

# DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO E CARACTERIZAÇÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE PVDF

Samanta Martins Lage Cedrola

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

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa Ilson Paranhos Pasqualino

Rio de Janeiro Setembro de 2012

# DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO E CARACTERIZAÇÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE PVDF

Samanta Martins Lage Cedrola

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

Examinada por:

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

Prof. Ilson Paranhos Pasqualino, D.Sc.

Prof. Murilo Augusto Vaz, Ph.D.

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL SETEMBRO DE 2012 Cedrola, Samanta Martins Lage

Desenvolvimento metodológico e caracterização das juntas soldadas do PVDF/ Samanta Martins Lage Cedrola. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

X, 48 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Ilson Paranhos Pasqualino

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 45-48.

 PVDF. 2. Processamento. 3. Soldagem. I. Costa, Marysilvia Ferreira da, et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

"Ninguém cruza nosso caminho por acaso e nós não entramos na vida de ninguém sem nenhum motivo." Chico Xavier

#### Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus que nas maiores tribulações de minha vida, sempre me conduziu com serenidade e ponderação para a solução de tais problemas.

Aos meus pais, Cesar e Elena, pelo incontestável apoio e incentivo durante toda a minha vida acadêmica até os dias de hoje.

Aos meus irmãos Cesar Junior e Sabrina por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

A Professora Marysilvia Ferreira da Costa por ter aceitado o convite de orientação no desenvolvimento deste trabalho.

A professora Renata Antoun Simão por toda ajuda e carinho prestado.

Ao professor Ilson Paranhos Pasqualino por toda a ajuda dispensada.

A amiga Vilma por todo o carinho prestado a mim nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos da UFRJ por todos os momentos de estudo e descontração.

Aos colegas do IBQN, e principalmente ao Raul T. Nicolescu por ter me ajudado a terminar a minha dissertação de mestrado.

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

## DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO E CARACTERIZAÇÃO DE JUNTAS SOLDADAS DE PVDF

Samanta Martins Lage Cedrola

Setembro/2012

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa Ilson Paranhos Pasqualino

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Oleodutos e gasodutos constituem uma constante preocupação devido ao processo natural de envelhecimento. A inserção de tubos poliméricos conhecidos como liners, dentro da linha original se mostra uma excelente opção para recuperação interna de longos trechos de linhas. Dentre os materiais com bom potencial para essa aplicação encontra-se o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). Entretanto, como o processo de inserção não pode ser feito em uma única etapa existe necessidade de soldagem das seções do tubo polimérico durante o processo de instalação. O objetivo deste trabalho foi à otimização da metodologia da soldagem e caracterização da região soldada do PVDF. A primeira etapa consistiu no processamento do polímero via moldagem por compressão. Os corpos de prova obtidos foram então cortados e soldados utilizando-se o método de aquecimento por placas, com controle de tempo, temperatura e pressão de contato. A última etapa consistiu na observação da propriedade mecânica do material soldado utilizando-se ensaios de tração. A caracterização do material foi feita por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

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

## METHODOLOGICAL DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF WELDED JOINTS IN PVDF

Samanta Martins Lage Cedrola

September/2012

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa Ilson Paranhos Pasqualino

Department: Metallurgic and Materials Engineering

Pipelines for oil and gas exportation in petroleum industry are an issue of concern, due to the natural aging process caused by chemical interaction with different transported fluids. Installation of polymeric pipes called liners is a good option for rehabilitation of long segments of corroded pipelines. Among the potential materials for such application is Poly (vinylidene fluoride) (PVDF). Meanwhile the installation process cannot be carried out in one single step and the polymeric pipe must be cut in sections that are welded during the installation process. In this research welding methodology was studied aiming to optimize welding conditions and the mechanical properties of the joined materials. The first step was processing the PVDF via compression molding on different conditions. Then, the sample was cut and butt-welded. Welding parameters such as, time control, temperature and contact pressure were studied. Afterwards, the stress-strain properties of the welded material was evaluated and physical characterization was carried out by x-ray diffraction (DRX) and infrared spectra (FTIR).

# Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS	3
2.1. MALHA DUTOVIÁRIO	
3	
2.2. MATERIAIS PARA LINERS	10
2.3. PVDF	12
2.4. PROCESSAMENTO DE POLIMEROS	
14	
2.5. JUNTAS SOLDADAS	15
2.5.1. SOLDAGEM POR AR QUENTE	16
2.5.2. SOLDAGEM DIELETRICA POR CALOR	16
2.5.3. SOLDAGEM POR FRICÇÃO	
16	
2.5.4. SOLDAGEM VIBRACIONAL	17
2.5.5. SOLDAGEM POR ULTRASOM	18
2.5.6. SOLDAGEM COM FERRAMENTA QUENTE	18
2.5.7. SOLDAGEM POR AQUECIMENTO DE PLACAS	
18	
3. OBJETIVO DO TRABALHO	20
4. METODOLOGIA	21
4.1. PROCESSAMENTO DO PVDF	
22	
4.2. SOLDAGEM	23 4.3.
CARACTERIZAÇÃO	24
4.3.1. ENSAIO DE TRAÇÃO	24
4.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	25
4.3.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 PROCESSAMENTO	26
5.2 SOLDAGEM	29
5.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO	32
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	38
5.5 FTIR	41
6. CONCLUSÃO	44
6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	
44	
7. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

#### LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Malha dutoviário brasileira.
- Figura 2 Duto terrestre.
- Figura 3– Vazamento de óleo de um duto.
- Figura 4 Oleoduto rompido por corrosão.
- Figura 5 (a) Substituição dos dutos e (b) Dupla Calha Soldada.
- Figura 6 (a) Duto corroído; (b) Duto com liner.
- Figura 7 Método de instalação da inversão do liner.
- Figura 8 Liner de Polietileno não expandido e expandido.
- Figura 9 Esquema de obtenção do PE.
- Figura 10 Reação de obtenção do PVDF.
- Figura 11 Corpos de Prova segundo norma ASTM D638.
- Figura 12 Molde com cinco corpos de prova.
- Figura 13 Equipamento de solda pelo método de aquecimento por placas.
- Figura 14 Corpo de prova com cordão de solda, e sem solda no interior, condição de processamento C e de solda 1.
- Figura 15 (A) Corpo de solda com cordão de solda (B) Corpo de prova depois de lixado.
- Figura 16 Curva tensão deformação para o PVDF (A) condição C sem solda, (B)
- condição H sem solda, (C) condição C com solda, (D) condição H com solda.
- Figura 17 Curva tensão deformação (A) condição C com tratamento térmico antes da solda, (B) condição H com tratamento térmico antes da solda.
- Figura 18 Curva tensão deformação da condição H com tratamento térmico posterior ao processo de solda.
- Figura 19 Difratograma (A) condição C soldado e condição H soldado, (B) condição C e condição H.
- Figura 20 Espectro de FTIR comparando as condições C e H.
- Figura 21 Espectrogramas (A) Condição C soldado e (B) Condição H soldado.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Bandas de FTIR do PVDF.

Tabela 2 - Condições iniciais do processamento do PVDF.

Tabela 3 – Limite de escoamento para as diferentes condições de processamento apresentadas na Tabela 2.

Tabela 4 - Condições finais de processamento de moldagem por compressão.

Tabela 5 – Condições de soldagem do PVDF.

Tabela 6 — Limite de escoamento para as diferentes condições de processamento.

Tabela 7 - Média do limite de resistência e do alongamento das condições soldado e sem soldas obtidas do processamento com e sem tratamento térmico.

Tabela 8 – Média dos módulos de elasticidade das condições C e H com solda e sem solda.

Tabela 9 – Fases presente nas condições C e H sem solda e soldado.

Tabela 10 – Percentual de cristalinidade nas condições C e H sem solda e com solda.

## 1. INTRODUÇÃO

Oleodutos e gasodutos constituem uma constante preocupação para as operadoras devido ao processo natural de envelhecimento interno causado pelo contato com os diferentes fluidos transportados. Quando as tubulações atingem um determinado grau de envelhecimento devem ser substituídas ou recuperadas para evitar a ocorrência de falhas. As falhas podem ser causadas por erro de projeto, falha de material, defeito de construção, corrosão interna e externa, falha operacional, efeito das ações de terceiros, movimentação do solo, entre outros. Quando a ocorrência de defeitos ou estágio avançado de degradação é detectada, deve-se proceder com o abandono da linha e sua substituição ou a um processo de recuperação da linha toda.

A recuperação total ou parcial de longos trechos de linhas de transporte pode ser feita por *liners*, que são sistemas de reparo que consistem de tubos poliméricos introduzidos no tubo hospedeiro, evitando contato direto do fluido com o tubo metálico, estancando assim o processo de corrosão. A inserção do *liner* é feita em segmentos determinados pelo traçado da linha original, sendo que os segmentos inseridos são soldados para total recobrimento das paredes metálicas.

O polímero normalmente empregado na fabricação de liners é o polietileno (PE), devido a sua facilidade de processamento, soldagem e a flexibilidade de uso, além do baixo custo. Entretanto, algumas limitações são apontadas como importantes quando do emprego do PE, como a alta permeabilidade à gases e voláteis, inchamento quando em contato direto com fluidos apolares (petróleo, nafta, entre outros) e baixa resistência mecânica. Esses problemas são normalmente contornados com o emprego de tubos de parede espessa, o que acaba elevando o custo da fabricação e da instalação.

O PVDF (poli fluoreto de vinilideno), apesar de seu custo elevado, comparado ao PE, apresenta grande potencial para esta aplicação, devido a sua excelente resistência química e mecânica e baixa permeabilidade. Entretanto, como o processo de inserção não pode ser feito em uma única etapa devido aos desníveis e curvas do traçado da linha original, existe necessidade de soldagem do *liner* durante o processo de instalação.

Este tema é complexo e existem até hoje poucos estudos disponíveis na literatura (AWS, 1996) sobre a soldagem de materiais poliméricos em geral e, particularmente, do PVDF.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia de soldagem para o PVDF. A primeira etapa do trabalho constituiu-se no processamento

1

através da moldagem por compressão do material, variando-se os parâmetros para obtenção de amostras com propriedades similares àquelas encontradas nos materiais extrusados. O polímero obtido foi soldado pelo método das placas quentes. A última etapa do trabalho consistiu na observação da microestrutura da solda e sua caracterização, que ocorreu pelos ensaios de tração, difração de Raios-X e a espectroscopia no infravermelho (FTIR).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1. MALHA DUTOVIÁRIO

O sistema para produção e abastecimento de petróleo e derivados é composto pelos poços de produção, refinarias e centros de consumo. Apenas as refinarias podem ter localização definida em função de uma análise sócio-econômica e ambiental. Já os poços de produção podem estar a muitos quilômetros dos centros de consumo e o sistema de distribuição deve apresentar uma infra-estrutura de abastecimento eficiente. Consequentemente, o emprego de linhas de dutos para o transporte de óleo e seus derivados é apresentado como uma alternativa viável (JÚNIOR, 2004).

Segundo o anuário de 2009, a infraestrutura dutoviária nacional era composta de 547 dutos destinados à movimentação de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos. Esses dutos somaram 17 mil km de extensão, divididos em 11,7 mil km para transporte e 5,3 mil km para transferência (ANP, 2010). Um mapa da malha dutoviária brasileira é apresentada na Figura 1.



Figura 1- Malha dutoviária brasileira (Fonte: ANP, 2010).

Dutos são tubos que foram desenvolvidos para transportar líquido ou gases por longas distâncias. Os dutos podem ser classificados de acordo com o material que o tubo transporta em gasodutos, oleodutos e polidutos. Podem estar localizados na terra, no mar e no ar, podem passar por fazendas, montanhas, rios, mares, ruas e avenidas. Um exemplo de duto terrestre é mostrado na Figura 2. Sua funcionalidade é a interligação de píeres, terminais marítimos e fluviais, campos de produção de petróleo e gás e refinarias.



Figura 2 – Duto terrestre (Peker, 2010).

A avaliação da integridade estrutural de dutos é importante, pois propõe um conjunto de técnicas de informações multidisciplinares, muitas vezes considerando-se centenas de dados em diferentes formatos, para garantir que o material seja transportado de forma segura. Todo o duto possui defeitos provenientes do próprio processo de fabricação, gerados por envelhecimento natural ou decorrente do contato com produtos corrosivos. Essas imperfeições deverão ser avaliadas e sua evolução acompanhada. Não existe duto com risco zero, pois os defeitos estão sempre presentes. O risco de falhas e anormalidades é permanente (GASNET, 2009).

As falhas podem ser causadas por erro de projeto, falha de material, defeito de construção, corrosão interna e externa, falha operacional, defeitos das ações de terceiros, movimentação do solo. A gravidade de defeitos que podem causar falhas 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.

Para que o transporte de produtos através de dutos seja eficiente é necessário seguir as normas internacionais de segurança. Deve-se observar que a segurança do sistema dutoviário está relacionada com a freqüência de acidentes e com os danos ambientais. Em países cuja legislação ambiental vem se tornando cada vez mais rigorosa, como no caso do Brasil, há uma maior fiscalização das companhias que causam vazamentos e prejuízos ao meio ambiente (JÚNIOR, 2004). A imagem de um vazamento de óleo é apresentada na Figura 3 mostrando os danos ambientais causados pela falha de um duto enterrado.



Figura 3- Vazamento de óleo de um duto. (CETESB, 2005)

Os defeitos de dutos são classificados em três grupos. No primeiro estão os defeitos volumétricos, que são relacionados aos materiais metálicos, corrosão interna ou externa, erosão, sulco e cava. No segundo estão os defeitos geométricos que são relacionados à mudança de forma como mossa, ovalização, enrugamento e flambagem local e no último estão os defeitos planares que se apresentam em formas de trincas, dupla laminação e desalinhamento de solda.

A corrosão é a principal causa de falhas em dutos, que causa redução na espessura da parede dos tubos. A Figura 4 mostra a imagem de um tubo rompido devido a um processo avançado de corrosão. A corrosão pode ser externa ou interna e ocorrer por falha na proteção catódica, danos de revestimento externo, presença de umidade ou água no produto transportado, entre outros.



Figura 4 – Oleoduto rompido por corrosão. (CETESB, 2010)

No caso de linhas extensas e/ou acesso restrito é necessário o uso de um equipamento de inspeção capaz de percorrer todo o duto medindo a espessura de suas paredes. Uma vez constatada a necessidade de reparos em pequenos trechos das linhas, alguns métodos podem ser empregados dependendo do tipo de reparo e da localização da linha:

- Corte e substituição Em casos de severa corrosão pode ocorrer a troca de parte ou todo o tubo, ocasionando a parada da produção para a troca ou a instalação do reparo que, em muitos casos pode acontecer em locais de difícil acesso, como observado na Figura 5 (a).
- Dupla calha soldada Duas meias-calhas são soldadas envolvendo o duto na região corroída, como observado na Figura 5(b).
- Dupla calha com enchimento Uma luva com o diâmetro maior que o diâmetro do duto envolve a região deteriorada. Usa-se um espaçador para estabelecer a distância entre o duto e a luva, que é preenchido com resina para promover a adesão da luva.
- Reparo com material compósito O material compósito é aplicado na região da falha, usado de forma definitiva para casos de corrosão externa.



Figura 5 – (a) Substituição dos dutos e (b) Dupla Calha Soldada. (NCPAN, 2010)

Quando o problema de deterioração ocorre na linha como um todo ou em trechos longos da mesma, uma opção viável é a técnica de recuperação via *liner*. O *liner* é um tubo polimérico que é introduzido no interior do duto (tubo hospedeiro) evitando contato do fluido com o tubo metálico, estancando assim o processo de corrosão. As técnicas de reabilitação de dutos empregando *liners* prolongam a vida útil da linha deteriorada, sendo ainda vantajosas devido a não necessidade da substituição das tubulações e por dispensar escavações em todo o trecho da linha (*trenchless*).

Entretanto esta técnica é pouco utilizada na indústria de petróleo mundial e no Brasil, mas já é utilizada com sucesso em linhas de distribuição de gás, esgoto e água.

A Figura 6 mostra a superfície interna de um duto corroído (A) e de um duto hospedeiro com *liner* (B).



Figura 6 – (a) Duto corroído; (b) Duto com liner (SUNCOAST, 2010).

Existem diversas técnicas de aplicação de *liners*, tais como *Cured-In-Place Pipe* (CIPP), *Fold-and-Formed Pipes* (FFP) e *Slipling* (REDA, 2005)

O sistema que permite reparos a partir da colocação de um liner por pontos de entrada ou por um canal de acesso ao duto enterrado é o CIPP. O *liner* para instalação consiste de uma membrana polimérica que, dependendo da aplicação, possui normalmente uma espessura menor que 1 mm, e que tem um dos seus lados impregnado com uma resina e catalisador. É instalado, conforme mostrado no esquema da Figura 7, através da inversão da parte do *liner* que está impregnada com resina para o interior do tubo corroído e utilizando-se água quente ou vapor para curar a resina. O *liner* irá aderir à superfície interna do duto deteriorado. O diâmetro externo do *liner* curado é geralmente projetado para ser igual ou levemente menor que o diâmetro interno do tubo hospedeiro (REDA, 2005).



Figura 7 – Método de instalação da inversão do *liner*. (GASTECHNOLOGY, 2010)

Algumas empresas introduziram um sistema em que o duto polimérico é dobrado e colocado no duto hospedeiro. Estes sistemas normalmente utilizam materiais termoplásticos que são dobrados em uma seção transversal para serem facilmente instalados nos tubos metálicos. Os materiais são extrusados e, normalmente, são empregados PVC ou polietileno (PE). Os *liners* são dobrados longitudinalmente com a geometria de U ou C durante seu processo de fabricação. Após instalação, é aplicada uma variação de pressão interna com água quente ou vapor até atingir a temperatura na qual o *liner* se expanda tomando a forma do duto hospedeiro. O *liner* instalado resfria espontaneamente permanecendo bem ajustado ao duto hospedeiro. Entretanto a formação de bolsões de ar entre o *liner* e o duto hospedeiro pode levar ao colapsamento

da estrutura devido à memória de forma do *liner*, que sob determinada pressão *r* pode voltar à geometria original de U ou C. A Figura 8 mostra o liner quando instalado com a geometria de U ou C e outro quando o liner é expandido no duto hospedeiro.(GASTECHNOLOGY, 2010)



Figura 8 – Liner de Polietileno não expandido e expandido. (GLOBALSPEC, 2010)

O método de Slipling ocorre quando o *liner* possui um diâmetro menor que o diâmetro interno do duto hospedeiro, o que gera um espaço anular. Suas principais vantagens são o baixo custo e a simplicidade na instalação. Este método apresenta uma variação onde a propriedade do PVC e do PE que permite uma redução de diâmetro temporária ou mudança temporária na sua forma antes da instalação no duto hospedeiro, é utilizada. Assim, o *liner* é fabricado com um diâmetro ligeiramente superior ao diâmetro interno do hospedeiro. Durante a instalação o diâmetro é reduzido com o auxilio de ferramenta adequada. Uma vez instalado, o *liner* é expandido formando um revestimento perfeitamente acoplado ao tubo hospedeiro, evitando assim a formação de espaço anular (GASTECHNOLOGY, 2010).

A principal causa de falha de *liners* é o colapso devido à pressão hidrostática provocada pelos fluidos.

O colapso do *liner* ocorre através dos fluidos que entram no tubo através dos defeitos das paredes ou permeação de gases criando bolsões entre o duto hospedeiro e o *liner*.

#### 2.2. MATERIAIS PARA LINERS

As propriedades de um material polimérico dependem de sua massa molar, distribuição de massa molar, e da extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica que são controlados pelo processo de polimerização e processamento.

Para aplicação em *liners* os materiais poliméricos devem apresentar, além de propriedades mecânicas adequadas, facilidade de processamento, soldabilidade, resistência química, baixa permeabilidade, entre outros.

Os materiais poliméricos mais freqüentemente empregados na indústria de petróleo são normalmente termoplásticos semicristalinos devido a sua facilidade de processamento e a flexibilidade de uso, além da baixa densidade, que fazem deles o complemento desejável para outros materiais, como os metais utilizados na construção de equipamentos (BOYER, 2005). Dificilmente os materiais poliméricos formam uma barreira eficiente à permeação de moléculas de gás ou vapor devido às elevadas distâncias intermoleculares associadas ao movimento térmico das cadeias. Portanto, altas pressões e temperaturas podem aumentar as taxas de permeação e de absorção em alguns termoplásticos, o que pode comprometer a resistência mecânica e a eficiência desses materiais. A deformação e a relaxação também variam com a temperatura, aumentando geralmente com a elevação da mesma (R.N.R. SANTOS, 2006).

Os materiais empregados mais comumente na recuperação de tubulações de água e esgoto são o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o poli (cloreto de vinilideno) (PVC) (ABRAHAN, 1999). A escolha do material está diretamente relacionada à composição do fluido transportado visto que materiais poliméricos são suscetíveis à presença de alguns compostos químicos. Alguns materiais poliméricos com potencial utilização em *liners* são PE, polietileno reticulado (PEX) ou PVDF (BOYER, 2005).

O PE é o plástico mais comum no mundo e seu consumo está crescendo constantemente (GALLI, 2003). O esquema de obtenção do PE é mostrado na Figura 9. Trata-se de um termoplástico limitado a certas aplicações devido ao seu baixo ponto de fusão, solubilidade ou inchamento em hidrocarbonetos (KHONAKDAR, 2003). Apesar de sua simplicidade química é capaz de exibir uma ampla faixa de diferentes formas lamelares e estruturas, dependendo do grau e comprimento das ramificações.



Figura 9 – Esquema de obtenção do PE.

O PE apresenta algumas vantagens em relação aos demais materiais para *liners* como o baixo custo e facilidade de processamento e soldagem. Porém sua maior desvantagem está na elevada permeabilidade diante dos voláteis ou mesmo dos produtos transportados, que podem levar à formação de bolsões de gás entre o duto metálico e o *liner*. Com a variação das pressões internas de operação das linhas, essas regiões são mais susceptíveis ao colapso, com interrupção total ou parcial do fluxo na linha. Uma das soluções encontradas para evitar esse problema é a instalação de válvulas de alivio ao longo da linha, que permitem a retirada desses gases. Outra solução que também é utilizado na indústria é o aumento da espessura do PE. Em ambos os casos, existe um custo de material e operação envolvidos.

Outro problema associado ao PE é a baixa resistência a temperatura e a fluência. Uma forma de contornar esses problemas é através da reticulação. Esse processo para o PE pode ser obtido de duas formas. A primeira acontece durante o processamento e a outra forma em duas etapas. Para aplicações em dutos há a necessidade de solda entre os segmentos e por isso a primeira etapa ocorre a grafitização do silano, quando o material é processado. Já o processo de reticulação do material por temperatura e vapor acontece na instalação do *liner*. Uma desvantagem deste material para dutos é que muitas vezes o processo de reticulação tem inicio antes de terminada a instalação, principalmente em regiões de clima quente e úmido. As vantagens do PEX é ser mais resistente termicamente e mecanicamente que o PE não reticulado, devido à necessidade de uma maior força para separar suas cadeias. O PVDF é um polímero semicristalino de alto desempenho que é formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno (OHIGASHI, 1992). A Figura 11 mostra a reação de obtenção do PVDF. A ligação entre os átomos de flúor e de carbono é muito rígida e apresenta elevada polaridade. Geralmente é obtido pela polimerização que envolve sistema de iniciação via radical livre em emulsão ou suspensão. Os estudos mostram que a degradação térmica do polímero é rápida para temperaturas acima de 375°C emitindo acido fluorídrico anidro. As vantagens do uso deste material são a boa resistência química e mecânica (BRANDRUP, 1999). Além disso, o PVDF tem excelentes propriedades mecânicas. A temperatura de fusão varia consideravelmente com as condições de polimerização, que influencia também a peso molecular media e os parâmetros de processamento, como a pressão, por exemplo (MATSUSHIGE, 1978).



Figura 10 – Reação de obtenção do PVDF

O PVDF apresenta polimorfismo e, dependendo das condições de processamento, pode apresentar uma das quatro fases cristalinas diferentes,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , $\delta$  (MOHAJIR, 2001).

A fase mais comum é a  $\alpha$  apolar obtida pelo resfriamento a partir do estado fundido. Esta fase apresenta um distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia, devido a sua forma helicoidal, (LOVINGER, 1982). A fase  $\alpha$  do PVDF é favorecida a temperaturas acima de 100°C. Normalmente, essa é a fase dominante no PVDF usado em tubulações, componentes de máquinas ou tanques para ambientes severos.

Já a fase  $\beta$  é obtida para temperaturas inferiores a 90°C, através do estiramento mecânico da fase  $\alpha$ . Este tipo de fase resulta em um material com propriedades piezolétricas e piroelétricas.

A fase  $\gamma$  é apolar é cristalizada a partir do estado fundido em temperaturas superiores a 155°C e longos períodos de tempos, maiores que 6 horas. A cristalização do

fundido pode favorecer o crescimento da fase  $\gamma$  em relação à fase  $\alpha$ , sendo esse efeito mais pronunciado a temperaturas elevadas (LOVINGER, 1982).

A fase  $\delta$  é obtida a partir da fase  $\alpha$  aplicando-se um campo elétrico que induz um dipolo elétrico invertido nas cadeias e diferente modo de empacotamento gerando uma versão polar da fase  $\alpha$  (NAEGELE, 1978).

O PVDF apresenta duas fases amorfas distintas, uma chamada de fase amorfa livre e a outra de fase amorfa restrita, sendo essa restrição dada pela porção cristalina que impede a movimentação da parte amorfa. Sua fase amorfa livre possui transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, aproximadamente -34 °C. Já para sua fase amorfa restrita essa transição não é bem definida, tendo em vista que essa transição pode ser confundida com alguma mobilidade de defeito cristalino e varia com o grau de cristalinidade. Essas transições térmicas são caracterizadas por um aumento de mobilidade e a movimentação das cadeias poliméricas tornando assim o material bem flexível à temperatura ambiente. A temperatura de fusão ocorre numa faixa de 165 a 189°C, valores que dependem do método de cristalização ou da sua cristalização (NAEGELE, 1978).

As propriedades químicas e mecânicas do PVDF são dependentes de suas fases. Uma das formas de indicação destas fases no material é no ensaio de caracterização feito no FTIR, espectroscopia no infravermelho. Nesse ensaio são apresentados os espectros, que são relacionados a vibração dos grupos funcionais, no caso do PVDF as cadeias, tais como, CH, CF2. O espectro no infravermelho do PVDF está na faixa de 8000 a 400 cm<sup>-1</sup> (YALING JI et al, 2008), e as bandas são mostradas na Tabela1.

FASE	BANDAS (cm <sup>-1</sup> )
α	489, 530, 615, 766, 795, 855, 976
β	511, 840, 1279
γ	778, 812, 840, 1234

Tabela 1- Bandas de FTIR do PVDF (YE. BORMASHENKO et al, 2004)

O PVDF apresenta baixa permeabilidade, o que, para aplicações como *liners* é importante porque se pode utilizar pequenas espessuras quando comparado ao PE. Devido as suas propriedades mecânicas, térmicas e de baixa permeabilidade o PVDF apresenta-se com excelente potencial para aplicação como *liner*.

#### 2.4. PROCESSAMENTO DE POLIMEROS

Os materiais poliméricos podem ser processados por diversas técnicas, visando o melhor aproveitamento de suas propriedades. Neste trabalho veremos apenas os processos de interesse para o estudo do PVDF visando a aplicação em *liner*, que são fabricados por extrusão. Nesse caso, estudos de laboratórios deveriam ser conduzidos preferencialmente em corpos de prova retirados de tubos extrusados. Entretanto, ocorrem uma série de inconvenientes associados ao processo de retirada dos corpos e ao raio de curvatura inerente à geometria. Assim optou-se por estudar o PVDF moldado por compressão, comparando-se as propriedades mecânicas com as obtidas para o mesmo PVDF extrusado, como será explicado adiante. Dessa forma serão apresentados os dois processos de fabricação.

A extrusão é obtida à medida que a massa fundida é forçada através do orifício de uma matriz. Os parâmetros que podem ser modificados na extrusora são as zonas de temperatura e a rotação, que servem para homogeneizar o material processado. O orifício da matriz pode ter diversas formas. Essa técnica produz perfis contínuos que possuem geometria de seção constante, como nos l*iners*. A temperatura de processamento do PVDF por essa técnica varia entre 200° a 240°C. Em geral, as zonas de temperatura e o excesso de cisalhamento devem ser evitados, pois podem induzir a formação de uma porcentagem de fase gama, que o leva a menor estabilidade térmica. (SOLVAY, 2009).

A moldagem por compressão é um processo que ocorre em três etapas: aquecimento e fusão, compressão do material fundido e resfriamento. O molde é idealmente fechado, calor e pressão são aplicados, tornando assim o material viscoso com capacidade de se ajustar na forma do molde. O resfriamento é determinante no processo porque se acontecer de forma rápida pode gerar um gradiente de temperatura elevado, criando tensões internas residuais (SOLVAY, 2009). Quando possível, a fim de reduzir as tensões internas do material, é necessário um recozimento a temperatura adequada, que para o caso do PVDF é de cerca de 150°C por aproximadamente uma hora. A esta temperatura de recozimento a maioria dos materiais termoplásticos têm seu histórico termomecânico apagado sem alterações na forma geométrica (NAEGELE, 1978).

14

#### 2.5. JUNTAS SOLDADAS

O processo de soldagem é importante para a instalação de *liners*, pois os dutos são fabricados industrialmente e transportados com determinados comprimentos, que dependem de fatores como, por exemplo, o diâmetro da linha. Além disso, o tamanho dos segmentos dos *liners* é definido de acordo com o traçado da linha onde o mesmo será instalado. Para obtenção de uma proteção contínua, os segmentos devem ser unidos, sendo a soldagem uma opção de custo relativamente baixo e que pode ser facilmente realizada em campo. Entretanto, a solda precisa ser resistente para suportar a tração durante o processo de instalação.

A utilização de juntas rosqueadas não é uma opção viável por aumentar o peso, quando comparadas com as juntas soldadas, bem como o tempo de processamento do tubo. Além disso, as juntas soldados, desde que executadas corretamente, são estanques não havendo a necessidade de recorrer a nenhum tipo de artifício para prevenir vazamentos mesmo sob pressões elevadas (MARQUES, 2005).

A técnica de soldagem utilizada para polímeros termoplásticos baseia-se na aplicação localizada de calor na região da união, até a fusão do material, seguida da formação da união e solidificação do material fundido (SOUZA, 2005). Para esta técnica ser utilizada devem-se considerar alguns parâmetros tais como, resistência, forma e tamanho das peças. Em cada tipo de solda é importante se estabelecer parâmetros como tempo e temperatura que sejam capazes de fundir as superfícies dos polímeros, e a pressão aplicada, que mantém as peças em contato durante o resfriamento. Calor excessivo pode causar fluxo do fundido e até a degradação da resina, porém o calor insuficiente produz soldas fracas (AWS, 1996).

Um dos mecanismos que podem ocorrer durante o processo de soldagem é a cisão de cadeias, que em seguida são recombinadas via ligações covalentes. A cisão das cadeias ocorre devido às pequenas energias de ligação das cadeias poliméricas. A energia de superficie e a geometria são a força motriz para a soldagem. Então, as propriedades da superficie e sua energia são importantes para o processo de soldagem (POLYMERWELDING, 2010).

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a soldagem de materiais poliméricos: por ar quente, dielétrica por calor, por fricção, vibracional, por ultra-som, por ferramenta quente, por aquecimento de placas.

15

#### 2.5.1. SOLDAGEM POR AR QUENTE

A maioria dos termoplásticos pode ser soldada por ar quente, porém esta técnica vem sendo particularmente aplicada para o PVC, em produtos como reservatórios e tubulações. Na soldagem por ar quente, utiliza-se uma corrente de gás aquecido, geralmente o próprio ar, que aquece a chapa a ser soldada e, ao mesmo tempo, aquece uma haste ou vareta do mesmo material ou de um polímero compatível, o qual participa como material de adição. O processo de soldagem depende de uma particular combinação de temperatura e pressão entre a vareta e as faces da junta. Na soldagem por ar quente as peças são aquecidas a uma temperatura de aproximadamente 350°C e então perfiladas, limpas e fixadas para aplicação da pistola de ar quente. Normalmente a pistola permanece a uma distância de aproximadamente 5 milímetros da peça, e possui um fluxo de gás quente em sua ponta, sempre mantendo a vareta na posição correta.

Este método não é indicado para materiais carregados e é usado somente para unir materiais com espessuras maiores que 1,5 mm. Dentre as vantagens reportadas para este tipo de solda está a boa resistência mecânica (GUMBLETON, 1989).

#### 2.5.2. SOLDAGEM DIELETRICA POR CALOR

A soldagem dielétrica utiliza eletricidade ou ondas eletrônicas, a partir de um gerador de corrente alternada, passando através de chapa ou filme polimérico. Essas ondas provocam uma "fricção" molecular dentro do material com módulo de perda dielétrica suficiente para obter calor no interior do material. Aplicando-se pressão e um tempo suficiente de resfriamento, uma ligação covalente será formada. Esse tipo de soldagem pode ser aplicado a termoplásticos. Em casos onde o módulo de perda é baixo, altas freqüências devem ser utilizadas, o que implica no uso de equipamentos mais caros. Atualmente, a soldagem dielétrica é aplicada na soldagem de filmes vinílicos e em camadas para produtos como capas de chuva, infláveis, cortinas para chuveiro, e paineis de porta do carro. (AWS, 1996).

#### 2.5.3. SOLDAGEM POR FRICÇÃO

Neste processo duas superfícies são atritadas até que a fricção crie calor suficiente para fundí-las. Quase todos os termoplásticos rígidos podem ser soldados por

este processo. Suas vantagens pricipais são a resistência e boa estética da solda, além da minimização de oxidação nas superfícies aquecidas que estão em contato direto entre si. A principal desvantagem deste tipo de solda é a limitação a uma área circular devido ao processo de fricção por atrito.

A soldagem por fricção involve a rotação de uma parte contra a outra da peça. O atrito e a pressão entre as partes são mantidos por tempo suficiente para gerar calor e fundir as superfícies do material. O calor do atrito é suficiente para fundir as superfícies sem afetar a temperatura do material fora da superfície de contato. Quando calor adequado é gerado, aplica-se pressão para retirar bolhas e distribuir o fundido uniformemente. A pressão é mantida até a solidificação da solda.

O esquema básico de um equipamento para soldagem por fricção é um motor que é ligado à ferramenta rotacional por uma correia. Um cilindro pneumático é o responsável por acionar verticalmente a ferramenta. Um temporizador e válvula de pressão servem para controlar o cilindro pneumático. Os principais parâmetros da soldagem por fricção são a velocidade de rotação, pressão entre as superfícies e tempo de rotação. A velocidade de rotação depende do diâmetro a ser soldado. Durante o processo, a pressão elimina bolhas, contaminações e excesso de material da solda. O tempo deve garantir que o material seja fundido e deve controlar o momento de parada do equipamento. Existem dois métodos de soldagem por fricção: por pivot e por inércia. A velocidade e pressão aplicadas ao sistema são controladas da mesma forma (AWS, 1996).

#### 2.5.4. SOLDAGEM VIBRACIONAL

Este tipo de solda é uma variação da soldagem por fricção. Na soldagem vibracional, o calor de atrito é gerado pela pressão de duas superfícies poliméricas que vibram com diferença de fase. Depois de um resfriamento sob pressão as partes estarão soldadas. As máquinas de soldagem vibracional operam com baixas frequências, cerca de 90 a 240 Hz. A amplitude do deslocamento pode variar de 3 a 6 mm. Apesar do tempo de resfriamento, entre 2 e 3 segundos, ser maior que a soldagem por fricção ou por ultrasom, é muito menor que os ciclos de soldagem por placa quente ou por solvente. Com essa técnica, é possível soldar partes com comprimento de até 50 cm. A solda básica aplicada é a solda na extremidade e há a necessidade de um flange para

garantir uma superfície adequada, a menos que a parede seja espessa. Aplicações típicas da soldagem vibracional são bombas de combustível, tanques e válvulas (AWS, 1996).

#### 2.5.5. SOLDAGEM POR ULTRASOM

A soldagem por ultrasom envolve frequências de 20000Hz. Esse sinal é convertido em movimento de uma parte de metal que se situa entre as duas superfícies poliméricas a serem unidas. A fricção, devido a vibração, provoca a fusão do polímero. A parte de metal é então retirada e as partes fundidas são pressionas para a formação da solda. Os parâmetros a serem observados são o ponto de fusão, geometria e dimensão da peça. As vantagens deste tipo de processo são a substituição de fixações mecânicas, segurança na união, redução de risco da ação química sobre o plástico, soldagem dissimilar, rapidez do processo. A complexidade e irregularidade da peça podem impor restrições à soldagem por ultrassom (INFOSOLDA, 2010).

## 2.5.6. SOLDAGEM COM FERRAMENTA QUENTE

A soldagem por ferramenta quente ocorre quando os extremos são fundidos, colocados em contato e solidificados sob pressão. As ferramentas que se incluem nesta descrição são aquecedores elétricos, ferros quentes e pistolas de soldagem. Há uma certa dificuldade no controle de parâmetros da ferramenta como temperatura e pressão que faz esta técnica não ser muito utilizada.

## 2.5.7. SOLDAGEM POR AQUECIMENTO DE PLACAS

O aquecimento de placas formam fortes soldas. Estas junções possuem poucos vazios e resistência mecânica muito semelhantes às do material base. Esta técnica é utilizada somente para materiais do mesmo tipo. As placas são normalmente constituídas de alumínio, apesar de latão e aço inox poderem ser também utilizados. Existem dois tipos básicos de soldagem por placa quente: *butt welding*, referente à solda de extremidades e *groove welding* ou solda de encaixe.

No processo por *butt welding*, as partes a serem soldadas são postas em contato com a placa metálica aquecida até que haja fusão da superfície do material polimérico. As partes são então pressionadas entre si. Quando o plástico se torna viscoso e um aumento de aproximadamente metade de sua espessura pode ser visto, a pressão é removida. Entretanto para evitar tensões no material polimérico as placas a serem soldados são mantidas em contato. A aplicação da pressão ocorre até a solidificação.

No groove welding ou solda de encaixe há o derretimento apenas de uma das partes, enquanto a outra parte é apenas aquecida. Ha flexibilidade com relação à forma, tamanho e localização do agente e, portanto da solda. Não existem grandes restrições com relação ao tipo de polímero (AWS, 1996).

Este foi o processo de soldagem escolhido para esse trabalho devido a sua grande utilização na indústria do petroleo e simplicidade do processo.

#### **3.OBJETIVO DO TRABALHO**

A inserção de tubos poliméricos conhecidos como *liners*, dentro do tubo metálico original se mostra uma excelente opção para recuperação de longos trechos de linhas, independente de sua localização. Entretanto, como o processo de inserção não pode ser feito em uma única etapa devido aos desníveis e curvas do traçado da linha original, existe necessidade de soldagem do *liner* durante o processo de instalação. Visando a utilização de PVDF como *liner*, esse trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma metodologia otimizada de soldagem para esse material.

Para atingir o objetivo geral, alguns objetivos específicos foram definidos:

- Otimização das condições de processamento via moldagem por compressão, variando-se os parâmetros do sentido de obter propriedades mecânicas similares às do mesmo material quando processado por extrusão,
- Otimização dos parâmetros experimentais empregando o método de aquecimento por placas, com controle de tempo, temperatura e pressão de contato,
- Avaliação mecânica e da microestrutura do material pós-soldagem para identificar possíveis alterações que possam comprometer o desempenho do material.

#### 4. METODOLOGIA

O material empregado neste trabalho é o PVDF copolímero comercializado pela Solvay-Solexis como SOLEF 60512. Esses copolímeros, com alto teor de flúor, são caracterizados pela menor susceptibilidade a trincas por tensão, menor cristalinidade e maior flexibilidade que o homopolímero PVDF, sem que haja perda considerável da resistência química (SOLVAY, 2009). O Solef® 60512 é uma blenda do homopolímero PVDF, com o copolímero de PVDF com CTFE, P(VF2-CTFE), desenvolvido especialmente para uso na indústria de petróleo. De acordo com o fabricante, essas blendas combinam a boa flexibilidade, boas propriedades termomecânicas e baixa permeabilidade do copolímero P(VF2-CTFE), com a boa resistência química do PVDF homopolímero (SOLVAY, 2009). A cristalinidade estimada é de 45% para este copolímero, que consiste de 33% de PVDF e 67% de P(VF2-CTFE) (VON SOLMS, 2005).

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas. Na primeira foi feita a otimização das condições de processamento do PVDF, processado via moldagem por compressão, em corpos de prova (CP) do tipo V, segundo a norma ASTM D638, com três mm de espessura, cujo desenho é mostrado na Fig. 11. Esses CPs foram cortados ao meio e soldados pelo processo por aquecimento de placas. Em seguida foi feita a caracterização do cordão de solda, para observar se houve mudança na estrutura cristalina e nas propriedades mecânicas.



Figura 11 – Corpos de Prova segundo norma ASTM D638.

#### 4.1. PROCESSAMENTO DO PVDF

Industrialmente, o processamento de tubos poliméricos se dá por extrusão. Entretanto, a obtenção de CP a partir de tubos implica em uma série de problemas para manipulação e caracterização dos mesmos, devido à curvatura. Dessa forma, optou-se por utilizar o processamento via moldagem por compressão utilizando-se o mesmo grau do material extrusado. O controle das propriedades foi feito pela comparação das propriedades mecânicas dos materiais processados com um banco de dados já existente no LabPol/PEMM que possui informações para o polímero extrusado.

O processamento foi feito utilizando-se um prensa MARCONI modelo MA 098/A, em molde mostrado na Fig. 12. As condições iniciais de processamento foram definidas a partir de um trabalho anterior onde foram otimizados os parâmetros de processamentos na prensa e as condições do resfriamento. Estes valores foram obtidos para o homopolímero PVDF e a partir da condição de uma temperatura de 190°C com uma pressão de 6 toneladas por 15 minutos e o um resfriamento de 40°C (CORDEIRO, 2009) sendo observados parâmetros que são de interesse como temperatura da prensa, tempo de residência, degasagem, temperatura do banho e o tempo de permanência. A

partir da condição inicial foram realizadas variações nos parâmetros até obtenção de CPs com propriedades consideradas satisfatórias.

Os CPs eram removidos do molde com certa dificuldade, pois era feito um descolamento do molde seguido da retirada da rebarba com a ajuda de um estilete.

Após sua fabricação, os corpos de prova eram cortados com um disco de precisão, para que a superfície a ser soldada ficasse lisa para garantir maior contato com o ferro de solda.



Figura 12 - Molde para cinco corpos de prova.

## 4.2. SOLDAGEM

O método de soldagem mais comumente empregado para materiais poliméricos é o de aquecimento por placas. Para isso, foi utilizado um aparato fabricado no Laboratório de Tecnologia Submarina, (LTS) da COPPE/UFRJ, mostrado na Figura 13. Este equipamento possui um sistema para fixação do CP, permitindo assim um fácil alinhamento do CP durante o processo de soldagem. O dispositivo é conectado a uma célula de carga que permite medir a pressão aplicada durante a soldagem. Um ferro de solda é utilizado para aquecer material, entrando em contato com as extremidades a serem soladas durante um determinado período de tempo. Em seguida é aplicada uma força para manter as extremidades em contato durante a solidificação do material. Os parâmetros a serem avaliados são a temperatura do ferro de solda, a pressão aplicada e o tempo de permanência do ferro de solda.



Figura 13 – Equipamento de solda pelo método de aquecimento por placas.

## 4.3. CARACTERIZAÇÃO

A região da solda foi caracterizada por diferentes técnicas com o intuito de se avaliar sua resistência mecânica, bem como possíveis alterações no grau e na estrutura cristalina do PVDF. As técnicas utilizadas foram ensaios de tração, para avaliar o comportamento mecânico na solda, difração de raios-X (DRX) e FTIR, para avaliar o grau de cristalinidade do material.

## 4.3.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio INSTRON 5567, disponível no LabPol/PEMM. Para esse trabalho, foi utilizado um extensômetro com 0,02% de capacidade máxima de deformação e os ensaios realizados a temperatura ambiente com velocidade de travessão de 50 mm/min. Para cada condição foram ensaiados em média cinco corpos de prova tipo V segundo a norma ASTM D638.

Para se avaliar a eficiência da solda foram comparados os valores de limite de escoamento, módulo de elasticidade e deformação na ruptura do CP soldado com o material processado sem solda. As mudanças nas propriedades mecânicas induzidas pelo processo de soldagem foram avaliadas. A partir desses resultados, novos

parâmetros para o processo de soldagem foram definidos até a obtenção de propriedades mecânicas consideradas adequadas.

## 4.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O ensaio de difração por Raios-X (DRX) foi realizado no equipamento XRD-6000 da SHIMADZU disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. A faixa utilizada para o PVDF foi de 5°<20<50°, passo de 0,04 e varredura de 2° min<sup>-1</sup>. Foram determinados os picos cristalinos, e a cristalinidade do material para então observar se houve mudanças significativas nas fases do material soldado.

### 4.3.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO - FTIR

A análise foi realizada em equipamento PERKIN ELMER SPECTRUM 100 disponível no LMCM do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, na região de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>. Para esta caracterização as amostras foram polidas com lixa 220, com o intuito de eliminar possíveis interferências da rugosidade no espectro obtido.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 PROCESSAMENTO

O processamento por moldagem por compressão foi realizado partindo-se de parâmetros experimentais obtidos previamente no LabPoL para um PVDF homopolímero. Assim, a condição inicial utilizada foi temperatura de 190°C e uma pressão de seis toneladas aplicadas ao conjunto molde-material, por 15 minutos, com três degasagens. As degasagens, que consistem em um alívio de toda pressão aplicada seguida de rápida aplicação da mesma pressão no material, se fazem necessárias para retirada de gases e vapores, evitando-se a formação de bolhas e defeitos. Em seguida foi feito o resfriamento em etapas do conjunto, primeiramente, com as placas em contato a 40°C por dez minutos, seguido do resfriamento total até a temperatura ambiente. Esta condição foi denominada condição A e seus parâmetros são mostrados na Tabela 2.

Os CPs obtidos a partir dessa condição não foram aprovados na inspeção visual, uma vez que foi observada falta de fusão dos pellets e a placa não apresentou homogeneidade.

Condições	Temperatura da Prensa (°C)	Pressão aplicada (Ton)	Tempo de residência (min)	Temperatura de Resfriamento (°C)	Tempo de resfriamento (min)	Quantidade de Degasagens
Α	190	6	15	40	10	3
В	230	6	15	40	10	3
С	230	6	10	80	10	3
D	230	8	10	80	10	10
Е	230	8	8 10		10	2
F	230	4	10	80	10	10
G	230	4	10	80	10	2
Н	220	6	5	80	5	3

	Tabela 2 – Co	ondicões	iniciais de	o processamento	do PV	DF.
--	---------------	----------	-------------	-----------------	-------	-----

Partindo-se dos resultados dessa primeira condição e dos parâmetros de literatura, como por exemplo, a temperatura na qual se inicia a fusão do PVDF que é aproximadamente 171°C e sua degradação térmica em 375°C (KIRK et al,1980),

definiu-se novos conjuntos de parâmetros visando a obtenção de CPs com propriedades adequadas.

A primeira alteração, denominada condição B, consistiu em elevar-se a temperatura da prensa para 230 °C mantendo-se as demais condições. Esse processamento levou à obtenção de uma placa homogênea, porém com superfície de coloração levemente amarelada indicando uma provável oxidação, devido ao tempo que a placa ficou na prensa.

Modificou-se então a temperatura de resfriamento para 80° C, mas mantendo todos os outros parâmetros constantes. Esse valor foi indicado por um fabricante de *risers*, sendo adotado porque segundo o fabricante, essa condição é importante para obtenção de cristalinidade segundo a obtida na literatura de aproximadamente 45%. Por isso, o tempo de residência na prensa foi reduzido de 15 para 10 minutos e essa condição foi denominada C.

A partir dessa última condição C, variaram-se os parâmetros de pressão aplicada e quantidade de degasagens em 2, 3 e 10 condições C, D, F e G para verificar a influencia desses parâmetros nas propriedades de interesse e assim obter um CP com valores de limite de escoamento e deformação mais próximos possível dos valores obtidos para CPs obtidos a partir de material extrusado e dentro da faixa definida pelo fabricante, como explicado abaixo. Para diminuir uma provável oxidação das placas, pois os CPs ainda se apresentavam ligeiramente amareladas após a solda, foram variados o tempo de residência do material na prensa de 10 para 5 minutos e sua temperatura de 230 para 220°C, esta condição é apresentada como H.

Foram realizados ensaios de tração nos corpos de prova das diferentes condições de processamento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3, com as respectivas condições de processamento. De acordo com o fabricante, o PVDF apresenta limite de escoamento entre 35 a 40 MPa (SOLVAY, 2009). Observa-se na Tabela 3 que a condição A não foi feito o ensaio porque não consegui uma placa homogênea .Já as outras condições foram feitos os ensaios mecânicos e comparados com a literatura, as condições B, C, G e H ficaram dentro da faixa do fabricante, a condição B foi eliminado devido a sua temperatura de resfriamento que não era de 80°C, condição utilizada pelo fabricante para a indústria. E a condição G tem uma dispersão muito alta, seu desvio padrão é de 1,28. Logo as condições com menores desvio padrão foram o C e o H

Condições	Limite de escoamento (MPa)	Desvio Padrão		
Α	-	-		
В	35,23	1,8		
С	35,73	0,96		
D	34,85	0,36		
E	34,82	0,72		
F	34,62	0,81		
G	35,36	1,28		
Н	40,25	0,78		

Tabela 3 – Limite de escoamento para as diferentes condições de processamento apresentadas na Tabela 2.

Conforme observado na Tabela 2 à variação da quantidade de degasagens e a pressão aplicada não influenciaram significativamente os valores de limite de resistência do material, que se mantiveram próximos aos valores de literatura (SOLVAY, 2009). A condição A não foi ensaiada, pois não foi possível obter uma placa homogênea o suficiente para realizar os testes.

Para o desenvolvimento do trabalho optou-se pela condição de processamento C e H, pois o limite de resistência destes materiais processados são os maiores valores da Tabela 2. Além disso, optou-se também pela realização de um pré-aquecimento dos *pellets* a 150°C por 30 minutos antes de colocar o material na prensa. Esse procedimento permite a utilização de uma temperatura de processo um pouco mais baixa e um menor tempo de residência, evitando assim possíveis reações de oxidação, principalmente na superfície. Dessa forma, as duas condições de processo utilizadas estão resumidas da Tabela 4.

Condições Pré- aquecimento a 150°C		Temperatura da Prensa (°) Pressão Aplicada (Ton)		Tempo de Residência (min)	Temperatura de Resfriamento (min)	Número de Degasagens
С	-	230	6	15	80	3
ц	Sim	220	6	5	80	3

Tabala 1	Condição	finaia da	processmente	do moldogom	nor compressão
1 aucia 4 –	- Conuições		processamento o	le moluagem	por compressão.

Uma vez definidas as melhores condições de processamento, os corpos de prova obtidos a partir das condições C e H, foram cortados ao meio utilizando um disco de precisão que girava para cortar o material e era resfriado com água para realização da soldagem.

Inicialmente escolheu-se um conjunto de parâmetros para os testes preliminares e avaliação da eficiência do processo de soldagem. Foram eles: 240°C de temperatura no ferro de solda e uma pressão de 3,5MPa, com tempo de permanência de dois minutos. Esta condição foi denominada 1 conforme mostrado na Tabela 4. A temperatura foi escolhida com base na temperatura de degradação térmica de 375°C(NAEGELE, 1978).

Uma inspeção visual indicou que, nestas condições, o material atingiu uma viscosidade muito baixa, tornando-se bastante fluido. Com a aplicação da pressão, todo o material aquecido se juntava formando o cordão de solda envolvendo a superfície do CP, sem que, entretanto, houvesse uma junção efetiva das partes. O CP podia ser separado manualmente. A Figura 14 mostra a foto de um CP soldado nessa condição mostrando as duas superfícies sem junção efetiva.

Outro problema experimental observado foi que uma parte do material ficava aderida na ponteira do ferro de solda, que era feito de uma liga de cobre. Optou-se então pela fabricação de uma ponteira em alumínio, uma vez que esse material foi utilizado na fabricação dos moldes, suportando as condições de processamento sem adesão de material ao CP.

A utilização da nova ponteira não foi suficiente para aumentar a eficiência da soldagem e os CPs obtidos ainda podiam ser separados com um simples esforço manual. Novas condições de soldagem foram então testadas.

Em primeiro lugar, como o principal problema aparentemente residia no fato de que o material aquecido era todo incluído no cordão de solda e as regiões imediatamente vizinhas não sofriam aquecimento suficiente para junção, foi feito um pré-aquecimento e um pós-aquecimento, cada um por um período de trinta minutos no CP processado, antes e depois de submetê-lo a soldagem. Essa condição foi denominada 2.

Ainda assim, boa parte do material aquecido ainda ficava no cordão de solda. Sendo assim, a pressão foi reduzida de 3,5MPa para 3MPa, mantendo-se o tempo de permanência de 5 minutos para que o material aquecido ficasse na região de solda. Essa condição foi denominada condição 3.

O tempo de permanência também foi variado porque, medindo-se a temperatura do material na região aquecida pelo ferro de solda, percebeu-se que, a partir do terceiro minuto, o material já estava à temperatura ambiente. Dessa forma, um tempo de permanência de 2 minutos, mantendo-se a temperatura de 230°C e pressão de 3MPa, foi adotado, sendo denominada condição 4.

Observou-se através de uma pistola que indica a temperatura do material, que em pontos imediatamente posteriores a extremidade do PVDF a temperatura era de 25°C, ou seja, o PVDF é mau condutor de calor. A pressão foi então reduzida de 3,5 MPa para 0,5 MPa para evitar que todo o material aquecido ficasse no cordão de solda, condição 5.

Além disso, foi feito um pré-aquecimento neste material a fim de melhorar o problema de condução do calor e também foi testado o pós-aquecimento deste material a fim de homogeneizar a microestrutura.

Mas como nessas condições o cordão de solda apresentou uma coloração amarelada, indicando uma leve oxidação, foi então diminuída a temperatura para 220°C e mantidas as demais variáveis, na condição 8.

Todos os testes de condição de soldagem foram realizados em CPs processados nas condições C e H, indicadas na Tabela 1.

Condições	Pré- aquecimento de 30 min	Pós- aquecimento de 30 min	Temperatura do ferro de solda (ºC)	Tempo de permanência (min)	Pressão (MPa)
1	-	-	240	5	3,5
2	sim	Sim	240	5	3,5
3	-	-	230	5	3
4	-	-	230	2	3
5	sim	-	230	2	0,5
6	-	Sim	230	2	0,5
7	-	-	230	2	0,5
8	-	-	220	2	0,5

Tabela 5 – Condições de soldagem do PVDF.

As condições iniciais de soldagem geraram CPs que não chegaram a ser ensaiados mecanicamente, pois como foi dito anteriormente, rompiam-se somente com um pequeno esforço manual. Isso ocorreu para as condições de soldagem 1,2,3 e 4, para as condições de processamento C e H. Os CPs soldados nas condições 5, 6 e 7 apresentaram oxidação do PVDF como indicado pela coloração amarelada. Essa oxidação pode ser prejudicial ao desempenho do material e, portanto, essas condições também não foram consideradas adequadas.

A condição de soldagem utilizada no trabalho foi a condição 8, pois apresentou os melhores resultados, sem coloração indicativa de oxidação da superfície, e com integridade suficiente na região da solda para proceder com a caracterização mecânica e química.



Figura 14 – Corpo de prova com cordão de solda, e sem solda no interior, condição de processamento C e de solda 1.

Uma vez obtidos os CPs soldados (condição C e H de processamento e de solda), a caracterização dos mesmos demandou a retirada do cordão de solda para evitar concentradores de tensão na superfície. Esse processo foi realizado em uma politriz até a obtenção de uma superfície mais lisa possível conforme observada na Figura 15 (B).



Figura 15 – (A) Corpo de solda com cordão de solda (B) Corpo de prova depois de lixado.

## 5.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO

A avaliação da integridade da solda do PVDF foi feita pela avaliação da média do limite de resistência obtido dos ensaios de tração. Cinco CPs foram ensaiados para cada condição. Os resultados obtidos para os CPs C e H, sem solda e soldados na condição 8, podem ser observadas na Figura 16.



Figura 16 – Curva tensão deformação para o PVDF (A) condição C sem solda, (B) condição H sem solda, (C) condição C com solda, (D) condição H com solda.

Como pode ser notado pelas curvas tensão deformação e a Tabela 6 que houve uma redução nas propriedades mecânicas, por isso foi adotado um procedimento para tentar minimizar o problema do material ser mau condutor de calor. Então, foi feito um tratamento térmico anterior ao processo de solda, esta condição consiste no aquecimento em uma estufa dos CPs já cordados a uma temperatura de 150°C por 30 minutos. Os resultados mecânicos para os CPs com tratamento térmico podem ser observados na Figura 17.

Condições	Limite de escoamento (MPa)	Desvio Padrão
С	36,98	0,96
Н	40,25	0,78

Tabela 6 — Limite de escoamento para as diferentes condições de processamento.



Figura 17 – Curva tensão deformação (A) condição C com tratamento térmico antes da solda, (B) condição H com tratamento térmico antes da solda.

Observou-se que ao fazer o tratamento térmico antes da solda as propriedades mecânicas a redução do limite de escoamento reduz para 18,3% na condição C e 29,9% na condição H, então foi feito um teste em uma única condição, que consistiu no tratamento térmico depois do material soldado em uma estufa a 150°C por 30 minutos. A condição escolhida para o teste foi a que obteve maior diferença entre a condição sem solda e a soldada, logo a condição H, este ensaio pode ser observado na Figura 18.



Figura 18 – Curva tensão deformação da condição H com tratamento térmico posterior ao processo de solda.

A partir destas curvas foram extraídos dados para analise do processamento do material e da soldagem. O valor do limite de resistência foi obtido pelo método da reta a 2% da deformação, que consiste em traçar uma reta paralela a região elástica da curva a 2%, conforme norma ASTM D638.

O valor do alongamento polimérico, segundo norma ASTM D638 pode ser obtido de duas maneiras alongamento na ruptura ou no escoamento.

Logo, o alongamento do material para as condições sem solda foi obtido pelo alongamento no escoamento, como geralmente os materiais polimérico têm alta deformação, e os CPs foram retirados da máquina de tração antes do PVDF romper. Já para os materiais soldados o valor do alongamento considerado foi o da ruptura do material, mas foi comparado com os valores do alongamento no escoamento, porque na condição soldada o PVDF quase não sofreu estricção antes da ruptura, rompendo de forma rápida. Os resultados são mostrados na Tabela 7. Tabela 7 - Média do limite de resistência e do alongamento das condições soldado e sem soldas obtidas do processamento com e sem tratamento térmico.

	Condição C	Condição C Soldado	Condição C com TT anterior a soldagem	Condição H	Condição H Soldado	Condição H com TT anterior a soldagem	Condição H com TT pós soldagem
Média do limite de resistencia (MPa)	36,98	26,78	30,22	40,25	26	28,2	32,4
Desvio Padrão	0,83	1,45	0,5	0,78	4,7	1,6	0,9
Média do alongamento (%)	9,6	6	6,5	14,2	6,8	6,8	8,6
Desvio Padrão	0,77	0,89	0,8	0,98	1,8	1,2	0,7

Pode-se observar que o material sem solda, da condição de processamento C e H apresenta maior resistência que o material depois de soldado.

Uma das diferenças entre as condições C e H está no pré-aquecimento dos *pellets*, a condição H apresentou limite de resistência cerca de 9% maior que a condição C.

Analisando os dados da Tabela 6, juntamente com os gráficos apresentados na Figura 17, observa-se que houve uma melhora nas propriedades mecânicas quando o material na condição C foi submetido a um tratamento térmico, porém o limite de resistência e de alongamento foram ainda significativamente menores que do material sem solda.

A condição H apresentou maior limite de resistência que a condição C como se pode observar na Figura 16. Porém quando soldado as duas condições perderam em resistência, a condição C 27,6% e a condição H 35,4% em relação as condições não soldadas C e H respectivamente. Quando se introduziu um tratamento térmico anterior a soldagem esse percentual reduziu para 18,3% condição C e 29,94% para a condição H. Deste modo, as etapas foram modificadas de posição colocando-se a etapa de tratamento térmico depois do processo de soldagem. Portanto, pode-se observar uma melhora no limite de resistência e alongamento.

Os resultados do limite de resistência para as condições que sofreram tratamento térmico anterior ou posterior ao processo de soldagem foram melhores que os apenas soldados, porém os valores continuam abaixo das condições sem solda. A tenacidade a fratura do CP produzido na condição C é maior que a do produzido na condição H, porém as condições C e H ficaram dentro do intervalo do erro.

Outro fator que pode ser observado é que a tenacidade do material depois de soldado é drasticamente reduzida, a condição C a redução foi de 27,6% e a condição H foi de 35,4%. O material soldado nas condições C e H apresentaram comportamento mais frágil. Porém em relação ao material com e sem solda a condição H reduziu mais seu limite de resistência que o material da condição C.

Segundo a literatura, o alongamento do escoamento para o PVDF copolímero é de 9 a 12%, (SOLVAY, 2009). Os valores das condições C e H sem solda estão de acordo com a literatura, mas os resultados dos alongamentos para as condições soldados estão abaixo. Salientando, que quando o material foi tratado termicamente após o processo de solda o alongamento ficou próximo ao limite inferior informado pelo fabricante.

Outra propriedade importante para materiais é o modulo de elasticidade este dado foi obtido pela regressão linear da curva no escoamento, o método foi traçar uma reta para obter o coeficiente angular, retirando os três primeiros pontos da curva, pois são pontos que podem gerar erros. Não foi possível a comparação dos módulos, pois segundo a norma ASTM D638 os CPs deveriam ser ensaiados a uma velocidade do travessão de 5 mm/min. Mesmo assim, os valores do modulo de elasticidade dos CPs ensaiados com velocidade de travessão de 50 mm/min estão apresentados na Tabela 8. Observa-se que apenas o CP produzido na condição C apresenta módulo de elasticidade compatível com o os valores encontrados na literatura, de 1250 a 1400 MPa (SOLVAY, 2009). Esta influencia é observada nos valores de elasticidade, pois com uma velocidade menor se consegue descrever a parte elástica da curva.

Tabela 8 – Média dos módulos de elasticidade das condições C e H com solda e sem solda.

	Condição C (MPa)	Desvio Padrão	Condição H (MPa)	Desvio Padrão
Sem solda	1189	1,14	626	2,74
Com solda	677	0,98	689	1,25
Com TT antes da solda	693	0,5	692	1,6

Assim, a partir desses resultados apresentados anteriormente houve a necessidade de uma investigação e uma melhor caracterização do que estava acontecendo quando se soldava o PVDF.

## 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Este método foi utilizado para o estudo das fases cristalinas do PVDF, devido o seu polimorfismo e a cristalinidade que está diretamente associada às propriedades mecânicas.

Pode-se observar pelos difratogramas apresentados na Figura 19 que a cristalinidade da condição C e da condição H, do material íntegro e com a solda, tiveram uma pequena variação com a presença de picos da fase  $\beta$ . Na Figura 19 (A) pode-se observar um pico 36,3 na condição H soldada que não existe na condição C soldada, que segundo a literatura (BEHZAD, 2007) representa a fase  $\beta$ . Enquanto, na condição H há um aparecimento do pico 36, que também representa a fase  $\beta$ .



Figura 19 – Difratograma (A) condição C soldado e condição H soldado, (B) condição C e condição H.

Um fator importante observado nos difratogramas foram as fases presentes no PVDF como a nucleação da fase  $\alpha$ ,  $\beta \in \gamma$ , conforme observado na Tabela 9.

Condições								
C – sei	n solda	H – sem solda		C - Soldado		H- Soldado		
2θ Possível 2 fase 2		20	Possível fase	20	Possível fase	20	Possível fase	
17,4	α	17,7	α	17,7	α	17,7	α	
18,1	α	18,3	α	18,3	α	18,3	α	
20	α	20,1	α	19,9	α	20,1	α	
26,5	α	26,7	α	26,6	α	26,9	α	
		36	β			36,3	β	
38,7	γ	38,7	γ	38,5	γ	38,5	γ	
41	γ							

Tabela 9 - Fases presente nas condições C e H sem solda e soldado. (BEHZAD et al,

2007)
-------

É importante observar a presença da fase  $\beta$  no material processado na condição H, enquanto que na condição C só há fase  $\alpha$  e  $\gamma$ .

A cristalinidade foi obtida pelo método das áreas, que consiste na obtenção da área dos picos dividida pela área total, abaixo da curva, os resultados de cristalinidade podem ser observados na Tabela 10. Para efeito de comparação, foi utilizada a cristalinidade do PVDF copolímero que é apresentado na ficha técnica do fabricante (SOLVAY, 2009) de aproximadamente 45%.

Tabela 10 – Percentual de cristalinidade nas condições C e H sem solda e com solda.

	Cristalinidade (%)
Condição C sem solda	45,31
Condição C com solda	31,59
Condição H sem solda	59,32
Condição H com solda	38,85

A condição H apresenta maior cristalinidade, quando comparada com a condição C. Portanto condiz com suas propriedades mecânicas de alongamento e limite de resistência.

Pelos resultados podemos afirmar que o alongamento é diminuído devido à perda de cristalinidade do material de 30,3% e 34,5% das condições C e H respectivamente soldado.

#### 5.5 FTIR

Os ensaios de FTIR foram empregados para observação de possíveis variações na estrutura química do material antes e após a soldagem.

A Figura 20 mostra o espectro comprando-se os materiais obtidos pelos processamentos nas condições C e H. Observam-se algumas mudanças na intensidade dos picos. A intensidade dos picos o 766, 795, 976 e 1170 cm-<sup>1</sup> da condição C são maiores que o da condição H esta variação é devida a mudança nas fases cristalinas do material. Os picos 766, 795, 976 cm-<sup>1</sup> representam a fase  $\alpha$  o pico 766 é relacionado à ligação CF<sub>2</sub>, o 795 a oscilação da ligação CH2 e o 976 a deformação da ligação fora do plano do CH e o 1170 cm-<sup>1</sup> a fase  $\beta$ , este pico é relacionado com o estiramento da ligação CF presente na cadeia do polímero PVDF (GREGÓRIO, 1995).



Figura 20 – Espectro de FTIR comparando as condições C e H.

Quando o material soldado é comparado nas condições C e H, também apresentaram algumas variações, observadas na Figura 21. Pode-se observar uma pequena diferença na intensidade dos picos 1166, 1277 cm<sup>-1</sup> que são relacionados à fase  $\beta$ , o pico 1277 cm<sup>-1</sup> indica a deformação de CH fora do plano. E a variação também em picos da fase  $\alpha$  como 766,795 e 976 cm-1. Todas as variações são maiores na condição H (BORMASHENKO et al, 2004).



Figura 21 – Espectrogramas (A) condição C soldado e (B) condição H soldado.

## 6. CONCLUSÃO

As propriedades finais do material, PVDF copolímero, são fortemente dependentes das condições de processamento como pode ser observado tanto nos gráficos de ensaios mecânicos como nos químicos.

As condições de processamento deste trabalho foram compatíveis com a literatura. Podemos notar que com a introdução de uma etapa a mais no processamento obtivemos um aumento de aproximadamente 8,1% no limite de resistência e escoamento do material antes de ser soldado, ou seja, a adição do pré-aquecimento melhorou a cristalinidade do PVDF.

Quando soldado, essas mudanças não foram significativas, pois o PVDF soldado apresenta variações na região de solda, devido a sensibilidade do material há certa resistência ao se soldar, o material é muito viscoso e como a maioria dos polímeros é mau condutor térmico. Foi necessário modificar o material da ponteira de aço de solda para o alumínio e reduziu o tempo de contato do ferro de solda com a região soldada, além da redução da temperatura. Em todas as condições soldadas houve perda de tenacidade do material. A condição C não houve perda no modulo elástico da curva, ao contrario da condição H.

Podemos concluir que o processamento melhora as condições mecânicas do material, mas não é percebida quando a solda é realizada.

## 6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Continuação do tratamento térmico depois da solda, pois se observou uma melhora nas propriedades mecânicas.

- Melhorar o aparato da solda para o PVDF, que é um mau condutor de calor, principalmente tentando confinar o calor na região da solda. Isso pode ser feito isolando a região soldado do ambiente.

## 7. REFÊRENCIAS 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.

AWS, AMERICAN WELDING SOCIETY, 1996, Welding handbook, 8th ed. Volume 3: Materials and applications. Part 1. Miami FL. 526pp.

ANP. www.anp.gov.br, Acesso em 23 de fevereiro de 2010.

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.

BORMASHENKO, YE.; POGREG, R.; STANEVSKY, O.; BORMASSHENKO, Ed, 2004, "*Vibrational Spectrum of PVDF*", Polymer, vol. 23, Issue 7, PP 791-796, Israel.

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

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

CANEVAROLO JR. S.V., 2004, Técnicas de Caracterização de Polímeros 1º Edição, São Paulo, Artiliber.

CETESB. www.cetesb.sp.gov.br, Acesso em 23 de fevereiro de 2010.

EL-SAWY, K.M., ELSHAFEI, A.L., 2003, "Neural network for the estimation of inelastic buckling pressure of loosely fitted liners used for rigid pipe rehabilitation", Thin-Walled Structures, v.41, PP. 785-800.

FUJIYAMA, R.T., 2004, Materiais Compósitos Para Reparo de Dutos Terrestres, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

GALLI, P., VECELLIO, G., 2003, "Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21<sup>st</sup> century". Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 42, pp. 396-415.

GASNET. www.gasnet.com.br, Acesso em 20 de dezembro de 2009.

GASTECHNOLOGY. www.gastechnology.org, data 24 de fevereiro de 2010.

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.

GLOBALSPEC. www.globalspec.com, data 23 de fevereiro de 2010.

GREGÓRIO Jr, R,; NOTOCI, N.C.P.S. Effect of PMMA addiction on the solution crystallization of the alpha-phase and beta-phase of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). J. Phys. D: Appl. Phys., v. 28, p. 432-436, 1995

GUMBLETON, H., 1989, "Hot Gas Welding of Thermoplastics - An Introduction", Joining and Materials, UK, pp. 215- 218.

INFOSOLDA. <u>www.infosolda.com.br</u>, Acesso em 04 de março de 2010.

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. KHONAKDAR, H.A., MORSHEDIAN, J., WAGENKNECHT, U., et al., 2003, "An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene", Polymer, v. 44, pp. 4301-4309.

MARQUES, P.V., MODENESI, P.J., BRACARENSE, A.Q., 2005, Soldagem: fundamentos e tecnologia. Belo Horizonte Editora UFMG.

MATSUSHIGE K, TAKEMURA T. J., 1978, "*Polymer Science*" - Polymer Physics Edition, 11:195-202.

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.

MOHAJIR, B.E., YOUSEFI, A.A., BELLAH S.M., 2007, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films", Polymer TESTING, vol. 42, Issue 26, pp. 42-50.

NCPAN. www.ncpam.com, Acesso em 23 de fevereiro de 2010.

PEKER. www.pekerinsaat.com, Acesso em 24 de fevereiro de 2010.

POLYMERWELDING <u>www.polymerwelding.uk</u>, Acesso em 04 de março de 2010.

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

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.

SOUZA, J.M.; 2005, Estudo e avaliação mecânica das juntas soldadas por ultra-som de policarbonato e poli(metacrilato de metila). Tese de D.Sc USP, São Paulo, SP, Brasil.

SOLVAY, 2009. Informações obtidas pela Solvay do fabricante SOLEF® PVDF.

SUNCOAST. www.suncoastinfrastructure.com, Acesso em 24 de fevereiro de 2010.

TADOKORO H., TASHIRO K., AND KOBAYASHI M., 1974, "Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride)", Macropolymer Science, vol.8, n°2, pp.158-171.

TZIKA, P.A., BOYCE, M.C., PARKS, D.M., 2000, "*Micromechanics of deformation in particle-toughened polyamides*", Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v.48, PP. 1893-1929.

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.

YALING, Ji.; LIU, J.; JIANG, Y., 2008, "Analysis of Raman and Infrared Spectra of poly (vinylidene fluoride) irradiated by KrF excimer laser", Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 70, Issue 2, PP. 297 – 300.