

# AVALIAÇÃO MECÂNICA DO POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) EXPOSTO AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: EFEITO DA TEMPERATURA, PRESSÃO E HISTÓRICO FRATOGRÁFICO

Daniele Alves Laurentino

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 Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro Abril de 2014

## AVALIAÇÃO MECÂNICA DO POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) EXPOSTO AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: EFEITO DA TEMPERATURA, PRESSÃO E HISTÓRICO FRATOGRÁFICO

Daniele Alves Laurentino

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. Célio Albano da Costa Neto, Ph. D.

Funando Rio da foundo

Fernando Reis da Cunha, D. Sc.

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL ABRIL DE 2014 Laurentino, Daniele Alves

Avaliação mecânica do polifluoreto de vinilideno (pvdf) exposto ao dióxido de carbono supercrítico: efeito da temperatura, pressão e histórico fratográfico. / Daniele Alves Laurentino – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014

XV, 99 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa.

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referencias Bibliográficas: p. 78 - 81.

Dióxido de carbono supercrítico. 2. Poli(fluoreto de vinilideno). 3.Pré-sal. 4. *Risers* flexíveis. I. Costa, Marysilvia Fereira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Lucia e Jerônimo, a minha irmã, Gisele e meu namorado, Marlon.

#### AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a vida e todas as minhas vitórias.

A minha mãe Lucia, por ser um exemplo de mulher guerreira. Por não medir esforços para que nada me faltasse e por todas as orações que fez em minha intenção.

Ao meu pai e a minha irmã, Jerônimo e Gisele, que eu amo muito. Ao meu cunhado Diogo, que é o irmão que eu nunca tive.

As minhas avós in memorian: Francisca, minha avó paterna, pois apesar do pouco tempo de contanto, eu a amava muito e era uma mulher maravilhosa; a minha avó materna Jorgeta, que era a melhor avó do mundo. Ela foi o melhor exemplo que eu poderia ter recebido na vida, e espero que um dia, eu possa ser pelo menos um pouco do que ela foi.

A toda a minha família, que de alguma forma contribuiu para a minha formação e sempre torceu por mim. Em especial, a minha tia e madrinha Vânia, pelo incentivo ao estudo e a leitura e a tia Cristina, que me criou como se eu fosse sua filha.

Ao meu namorado e amigo Marlon, que sempre esteve ao meu lado, me incentivando e ajudando nos estudos, desde os tempos do colégio. Por ser um namorado maravilhoso, melhor do que eu poderia sonhar e um amigo pra todas as horas. Pelo apoio incondicional durante o meu mestrado e enquanto eu escrevia essa dissertação.

Aos meus sogros, Vera e Demauir e meu cunhado, Renvik, por todo o apoio e por torcerem pelo meu sucesso.

A todos os meus amigos, que me proporcionam tantas felicidades e me apoiaram quando necessário. Em especial, aos amigos que fiz durante esses dois anos de mestrado, Agmar, Ana Paula, Antônio, Bruna, Geovanio, Luiza, Paulo, Patrícia, Mariana e todas as pessoas do laboratório.

Ao Renan, por toda a paciência e ajuda nas exposições.

Aos meus orientadores, Marysilvia Ferreira da Costa e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, e também ao Professor Célio Albano da Costa Neto, por me orientarem durante o mestrado, pela ajuda e o conhecimento compartilhado.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

E a todos que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para este trabalho e para minha formação.

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

## AVALIAÇÃO MECÂNICA DO POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) EXPOSTO AO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: EFEITO DA TEMPERATURA, PRESSÃO E HISTÓRICO FRATOGRÁFICO

Daniele Alves Laurentino

#### Abril/2014

## Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os campos do Pré-Sal possuem um alto teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que se encontra em estado supercrítico, devido às condições de temperatura e pressão dos reservatórios. Esse alto teor de CO<sub>2</sub> tem um impacto direto nas estratégias utilizadas na exploração do reservatório, incluindo a seleção dos materiais e equipamentos utilizados nos poços. Os risers flexíveis são dutos constituídos de várias camadas e são equipamentos muito importantes em operações offshore. Esse tipo de duto é amplamente empregado nas várias operações para extração e transporte nos poços em operação, sendo também uma das soluções para os desafios do pré-sal. O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um dos polímeros utilizados na fabricação da camada de estanqueidade dos risers. Neste trabalho, amostras de PVDF foram expostas ao CO<sub>2</sub> supercrítico e analisadas quanto à variação de volume, densidade, temperatura de transição vítrea, módulo de elasticidade e grau de cristalinidade, em relação ao PVDF não exposto, a fim de avaliar o efeito dessa exposição no PVDF. Foi observado um inchaço e branqueamento das amostras. Nas demais propriedades avaliadas, foi observado um decréscimo nos valores obtidos em relação ao PVDF não exposto. Porém, após a saída do CO2 das amostras, houve uma tendência das propriedades ao retorno parcial, exceto a coloração das amostras que permaneceu alterada.

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

## MECHANICAL EVALUATION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF) EXPOSED TO CARBON DIOXIDE SUPERCRITICAL: EFFECT OF TEMPERATURE, PRESSURE AND FRACTOGRAPHYCAL HISTORY

Daniele Alves Laurentino

#### April/2014

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Metallurgy and Materials Engineering

The pre-salt fields have a high content of carbon dioxide  $(CO_2)$  that can be in the supercritical state due to reservoir conditions of temperature and pressure. This high concentration of CO<sub>2</sub> has a direct impact on the strategies used in the exploration and exploitation of the reservoir, including the selection of materials and equipment used in the wells. Risers are parts of flexible lines made up of several layers and are very important equipment in offshore operations. Flexible lines are widely used in various operations to extract and transport fluids in the wells, as well as one of the solutions to the challenges of the pre-salt. Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) is a polymer used in the manufacture of the sealing layer of the risers. In this work, samples of PVDF were exposed to supercritical CO<sub>2</sub> and analyzed for volume change, density, glass transition temperature, modulus of elasticity and degree of crystallinity compared to unexposed PVDF, in order to evaluate the effect of this exposure in the PVDF. Swelling and whitening of the samples was observed. For the other evaluated properties, a decrease in the values obtained was observed compared to unexposed PVDF. However, after the CO2 output of the samples, there was a tendency to partial return of the properties, except the color of the samples that remained changed.

# SUMÁRIO

1.	IN	ΓRO	DUÇÃO	1
2.	RE	VISA	ÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4	2.1.	A h	istória do petróleo no Brasil	3
4	2.2.	Rise	ers	6
4	2.3.	Poli	ifluoreto de Vinilideno (PVDF)	8
4	2.4.	Flui	idos Supercríticos	13
	2.4	.1.	Propriedades de um fluido supercrítico	15
	2.4	.2.	Dióxido de Carbono Supercrítico ( <sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> )	16
4	2.5.	Efe	itos do Dióxido de Carbono Supercrítico (SCCO2) no Polifluoreto	de
1	Vinili	denc	o (PVDF)	17
3.	MA	ATEI	RIAIS E MÉTODOS	19
	3.1.	Mat	teriais	19
	3.2.	Met	todologia	19
	3.2	.1.	Preparação dos corpos de prova (CP)	19
	3.2	.2.	Caracterização do PVDF antes da exposição	22
	3.2	.3.	Exposição do PVDF ao scCO2	22
	3.2	.4.	Caracterização do PVDF após a exposição	23
	3.3.	Téc	nicas de Caracterização	23
	3.3	.1.	Método de Arquimedes	24
	3.3	.2.	Difração de Raios-X (DRX)	25
	3.3	.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	26
	3.3	.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
	3.3	.5.	Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	28
	3.3	.6.	Microdureza Instrumentada	29
4.	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÕES	32
2	4.1.	Mét	todo de Arquimedes	32

4.2.	Difração de Raios-X (DRX)	
4.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.5.	Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	60
4.6.	Microdureza Instrumentada	67
5. CC	DNCLUSÃO	74
6. SU	JGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7. BI	BLIOGRAFIA	78
ANEXO	D 1 – Gráficos de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	
ANEXO	D 2 – Gráficos de Análise Mecânica Dinâmica (DMA)	
ANEXO	O 3 – Gráficos de Microdureza instrumentada	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da perfuração de poços de petróleo em alto-mar no Brasil.
Adaptado de [8]
Figura 2 - Camadas que constituem o Pré-Sal, [9]5
Figura 3 - Mapa do Pré- Sal. Adaptado de [10]5
Figura 4 - Sistema de <i>risers</i> de uma Plataforma de Petróleo, [11]6
Figura 5 - Principais Camadas do Riser Flexível do tipo Unbonded. Adaptado de [12]7
Figura 6 - Reação de polimerização do PVDF9
Figura 7 - Detalhes da estrutura genérica de um esferulito. Adaptado de [15]9
Figura 8 - Etapas de formação de um esferulito genérico. Adaptado de [16]10
Figura 9 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\alpha$ [20]11
Figura 10 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\beta$ [20]12
Figura 11 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\gamma$ [20]12
Figura 12 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma $\delta$ [20]13
Figura 13 - Foto que demonstra o desaparecimento da interface líquido/vapor nas
condições críticas: (a) Presença de duas fases com interface definida. (b) e (c) Com o
aumento da temperatura, as massas específicas das duas fases começam a se igualar e a
interface se torna menos nítida. (d) Ao atingir a $T_c$ , a interface desaparece e ocorre a
formação de uma fase homogênea chamada fluido supercrítico. Adaptado de [23] 14
Figura 14 - Diagrama de fases do dióxido de carbono. Adaptado de [27]14
Figura 15 - Diagrama de densidade versus pressão do CO <sub>2</sub> . Adaptado de [30]15
Figura 16 – Molde para confecção de corpos de prova de DMA por compressão 20
Figura 17 – a) Dimensão dos corpos de prova. b) Foto do corpo de prova20
Figura 18 - Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A21
Figura 19: Prensa hidráulica modelo CAVER 391221
Figura 20 – a) Reator onde foram realizadas as foram realizadas as exposições
Figura 21 – Aparato experimental para realização do Teste de Arquimedes24
Figura 22 - Esquema das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
0) Amostra Virgem, 1) Amostra fraturada e analisada imediatamente, 2) Amostra
fraturada imediatamente e analisada após 24 horas, 3) Amostra fraturada e analisada
após 24 horas, 4) Amostra fraturada imediatamente e analisada após 1 semana e 5)
Amostra fraturada e analisada após 1 semana28
Figura 23 - Sistema para realização das análises de microdureza por microindentação. 29

Figura 24: Carga aplicada em função da profundidade de penetração. Adaptado de [39]. Figura 25 - a) Teste de Arquimedes, b) Saída de bolhas de CO<sub>2</sub> presente na amostra e c) Comparação de tamanho e cor da amostra antes e imediatamente depois da exposição. Figura 26 – Difratograma de Raio-X para o PVDF virgem e para o PVDF exposto à Figura 27 - Difratograma de Raio-X para o PVDF virgem e para o PVDF exposto à Figura 28 - Difratograma de Raio-X para o PVDF exposto à SCCO2 na condição de 60°C Figura 29 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, Figura 30 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, Figura 31 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, Figura 32 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, Figura 33 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, Figura 34 - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 30 vezes.... 44 Figura 35 - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 150 vezes...44 Figura 36 - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao SCCO2, com um aumento de 500 vezes...45 Figura 37 - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao scCO2, com um aumento de 1000 vezes. 45 Figura 38 - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao scCO2, com um aumento de 5000 vezes. 46 Figura 39 - Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$  e analisado após 24 horas, com um 

Figura 40 - Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente depois de ter sido exposto ao SCCO2 e analisado após 24 horas, com um
aumento de 150 vezes
Figura 41 - Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente depois de ter sido exposto ao SCCO2 e analisado após 24 horas, com um
aumento de 500 vezes
Figura 42 - Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente depois de ter sido exposto ao SCCO2 e analisado após 24 horas, com um
aumento de 1000 vezes
Figura 43 - Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente depois de ter sido exposto ao $_{SC}CO_2$ e analisado após 24 horas, com um
aumento de 5000 vezes
Figura 44 - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
e analisado 24 horas após a exposição à <sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> , com um aumento de 30 vezes50
Figura 45 - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
e analisado 24 horas após a exposição à <sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> , com um aumento de 150 vezes 50
Figura 46 - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
e analisado 24 horas após a exposição à <sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> , com um aumento de 500 vezes51
Figura 47 - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
e analisado 24 horas após a exposição à <sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> , com um aumento de 1000 vezes51
Figura 48 - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
e analisado 24 horas após a exposição à <sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> , com um aumento de 5000 vezes 52
Figura 49 - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à scCO2, com um aumento de 30
vezes
Figura 50 - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à scCO2, com um aumento de
150 vezes
Figura 51 - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à scCO2, com um aumento de
500 vezes
Figura 52 - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado
imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à scCO2, com um aumento de
1000 vezes

Figura 53 - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de Figura 54 - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 33 vezes......56 Figura 55 - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 150 vezes......56 Figura 56 - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 500 vezes.......57 Figura 57 - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 1000 vezes......57 Figura 58 - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à s<sub>C</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 5000 vezes......58 Figura 59 - Comparação das imagens de MEV obtidas para a superfície de fratura do PVDF, entre a amostra virgem (a e c) e a amostra exposta ao  $_{SC}CO_2$  após 1 semana (b e d), com um aumento de 150 vezes (a e b)5.000 vezes......59 Figura 60 - Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à s<sub>C</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar......61 Figura 61 - Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, Figura 62 - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à scCO2 nas temperaturas de 60°C, 90°C e Figura 63 - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar ......63 Figura 64 - Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 Figura 65 - Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 

Figura 66 - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan $\delta)$ para o
PVDF virgem e para as amostras expostas à s <sub>C</sub> CO <sub>2</sub> , na temperatura de 60°C e pressão
de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas65
Figura 67 - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan $\delta)$ para o
PVDF virgem e para as amostras expostas à scCO2, na temperatura de 120°C e pressão
de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas65
Figura 68 - Disposição dos pontos de indentação68
Figura 69 - Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à
$_{SC}CO_2$ nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar,
analisadas imediatamente69
Figura 70 - Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à
$_{SC}CO_2$ nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar,
analisadas após 24 horas
Figura 71 - Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à
$_{SC}CO_2$ nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar,
analisadas após 1 semana70
Figura 72 - Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à
<sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> na temperatura de 60°C, na pressão de 200 bar, analisadas imediatamente, após
24horas e 1 semana
Figura 73 - Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à
<sub>SC</sub> CO <sub>2</sub> na temperatura de 60°C, na pressão de 200 bar, analisadas imediatamente, após
24horas e 1 semana

### ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das propriedades físicas do dióxido de carbono nos estados
gasoso, líquido e supercrítico. Adaptado de [3]17
Tabela 2 - Resultados de densidade média e variação de densidade das amostras virgens
(antes), imediatamente depois da exposição ao $_{SC}CO_2$ e após período de 24 horas 32
Tabela 3 - Resultados de volume médio e variação de volume das amostras virgens
(antes), imediatamente depois da exposição ao $_{SC}CO_2$ e após período de 24 horas 33
Tabela 4 - Valores de grau de cristalinidade obtidos por DRX
Tabela 5 - Resultados dos ensaios de DSC 39
Tabela 6 – Resultados das análises de DMA66
Tabela 7 - Resultados obtidos através da microindentação instrumentada72

#### 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a base da atual economia mundial. Possuir recursos petrolíferos proporciona imensas vantagens políticas e econômicas para um país. Apesar de ser muito conhecido por seu potencial energético, o petróleo está presente na constituição dos mais diversos produtos, sendo muito difícil encontrar um produto industrializado que não tenha nenhum dos derivados do petróleo.

Criada em 1953, a PETROBRAS é umas das maiores empresas no ramo de petróleo em todo o mundo. Conhecida por seu empreendedorismo e inovação, a empresa anunciou em 2007 a descoberta de um imenso reservatório situado abaixo de uma espessa camada de sal, conhecida como camada Pré-Sal.

A descoberta da camada Pré-Sal foi um grande marco na história do petróleo brasileiro. Com potencial para aumentar as reservas de petróleo do país em mais de 50%, esse novo reservatório possui características únicas. Por este motivo, para que seu imenso potencial seja atingido, é preciso enfrentar uma série de novos desafios.

Como a camada Pré-Sal foi encontrada recentemente, muitos campos ainda estão em fase de estudo. Portanto, pouco se sabe sobre as características desse novo reservatório. Os estudos realizados até o momento são muitas vezes considerados como informações estratégicas e confidenciais. Sendo assim, existe pouca informação sobre as características do reservatório do Pré-Sal disponível na literatura.

Entretanto, segundo informações disponibilizadas pela PETROBRAS, sabe-se que um dos desafios encontrados na exploração do Pré-Sal é o alto teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) presente nos poços. Testes indicam que o teor de CO<sub>2</sub> presente nos poços seja de 8 a 12%, enquanto a média dos demais poços gira em torno de 4%. Estimativas apontam que somente nos campos de Lula e Iara existam 3,1 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> [1] e [2].

Devido às condições de temperatura e pressão do reservatório, o  $CO_2$  se encontra em um estado especial de agregação da matéria, chamado estado supercrítico. Nesse estado a substância apresenta características intermediárias entre as fases líquida e gasosa. Isto ocorre quando uma substância é submetida a pressões e temperaturas acima das suas condições críticas. Para o dióxido de carbono a pressão crítica é 73,8 bar e a temperatura crítica é 31,1 °C. O reservatório de Lula, por exemplo, apresenta pressão de aproximadamente 568,79 bar e temperatura de 64° C. Portanto, o  $CO_2$  presente no reservatório se encontra no estado supercrítico [2] e [3].

O alto teor de dióxido de carbono tem um impacto direto nas estratégias utilizadas na exploração e explotação do reservatório. A seleção de materiais e de equipamentos é um dos aspectos que merece destaque, pois a presença de  $CO_2$  supercrítico ( $_{SC}CO_2$ ) torna necessária a utilização de materiais especiais, que sejam resistentes à corrosão.

Um dos equipamentos mais importantes em operações *offshore* é o duto responsável por conectar o poço à plataforma, chamado *riser*, por onde é realizado o transporte de fluidos. *Risers* flexíveis são constituídos de várias camadas, cada uma delas fabricada com um tipo de material diferente e com funções específicas.

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero muito utilizado na fabricação da camada de estanqueidade dos *risers*, por apresentar alta resistência mecânica, térmica e química. A camada de estanqueidade evita a permeabilidade dos fluidos transportados, impedindo o vazamento dos mesmos.

Pouco se encontra na literatura sobre os efeitos do  $_{SC}CO_2$  no PVDF, pois muitas vezes as pesquisas realizadas nesse sentido são de caráter confidencial e, portanto, seus resultados não são divulgados. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da exposição do PVDF ao CO<sub>2</sub> supercrítico e assim determinar se o mesmo continua a apresentar as excelentes qualidades que o tornam um ótimo material para a fabricação dos r*isers*, mesmo após a exposição ao  $_{SC}CO_2$ .

#### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. A história do petróleo no Brasil

Em 1897, foi perfurado o primeiro poço com intuito de encontrar petróleo no Brasil. Perfurado por Eugênio Ferreira Camargo e localizado no município de Bofete, São Paulo, este poço atingiu 488 metros de profundidade e produziu apenas 0,5 m<sup>3</sup> de óleo. Muitas tentativas de encontrar petróleo foram feitas depois dessa, porém durante muitos anos nenhuma obteve sucesso [4] e [5].

Em 1938, nasce o Conselho Nacional do Petróleo (CNP) e foi criada uma lei que determinava que toda a atividade petrolífera deveria ser obrigatoriamente realizada por brasileiros. Em 1939, inicia-se a perfuração do poço DNPM-163 na Bahia, sob jurisdição do recém-criado Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Embora o poço DNPM-163 tenha sido considerado economicamente inviável, ele teve grande importância para o desenvolvimento das atividades petrolíferas e considerado o poço precursor do petróleo brasileiro [4] e [6].

O primeiro poço comercialmente viável foi perfurado no ano de 1941, em Candeias, Bahia. Em 1953, após intensas manifestações, o presidente Getúlio Vargas assina a Lei No. 2004, criando a PETROBRAS e garantido o monopólio estatal sobre o petróleo [4], [5] e [6].

A criação da PETROBRAS foi de extrema importância para o desenvolvimento da indústria petrolífera e também do próprio país. Desde sua criação, a Petrobras encontrou petróleo em diversos estados, descobrindo campos gigantes com grande potencial de produção. Isto fez com que a produção de petróleo, que era em torno de 750 m<sup>3</sup>/dia na época da criação da PETROBRAS, atingisse mais de 2 milhões de barris por dia e mais de 67 milhões m<sup>3</sup>/dia de gás natural em 2012, provenientes de um total de 9.008 poços [4] e [7]. A evolução da perfuração offshore no Brasil é apresentada na Figura 1.



Figura 1 - Evolução da perfuração de poços de petróleo em alto-mar no Brasil. Adaptado de [8].

A PETROBRAS se tornou uma gigante do petróleo, sendo referência mundial na indústria petrolífera. Grande incentivadora do desenvolvimento, pesquisa e inovação, a PETROBRAS anunciou em 2007 a descoberta do Pré-Sal e a autossuficiência brasileira em produção de petróleo.

Podendo aumentar as reservas de petróleo brasileiras em mais de 50 %, a camada Pré-Sal se refere às camadas rochosas que se encontram abaixo de uma espessa camada de sal. O termo "Pré" deve-se ao fato de que esta camada é mais antiga do que a camada de sal, ou seja, os sedimentos responsáveis pela formação do petróleo foram acumulados antes do depósito da camada de sal [1].

Com uma extensão de aproximadamente 149 mil m<sup>2</sup>, estendendo-se do litoral do estado do Espírito Santo até Santa Catarina, sob uma camada de sal de mais de 2 mil metros de espessura e uma lâmina d'água de até 3000 metros, a camada Pré-Sal apresenta um potencial petrolífero que não se iguala a nenhum outro descoberto até este momento [1]. Na Figura 2, são demonstradas as camadas que constituem o Pré-Sal e, na Figura 3, é apresentado o mapa do Pré-Sal.



Figura 2 - Camadas que constituem o Pré-Sal, [9].



Figura 3 - Mapa do Pré- Sal. Adaptado de [10].

Embora sua descoberta tenha sido um marco na história do petróleo no Brasil, a camada Pré-Sal traz consigo uma série de novos desafios a serem vencidos antes que ela possa atingir todo seu potencial. Um desses desafios é o alto teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) presente no reservatório.

A descoberta do Pré-Sal é relativamente nova e, portanto, ainda não é possível determinar com precisão alguns aspectos do mesmo. Porém, os testes efetuados até o momento nos poços do Pré-Sal, indicam teores de 8 a 12% de  $CO_2$ , o que é muito maior do que média de 4% dos demais poços. Estimativas apontam que somente nos campos de Lula e Iara existam 3,1 bilhões de toneladas de  $CO_2[1]$  e [2].

Antes de ser realizada a exploração desses reservatórios é necessário analisar cuidadosamente os efeitos dessas novas condições em todos os aspectos pertinentes à exploração, além de estudar e desenvolver novas tecnologias próprias para estas condições. Isto levanta questões, como por exemplo, a utilização de materiais e equipamentos que resistam às condições mais severas, separação e destino do CO<sub>2</sub> retirado do poço, que é um dos principais responsáveis do efeito estufa, não podendo, portanto, ser lançado na atmosfera.

#### 2.2. Risers

A exploração de petróleo *offshore* apresenta inúmeras dificuldades e desafios, necessitando do desenvolvimento e aplicação de técnicas e equipamentos específicos para este tipo de operação. Um dos componentes estruturais mais importantes nas operações offshore é o *riser*, mostrado na Figura 4.



Figura 4 - Sistema de risers de uma Plataforma de Petróleo, [11].

*Risers* são estruturas tubulares responsáveis por conectar o poço, localizado no fundo do mar, com a plataforma ou navio. É através dos *risers* que é realizado o transporte de fluidos entre o poço e a plataforma, e vice-versa. Essas estruturas são projetadas para resistir às severas condições do ambiente marinho, como pressão, temperatura e corrosão, além de serem sujeitas a carregamentos cíclicos, devido à correnteza marítima e ao movimento da plataforma. Estas condições podem danificar a estrutura do *riser*, acarretando na falha do mesmo, o que pode levar a um vazamento do fluido transportado, causando graves acidentes ambientais. Por esta razão, é necessário desenvolver e aplicar técnicas e materiais, que garantam o bom funcionamento dos *risers*.

*Risers* flexíveis possuem diversas camadas e cada uma delas é constituída de um material diferente e com uma função específica. A seguir, serão descritas as principais camadas que compõe um *riser* flexível do tipo Unbonded, conforme mostrado na Figura 5.



Figura 5 - Principais Camadas do Riser Flexível do tipo Unbonded. Adaptado de [12].

- Carcaça Intertravada: Sua principal função é suportar a pressão externa imposta ao *riser*, evitando que o mesmo colapse. É a camada mais interna e entra em contato direto com o fluido transportado. Por esta razão, deve ser constituída de um material que não irá reagir com o fluido transportado, evitando assim a contaminação do fluido e corrosão da estrutura. Geralmente, a carcaça é feita de aço inoxidável.

- Camada de Estanqueidade ou Barreira de Pressão: Camada polimérica responsável pela estanqueidade, ou seja, ela evita a permeabilidade dos fluidos transportados para camadas mais externas, impedindo o vazamento dos mesmos. Além disso, ela diminui o atrito entre a carcaça e as outras camadas. O material empregado na sua confecção deve suportar elevadas pressões e depende da temperatura e composição do fluido transportado. Os polímeros mais utilizados são o XLPE (Polietileno termofixo), PEAD (Polietileno de alta densidade), PA-11 ou PA-12 (Poliamida) e PVDF (Polifluoreto de vinilideno - termoplásticos). Este último é o material estudado neste trabalho.

Armadura de Pressão: Constituída de aço carbono de alta resistência mecânica.
 A armadura de pressão tem como função auxiliar a carcaça na resistência à pressão externa e interna.

- Armadura de Tração: Proporciona resistência a tração, a qual o *riser* está sujeito. É constituída de várias camadas de aço dispostas de forma helicoide.

 Camada Externa: Camada polimérica responsável por proteger as demais camadas do *riser*, impedindo que elas entrem em contato com a água do mar, protegendo contra a corrosão e abrasão. Os polímeros mais utilizados são PEAD e PA-11.

#### 2.3. Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF)

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero termoplástico de estrutura linear. O PVDF é obtido através da reação de adição do monômero de fluoreto de vinilideno, mostrada na Figura 6, resultando em um polímero semicristalino constituído

por grupos CF<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub> alternados ao longo da cadeia polimérica, com massa molar entre 60 e 70 Kg/mol e aproximadamente 2000 unidades repetitivas.



Figura 6 - Reação de polimerização do PVDF

A cristalização do PVDF ocorre através do resfriamento lento do polímero fundido, gerando cristais de morfologia esferulítica. Estes cristais, chamados esferulitos, são agregados esféricos de monocristais lamelares. Formados a partir de um núcleo central, estes monocristais crescem radialmente, são interligados pela fase amorfa e possuem diferentes tamanhos e níveis de perfeição. A morfologia dos esferulitos é muito importante, pois influencia diretamente nas propriedades do material [13] e [14].

A seguir, são mostrados os detalhes da estrutura de um esferulito, assim como as etapas de formação do mesmo, nas Figuras 7 e 8, respectivamente.



Figura 7 - Detalhes da estrutura genérica de um esferulito. Adaptado de [15].



Figura 8 - Etapas de formação de um esferulito genérico. Adaptado de [16].

O PVDF adquiriu grande importância tecnológica nos últimos anos, sendo utilizado nas mais diversas aplicações, pois apresenta muitas características que o tornam excelente para aplicações de alto desempenho. As principais características que tornam o PVDF tão atrativo estão listadas abaixo [11]:

- Boas propriedades mecânicas;
- Boa resistência ao envelhecimento;
- Boa resistência à temperatura;
- Excelente estabilidade térmica;
- Alta resistência química;
- Estabilidade à radiação U.V.;
- Excelente resistência à abrasão;
- Não toxidade;
- Auto-extinguível;
- Soldável.

Esta versatilidade se deve a uma característica chamada polimorfismo, ou seja, o PVDF apresenta quatro estruturas cristalinas diferentes, denominadas fases  $\alpha$  (Alfa),  $\beta$ (Beta),  $\gamma$  (Gama) e  $\delta$  (Delta). Isto ocorre porque o flúor possui um raio atômico pequeno e, portanto, não oferece grande impedimento aos rearranjos conformacionais das macromoléculas. Isto favorece a ocorrência de vários tipos de conformações e estruturas cristalinas. Esta ocorrência depende das condições de cristalização e de tratamentos térmicos, mecânicos ou elétricos. Portanto, é possível obter a estrutura cristalina adequada para uma dada aplicação através da forma com que o PVDF é processado. Cada uma das fases do PVDF serão descritas a seguir [13], [17] e [18]. - A fase  $\alpha$  é apolar e a mais comum, por ser mais estável que as demais fases. Possui estrutura com células unitárias na forma ortorrômbicas e estrutura conformacional do tipo trans-gauche (TGTG'), representada na Figura 9. Pode ser obtida por super-resfriamento do seu estado fundido e é responsável pelas propriedades de interesse deste trabalho, pois é a fase que geralmente é utilizada na fabricação dos *risers* [13], [17] e [19].



Figura 9 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma α [20].

- A fase  $\beta$  desperta grande interesse do ponto de vista tecnológico por ser a responsável pelas propriedades piro e piezoelétricas do PVDF. Esta fase é polar, sua célula unitária tem a forma ortorrômbica e apresenta estrutura conformacional do tipo zig-zag planar (TTT), representada na Figura 10. A fase  $\beta$  normalmente é obtida por estiramento de filmes na fase  $\propto$  [13], [17] e [19].



Figura 10 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma  $\beta$  [20].

- A fase  $\gamma$  é polar e sua célula unitária tem forma monoclínica. Possui estrutura conformacional intermediaria entre as das fases  $\alpha$  e  $\beta$  (TTTG TTTG<sup>+</sup>), representada na Figura 11, e ponto de fusão maior que o das mesmas. É obtido através da cristalização de soluções com dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) ou a partir do estado fundido, com elevada temperatura e um longo período de tempo [13] e [17].



Figura 11 - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma  $\gamma$  [20].

- A fase  $\delta$  é obtida expondo a fase  $\propto$  a um campo elétrico e induzindo a inversão dos dipolos elétricos da cadeia. Portanto a fase  $\delta$  é a versão polar da fase  $\propto$  e possui a mesma estrutura conformacional e célula unitária que a fase  $\propto$ , representada na Figura 12 [13] e [17].



**Figura 12** - Representação da estrutura e célula unitária do PVDF na forma  $\delta$  [20].

#### 2.4. Fluidos Supercríticos

Fluidos homogêneos geralmente podem ser classificados como líquidos ou gases. Entretanto, nem sempre é possível fazer esta distinção com clareza, pois líquidos e gases tornam-se indistinguíveis acima do chamado ponto crítico. Neste determinado ponto, as massas específicas do vapor e do líquido se igualam, e a interface entre as duas fases desaparece, como mostra a Figura 13. As coordenadas do ponto crítico são a temperatura crítica ( $T_c$ ) e a pressão crítica ( $P_c$ ), que são, respectivamente, a temperatura em que a interface desaparece e a pressão de vapor nesta temperatura. A partir desse ponto, o equilíbrio líquido/vapor deixa de ocorrer, havendo a formação de uma única fase, denominada fluido supercrítico [21] e [22].



**Figura 13** – Foto que demonstra o desaparecimento da interface líquido/vapor nas condições críticas: (a) Presença de duas fases com interface definida. (b) e (c) Com o aumento da temperatura, as massas específicas das duas fases começam a se igualar e a interface se torna menos nítida. (d) Ao atingir a  $T_c$ , a interface desaparece e ocorre a formação de uma fase homogênea chamada fluido supercrítico. Adaptado de [23].

Um fluido supercrítico é defino como, qualquer substância que se encontre na região do diagrama de fases (Figura 14), onde ambas temperatura e pressão, estejam acima do ponto crítico. Porém este conceito tem pouca utilidade prática, pois a mudança de estado (líquido ou gasoso) para um estado supercrítico ocorre de maneira contínua e gradual. Na prática, o estado supercrítico é atingido ao se elevar a temperatura e a pressão até que se altere o estado de agregação das moléculas. Essa alteração do estado de agregação é determinada através da mudança das propriedades da substância [24], [25] e [26].



Figura 14 - Diagrama de fases do dióxido de carbono. Adaptado de [27].

#### 2.4.1. Propriedades de um fluido supercrítico

A alteração do estado de agregação de um fluido supercrítico resulta em uma mudança nas propriedades, fazendo com que um fluido supercrítico apresente propriedades intermediárias entre gás e líquido.

A densidade de um fluido supercrítico é extremamente sensível às mudanças de temperatura e pressão. Sendo assim, a densidade pode variar desde valores próximos aqueles exibidos por gases (baixos) até valores característicos de líquidos (altos). Na Figura 15, a variação da densidade com a pressão para o  $CO_2$  em diferentes temperaturas é demostrada.

Por sua vez, a densidade influencia nas interações entre soluto e solvente. Isto porque, estas interações são promovidas pelas forças intermoleculares, ou seja, pela proximidade entre as moléculas, o que depende da densidade. Portanto, o poder de solvatação e solubilidade de um fluido supercrítico também podem ser regulados da mesma maneira que ocorre com a densidade. Assim, para densidades próximas as de um líquido, as interações soluto-solvente são mais fortes e, para densidades próximas as de um gás, estas interações são mais fracas [28]. Além disso, um fluido supercrítico, mantido em condições que proporcionem alta densidade, alia a capacidade de dissolução dos líquidos com o alto poder de penetração dos gases [29].



Figura 15 - Diagrama de densidade versus pressão do CO<sub>2</sub>. Adaptado de [30].

Do modo geral, fluidos supercríticos aliam as melhores características dos líquidos e gases [22], [28] e [29]:

- Densidade intermediária entre gases e líquidos, dependendo das condições de temperatura e pressão;

- Excelentes propriedades de transporte, sendo a transferência de massa mais rápida em fluidos supercríticos do que em líquidos;

- Compressibilidade semelhante a um gás;

- Dissolução de solutos semelhante a um líquido;

- A viscosidade é baixa como a de um gás;

- Difusão é intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua densidade.

#### 2.4.2. Dióxido de Carbono Supercrítico (SCCO2)

O dióxido de carbono supercrítico ( $_{SC}CO_2$ ) possui um ótimo desempenho como solvente e é muito utilizado em extrações, lavagem a seco e outras aplicações. O dióxido de carbono possui condições críticas amenas, sua pressão crítica é 73,8 bar e a temperatura crítica é 31,1 °C. Além disso, não é tóxico e nem inflamável, podendo ser facilmente removido sem deixar resíduos [22] e [3].

Uma comparação dos valores típicos para as propriedades físicas do dióxido de carbono puro em diferentes estados é mostrada na Tabela 1, incluindo as propriedades em torno do ponto crítico. Pode ser visto que, a densidade do  $_{SC}CO_2$  é aproximadamente duas ordens de magnitude mais elevada do que a do gás, porém é menor do que a metade da densidade de uma fase líquida convencional. Os coeficientes de viscosidade e difusão também são dependentes da pressão e temperatura e, em geral, é pelo menos uma ordem de grandeza inferior e superior, respectivamente, em comparação com a fase líquida [3].

Propriedade	Unidade	Gás	Supercrítico	Líquido
Densidade	gml <sup>-1</sup>	10-3	0.4	1
Viscosidade	Pa S	$10^{5}$	$10^{-4}$	10-3
Difusividade	$cm^2 S^{-1}$	0,1	10-3	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>

Tabela 1 - Comparação das propriedades físicas do dióxido de carbono nos estadosgasoso, líquido e supercrítico. Adaptado de [3].

# 2.5. Efeitos do Dióxido de Carbono Supercrítico (<sub>SC</sub>CO2) no Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

A descoberta do Pré-Sal trouxe consigo uma série de novos desafios. Um desses desafios diz respeito ao alto teor de CO<sub>2</sub>, que se encontra no estado supercrítico, devido às condições do reservatório estarem acima das condições críticas do CO<sub>2</sub>.

Muitos campos do Pré-Sal ainda estão em fase de estudo e sua exploração é muito recente. Muitas das condições desses campos não foram encontradas antes ou não são bem conhecidas. Portanto, existem poucas informações sobre as características do Pré-Sal, sendo muito difícil encontrá-las na literatura, pois muitas delas são consideradas informações estratégicas e confidenciais.

A seleção dos materiais utilizados é uma etapa muito importante do projeto de um poço, pois a falha desses materiais pode levar a problemas como, acidentes ambientais, riscos aos trabalhadores e prejuízos financeiros. Este trabalho tem como objetivo, avaliar os efeitos da exposição do PVDF ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>. A seguir, alguns dos poucos estudos encontrados na literatura referentes ao assunto, serão discutidos. Cabe destacar que existem diversos tipos de PVDF e que as propriedades são diferentes para cada tipo.

Segundo RUBIN e WANG (2012), um dos principais desafios de expor materiais poliméricos à  $_{SC}CO_2$  está na alta solubilidade do  $CO_2$  em alguns polímeros, o que pode levar ao inchamento e um potencial elevado de risco de danos mecânicos (formação de bolhas), em situações de descompressão. Segundo os autores, o inchamento de um polímero causa o aumento da permeabilidade e mudança em suas dimensões, afetando o poder de vedação dos *risers*. Além disso, o  $_{SC}CO_2$  tem um alto poder de extração, o que pode resultar numa rápida perda de plastificantes em polímeros plastificados.

RUBIN e WANG (2012) realizaram testes de exposição ao  $_{SC}CO_2$  com diversos polímeros, entre eles, o PVDF. Resultados mostraram que o PVDF apresentou 18 % de inchaço, em 90°C e superior a 20%, 130°C, ambos em 345 bar. O mesmo apresentou mudanças significativas na densidade nos testes de descompressão. O PVDF demonstrou algumas limitações, em relação a outros polímeros, quanto a aplicações em presença de  $_{SC}CO_2$ , porém pode ser uma boa alternativa pra aplicações onde a pressão seja maior do que o limite dos demais polímeros.

FAHMY (2005) realizou testes de DSC em amostras de dois tipos de PVDF (Solef 1010 e Kynar 741) expostos a  $_{SC}CO_2$  em pressão de 1800 bar e temperaturas de 125°C e 132°C. Foi observada uma diminuição de 11,87% no grau de cristalinidade do PVDF Kynar 741 e 13,60% do Solef 1010). No mesmo estudo, o autor realizou análises de MEV em amostras de PVDF (Kynar 741) expostas à  $_{SC}CO_2$  na temperatura e pressão de 160°C e 1800 bar. As amostras apresentaram uma morfologia parecida com a de uma esponja, com diâmetros de poros entre 5 e 20 µm.

TARAVEL-CONDAT e EPSZTEIN (2012) realizaram testes de tração em PVDF (não foi especificado pelo autor o tipo de PVDF utilizado) exposto a uma mistura rica em CO<sub>2</sub> (90% mol), com temperaturas até 90°C e pressão entre 400 e 600 bar. Essa exposição foi realizada ao longo de 6 meses e todos os meses, uma amostra era retirada da exposição e o módulo de elasticidade sob tração era medido. Os autores observaram uma diminuição no módulo de Young em relação ao PVDF virgem, mas não observaram grandes mudanças no módulo ao longo dos meses. Para o PVDF não envelhecido, o módulo foi de aproximadamente 1000 Mpa e para as amostras exposta foi de cerca de 500 Mpa.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da exposição do PVDF ao  $CO_2$  supercrítico e assim determinar se o mesmo continua a apto para ser utilizado na fabricação dos *risers*.

#### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Neste trabalho, foi utilizado um copolímero de PVDF, conhecido como PVDF Solef<sup>®</sup> 60512, comumente utilizado na fabricação de *risers*. O material foi fornecido pela fabricante Solvay Solexis na forma de *pellets*.

Para o processo de envelhecimento do PVDF foi utilizado dióxido de carbono puro em estado supercrítico.

#### 3.2. Metodologia

Nesta seção será detalhada a metodologia desenvolvida para a análise e caracterização dos efeitos causados pela exposição do PVDF à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>. Esta metodologia foi divida em quatro etapas, sendo elas: Preparação dos corpos de prova, caracterização do PVDF antes da exposição, exposição do PVDF ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> e caracterização do PVDF após a exposição.

#### 3.2.1. Preparação dos corpos de prova (CP)

Os corpos de prova (CP) foram confeccionados utilizando PVDF Solef<sup>®</sup> 60512 de grau empregado na fabricação da camada de estanqueidade de *risers* flexíveis, na forma de *pellets*. O processamento dos CPs foi realizado por compressão em moldes com geometria para Análise Mecânica Dinâmica (DMA) em flexão a 3 pontos. Essa geometria foi escolhida devido às limitações de tamanho do equipamento que foi utilizado para a exposição ao  $_{SC}CO_2$ .

Inicialmente, o material passou por um processo de pré-aquecimento, realizado em uma estufa a vácuo Marconi MA030, onde os *pellets* e o molde foram aquecidos a uma temperatura de 150 °C durante 20 minutos sob vácuo de 200 mmHg. Após o pré-aquecimento, os *pellets* foram colocados em um molde para corpos de prova de DMA, que produz 12 CPs com dimensões de 60 mm de comprimento, 10 mm de largura e 3 mm de espessura, conforme Figuras 16 e 17.



Figura 16 – Molde para confecção de corpos de prova de DMA por compressão.



**Figura 17** – a) Dimensão dos corpos de prova. b) Foto do corpo de prova.

O molde com o PVDF foi levado à prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A (Figura 18), onde sofreu compressão de 6 toneladas durante 5 minutos a uma temperatura de 220 °C. Durante o aquecimento que ocorre na prensa, foram realizadas seis degasagens para evitar o aprisionamento dos gases liberados durante a fusão do material.



Figura 18 - Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A.

Após o processo de fusão, o PVDF foi submetido a resfriamento a 80 °C durante 10 minutos. Para isto foi utilizada uma prensa hidráulica modelo CAVER 3912, com sistema de circulação de água conectada a um banho ultratermostático da M.S.MISTURA modelo - MSM 200/22, conforme Figura 19. Em seguida, os CPs ficaram expostos à temperatura ambiente de 23 °C por 5 minutos e então foram retirados do molde.



Figura 19: Prensa hidráulica modelo CAVER 3912
Após retirada do molde, os CPs passaram por avaliação visual e os que apresentaram qualquer tipo de imperfeição foram descartados.

#### 3.2.2. Caracterização do PVDF antes da exposição

O PVDF virgem foi submetido à diferentes técnicas de caracterização, com o intuito de determinar as propriedades do material antes da exposição e depois comparálas com os resultados obtidos após a exposição. As técnicas utilizadas na caracterização das amostras serão detalhadas na Seção 3.3.

#### **3.2.3.** Exposição do PVDF ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>

Após análise visual, os CPs foram expostos à  $_{SC}CO_2$ . Esta exposição foi realizada em um reator batelada, onde as amostras foram colocadas junto com esferas de vidro, para auxiliar o preenchimento da câmara e evitar gastos excessivos de CO<sub>2</sub>. Foram realizados experimentos sem as esferas de vidro e não foi observada influência das mesmas nos resultados. No início do processo de exposição, o reator necessita de um tempo de aproximadamente 30 minutos para alcançar a pressão e temperatura pré-estabelecida. Após atingir as condições de ensaio, o PVDF permaneceu em contato com o  $_{SC}CO_2$  durante 4 horas. Após este período o sistema é despressurizado, processo que dura cerca de 30 minutos, totalizando assim, 5 horas de experimento, sendo 4 horas de exposição nas condições de ensaio.

As condições de ensaio foram pré-estabelecidas de acordo com a capacidade do reator e baseada nas condições de trabalho do PVDF nos poços de petróleo. Sendo assim, as condições foram desenvolvidas para as temperaturas de 60, 90 e 120° C e pressões de 200 e 320 bar de forma a obter uma combinação de todos esses resultados gerando 6 condições a serem caracterizadas.

A exposição do PVDF ao  $_{SC}CO_2$  foi realizada no Laboratório de Integração de Processos Químicos (LABCIP) na Escola de Química/UFRJ. As amostras foram expostas em um reator de batelada da Marca Büchiglasuster, modelo Limbo li2, com capacidade de 100mL, equipado para operar em condições supercríticas, possuindo um sistema de controle automático, conforme Figura 20. Para promover um fluxo controlado de  $CO_2$  líquido do cilindro de armazenamento até o reator utiliza-se um conjunto de válvulas.



Figura 20 – a) Reator onde foram realizadas as foram realizadas as exposições.
b) Amostra de PVDF no interior do reator.

# 3.2.4. Caracterização do PVDF após a exposição

O PVDF exposto ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> foi submetido à diferentes técnicas de caracterização, com o intuito de determinar as propriedades do material após a exposição e compará-las com os resultados obtidos antes da exposição. As técnicas utilizadas na caracterização das amostras serão detalhadas na Seção 3.3.

# 3.3. Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho serão listadas a seguir:

### 3.3.1. Método de Arquimedes

O método de Arquimedes foi utilizado para medir a variação de densidade das amostras. Segundo o princípio de Arquimedes: "Todo corpo total ou parcialmente imerso em um fluido em equilíbrio, na presença de um campo gravitacional, fica sob ação de uma força vertical ascendente aplicada pelo fluido; esta força é denominada empuxo (E) e sua intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo". Matematicamente, esse princípio pode ser descrito pela equação da densidade de um sólido em função da sua massa e da massa do líquido deslocado, conforme Equação 1, (32) e (33):

$$\rho_C = \rho_F \frac{m_C}{m_F} \tag{1}$$

Experimentalmente, a variação de densidade das amostras é obtida utilizando o aparato experimental, mostrado na Figura 21, que consiste em uma balança analítica, um bécher de 250 ml com água destilada e uma cesta metálica.



Figura 21 – Aparato experimental para realização do Teste de Arquimedes.

Primeiramente, as amostras foram pesadas a seco em uma balança analítica. Logo em seguida, as amostras foram imersas em água destilada e novamente pesadas. Os dados obtidos nas pesagens dos ensaios de imersão foram utilizados para os cálculos da densidade conforme descrito pela Equação 2, que foi adaptada da Equação 1:

$$\rho_{pol} = \left(\frac{M_1}{M_1 - M_2}\right) \rho_{água} \tag{2}$$

onde:  $\rho_{pol.}$  é a densidade do polímero,  $\rho_{água}$  é a densidade da água (à temperatura aproximada de 23°C),  $M_1$  é a massa da amostra do polímero pesada à seco (ao ar),  $M_2$  é a massa da amostra do polímero pesado na água, logo ( $M_1$ -  $M_2$ ) é a massa de água deslocada.

Adicionalmente, a variação de volume da amostra foi medida através da obtenção das dimensões do corpo de prova, utilizando um paquímetro digital (Mitutoyo 500-171, precisão  $\pm 0,02$ ). As medidas de densidade e volume foram realizadas na temperatura ambiente de aproximadamente 23°C.

#### 3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X (DRX) é uma técnica capaz de identificar os estados de ordenação da matéria, avaliar o tamanho e perfeição dos cristais, os planos cristalinos, a ordem e o empacotamento. Com o intuito de avaliar a presença, formação ou alteração da fase cristalina da amostra, foram realizados ensaios de DRX.

O equipamento utilizado para realizar os ensaios de DRX foi um XRD-6000 da SHIMADZU, disponível no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ com uma fonte de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$ = 1,542 Å), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de  $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 65^{\circ}$ , com passo de 0,05° e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo.

Através do DRX foi realizada a determinação do grau de cristalinidade do PVDF, obtido através da Equação 3, desenvolvida por OLIVEIRA *et al.* (34) adaptada de RULAND (35).

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \tag{3}$$

sendo  $I_c$  e  $I_a$  são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa respectivamente e K é a constante de proporcionalidade característica para cada polímero.

## 3.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de caracterização de materiais, pela qual se mede a variação de entropia entre uma substância e um material de referência, em função da temperatura. A análise de DSC permite a determinação das transições térmicas de um polímero e algumas características térmicas [13], [14] e [36].

Neste trabalho, as análises de DSC foram utilizadas para a obtenção de dados de temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), entalpia de fusão ( $\Delta$ H<sub>f</sub>), temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), entalpia de cristalização ( $\Delta$ H<sub>c</sub>), grau de cristalinidade %X<sub>C</sub> e a temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>.

O grau de cristalinidade foi calculado através do método total de entalpia, conforme a Equação 4:

$$\% X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^+} \times 100 \tag{4}$$

onde % *Xc* é o grau de cristalinidade,  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão e  $\Delta H_f^+$  é a entalpia de fusão para o PVDF 100% cristalino. O valor do  $\Delta H_f^-$  100% cristalino do PVDF é 104,6 J/g, como reportado na literatura, [37] e [38].

As análises de DCS foram realizadas em um DSC (modelo Q 8000, da Perkin Elmer) com faixa de temperatura de -80 °C até 200 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min disponível no LMCM/PEMM/UFRJ.

# 3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para efeito de comparação das superfícies de fratura das amostras virgens e expostas ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>. Foi feito um entalhe nas amostras e resfriamento por imersão em nitrogênio líquido, então as fraturas foram realizadas por impacto, levando a fratura.

Após a fratura, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro. Após o processo de metalização, a microscopia é realizada através de um feixe de elétrons que varre a superfície das amostras, obtendo-se imagens com aumento de 100, 150, 500, 1.000 e 5.000 vezes a 20kV. As análises de MEV foram realizadas em um microscópico eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6460LV.

Neste trabalho, o MEV foi realizado para amostra virgem e cinco amostras expostas ao  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 120°C, pressão de 320 bar, por um período de 4 horas. As amostras expostas foram analisadas com 2 metodologias diferentes.

Na primeira delas, as amostras foram fraturadas imediatamente após a exposição, quando o  $CO_2$  ainda estava presente na amostra. As amostras fraturadas imediatamente foram recobertas por uma fina camada de ouro e analisadas no MEV após tempos diferentes: imediatamente, após 24 horas e após 1 semana.

Na segunda metodologia, as amostras foram fraturadas após a saída do  $CO_2$  das mesmas. As amostras expostas foram fraturadas, recobertas por uma fina camada de ouro e analisadas no MEV com tempos diferentes: após 24 horas e após 1 semana.

Um esquema de como foram realizadas as fraturas e as análises de MEV é apresentado na Figura 22.



Figura 22 - Esquema das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). 0) Amostra Virgem, 1) Amostra fraturada e analisada imediatamente, 2) Amostra fraturada imediatamente e analisada após 24 horas, 3) Amostra fraturada e analisada após 24 horas, 4) Amostra fraturada imediatamente e analisada após 1 semana e 5) Amostra fraturada e analisada após 1 semana.

## 3.3.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é uma técnica de caracterização de polímeros, muito utilizada no estudo do comportamento viscoelástico. Através da análise de DMA foi realizada a determinação da temperatura de transição vítrea, Tg. Além disso, foram avaliadas as alterações das curvas obtidas, antes e depois da exposição ao  $_{SC}CO_2$ . A análise de DMA também é capaz de fornecer outros dados, tais como: módulo de perda ou de dissipação na forma de calor (E"), módulo elástico ou de armazenamento (E') e do amortecimento mecânico ou atrito interno tan  $\delta = (E"/E')$  [14].

A análise de DMA foi realizada em um aparelho Netzch, modelo DMA 242 da NETZSCH, disponível no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da COPPE / UFRJ e o modo de operação utilizado foi o de flexão a três pontos. Os ensaios foram realizados com frequência de oscilação de 1 Hz, faixa de varredura de temperatura de -100 a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> em uma atmosfera inerte de nitrogênio. O procedimento consistiu em: resfriamento até -100 °C e aquecimento até 150 °C e novamente, resfriamento até -100 °C e aquecimento até 150 °C

#### 3.3.6. Microdureza Instrumentada

A caracterização das amostras por microdureza instrumentada foi utilizada para obtenção do módulo de elasticidade e microdureza do material, através da penetração de um indentador no material, medindo- se a profundidade ou deslocamento do indentador, durante um ciclo completo de carregamento (P) e descarregamento (h).

As análises de microdureza instrumentada foram realizados para a amostra virgem e para a amostra exposta ao  $_{SC}CO_2$ , em todas as condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão, por um período de 4 horas. Foi utilizada uma máquina Microidentation Tester, da CSM Instruments (Figura 23), com indentador do tipo Berkovich, disponível no LPCM/PEMM/UFRJ. Foram realizadas um mínimo 12 indentações, respeitando-se uma distância de 400 µm entre elas. A carga de contato foi de 10mN e a velocidade de carregamento foi de 1200 mN/min até atingir o carregamento máximo de 310 mN. A carga máxima foi aplicada durante 30s e a velocidade de descarregamento foi de 1200 mN/min. Essas condições foram previamente estudadas no laboratório.





Na Figura 24, observa-se uma curva esquemática de carregamentodescarregamento, para análise do módulo de elasticidade e microdureza.



Figura 24: Carga aplicada em função da profundidade de penetração. Adaptado de [39].

onde,  $h_{max}$  é a profundidade de penetração máxima,  $h_c$  é a profundidade de contato,  $h_f$  é a profundidade final,  $P_{max}$  é a carga máxima e S é a rigidez elástica. Também é possível observar a recuperação elástica do material característica da curva de descarregamento.

De acordo com OLIVER e PHARR (2003), a microdureza (Ht) é estimada através da Equação 5:

$$H_{t} = \frac{P_{max}}{A}$$
(5)

onde A é a área da região indentada.

A determinação do módulo de elasticidade reduzido  $(E_r)$  se dá através da curva de descarregamento e também depende de A e S. A Equação 6 representa a determinação de  $E_r$ .

$$E_{\rm r} = \frac{\sqrt{\pi \, {\rm x} \, {\rm S}}}{2 \, \beta \, \sqrt{{\rm A}}} \tag{6}$$

onde,  $\beta$  é um valor que depende da geometria do indentador utilizado.

30

Por último, através do módulo reduzido é possível determinar o módulo elástico ( $E_{it}$ ) do material, pela Equação (7).

$$\frac{1}{E_{\rm r}} = \frac{1 - \nu^2}{E_{\rm it}} + \frac{1 - \nu_{\rm i}^2}{E_{\rm i}}$$
(7)

onde v é a razão de Poisson da amostra,  $v_i$  é a razão de Poisson do indentador e  $E_i$  o módulo elástico do indentador.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. Método de Arquimedes

O método de Arquimedes foi utilizado para medir a variação de densidade e do volume dos CPs. Os testes foram realizados em três tempos diferentes: antes da exposição (amostras virgens), logo após a exposição e após um período de 24 horas. Avaliando assim, a influência da concentração de  $CO_2$  na amostra. É importante ressaltar que os resultados foram obtidos em triplicata na temperatura ambiente. Para os testes realizados logo após a exposição, é necessário salientar que leva um tempo aproximado de 30 minutos para retirar as amostras do reator e então realizar as medidas de densidade e volume, devido ao tempo que demora a descompressão do sistema.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de densidade das amostras antes de serem expostas (virgens), imediatamente após a saída da exposição e após um período de 24 horas, assim como a variação dessas densidades em relação à amostra virgem para todas as condições testadas.

Tabela 2 -	Resultados o	le densidade	média e v	variação d	le densidad	de das a	amostras	virgens
(antes)	imediatame	nte depois da	ı exposiçã	o ao <sub>sc</sub> CO	$O_2$ e após p	período	de 24 ho	oras.

Condições		Antes	Imediato		Após 24 horas	
Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	ρ <sub>média</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>média</sub> (g/cm³)	Δρ (%)	ρ <sub>média</sub> (g/cm³)	Δρ (%)
60		$1{,}76\pm0{,}01$	$1{,}70\pm0{,}01$	-3,41	$1,\!73\pm0,\!01$	-1,71
90	200	$1,77 \pm 0,01$	$1,\!68\pm0,\!01$	-4,86	$1{,}71\pm0{,}01$	-3,39
120		$1,\!77\pm0,\!01$	$1,66 \pm 0,01$	-6,15	$1,\!68\pm0,\!01$	-4,94
60		$1,\!76\pm0,\!01$	$1,\!63\pm0,\!02$	-7,54	$1,65 \pm 0,01$	-6,41
90	320	$1,77 \pm 0,01$	$1{,}58\pm0{,}01$	-10,57	$1,63 \pm 0,01$	-7,74
120		$1,76 \pm 0,01$	$1,54 \pm 0,02$	-12,51	$1,60 \pm 0,01$	-9,15

Após a exposição foi observado um decréscimo na densidade das amostras, caracterizado por uma diminuição de 3,41% a 12,51% em relação à amostra antes de ser exposta. Após 24 horas e com a saída de CO<sub>2</sub>, houve um retorno parcial do valor da

densidade, caracterizado por uma diminuição de 1,71% a 9,15% em relação à amostra antes de ser exposta. Além disso, foi observado que a variação da densidade é maior com o aumento da temperatura e pressão.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de volume das amostras antes de serem expostas (virgens), imediatamente após a saída da exposição e após um período de 24 horas, assim como a variação desses volumes em relação à amostra virgem para todas as condições testadas.

Tabela 3 – Resultados de volume médio e variação de volume das amostras virgen	IS
(antes), imediatamente depois da exposição ao SCCO2 e após período de 24 horas.	

Condiçõ	es	Virgem	Imediato		Após 24 horas	
Temperatura (°C)	Pressão (Bar)	V <sub>médio</sub> (cm <sup>3</sup> )	V <sub>médio</sub> (cm <sup>3</sup> )	ΔV (%)	V <sub>médio</sub> (cm <sup>3</sup> )	ΔV (%)
60		$1,\!93\pm0,\!06$	$2,11 \pm 0,07$	9,23	$1,\!99\pm0,\!06$	2,98
90	200	1,92 ±0,09	$2,\!13\pm0,\!09$	10,87	$1,\!99\pm0,\!09$	3,43
120		$1{,}74\pm0{,}02$	$1,94 \pm 0,03$	11,78	$1,\!81\pm0,\!02$	4,11
60		$1,\!85\pm0,\!09$	$2,11 \pm 0,09$	14,00	$1,\!95\pm0,\!09$	5,07
90	320	$1,\!70\pm0,\!01$	$2{,}00\pm0{,}02$	18,00	$1,\!85\pm0,\!01$	8,80
120		$1,\!78\pm0,\!08$	$2{,}23\pm0{,}08$	24,17	$2,\!02\pm0,\!08$	12,21

Após a exposição foi observado um aumento no volume das amostras, caracterizado por um inchaço de 9,23% a 24,17% em relação à amostra antes de ser exposta. Após 24 horas e com a saída de  $CO_2$ , houve um retorno parcial do volume, caracterizado por um inchaço de 2,98% a 12,21% em relação à amostra antes de ser exposta. Além disso, foi observado que o inchaço das amostras é maior com o aumento da temperatura e pressão.

A exposição do PVDF à  $_{SC}CO_2$  ocasionou a entrada do  $CO_2$  no material, gerando um inchaço das amostras, processo similar ao que ocorre em processo de solubilização. Ocorreu também, uma diminuição na densidade do material, pois o aumento de massa das amostras não foi proporcional ao aumento de volume das mesmas. Isto ocorreu, pois o  $CO_2$  presente nas amostras possui uma densidade menor que a do PVDF, ocupando assim um grande volume dentro das amostras para um pequeno aumento de massa. Após 24 horas, parte do  $CO_2$  já saiu das amostras levando a um retorno parcial tanto das dimensões das amostras quanto na densidade das mesmas.

De forma semelhante, RUBIN e WANG (2012) realizaram testes de exposição à <sub>sc</sub>CO<sub>2</sub> para PVDF (não foi especificado pelo autor qual o tipo de PVDF utilizado) e polietileno (XLPE) por um período de 24 horas para várias pressões e temperaturas, e também observaram inchaço e diminuição de densidade para o PVDF. Eles desenvolveram um modelo termodinâmico para prever o comportamento dos polímeros testados em diversas condições. Segundo os resultados, foram medidos inchaços superiores a 20% para o PVDF em condições acima de 345 bar e 130°C. O inchaço do PVDF foi considerado muito maior do que o do XLPE, pois para uma mesma condição (345 bar e 90°C) o inchaço do PVDF foi de 18% enquanto o do XLPE foi de apenas 7%. Segundo os autores, o menor inchaço do XLPE se deve a alta densidade de ligações cruzadas. Também foram feitos testes para medir a mudança na densidade dos polímeros como função da taxa de descompressão. Foi observado que o XLPE não apresenta mudança na densidade para taxas de descompressão de até 1400 bar/min, enquanto o PVDF já apresenta decréscimo de densidade em taxas de 40 bar/min.

O volume e a densidade sofrem grande influência do tempo, sendo sujeitos à grandes dispersões. Isto ocorre, pois a partir do inicio da descompressão o  $CO_2$  presente na amostra começa a sair. Este fenômeno é observado claramente quando a amostra exposta é retirada da exposição e imersa em água para o teste de Arquimedes, no teste é possível visualizar a saída do  $CO_2$  da amostra, caracterizada pela formação de bolhas de  $CO_2$  envolta da amostra, conforme ilustrado na Fig. 25b.

Além dos resultados obtidos para variação de volume e densidade, foi observada uma alteração na cor das amostras, caracterizado por um branqueamento dos CPs. Assim como as variações de volume e densidade aumentam de acordo com o aumento da temperatura e da pressão de exposição, o mesmo ocorre com o branqueamento.

Embora o volume e a densidade tenham demonstrado uma tendência a retornarem aos valores iniciais, o mesmo não foi observado em relação à coloração da amostra, que se manteve alterada mesmo depois de um período de 12 meses após ser

exposta, sugerindo uma alteração permanente. Esta alteração pode ser observada na Fig. 25c.



**Figura 25** – a) Teste de Arquimedes, b) Saída de bolhas de  $CO_2$  presente na amostra e c) Comparação de tamanho e cor da amostra antes e imediatamente depois da exposição.

De acordo com CASTAGNET (2007), o branqueamento gerado em polímeros, como PVDF, é chamado de efeito *whitening*, e sua causa está relacionada com a ocorrência de cavitação, ou seja, geração de microvazios no interior do material. Isto pode estar ocorrendo no PVDF após exposição, pois com a saída de CO<sub>2</sub> da amostra pode gerar vazios no material, como será explicado na Seção 4.4.

### 4.2. Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raio-X (DRX) foi realizada com o intuito de determinar o grau de cristalinidade. O equipamento utilizado para realizar os ensaios de DRX foi um XRD-6000 da SHIMADZU, disponível no LMCM/PEMM/UFRJ.

Os ensaios de DRX foram realizados para a amostra virgem e para as amostras expostas na condição mais branda e na mais extrema, sendo elas, 60°C/200bar e 120°C/320bar, respectivamente.

As curvas obtidas nos ensaios de DRX estão apresentadas nas Figuras 26 a 28. Na Figura 26 é feita uma comparação das curvas obtidas para a amostra virgem e a amostra exposta a 60°C e 200 bar. A comparação entre a amostra virgem e a amostra exposta a 120°C e 320 bar é mostrada na Figura 27 e entre as duas amostras expostas na Figura 28.

Analisando os gráficos, é possível observar que apesar de não haver formação e nem desaparecimento de picos, houve uma alteração na intensidade dos mesmos. Essa alteração foi maior nos três primeiros picos e menor nos outros planos. Os picos com maiores alterações representam os planos cristalinos (100), (020) e (110), respectivamente, e são característicos do PVDF de fase  $\alpha$  [40], [41], [42] e [43].



**Figura 26** – Difratograma de Raio-X para o PVDF virgem e para o PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$  na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar.



**Figura 27 -** Difratograma de Raio-X para o PVDF virgem e para o PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$  na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar.



**Figura 28 -** Difratograma de Raio-X para o PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$  na condição de 60°C e 200 bar e na condição de 120°C e 320 bar.

Observa-se que houve uma diminuição na intensidade dos picos das amostras expostas em relação à amostra virgem, sendo que esse efeito mais intenso na amostra exposta a uma temperatura e pressão maior. Isto indica um decréscimo no grau de cristalinidade do material após a exposição, porém essa alteração é pequena, indicando que os efeitos gerados pelo  $CO_2$  estão mais concentrados na fase amorfa. Para melhor visualização, os valores obtidos de grau de cristalinidade através da Equação 3, são apresentados na Tabela 4.

Amostra	%X <sub>C</sub>
Virgem	43
60°C e 200 bar	40
120°C e 320 bar	36

**Tabela 4 -** Valores de grau de cristalinidade obtidos por DRX.

A mesma tendência de diminuição de grau de cristalinidade foi observada por FAHMY (2005), apesar de ter sido utilizada uma técnica diferente e outros tipos de PVDF. O autor realizou testes de DSC em amostras de dois tipos de PVDF (Solef 1010 e Kynar 741) expostos a  $_{SC}CO_2$  em pressão de 1800 bar e temperaturas de 125°C e 132°C. Foi observada uma diminuição de 11,87% no grau de cristalinidade do PVDF Kynar 741 e 13,60% do Solef 1010).

# 4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada para avaliar os efeitos da exposição de  $CO_2$  no grau de cristalinidade do PVDF. Foram realizados testes em amostras virgens e amostras expostas em todas as condições. Através do software do próprio equipamento usado na realização das análises foram obtidos dados de temperatura de fusão (Tm) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ). O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a Equação 4. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5 e os gráficos de DSC se encontram no Anexo 1.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	1° Aquecimento			2° Aquecimento		
		$\Delta H_{f}\left(j/g\right)$	%X <sub>C</sub>	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_{f}\left(j/g\right)$	%X <sub>C</sub>	T <sub>m</sub> (°C)
200	60	33,4	31,9	170,51	26,8	25,6	169,1
	90	27,8	26,6	169,45	26,6	25,4	167,7
	120	34,4	32,9	170,13	29,5	28,2	167,8
320	60	28,2	27,0	170,28	27,6	26,4	163,6
	90	30,5	29,1	169,28	28,9	27,7	163,7
	120	35,9	34,4	169,94	31,3	29,9	163,7
Branco		30,7	29,4	168,69	28,9	27,6	163,2
		28,0	26,7	171,22	26,7	25,5	169,8

**Tabela 5 -** Resultados dos ensaios de DSC

Os valores obtidos não apresentaram uma tendência visível. Vários fatores podem ter contribuído para isto. As análises de DSC foram realizadas no LMCM/PEMM/UFRJ. Devido a limitações de horário de funcionamento, entre outros fatores, não foi possível realizar as análises imediatamente após a saída do reator, como nas demais análises realizadas neste trabalho. Sendo assim, não há como determinar ao certo quanto tempo depois da exposição, as amostras foram analisadas. Estima-se que tenha sido de 24 horas ou mais. Como constatado pelas demais análises, os resultados sofrem grande influência do tempo.

Além disso, as amostras são bastante heterogêneas e para os ensaios de DSC é necessário retirar lascas das amostras. Ou seja, a quantidade de PVDF utilizada nos testes é muito pequena e a heterogeneidade das amostras pode influenciar nos resultados. Isto fica evidenciado pelo fato que as próprias amostras de PVDF virgem que obtiveram resultados diferentes ao se repetir os ensaios.

Como dito anteriormente, FAHMY (2005) realizou testes de DSC em amostras de dois tipos de PVDF (Solef 1010 e Kynar 741) expostos a  $_{SC}CO_2$  em pressão de 1800 bar e temperaturas de 125°C e 132°C. Foi observada uma diminuição de 11,87% no PVDF Kynar 741 e 13,60% no Solef 1010). Vale ressaltar que o tipo de PVDF utilizado neste trabalho é o Solef<sup>®</sup> 60512 e que tipos diferentes de PVDF podem fornecer resultados totalmente diferentes um do outro.

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para comparação das superfícies de fratura das amostras virgens e expostas ao  $_{SC}CO_2$ . O MEV foi realizado para amostra virgem e cinco amostras expostas ao  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 120°C, pressão de 320 bar, por um período de 4 horas, sendo elas nomeadas da seguinte maneira:

- 0- Amostra virgem,
- 1 Amostra fraturada e analisada imediatamente após a exposição,
- 2- Amostra fraturada imediatamente e analisada 24 horas após a exposição,
- 3 Amostra fraturada e analisada 24 horas após a exposição,
- 4- Amostra fraturada imediatamente e analisada 1 semana após a exposição e
- 5 Amostra fraturada e analisada 1 semana após a exposição.

Esta metodologia foi utilizada com o intuito de avaliar a influência da concentração de  $CO_2$  na superfície e no mecanismo de fratura do material. Nas Figuras de 29 a 58 estão apresentadas as imagens obtidas pelo MEV com os aumentos de 30, 150, 500, 1000 e 5000 vezes. Em cada imagem encontra-se destacada a área aonde foi realizado o aumento pra a próxima imagem.

# 0 - Amostra Virgem

O tipo de fratura e a morfologia da superfície fraturada do material virgem são mostrados nas Figuras 29 a 33. Na Figura 29, é possível ter uma perspectiva completa da fratura da amostra, que é do tipo frágil. Na Figura 30, as estrias presentes na superfície da fratura podem ser observadas. Nas Figuras 32 e 33, o aumento maior permite observar a presença de partículas de polietileno. O PVDF utilizado neste trabalho é um copolímero com o polietileno e também é blenda com o mesmo. É notável a presença de alguns vazios, que são, provavelmente, devido à saída de polietileno da matriz de PVDF, no momento da fratura.



Figura 29 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, com um aumento de 30 vezes.



Figura 30 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, com um aumento de 150 vezes.



Figura 31 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, com um aumento de 500 vezes.



Figura 32 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, com um aumento de 1000 vezes.



Figura 33 - Imagem do MEV 0, obtida para a superfície de fratura do PVDF virgem, com um aumento de 5000 vezes.

# 1 - Amostra Fraturada e Analisada Imediatamente Após a Exposição

As imagens de MEV, mostradas nas Figuras 34 a 38, são do PVDF fraturado e analisado imediatamente após a retirada da amostra do reator onde foram expostas à  $_{SC}CO_2$ . Pode-se observar que a exposição à  $_{SC}CO_2$  resultou numa mudança no mecanismo de fratura do PVDF e um amolecimento do mesmo. Portanto, a fratura que antes era frágil, após a exposição passa a apresentar regiões com evidente ductilidade. No que diz respeito à morfologia, pode ser visto que a superfície de fratura não apresenta as estrias encontradas na amostra virgem, apresentando agora uma morfologia fibrilar e estirada. Na Figura 38, já não é possível observar as partículas de polietileno ao longo de toda a superfície de fratura.



**Figura 34 -** Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 30 vezes.



**Figura 35** - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 150 vezes.



**Figura 36** - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 500 vezes.



**Figura 37** - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 1000 vezes.



**Figura 38** - Imagem do MEV 1, obtida para a superfície de fratura do PVDF imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 5000 vezes.

# 2 - Amostra Fraturada Imediatamente e Analisada 24 Horas Após a Exposição

As imagens de MEV, mostradas nas Figuras 39 a 43, são do PVDF fraturado imediatamente após a retirada do reator, porém analisado 24 horas depois. Pode-se observar que o mecanismo de fratura da amostra 2 conserva as características de ductilidade. Entretanto é diferente da amostra 1, indicando que o material sofre um relaxamento, modificando sua morfologia com o tempo. No que diz respeito à morfologia, nota-se que após 24 horas, a amostra apresenta morfologia fibrilar. A amostra possui uma grande quantidade de vazios, o que a torna porosa.



**Figura 39 -** Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$  e analisado após 24 horas, com um aumento de 30 vezes.



**Figura 40 -** Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$  e analisado após 24 horas, com um aumento de 150 vezes.



**Figura 41 -** Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$  e analisado após 24 horas, com um aumento de 500 vezes.



**Figura 42 -** Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$  e analisado após 24 horas, com um aumento de 1000 vezes.



**Figura 43 -** Imagem do MEV 2, obtida para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente depois de ter sido exposto ao  $_{SC}CO_2$  e analisado após 24 horas, com um aumento de 5000 vezes.

## 3 - Amostra Fraturada e Analisada 24 Horas Após a Exposição

As imagens de MEV, feitas na amostra de PVDF fraturada e analisada depois de um período de 24 horas após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , são mostradas nas Figuras 44 a 48. É possível notar que depois de um período de 24 horas, onde a saída de CO<sub>2</sub> da amostra ocorre, a fratura se torna menos dúctil do que a amostra analisada imediatamente. Na Figura 45, observa-se a formação de bolhas e espaços vazios na superfície da fratura. Apesar de não ter sido encontrado nada na literatura que corrobore essa hipótese, acredita-se que no processo de saída do CO<sub>2</sub> da amostra, ocorre o acumulo de gás em determinadas áreas formando bolhas no material. Na Figura 46, é possível ver a grande quantidade de espaços vazios, o que aumenta a permeabilidade do material. Na Figura 48, pode-se notar que há formação de *crazes* e que não é possível observar a presença de polietileno.



**Figura 44** - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 24 horas após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 30 vezes.



**Figura 45** - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 24 horas após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 150 vezes.



**Figura 46** - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 24 horas após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 500 vezes.



**Figura 47** - Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 24 horas após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 1000 vezes.



**Figura 48 -** Imagens do MEV 3, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 24 horas após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 5000 vezes.

# 4 - Amostra Fraturada Imediatamente e Analisada 1 Semana Após a Exposição

As imagens de MEV, feitas na amostra de PVDF fraturada imediatamente e analisada depois de 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , são mostradas nas Figuras 49 a 53. Após uma semana é esperado que o  $CO_2$  já tenha saído completamente do PVDF. Sendo assim, é possível observar que, após a saída do  $CO_2$ , a superfície de fratura está mais lisa do que as amostras 1 e 2. Porém, a amostra ainda apresenta uma grande quantidade de vazios.



**Figura 49 -** Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 30 vezes.



**Figura 50** - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 150 vezes.



**Figura 51 -** Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 500 vezes.



**Figura 52** - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 1000 vezes.



**Figura 53** - Imagens do MEV 4, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado imediatamente e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 5000 vezes.

# 5 - Amostra Fraturada e Analisada 1 Semana Após a Exposição

As imagens de MEV obtidas após 1 semana, quando se espera que houve a saída completa do  $CO_2$  da amostra, são mostradas nas Figuras 54 a 58. A fratura volta a ser frágil, embora não seja possível observar a formação de estrias. Na Figura 57, com um aumento de mil vezes, já é possível visualizar uma grande quantidade de vazios na amostra. O material tornou-se poroso, o que pode levar a um aumento da permeabilidade do material. Na Figura 58, é possível ver novamente as partículas de polietileno, mas é notável o aumento nas dimensões dos mesmos, bem como na quantidade de espaços vazios.



**Figura 54** - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 33 vezes.



**Figura 55** - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 150 vezes.



**Figura 56** - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 500 vezes.



**Figura 57 -** Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à  $_{SC}CO_2$ , com um aumento de 1000 vezes.


**Figura 58** - Imagens do MEV 5, obtidas para a superfície de fratura do PVDF fraturado e analisado 1 semana após a exposição à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, com um aumento de 5000 vezes.

Através das imagens obtidas pelo MEV, foi observado que as superfícies de fratura das amostras foram bastante heterogêneas, apresentando regiões com morfologias distintas em uma mesma amostra. Indicando que tanto a absorção quanto a saída do CO<sub>2</sub> não foi igual em todo material.

Ao comparar a amostra virgem (0) com a amostra fraturada e analisada após 1 semana (5), é possível avaliar os efeitos que o  $CO_2$  causou no material, mesmo depois de sua saída. Para uma melhor comparação, as superfícies de fratura das amostras de PVDF virgem (a e c) e exposto a  $_{SC}CO_2$  após uma semana (b e d), com 150 e 5000 vezes de ampliação são mostradas na Figura 59.



**Figura 59** - Comparação das imagens de MEV obtidas para a superfície de fratura do PVDF, entre a amostra virgem (a e c) e a amostra exposta ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> após 1 semana (b e d), com um aumento de 150 vezes (a e b)5.000 vezes.

Embora o mecanismo de fratura seja frágil para ambos, o PVDF virgem apresenta estrias em sua superfície de fratura, enquanto que no exposto isto não ocorre, indicando que a exposição alterou a fratura do material. Além disso, é claramente observado um aumento das dimensões das partículas presentes, assim como a quantidade de espaços vazios, tal como destacado na Figura 59d.

Estes resultados corroboram o branqueamento, citado na Seção 4.1. Neste trabalho, o branqueamento estava presente em todas as amostras expostas à  $_{SC}CO_2$ , como na Figura 25c. Como dito anteriormente, de acordo CASTAGNET (2007), o branqueamento ocorre no PVDF devido à cavitação, que é a geração de microvazios no material. O efeito *whitening* nas amostras de PVDF expostas à  $_{SC}CO_2$  pode ter sido provocado pelos vazios destacados na Figura 59.

Através da Figura 58 é possível ver que o tamanho dos poros após 1 semana é de aproximadamente 1  $\mu$ m. FAHMY (2005) realizou MEV em amostras de PVDF (Kynar 741) expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura e pressão de 160°C e 1800 bar. As amostras apresentaram uma morfologia parecida com a que foi observada neste trabalho, a qual o autor relata parecer com a morfologia de uma esponja, com diâmetros de poros entre 5 e 20  $\mu$ m. Entretanto, o autor não especifica como e com quanto tempo foi realizado o MEV.

#### 4.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas tanto na amostra virgem, quanto nas amostras expostas à  $_{SC}CO_2$ , com o intuito de determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) e o módulo de elasticidade (E'). Os ensaios foram realizados imediatamente após a retirada das amostras do reator e depois de um repouso de 24 horas após a exposição, período no qual ocorre a saída do CO<sub>2</sub> presente nas amostras. As comparações dos resultados das análises de DMA imediatas são apresentadas nas Figuras 60 a 63 e as comparações entre as análises imediatas e após 24 horas são apresentados nas Figuras 64 a 67.

As curvas de módulo de elasticidade (E') obtidas nos ensaios de DMA imediatos são apresentadas nas Figuras 60 e 61. Na Figura 60 estão apresentadas as curvas da amostra virgem e das amostras expostas à  $_{SC}CO_2$  na pressão de 200 bar e nas temperaturas de 60°C, 90° C e 120°C. Na Figura 61 estão apresentadas as curvas da amostra virgem e das amostras expostas à  $_{SC}CO_2$  na pressão de 320 bar e nas temperaturas de 60°C, 90° C e 120°C. Em ambas as figuras, os valores do módulo de elasticidade (E') na temperatura ambiente de 23°C encontram-se destacados.

Analisando os gráficos, é possível observar que, para uma mesma pressão, ocorre uma diminuição do E' com o aumento da temperatura de exposição. Para uma mesma temperatura de exposição também ocorre uma diminuição do E' com o aumento da pressão.



**Figura 60 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar.



**Figura 61 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar.

As curvas de tan  $\delta$  da amostra virgem e das amostras expostas à  $_{SC}CO_2$  nas temperaturas de 60°C, 90° C e 120°C são apresentadas nas Figuras 62 e 63 para as pressões de 200 bar e 320 bar, respectivamente. Em ambas as figuras, os valores de temperatura de transição vítrea (Tg) dados pelos máximos nas curvas de tan  $\delta$ , encontram-se destacados.

Analisando os gráficos, é possível observar que, para uma mesma pressão, ocorre uma diminuição da Tg com o aumento da temperatura de exposição. Para uma mesma temperatura de exposição também ocorre uma diminuição da Tg com o aumento da pressão.



**Figura 62 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar



**Figura 63 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar

Como dito anteriormente, as analises de DMA foram realizadas em dois tempos diferentes: um imediatamente e outro, 24 horas após a exposição. Nas Figuras 64 a 67 foi feita uma comparação entre a amostra virgem e a amostra exposta, analisada imediatamente e após 24 horas. As Figuras 64 e 66 correspondem, respectivamente, aos resultados de E' e Tg, para a condição mais branda, 60°C e 200 bar. Já as Figuras 65 e 67 correspondem, respectivamente, aos resultados de E' e Tg, para a condição mais branda, 60°C e 200 bar. Já as Figuras 65 e 67 correspondem, respectivamente, aos resultados de E' e Tg, para a condição mais branda, 60°C e 200 bar. Já as Figuras 65 e 67 correspondem, respectivamente, aos resultados de E' e Tg, para a condição mais extrema, 120°C e 320 bar. Nesses gráficos, é possível observar que houve um retorno parcial das propriedades do material após um período de 24 horas. O mesmo comportamento foi observado para todas as condições testadas e estes resultados estão apresentados no Anexo 2.



**Figura 64 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 65 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 66 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



Figura 67 - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.

Na Tabela 6 estão apresentados todos os valores de E' e Tg obtidos nas analises de DMA e a variação em relação à amostra virgem.

Pressão (bar)	Temp. (°C)	<b>E</b> '				Tg			
		Imediato		24 horas		Imediato		24 horas	
		(MPa)	Δ (%)	(MPa)	Δ (%)	(°C)	Δ (%)	(°C)	Δ (%)
Virgem		1347,077	-	-	-	-37,8	-	-	-
200	60	551,520	-59,06	833,719	-38,11	-48,2	-27,51	-44,9	-18,78
	90	513,887	-61,85	875,546	-35,00	-50,6	-33,86	-45,6	-20,63
	120	462,688	-65,65	1006,105	-25,31	-57,4	-51,85	-46,9	-24,07
320	60	418,903	-68,90	685,423	-49,12	-58,7	-55,29	-46,6	-23,28
	90	413,733	-69,29	838,233	-37,77	-60,8	-60,85	-44,8	-18,52
	120	322,677	-76,05	1136,888	-15,60	-62,0	-64,02	-45,5	-20,37

Tabela 6 – Resultados das análises de DMA.

Foi observado que a exposição ao  ${}_{SC}CO_2$  ocasionou em uma diminuição de 59,06% a 76,05% no módulo de elasticidade (E') e de 27,51% a 64,02% na temperatura de transição vítrea (Tg) do material, além de uma perda na rigidez do mesmo. Essa alteração é maior conforme o aumento da temperatura e da pressão. Após 24 horas houve um retorno parcial das propriedades do material.

ABREU (2012) realizou análises de DMA em PVDF (Solef® 60512) virgem e obteve resultados próximos ao obtido neste trabalho. Segundo o autor o PVDF virgem apresentou Tg de -38,8°C e o E' foi de aproximadamente 1400 MPa. LANGIANO (2007) obteve Tg de -40,0 °C e E' de aproximadamente 3000 Mpa para o PVDF SOLEF 1008/1001 puro.

A presença de CO<sub>2</sub> no PVDF ocasionou uma perda da rigidez do material. Como visto na Seção 4.4, o CO<sub>2</sub> se encontra solubilizado no PVDF. Isto corrobora o amolecimento do material. O CO<sub>2</sub> penetra no material espaçando as cadeias do polímero e agindo como um plastificante, diminuindo assim a Tg e o E' do material. O que também é uma possível explicação para as características de ductilidade observadas na fratura das amostras exposta ao  $_{SC}CO_2$ . Se a Tg diminui, a relaxação de cadeia aumenta e quando a amostra é fraturada, parte do impacto é absorvido pela movimentação de cadeia.

O mesmo efeito foi observado por TARAVEL-CONDAT e EPSZTEIN (2012). PVDF (não foi especificado pelo autor o tipo de PVDF utilizado) foi exposto a uma mistura rica em CO<sub>2</sub> (90% mol), com temperaturas até 90°C e pressão entre 400 e 600 bar. Essa exposição foi realizada ao longo de 6 meses e o módulo de elasticidade sob tração foi medido todos os meses. Mesmo em pressões diferentes e utilizando testes de tração, os autores também observaram uma diminuição no módulo de elasticidade.

Além disso, verificou-se que as amostras que apresentaram maior diminuição imediata do E', também apresentaram uma porcentagem de retorno de E' maior, após 24 horas. Uma possível explicação para isto pode ser dada pelo tamanho dos vazios deixados no material, conforme a Seção 4.4. Embora, o tamanho dos vazios não tenha sido medido neste trabalho, existe a possibilidade de que em temperaturas e pressões mais amenas, os vazios deixados pelo  $CO_2$  na amostra sejam menores e em menos quantidade do que em condições mais severas. Desta forma, quanto mais  $CO_2$  entrasse no material, mais e maiores seriam os vazios deixados no mesmo, tornando a amostra mais porosa. Sendo assim, quanto mais porosa a amostra, maior a facilidade do  $CO_2$  em sair da mesma, explicando por que as condições mais severas apresentaram um maior retorno do E' em relação ao virgem.

#### 4.6. Microdureza Instrumentada

A caracterização das amostras por microdureza foi utilizada para obtenção do módulo de elasticidade e microdureza do material, através da penetração de um indentador piramidal Berkovich. Esta técnica foi utilizada como mais uma alternativa para medir as propriedades mecânicas, já que devido ao tipo de amostra, os testes de tração foram inviáveis. As indentações foram realizadas com uma distribuição de pontos quadrada, conforme Figura 68, e respeitando um mínimo de 12 indentações por amostra.



Figura 68 - Disposição dos pontos de indentação

Os testes de microdureza foram realizados para a amostra virgem e para as amostras expostas por 4 horas à  $_{SC}CO_2$  nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200bar e 320bar e em três períodos diferentes, imediatamente após a exposição, após 24 horas e após uma semana.

As curvas médias de indentação para cada condição proposta são apresentadas nas Figuras 69 a 71. Nelas, é possível observar que quanto maior a pressão e temperatura, maior é a profundidade de indentação. Após 24 horas e 1 semana, com a saída do  $CO_2$ , a profundidade de indentação é menor conforme maior o tempo de repouso.



Figura 69 – Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à scCO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar, analisadas imediatamente.







**Figura 71** – Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar, analisadas após 1 semana.

Como dito anteriormente, as analises de microdureza foram realizadas em três tempos diferentes: imediatamente, 24 horas e 1 semana após a exposição. Nas Figuras 72 e 73 foi feita uma comparação entre a amostra virgem e a amostra exposta, analisada imediatamente, após 24 horas e 1 semana. A Figura 72 corresponde ao gráfico de indentação, para a condição mais branda,  $60^{\circ}$ C e 200 bar e a Figura 73 corresponde aos resultados para a condição mais extrema, 120°C e 320 bar. Nesses gráficos, é possível observar que houve um retorno parcial das propriedades do material com a saída de CO<sub>2</sub> da amostra. O mesmo comportamento foi observado para todas as condições testadas e estes resultados estão apresentados no Anexo 3.



**Figura 72** – Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 60°C, na pressão de 200 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.





Para uma melhor comparação, os valores de dureza (Hb), módulo de elasticidade (Eit) e profundidade máxima de identação ( $h_{max}$ ) para todas as condições analisadas, são apresentados na Tabela 7.

Pressão (bar)	Temp. (°C)	Tempo	Hb (MPa)	ΔHb (%)	Eit (GPa)	<b>ΔEit</b> (%)	h <sub>max</sub> (nm)	$\Delta h_{max}$ (%)
200	60	Imediato	54,26 ± 2,29	-66,13	$0,65 \pm 0,03$	-65,19	18469,44	66,13
		24h	73,81 ± 3,05	-53,93	0,94 ± 0,03	-49,57	15827,90	42,37
		1 semana	102,73 ± 4,65	-35,88	$1,39 \pm 0,05$	-25,26	13236,33	19,06
	90	Imediato	48,52 ± 2,11	-69,71	$0,58 \pm 0,02$	-68,74	19960,46	79,54
		24h	71,55 ± 2,87	-55,34	$0,88 \pm 0,02$	-52,96	16121,28	45,01
		1 semana	98,24 ± 3,38	-38,68	$1,32 \pm 0,03$	-29,29	13648,77	22,77
	120	Imediato	44,24 ± 2,78	-72,39	$0,53 \pm 0,03$	-71,31	20681,27	86,02
		24h	69,82 ± 3,92	-56,42	$0,86 \pm 0,03$	-54,05	16351,32	47,08
		1 semana	88,85 ± 3,57	-44,54	1,24 ± 0,06	-33,26	14174,03	27,49
320	60	Imediato	40,67 ± 3,46	-74,62	$0,50 \pm 0,02$	-73,30	21889,52	96,89
		24h	66,99 ± 4,02	-58,19	$0,83 \pm 0,04$	-55,48	16550,69	48,87
		1 semana	80,58 ± 1,79	-49,70	1,09 ± 0,01	-41,38	15143,61	36,21
	90	Imediato	35,84 ± 2,03	-77,63	$0,45 \pm 0,02$	-75,87	22949,38	106,42
		24h	60,05 ± 3,49	-62,52	$0,72 \pm 0,03$	-61,19	17675,64	58,99
		1 semana	73,02 ± 3,61	-54,42	$1,03 \pm 0,03$	-44,82	15617,62	40,48
	120	Imediato	32,04 ± 1,85	-80,00	$0,37 \pm 0,01$	-80,32	24405,95	119,52
		24h	50,28 ± 3,50	-68,62	$0,65 \pm 0,01$	-65,32	19534,91	75,71
		1 semana	69,57 ± 2,63	-56,58	$0,90 \pm 0,02$	-51,43	16185,92	45,59
Branco			160,21 ± 6,22	-	1,86 ± 0,06	-	11117,66	-

Tabela 7 - Resultados obtidos através da microindentação instrumentada

Através dos testes de microdureza observou-se uma diminuição imediata de 66,13% a 80% na dureza (Hb) do material e de 65,19% a 80,32% no módulo de elasticidade (Eit). Já a profundidade máxima de identação ( $h_{max}$ ) apresentou um aumento de 66,13% a 119,52%, nos testes realizados imediatamente após a exposição. Esse efeito foi maior com o aumento de pressão e temperatura e houve retorno parcial das propriedades após a saída de CO<sub>2</sub> das amostras.

Esses resultados corroboram os testes realizados anteriormente, confirmando que houve um amolecimento do material, caracterizado pela diminuição na dureza (Hb) do

material e dos módulos de elasticidade obtidos tanto pelo DMA (E') quanto pela microdureza (Eit). Isto fez com que a profundidade de identação aumentasse.

Como dito anteriormente, devido a limitações de tamanho do reator, foi possível realizar os testes apenas em corpos de provas com dimensões para testes em DMA. Por este motivo, não foi possível realizar testes de tração e a avaliação de módulo de elasticidade foi realizada por DMA e microdureza. Nas duas técnicas, foi observado um decréscimo do módulo, o que condiz com os resultados de tração obtidos por TARAVEL-CONDAT e EPSZTEIN (2012), conforme discutido na Seção 4.5.

### 5. CONCLUSÃO

Com todos os dados e discussões fornecidos neste estudo é possível realizar algumas conclusões:

Foi observado que durante a exposição ocorre a invasão do CO<sub>2</sub> no material.
Porém o CO<sub>2</sub> não permanece no interior das amostras, saindo das mesmas assim que começa a despressurização do sistema. Também foi observado que a concentração de CO<sub>2</sub> no PVDF influencia diretamente nas propriedades do material.

• A invasão do CO<sub>2</sub> no material provoca um inchaço dos CPs. O CO<sub>2</sub> possui uma densidade menor que a do PVDF, ocupando assim um grande volume dentro das amostras para um pequeno aumento de massa, resultando numa diminuição na densidade do material.

• Houve alteração na coloração das amostras, caracterizada por um branqueamento. Este efeito, chamado efeito *whitening*, pode ter sido causado pelos vazios deixados no interior do material após a saída do CO<sub>2</sub>, como pôde ser constatado através das imagens de MEV.

• A concentração de  $CO_2$  presente no material influencia diretamente no mecanismo de fratura e na morfologia da superfície de fratura. De acordo com os resultados obtidos no MEV, quanto maior a concentração de  $CO_2$  na amostra no momento da fratura, mais dúctil a fratura será. Embora o mecanismo de fratura seja frágil tanto para PVDF virgem quanto após a saída do  $CO_2$  (1 semana), o virgem apresenta estrias em sua superfície de fratura, enquanto que no exposto isto não ocorre. Foi observado um aumento das dimensões das partículas de polietileno presentes no material, assim como uma grande quantidade de microvazios. Esses microvazios podem levar ao aumento da permeabilidade do material, além de facilitar a movimentação de cadeias.

 Com a exposição ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> ocorre um inchaço do PVDF. Após a saída do CO<sub>2</sub>, há um retorno parcial do volume. O fato do volume não retornar ao valor inicial indica um aumento do volume livre, que pode ser tanto devido ao surgimento dos poros quanto pela fase amorfa. O aumento do volume livre facilita a movimentação de cadeia e leva a diminuição da Tg.

 Através do DRX, foi possível observar uma diminuição do grau de cristalinidade (%Xc) do PVDF. Observou-se uma diminuição na intensidade dos picos que representam os planos cristalinos (100), (020) e (110), e são característicos do PVDF de fase α. Essa alteração foi mais sutil para os demais picos. Já os resultados obtidos pelo DSC não apresentaram uma tendência bem definida.

 Os resultados de DRX mostram pequenas alterações no grau de cristalinidade, indicando que as mudanças geradas pelo CO<sub>2</sub> não estão concentradas na fase cristalina, mas na fase amorfa.

• Nos ensaios de microdureza, foi observado um amolecimento do material, caracterizado pela diminuição na dureza (Hb) e no módulo de elasticidade (Eit). Isto fez com que a profundidade de identação (h<sub>max</sub>) aumentasse.

 Através do DMA, foi observada uma diminuição da Tg e do módulo (E') das amostras expostas em relação ao PVDF virgem.

• O módulo de elasticidade foi avaliado por DMA e microdureza. Em ambas as técnicas, foi observada uma diminuição do módulo em relação à amostra virgem. A presença de CO<sub>2</sub> no PVDF ocasionou uma perda da rigidez do material. Foi observado que CO<sub>2</sub> age como um plastificante, diminuindo a Tg, o módulo de elasticidade (Eit e E') e a dureza (Hb).

• No geral, foi observado que quanto maior a pressão e a temperatura, maior é o efeito do  $CO_2$  no material. Também foi observado que após a saída do  $CO_2$  das amostras, ocorre retorno parcial das propriedades. Exceto, para o caso da coloração, que permaneceu alterada mesmo depois de passado um ano que a amostra foi exposta.

• Nos ensaios de DMA realizados após 24 horas, verificou-se que o retorno que ocorreu no E' do material foi maior para as amostras que apresentaram uma alteração maior nos testes realizados imediatamente após a exposição. Uma possível explicação para isto pode ser dada pelo tamanho e quantidade dos vazios deixados no material, ou seja, pela porosidade da amostra. Embora, a porosidade não tenha sido medida neste trabalho, existe a possibilidade de que em temperaturas e pressões mais amenas, a porosidade das amostras seja menor do que para condições mais severas. Sendo assim, quanto mais porosa a amostra, maior a facilidade do CO<sub>2</sub> em sair da mesma, explicando por que as condições mais severas apresentaram um maior retorno do E' em relação ao virgem.

• Através dos resultados obtidos foi verificado que quando o PVDF é exposto ao <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> ocorrem alterações que podem prejudicar o desempenho do material para aplicações na indústria petrolífera. Embora ocorra um retorno parcial na maioria das propriedades analisadas, após a saída do CO<sub>2</sub>, o material continuou afetado pela exposição. Ainda que tenha sido observada uma queda nos valores do módulo de elasticidade após a exposição, para aplicação na camada de estanqueidade dos *risers* a função do PVDF não é estrutural. Sendo assim, a queda do módulo não necessariamente é algo que afetará o desempenho do material para este tipo de aplicação. Entretanto, a queda do módulo pode favorecer a extrusão da camada de estanqueidade para as folgas da carcaça intertravada. Já o inchaço e o aumento da porosidade do material, pode aumentar a permeabilidade, afetando o poder de vedação.

### 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

• Realizar experimentos com tempos de exposição maiores, assim como testar mais condições de temperatura e pressão e outros tipos de PVDF.

• Realizar experimentos dinâmicos, alternando períodos de exposição e não exposição, assim como oscilação nas condições de ensaio.

• Investigar melhor a influência do  $CO_2$  no grau de cristalinidade, tentando minimizar o efeito da saída de  $CO_2$ .

• Analisar como a temperatura e a pressão influenciam na porosidade do material, medindo o tamanho e a densidade dos poros. Assim como a permeabilidade.

• Realizar exposições com misturas de CO<sub>2</sub> com outros gases e petróleo em diferentes concentrações.

• Realizar ensaios de tração.

### 7. BIBLIOGRAFIA

1. Pré-Sal: Perguntas e Respostas. s.l. : Ministério de Minas e Energia, 2009.

2. Mello, S. F. Estudo Sobre Simulação Composicional de Reservatórios de Petróleo com Injeção de CO2. UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil : s.n., 2011.

3. Fahmy, S. M. Solubility of Fluorinated Polymers in Supercritical Carbon Dioxide. 2005.

Thomas, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro : Interciência, 2001.

5. Quaglino, M. A., Dias, J. L. M. A Questão do Petróleo no Brasil: Uma História da Petrobrás. Rio de Janeiro : CPDOC, 1993.

6. http://blog.planalto.gov.br/o-petroleo-no-brasil/ [Visitado em: 02 de novembro de 2012.].

7. http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2012/04/10/producao-de-petroleo-ficaacima-de-2-2-milhoes-de-barris-dia-pelo-terceiro-mes-consecutivo. [Visitado em: 10 de novembro de 2012.]

8. http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/ presal. [Visitado em: 01 de novembro de 2012.]

9. http://www.brasil.gov.br/linhadotempo/epocas/2007/bacia-de-santos#0. [Visitado em: 03 de novembro de 2012.]

10. http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/petroleo-gas-natural-e-derivados/ petroleo-e-derivados. [Visitado em: 22 de novembro de 2012.]

11. http://www.epmag.com/item/A-rising-tide\_108306. [Visitado em: 15 de novembro de 2012.]

12. Rubin, A., Gudme, J. Qualification of Steel Wire for Flexible Pipes. NACExpo2006 : 61ST Annual Conference & Exposition - Corrosion, 2006.

13. Silva, A. B. Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli(fluoreto de vinilideno). [Dissertação de Mestrado]. UFSCar, São Paulo, SP, Brasil : s.n., 2009.

14. Canevarolo, Jr., Sebastião, V. Ciência dos Polímeros. 2ª. São Paulo : Artliber, 2006.

15. http://www.mpie.de/index.php?id=2732. [Visitado em: 15 de novembro de 2012.]

16. http://www.bss.phy.cam.ac.uk/~amd3/teaching/A\_Donald/Polymer\_2.htm.

[Visitado em: 15 de novembro de 2012.]

17. Gregorio R. J., Borges D. S. *Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)*., Polymer, Vol. 49, pp. 4009-4016, 2008.

18. Filho, R.G. *Influência das Condições de Cristalização Na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)*. São Carlos- SP : s.n., 1993, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 3, pp. 20-27.

19. Freire, E. Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/ poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento. UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil : s.n., 2007.

20. Ferreira, H. P. Modificação de Poli(Fluoreto de Vinilideno) Induzida Por Radiação Gama Para Aplicação Como Compósito Ionomérico de Metal-Polímero. São Paulo, Brasil : s.n., 2011.

21. Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5<sup>a</sup>. Rio de Janeiro : LTC, 2000, pp. 46,47.

22. Atkins, P., De Paula, J. Atkins: Físico-Química. 8<sup>a</sup>. Rio de Janeiro : LTC, 2008, Vol. 1, pp. 106-109.

23. http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html. [Visitado em: 22 de novembro de 2012.]

24. Lanças, F. M. Fluidos Supercríticos:Desenvolvimento de instrumentação para fluidos supercríticos - uma experiência brasileira bem sucedida. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, Vol. 16, pp. 12-15., 2000.

25. Lanças, F. M. *Extração com Fluido supercrítico: Quo Vadis*, 2002, Revista Analytica, pp. 30-37.

26. Kunita, M. H. Enxertia de Metacrilato de Glicidila em Filmes Poliméricos por Processo com Fluidos Supercriticos . UEM, Maringá, Paraná, Brasil : s.n., 2005.

27. http://gpqva.bazito.com/Bem-vindos.html. [Visitado em: 27 de 11 de 2012.]

28. Filho, C.A. Estudo Experimental e Teórico de Coeficientes de Difusão Binários Envolvendo Componentes de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono Supercrítico. UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil : s.n., 2003.

29. Maul, A.A. *Fluidos Supercríticos: Situação atual e futuro da extração supercrítica*. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, Vol. 11, pp. 42-46, 1999.

30. http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Supercritical\_fluid. [Visitado em: 10 de novembro de 2012.]

31. Rubin, A., Wang, C. *Qualification of Flexibles Dynamic Risers for Supercritical CO2*. Houston, Texas, USA : s.n. Offshore Technology Conference , 2012.

32. Mazali, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de arquimedes. UNICAMP, São Paulo : s.n.

33. Darroz, L.M. e Pérez, C.A.S. *Princípio de Arquimedes: Uma abordagem experimental.*, Física na Escola, Vol. 12, 2011.

34. Oliveira L.M., Araújo E.S., Guedes S.M.L. *Gamma Irradiation Effects on Poly(hydroxybutyrate)*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp. 2157-2162, 2006.

35. Ruland, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. Acta Crystallographic, Vol. 14, pp. 1180-1185,1961.

36. Abreu, F. G. Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Sob Carregamento Cíclico. UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil : s.n., Março de 2012.

37. FTIR studies of -phase crystal formation in stretched PVDF films. A. Salimi, A.A. Yousefi. : s.n., 2003, Polym. Test., Vol. 22, pp. 699-704.

38. Busick D. N., Spontak R. J., Balik C. M. *Effects of graphite content on the morphology and barrier properties of poly(vinylidene fluoride) composites.* Polymer, Vol. 40, pp. 6023–6029,1999.

39. Oliver, W.C., Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, Vol. 7, pp. 1564-1583,1992.

40. Mohammadi B., Yousefi A. A., Bellah S. M. *Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films.* Polym. Test., Vol. 26, pp. 42-50, 2007.

41. Elashmawi, I.S. *Effect of LiCl filler on the structure and morphology of PVDF films*. Materials Chemistry and Physics, Vol. 107, pp. 96-100, 2008.

42. Davis G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C. *Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)*. Journal Applied Physics, Vol. 49, pp. 4998-5002, 1978.

43. Monteiro, E.E.C, Soares, B.G., Lucas, L.F. *Caracterização de Polímeros. Determinação do Peso Molecular e Análises Térmicas.* Rio de Janeiro, RJ : E-paper Serviços Editoriais, 2001.

44. Langiano, S.C. Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Blendas de PVDF/PANI. UNESP, São Paulo : s.n., 2007.

45. API RP 2RD. Design of Risers for Floating Production Systems (FPSs) and Tension-Leg Platforms (TLPs). Washington, USA. : American Petroleum Institute, 1998.

46. Esterly, D. M. Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA : s.n., 2002.

47. Venet, M., Pereira, A. H. P. Materiais e Dispositivos Piezoelétricos: Fundamentos e Desenvolvimento. São Carlos, São Paulo, Brasil : s.n., 2004.

48. http://www.incomplast.com.br/materiais/pvdf.htm. [Visitado em: 06 de novembro de 2012.]

49. S. Castagnet, Y. Deburck. *Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer*. 448, Materials Science and Engineering, pp. 56 - 66, 2007,

50. C Taravel-Condat, T Epsztein *The Use of Flexible Pipe for CO2 Enhanced Oil Recovery Applications*. Rio de Janeiro, Brazil : s.n., 2012. 31st International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering.

# ANEXO 1 – GRÁFICOS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)



Figura 1 – Gráfico de DSC do PVDF virgem



Figura 2 – Gráfico de DSC do PVDF virgem



**Figura 3 -** Gráfico de DSC do PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar.



**Figura 4 -** Gráfico de DSC do PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 90°C e pressão de 200 bar.



**Figura 5 -** Gráfico de DSC do PVDF exposto à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 200 bar.



**Figura 6 -** Gráfico de DSC do PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 60°C e pressão de 320 bar.



**Figura 7 -** Gráfico de DSC do PVDF exposto à  $_{SC}CO_2$ , na temperatura de 90°C e pressão de 320 bar.



**Figura 8 -** Gráfico de DSC do PVDF exposto à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar.

## ANEXO 2 – GRÁFICOS DE ANÁLISE MECÂNICA DINÂMICA (DMA)



**Figura 1** - Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 2 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 3 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 4 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 5 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 6** - Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 7** - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 8** - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 9 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 10 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 11 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 12 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 200 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 13 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 14 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 15 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 16 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 60°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 17 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 18 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 19 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 20 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 90°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 21 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 22 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 23 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 1° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.



**Figura 24 -** Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o 2° aquecimento do PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub>, na temperatura de 120°C e pressão de 320 bar, analisadas imediatamente e após 24 horas.


**Figura 25 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar no 1° aquecimento.



**Figura 26 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar no 2° aquecimento.



**Figura 27** - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar no 1° aquecimento.



**Figura 28** - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 200 bar no 2° aquecimento.



**Figura 29 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar no 1° aquecimento.



**Figura 30 -** Comportamento do módulo dinâmico de elasticidade (E') para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar no 2° aquecimento.



**Figura 31** - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar no 1° aquecimento.



**Figura 32** - Comportamento da tangente de amortecimento mecânico (tan  $\delta$ ) para o PVDF virgem e para as amostras expostas à  $_{SC}CO_2$  nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, na pressão de 320 bar no 2° aquecimento.

## ANEXO 3 – GRÁFICOS DE MICRODUREZA INSTRUMENTADA



**Figura 1 -** Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 60°C, na pressão de 200 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.



**Figura 2 -** Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 90°C, na pressão de 200 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.



**Figura 3 -** Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 120°C, na pressão de 200 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.



**Figura 4 -** Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 60°C, na pressão de 320 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.



**Figura 5 -** Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 90°C, na pressão de 320 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.



**Figura 6 -** Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> na temperatura de 120°C, na pressão de 320 bar, analisadas imediatamente, após 24horas e 1 semana.



**Figura 7** – Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>SC</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar, analisadas imediatamente.



**Figura 8** – Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à  ${}_{SC}CO_2$  nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar,



**Figura 9**– Gráfico de indentação para o PVDF virgem e para as amostras expostas à <sub>sc</sub>CO<sub>2</sub> nas temperaturas de 60°C, 90°C e 120°C, nas pressões de 200 bar e 320 bar, analisadas após 1 semana.