra 22d (ensaiada a 10 mm/min), na região da ponta da trinca, obtida no MEV. (a) Aumento: 100x. (b) Aumento: 500x



(a)

(b)

**Figura 52:** Imagem da seção transversal da amostra 30dg (ensaiada a 10 mm/min), na região da ponta da trinca, obtida no MEV. (a) Aumento: 100x. (b) Aumento: 500x

É possível verificar que as amostras entalhadas apenas com disco (Figuras 48 e 51) apresentam uma região esbranquiçada mais intensa na ponta da trinca, com estrias sinuosas, na direção horizontal, para ambas as velocidades. Já a amostra entalhada com lâmina (Figura 50) apresentou esbranquiçado menos intenso com

estrias verticais, também nas duas velocidades. As amostras com entalhe realizado com disco+lâmina (Figuras 49 e 52) apresentaram um comportamento misto, assemelhando-se mais à amostra entalhada apenas com lâmina, sendo esse efeito melhor observado na Figura 52.

O movimento rotativo do disco e o movimento de ida e volta da plaina (presente em todos os entalhes) podem ter influenciado os resultados observados. No entanto a maior influência pode estar ligada ao raio da ponta da trinca, maior para as amostras entalhadas apenas com disco. Mecanismo de deformação por formação de microfissuras (*crazing*), onde ocorre interpenetração de pequenas cavidades e das fibrilas do material polimérico orientado, pode estar associado (Canevarolo Jr, 2006).

MAIER *et al* (2005) utilizaram uma técnica de espalhamento por Raios-X para avaliar as diferentes características do processo de deformação plástica (cavidades, diâmetros das fibrilas, principais orientações das fibrilas, razões entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ ) ocorridas na ponta da trinca em PVDF. De particular importância, uma transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$  foi detectada a temperatura ambiente na zona de deformação plástica, dependente da posição e da distância em relação a ponta da trinca. No entanto, uma análise mais detalhada seria necessária para avaliar se esse fenômeno ocorreu nas amostras de PVDF investigadas. De acordo com MAIER *et al* (2005), é sabido que a tenacidade do material pode surgir a partir do volume da região da ponta da trinca deformada plasticamente, juntamente com a energia dissipada pelas mudanças estruturais do material dentro desta região. Em geral, uma grande variedade de tais mecanismos estruturais é conhecida, mas pouco se sabe até o momento sobre detalhes específicos (MAIER *et al*, 2005).

## CAPÍTULO V

### Conclusões

- Na caracterização do PVDF **copolímero** VF2-CTFE, as análises de DSC e de DRX indicaram que a fase  $\alpha$  seria predominante no material como recebido, no entanto uma análise mais detalhada se faz necessária para a compreensão das diferentes estruturas formadas nesse material.

- O PVDF se mostrou bastante estável frente à ação química do petróleo, água de formação e nafta. Manteve ainda sua estabilidade após ensaios mecânicos em amostras envelhecidas nos diversos meios, apresentando alta resistência, mas somente 8% de deformação máxima com apresentação de pescoço, sinalizando um limite de aplicação deste material, pois a aderência do **liner** à parede do tubo hospedeiro tem grande relação com a máxima deformação suportada pelo mesmo.

- Na obtenção da tenacidade do PVDF sob análise, importante no estudo dos seus modos de falha, o mesmo se mostrou pouco sensível às diferentes condições de entalhe. Apesar do ensaio realizado não ter sido um teste de  $K_{IC}$  válido, o valor de tenacidade obtido pode ser usado como parâmetro de comparação entre as diferentes condições de ensaio e análises futuras. Não foi possível avaliar integralmente o desempenho das amostras entalhadas apenas com lâmina, devido à dificuldade na obtenção dos entalhes.

- As imagens obtidas por microscopia eletrônica apresentaram características diferentes de acordo com o tipo de entalhe realizado, porém uma análise minuciosa seria necessária para avaliar os mecanismos estruturais ligados à tenacidade do material.

## CAPÍTULO VI

### Sugestões

- Investigar as transformações de fase no PVDF **copolímero** VF2-CTFE após tratamento térmico a temperaturas elevadas (acima de 120 °C e até 200 °C). Investigar presença de outras fases no material como recebido.

- Repetir ensaios de tração e de sensibilidade ao entalhe (por flexão a 3 pontos), com corpos de prova extrudados. Avaliar o comportamento após envelhecimento a temperaturas elevadas (em torno de 130 °C). No caso do ensaio de flexão a 3 pontos, utilizar ainda dimensões exigidas por norma e projetar dispositivo de abertura de trinca que ofereça maior precisão nas dimensões do entalhe.

- Verificar a utilização do ensaio de flexão a 4 pontos para avaliação das propriedades sob flexão.

- Verificar uma metodologia de avaliação do grau de deformação alcançado pelo **liner** polimérico e a resistência mecânica necessária quando este é forçado a deformar-se no interior de um duto de aço com defeito interno, fazendo uma correlação com a velocidade e espessura necessária para instalação do mesmo.

- Fazer uma investigação mais detalhada sobre os mecanismos estruturais responsáveis pelo surgimento da tenacidade no material.

- Estudar efeitos da deformação por fluência, devido à pressão hidrostática aplicada continuamente às tubulações enterradas.

- Avaliar comportamento do material submetido à ciclagem térmica e descompressão rápida.

- Realizar estudo de custos para aplicação do PVDF como **liner** e realizar comparação com propriedades e custos de outros materiais.

## CAPÍTULO VII

### Referências Bibliográficas

ABRAHAM, D.M.; GILLANI, S.A., 1999, "Innovations in materials for sewer system rehabilitation", *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 14, Nº. 1, pp. 43-56.

AFONSO, R.C.M., 2004, *Estudo da adesividade de material compósito em substrato de aço para dutos*. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANÔNIMO (1999), ASTM D 5045-99: *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*. ASTM - American Society for Testing and Materials.

ANÔNIMO (2002), API RP 17B. *Recommended practice for Flexible Pipes*, API-American Petroleum Institute. 3ª Edição.

ANÔNIMO (2006), *User's Guide Coflexip®: Flexible Steel Pipes for Drilling and Service Applications*, França, Technip.

ANP. [http://www.anp.gov.br/conheca/anuario\\_2007.asp](http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2007.asp). Site visitado em Dezembro de 2007.

BERGE, S.; GLOMSAKER, T., 2004, *Robust Material Selection in the Offshore Industry- Flexible Risers*; Marintek, SINTEF Materials and Chemistry, Noruega.

BOOT, J.C.; JAVADI, A.A.; TOROPOVA, I.L., 2004, "The structural performance of polymeric linings for nominally cylindrical gravity pipes", *Thin-Walled Structures*, vol. 42. pp. 1139–1160, UK.

BOYER, S.A.E; GROLIER, J.P.E., 2005, "Simultaneous measurement of the concentration of a supercritical gas absorbed in a polymer and of the concomitant change in volume of the polymer. The Coupled VW-PVT Technique Revisited", *Polymer*, vol. 46, PP. 3737–3747, França.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H., 1999, *Polymer Handbook*. 4 ed. V/48-V/52. pp. 407-411. New York, J. Wiley.

BROWN, D. T.; CHATJIGEORGIOU, I. K.; BOOM, W. C *et al.*, 2006, "Floating Production Systems", *16<sup>th</sup> International Ship and Offshore Structures Congress*. Committee v.2, Vol. 2, Southampton, Ago.

CANEVAROLO JR, S.V., 2004, *Técnicas de Caracterização de polímeros*. 1ª Edição, São Paulo, Artiber.

CAPITÃO, R.C., 2002, *Estudo Morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE)*. Dissertação de M.Sc, USP, São Paulo.

CETESB. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/acidentes/dutos/introducao.asp>. Site visitado em Dezembro de 2005

COSTA, C.H.O.; ROITMAN N.; MAGLUTA, C.; ELLWANGER, G.B., 2003, "Caracterização das Propriedades Mecânicas das Camadas de um Riser Flexível". 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, Jun.

DEMANZE, F., 2003, "Thermal Stresses and Crack Propagation in PVDF Pressure Barriers Submitted to High Temperature variations". *22nd International Conference On Offshore Mechanics and Arctic Engineering, OMAE2003-37227*, Cancun, Jun.

DUNCAN, B.; URQUHART, J.; ROBERTS, S., 2005, *Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers. NPL Report*, DEPC MPR 012. UK.

FALTER, B., 1996, "Structural Analysis of Sewer Linings". *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. II, Nº 2., pp. 27-41.

FREEPATENTSONLINE. <http://www.freepatentsonline.com/6455118.html>. Site visitado em Agosto de 2007.

GACOUGNOLLE, J.L.; CASTAGNET, S.; WERTH, M., 2006, "Post-Mortem Analysis of Failure in Polyvinylidene Fluoride Pipes Tested Under Constant Pressure in the Slow Crack Growth Regime". *Engineering Failure Analysis*, vol. 13, pp. 96–109.

JÚNIOR, E.H., 2004, *Investigação Experimental do Comportamento Dúctil de Aços API X70 e Aplicação de Curvas de Resistência J-DA para Previsão de Colapso em Dutos*. Dissertação de M. Sc., USP, São Paulo.

KIRK, R.E.; OTHMER, D.F.; GRULKE, E.A., 1980, "Polyvinylidene Fluoride" In: Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5 ed, Vol. 11, pp. 64-74. New York, J. Wiley.

LIMA, E.C.P.; ELLWANGER, G. B.; JACOB, B. P., 2002, *Apostila de Tecnologias de Exploração de Petróleo*. Cap. 1, 2 e 3. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ.

LUCAS, E.F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros*, 1ª edição, Rio de Janeiro, Editora E-papers.

MACDONALD, K.A.; COSHAM, A., 2005, "Best practice for the assessment of defects in pipelines – gouges and dents". *Engineering Failure Analysis*, vol 12, UK, pp. 720–745.

MAIER G.; WALLNER G.; LANG, R.W.; FRATZL P, 2005, "Structural changes during plastic deformation at crack tips in PVDF films: A scanning Xray scattering study". *Macromolecules.*, vol. 38, nº14, ISSN0024-9297, pp. 6099-6105.

MANO, E.B., 1991, *Polímeros como Materiais de Engenharia*. 3ª edição, Rio de Janeiro, Editora E-papers.

MARION, J.A.; RIGAUD, J.; WERTH, M.; MARTIN, J., 2002, "γFlex®: A New Material for High Temperature Flexible Pipes". *Offshore Technology Conference*, OTC 14327, Texas, May.

MOHAJIR, B.E., HEYMANS N., 2001, "Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure", *Polymer*, vol. 42, Issue 13, pp. 5661-5667.

NASSAF, R.; YOUSEF, M., 2002, "Analysis of creep failure times of cured-in-place pipe rehabilitation liners", *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 17, Issue 3, pp. 327-332.

OCEÂNICA/UFRJ. <http://www.oceanica.ufrj.br>. Site visitado em Março de 2006.

PARK, Y.J.; KANG, Y.S.; PARK, C., 2005, "Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions", *European Polymer Journal*, Vol 41, Issue 5, pp 1002-1012.

RAMOS, M.M.D; CORREIA, H.M.G.; LANCÉROZ-MENDEZ, S, 2005, "Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF", *Computacional Materials Science*, Volume 33, Issues 1-3, April 2005, pp 230-236.

REDA M.; BAKEER, R.M.; GUICE, L.K. *et al*, "Fluid migration into lined pipelines." *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 20. EUA : 2005. pp. 452–462.

REMERY, J.; GROVES, S.; MORAND, H. *et al*, 2007, "High-Pressure Flexible Pipe, The Next Frontier", *Offshore*, Volume 67, Issue 5. pp 1-5.

REPIPE. <http://www.repipeinc.com/cipp.html>. Site visitado em Janeiro de 2006.

SANTOS, M.S., 2005, *Utilização de Método Ultra-Sônico na Avaliação da Degradação de Náilon-11*, Projeto final de curso (graduação), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro,RJ, Brasil.

SANTOS, R.N.R., 2006, *Análise de Linhas Flexíveis sob o Efeito de Cargas Térmicas*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ,Rio de Janeiro, RJ,Brasil.

SOLVAY. [http://www.solvaysolexis.com/offshore\\_extraction.htm](http://www.solvaysolexis.com/offshore_extraction.htm). Site visitado em Julho de 2004.

SOLVAY. Informações fornecidas pela Solvay, fabricante do SOLEF® PVDF, julho de 2005.

SOUTHWEST. <http://www.swpipeline.com/cipp.html>. Site visitado em Janeiro de 2006.

SUNCOAST. <http://www.suncoastinfrastructure.com/mainline.html>. Site visitado em Setembro de 2005.

USP. <http://www.usp.br/agen/rede813.htm>. Site visitado em outubro de 2005

VAZ, M. A, 2006, *Apostila do Curso de Extensão de Dutos flexíveis e Cabos Umbilicais*. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ.

VISU-SEWER. <http://www.visu-sewer.com/u-liner.html>. Site visitado em Janeiro de 2006.

VON SOLMS, N.; ZECCHIN, N.; RUBIN, A *et al*, 2005, "Direct Measurement of Gas Solubility and Difusivity in Poly(Vinylidene Fluoride) with a High-Pressure Microbalance", *European Polymer Journal*, Vol. 41, Issue 2, pp. 341–348.

WENDLANDT, W., 1985, *Thermal Analysis*, 3ª edição, Nova Iorque, Wiley.

WIRAHADIKUSUMAH, R.; ABRAHAM, D.M.; ISELEY, T.; PRASANTH R.K., 1998, "Assessment Technologies for Sewer System Rehabilitation", *Automation in Construction*, Vol 7, Nº 4, pp. 259–270.

ZHAO, W.; NASSAR, R.; HALL, D., 2005, "Design and Reliability of Pipeline Rehabilitation Liners", *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 20, Issue 2, pp. 203–212.

ZUCOLOTTO, V; GREGÓRIO FILHO, R.; AVLYANOV, J.; MATTOSO, L.H.C., 2002, "Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 12, Nº 3, pp. 213-219.

## ANEXO I

### Composição dos fluidos

**Tabela I a:** Composição do Petróleo da Bacia de Campos

Característica	Flag	Valor	Unidade	Metodo de
Densidade (°API)		25.3	-	D 5002
Densidade relativa (a		0.8986	-	D 5002
Pressão de vapor Reid		43.61	kPa	D 323
Ponto de fluidez		-45.0	°C	D 5950 (3°C)
Temp. Inicial de			°C	- DSC (@1°C/min)
Viscosidade - (a 020,0°C)		73.54	mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#2)
Viscosidade - (a 030,0°C)		47.34	mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#2)
Viscosidade - (a 037,8°C)			mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#3)
Viscosidade - (a 040,0°C)			mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#3)
Viscosidade - (a 050,0°C)		20.75	mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#2)
Viscosidade - (a 060,0°C)			mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#3)
Viscosidade - (a 082,2°C)			mm <sup>2</sup> /s	D 445 (#3)
Resíduo de carbono		4.8	% m/m	D 524 (#1)
Parafina (Cera)		2.23	% m/m	UOP 46 (Parafina)
Asfaltenos (insolúveis em		1.8	% m/m	D 6560
Fator de caracterização		11.8	-	UOP 375
Hidrocarbonetos -		55.3	% m/m	- SFC/TLC-FID/D
Hidrocarbonetos -		26.4	% m/m	- SFC/TLC-FID/D
Hidrocarbonetos - Resinas		16.5	% m/m	- SFC/TLC-FID/D
Hidrocarbonetos -		1.8	% m/m	- SFC/TLC-FID/D
Enxofre		0.47	% m/m	D 4294 (Horiba)
Enxofre mercaptídico		14.0	mg/kg	UOP 163
Nitrogênio básico		0.113	% m/m	UOP 269
Nitrogênio		0.4	% m/m	D 3228 modificado
Número de acidez total		0.51	mg	D 664
Metais # - Níquel		11.0	mg/kg	D 4927B (raio-X)
Metais # - Vanádio		14.0	mg/kg	D 4927B (raio-X)
Metais ## - Mercúrio			mg/kg	- -

Cinzas	0.024	% m/m	D 482
Sal	314.8	mg	MB 298
Água por destilação	0.6	% vol.	D 4006
Água e sedimentos	0.8	% vol.	D 4007 (#3)
Destilação simulada - PIE		°C	D 5307
Destilação simulada - 05%		°C	D 5307
Destilação simulada - 10%		°C	D 5307
Destilação simulada - 15%		°C	D 5307
Destilação simulada - 20%		°C	D 5307
Destilação simulada - 25%		°C	D 5307
Destilação simulada - 30%		°C	D 5307
Destilação simulada - 35%		°C	D 5307
Destilação simulada - 40%		°C	D 5307
Destilação simulada - 45%		°C	D 5307
Destilação simulada - 50%		°C	D 5307
Destilação simulada - 55%		°C	D 5307
Destilação simulada - 60%		°C	D 5307
Destilação simulada - 65%		°C	D 5307
Destilação simulada - 70%		°C	D 5307
Destilação simulada - 75%		°C	D 5307
Destilação simulada - 80%		°C	D 5307
Destilação simulada - 85%		°C	D 5307
Destilação simulada - 90%		°C	D 5307
Destilação simulada - 95%		°C	D 5307
Destilação simulada - PFE%		°C	D 5307
Destilação simulada -		% m/m	D 5307

**Tabela I b:** Análise orgânica da água de formação produzida nos campos de Marlin e Albacora

Plataforma	TOG (mg/L)			BTEXN (µg/L)						Fenois		HPA	Acidos (mg/L)	
	IV	GRA	CG	Soma BTEXN	Benzeno	Tolueno	EtilBenzeno	Xileno	Nafteno	KIT (mg/L)	CG* (µg/L)	CG-EM	Acético	Formico
P-19	232,7	18,5	175,8	3535	490	1365	205	775	700	0,7	1424	1177	45,0	<0,5
P-31	87,8	17,2	69,4	5995	2245	2134	209	975	432	0,7	nr	703	370	<0,5

TOG – teor de óleos e graxas determinado por IV: infravermelho; GRA: gravimetria; CG: cromatografia gasosa.

\* Somatório dos fenóis

\*\* Somatório dos HPA

**Tabela I c:** Amônia e ânions presentes na água de formação produzida nos campos de Marlin e Albacora

Plataforma	pH	Amônia	Amônia não ionizada**	Sulfeto	Sulfito	Fluoreto (mg/L)	Cianeto (mg/L)	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Salinidade* (g/L)
P-19	8,18	47,0	2,40	1,0	0,1	5,7	<0,003	40	475	22,2	37
P-31	7,32	136,0	2,31	nr	nr	1,0	<0,2	nr	nr	42,3	70
Limites***	-	5,0	-	5,0	1,0	10	0,2	-	-	-	-

\* Resultados em equivalentes de NaCl, obtido usando fator de conversão (f=58,5/35,5)

\*\* Resultados calculados a partir dos dados de amônia e pH (Burton, 1986)

\*\*\* CONAMA 20

nr: não realizado

**Tabela I d:** Metais e Radioisótopos presentes na água de formação produzida nos campos de Marlin e Albacora

		<b>P-19</b>	<b>P-31</b>	<b>Conama 20</b>
Hg	(µg/L)	<0,001	<0,001	10
Fe SOL	(mg/L)	1,6	9,8	15
Mn SOL		0,16	0,47	1,0
As		<0,01	<0,01	0,5
Ba		0,21	10,60	5,0
Cd		<0,001	0,001	0,2
Pb		<0,001	<0,001	0,5
Cu		0,009	0,003	1,0
Cr T		0,397	0,533	0,5*
Sn		<0,001	<0,001	4,0
Ni		0,024	0,048	2,0
Ag		<0,001	<0,001	0,1
Se		<0,01	<0,01	0,05
Zn		0,033	0,005	5,0
Al		0,043	0,026	-
V		0,117	0,155	-
B		16,10	37,40	5,0
Ra 2226		Bq/L	0,014	0,017
Ra 228	<0,062		<0,068	-

\* Limite CONAMA 20 para Cr (6+)

**Tabela I e:** Ensaio de ecotoxicidade na água de formação produzida nos campos de Marlin e Albacora

Plataforma	Organismos de água doce		Organismos marinhos				Salinidade* (g/L)	
	D. similis	B. rerio	Artemia sp.	Microtox	Lytechinus variegatus	M. junie		
	CE50 48h	CL50 48h	CL50 48h	CE50 48h	CENO	CEO	CL50 96h	
P-19	nr	nr	16,8	25,6	1,0	10	3,9	42
P-31	nr	nr	29,9	13,2	1,0	5,0	5,9	73

Observações:

1-CL50 / CE50: Concentração que causou efeito letal (CL) ou adverso (CE) para 50% dos organismos expostos a amostra

2- CENO: Maior concentração testada na qual não foi observado efeito adverso

3- CEO: Menor concentração testada que causou efeito adverso

4- IT: indícios de toxicidade

5- Nr: não realizado

\*obtido por refratômetro de campo

**Tabela I f:** Composição da Nafta

Ensaio						
Característica		Unidade	Método(s)		Limites	
			nacional	estrangeiro	mín.	máx.
Chumbo	-	ppb (m)	-	UOP350;	-	50
Cobre	-	ppb (m)	-	UOP350	anotar	anotar
Ferro	-	ppb (m)	-	UOP350	anotar	anotar
Etanol	-	ppm (m)	-	CONTEC	-	100
Metanol	-	ppm (m)	-	CONTEC	-	10
Cloreto total	-	ppm (m)	-	UOP	-	10 <a href="#">[f]</a>
Enxofre	-	ppm (m)	-	UOP 357/	-	500
Destilação	ponto inicial de	°C	-	ASTM D86	36	-
	50% evaporados	°C	-	ASTM D86	75 <a href="#">[g]</a>	-
	ponto final de	°C	-	ASTM D86	-	200
	resíduo	% v	-	ASTM D86	anotar	anotar
Densidade	-	-	-	ASTM	0,69	0,72 <a href="#">[b]</a>
PONA	teor de parafinas	% v	-	ASTM	60	-
	teor de	% v	-	ASTM	-	saldo
	teor de olefinas	% v	-	ASTM D1319	-	1

[\[a\]](#) valores garantidos pela PETROBRAS para fornecimento mensal superior a 100000 m<sup>3</sup> a COPENE.

[\[b\]](#) a COPENE aceitará receber lotes individuais com densidade na faixa de 0,66 - 0,73, desde que a média mensal se situe no valor garantido.

[\[c\]](#) método alternativo. Em caso de divergência prevalece o primeiro.

[\[d\]](#) métodos alternativos: UOP273 e cromatografia gasosa de alta resolução. Em caso de divergência prevalecem os dois primeiros métodos.

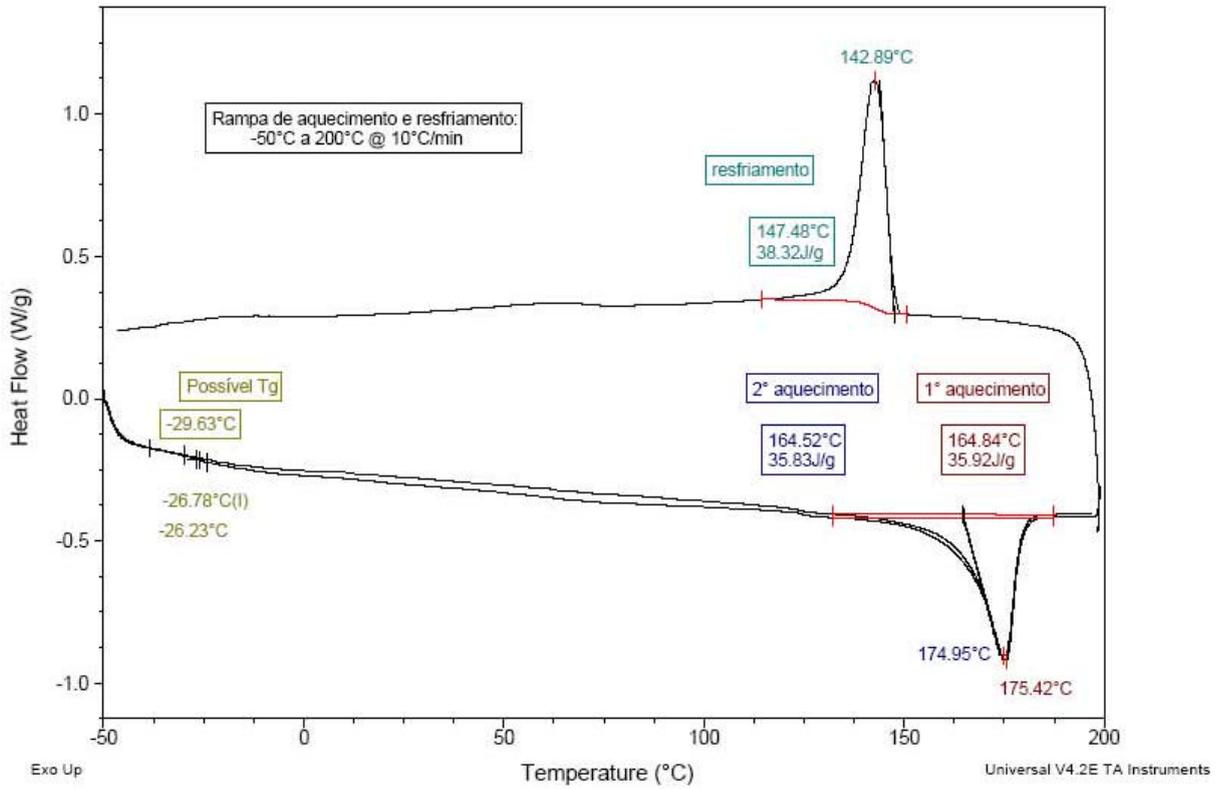
[\[e\]](#) métodos alternativos: UOP273 e cromatografia gasosa de alta resolução. Em caso de divergência prevalecem o primeiro método.

[\[f\]](#) considerar 5 ppm para os fornecimentos por cabotagem.

[\[g\]](#) a COPENE aceitará receber lotes individuais com ponto de destilação 50 % apresentando valor menor ou igual a 75 °C, desde que a média mensal se situe no valor garantido.

## ANEXO II

### Análise de DSC



**Figura II a:** Calorimetria diferencial de varredura em amostra de PVDF (taxa de aquecimento de 10 °C/min)

### ANEXO III

#### Ensaio de flexão a 3 pontos

**Tabela IIIa:** Dimensões dos entalhes

Amostra	Disco		Lâmina		a1+a2
	a1 (mm)	b1 (mm)	a2 (mm)	b2 (mm)	a (mm)
8d	2,99	0,27	-	-	2,99
9d	3,10	0,26	-	-	3,10
10d	2,92	0,27	-	-	2,92
11	3,03	0,31	-	-	3,03
12d	3,12	0,33	-	-	3,12
13dg	2,03	0,29	1,25	0,02	3,28
14dg	1,86	0,37	1,27	0,02	3,13
15dg	2,07	0,35	1,05	0,02	3,12
16dg	1,81	0,37	1,44	0,02	3,25
17dg	1,73	0,38	1,35	0,02	3,08
18g	-	-	2,68	0,01	2,68
19g	-	-	2,88	0,17	2,88
20g	-	-	3,15	0,23	3,15
21d	3,33	0,34	-	-	3,33
22d	3,41	0,35	-	-	3,41
23d	3,36	0,25	-	-	3,36
24d	3,29	0,31	-	-	3,29
25d	3,20	0,35	-	-	3,20
26dg	2,22	0,28	1,13	0,02	3,35
27dg	2,1	0,29	1,28	0,02	3,38
28dg	2,11	0,27	1,05	0,02	3,16
29dg	2,03	0,3	1,13	0,02	3,16
30dg	2,06	0,31	1,33	0,02	3,39

Nota:  $a1$  e  $b1$  são respectivamente o comprimento e largura da trinca com disco;  $a2$  e  $b2$ , comprimento e largura da trinca com lâmina de barbear e  $a$  o comprimento total da trinca, ou seja,  $a1+a2$ .