



Leonardo Meira Ottolini

**Comportamento Mecânico de uma Tubulação
Compósita Reforçada com Fibra de Vidro e Carbono sob
Efeito de Envelhecimento Térmico**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Leonardo Meira Ottolini

Graduou-se em Engenharia Mecânica na UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) em 2016. Sua pesquisa de mestrado avaliou o desempenho mecânico e caracterização da microestrutura de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras. Já atuou na área de projetos de tubulações industriais e equipamentos submarinos no setor de óleo e gás.

Ficha Catalográfica

Ottolini, Leonardo Meira

Comportamento mecânico de uma tubulação compósita reforçada com fibra de vidro e carbono sob efeito de envelhecimento térmico / Leonardo Meira Ottolini ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2019.

141 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.
Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Compósito. 3. Resina epóxi. 4. Tubulação de fibra de vidro. 5. Envelhecimento. 6. Comportamento mecânico. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

A Deus por me permitir continuar minha trajetória de estudos e crescimento pessoal e profissional, guiando-me e protegendo-me ao longo da minha vida.

Aos meus pais e irmã por sempre zelarem por mim e sempre estarem ao meu lado me apoiando e me confortando nos momentos difíceis e nas tomadas de decisões.

À minha noiva Giovanna pela inspiração, principalmente para iniciar o mestrado, e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos de estudos, por todo aconselhamento e ajuda para que esta etapa fosse cumprida.

Ao meu orientador José Roberto Moraes d'Almeida por sempre estar disposto a me ajudar com sua orientação e com seus conhecimentos dentro e fora de sala e por depositar em mim plena confiança.

Aos meus amigos Ayrton Alef, Geovane de Almeida e Lorenleyn Alford por dividirem comigo o período do mestrado e pela ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Marcos Henrique pelas horas de dedicação para a geração das imagens no MEV.

À professora Verônica Calado e a Rosana Mauricio do LABTeR da Escola de Química da UFRJ por terem cedido o laboratório e por realizarem as análises térmicas (DMA) desta dissertação.

A todos os professores pelos conhecimentos repassados em sala de aula, especialmente ao prof. Sidnei Paciornik pela ajuda no processamento digital das imagens geradas pelos microscópios.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado participar da mesma.

Ao CNPq por todo o suporte financeiro sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À PUC-Rio por ter me aceito no programa de pós-graduação, por toda a infraestrutura de salas de aula e pela disponibilização dos laboratórios para a realização dos ensaios para o desenvolvimento desta dissertação.

Resumo

Ottolini, Leonardo Meira; Moraes d'Almeida, José Roberto. **Comportamento Mecânico de uma Tubulação Compósita Reforçada com Fibra de vidro e Carbono sob Efeito de Envelhecimento Térmico.** Rio de Janeiro, 2019. 141p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Tubulações compósitas têm sido empregadas na indústria para substituir as tubulações fabricadas com os materiais convencionais de engenharia, como o aço. O baixo peso específico, elevada resistência química e mecânica, bem como o menor custo de instalação e manutenção são vantagens que justificam o uso e aprimoramento desses materiais. Os materiais compósitos mais empregados para a fabricação de tubulações são os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras. Durante o tempo de serviço, as tubulações compósitas que são utilizadas no setor de óleo e gás estão sujeitas a ambientes agressivos e intempéries, como exposição a altas temperaturas, umidade e diversos produtos químicos. A temperatura e a absorção de fluidos são as principais causas da degradação das propriedades físicas e químicas desses materiais, reduzindo a resistência mecânica e, conseqüentemente, a vida útil das tubulações em serviço. Portanto, este trabalho teve o objetivo de avaliar durante o período de 12 meses o efeito dos agentes de degradação em uma tubulação compósita de resina epóxi reforçada com fibras de vidro e carbono. Para tal, amostras da tubulação foram submetidas à temperatura, água, óleo lubrificante e pressão hidrostática. O comportamento mecânico foi avaliado a partir do ensaio de achatamento sob placas paralelas, ensaio sonoro, ensaio colorimétrico, análise de absorção de fluidos, análise térmica e microestrutural. Ao final do experimento foi constatado que todas as condições de envelhecimento causaram degradação similar, com redução das propriedades mecânicas e térmicas, bem como a plastificação da matriz polimérica.

Palavras-chave

Compósito; resina epóxi; tubulação de fibra de vidro; envelhecimento; comportamento mecânico.

Abstract

Ottolini, Leonardo Meira; Moraes D’Almeida, José Roberto (Advisor). **Mechanical behavior of composite pipeline reinforced with fiberglass and carbon fibers due to exposure to thermal aging**. Rio de Janeiro, 2019. 141p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Composite pipes has been used in the industry to replace conventional pipes commonly manufactured with steel. The lower specific weight, high chemical and mechanical resistance, as well as the low cost of installation and maintenance are the advantages that warrant the use of this materials and their development. The most common composite materials used for the manufacture of pipes are the polymer matrix composites reinforced with fiber. During their lifetime, the composite pipes used in the oil and gas facilities are subject to aggressive environments, such as exposure to high temperatures, moisture and various chemical products. Temperature and fluid absorption are the principal causes of degradation of physical and chemical properties of these materials, reducing their mechanical resistance and, consequently, the lifetime of the pipes in service. Therefore, the main objective of this work was to evaluate the effect of degradation agents on an epoxy composite pipe reinforced with fiberglass and carbon fibers for a period of 12 months. To achieve this objective, samples of the composite pipe were submitted to temperature, tap water, lubricant oil and hydrostatical pressure. The mechanical behavior was evaluated using parallel-plate test, sound test, colorimetric test, fluid absorption analysis, thermal and microstructural analysis. At the end of the experimental procedure it was verified that all the aging conditions caused similar degradation, with reduction of the mechanical and thermal properties, as well as the plasticization of the polymeric matrix.

Keywords

Composite; epoxy resin; fiberglass pipeline; aging; mechanical behavior.

Sumário

1 Introdução	21
1.1. Objetivo	23
2 Revisão Bibliográfica	25
2.1. Materiais compósitos	25
2.1.1. Fase Matriz e de Reforço.	25
2.1.2. Compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras.	27
2.1.2.1. Resinas poliméricas como fase matriz	28
2.1.2.2. Resinas epóxis e suas propriedades	28
2.1.2.3. Fibras de carbono e suas propriedades	29
2.1.2.4. Fibras de vidro e suas propriedades	30
2.1.3. Tubos compósitos de matriz epóxi reforçados por fibras contínuas de vidro e carbono	30
2.2. Mecanismos de degradação dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras	32
2.2.1. Interface fase matriz-fibra	32
2.2.2. Efeito Higrotérmico	35
2.2.3. Absorção de umidade	36
2.2.4. Influência da temperatura no processo de degradação	36
2.3. Revisão de trabalhos anteriores	37
2.3.1. Efeito da temperatura durante envelhecimento em água nas interfaces de compósitos epóxi reforçados com fibras de vidro e fibras de carbono	37
2.3.2. Efeito da absorção de água no comportamento mecânico de tubos reforçados com fibras de vidros utilizados para águas de serviço no setor <i>offshore</i>	41
2.3.3. Influência de um meio higrotérmico nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos híbridos de fibras de carbono e fibras de vidro.	45
2.3.4. Avaliação do efeito de diversos fluidos sobre o comportamento mecânico de tubos compósitos de matriz vinil éster reforçados com fibras de vidro	48

2.3.5. Absorção de umidade de um compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de carbono sob o efeito de pressão e água salgada.....	50
2.3.6. Influência do envelhecimento higrotérmico nas propriedades de compósito unidirecional vidro/epóxi.....	51
2.3.7. Avaliação do comportamento a longo prazo de polímeros para aplicações <i>offshore</i> de petróleo e gás.....	54
2.3.8. Difusão da umidade em compósitos sob pressão hidrostática.....	55
2.3.9. Efeitos combinados da aplicação de tensão, umidade e temperatura nas propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de vidro.....	57
2.3.10. Considerações finais sobre os artigos citados	59
 3 Procedimento Experimental	 61
3.1. Material empregado	61
3.1.1. Preparação das amostras	61
3.2. Envelhecimento.....	64
3.2.1. Envelhecimento higrotérmico a 60 °C e pressão atmosférica (A60@atm).....	65
3.2.2. Envelhecimento em óleo lubrificante mineral a 60 °C e pressão atmosférica (O60@atm).....	66
3.2.3. Envelhecimento higrotérmico a 60 °C e pressão de 10 bar (A60@10bar).....	67
3.3. Ensaio e análises realizadas	68
3.3.1. Ensaio de achatamento sob placas paralelas	68
3.3.2. Análise Dinâmico-Mecânica (<i>Dynamic Mechanical Analysis - DMA</i>)	69
3.3.3. Ensaio sonoro	69
3.3.4. Avaliação da massa	70
3.3.5. Análise Colorimétrica.....	71
3.3.6. Análise da microestrutura.....	71
3.3.6.1. Preparação superficial da amostra.....	72
 4 Resultados e discussões.....	 75

4.1. Análise visual dos corpos de prova após o envelhecimento	75
4.2. Ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas	77
4.2.1. Análise dos resultados do ensaio de achatamento para a condição de envelhecimento A60@atm.....	81
4.2.2. Análise dos resultados do ensaio de achatamento para a condição de envelhecimento A60@10bar.....	86
4.2.3. Análise dos resultados do ensaio de achatamento para a condição de envelhecimento O60@atm.....	87
4.2.4. Discussão dos resultados entre as condições de envelhecimento.	88
4.3. Resultados e discussão do ensaio sonoro	92
4.4. Resultados e discussão dos dados colorimétricos.	95
4.5. Resultados e discussão da absorção de umidade e óleo lubrificante.	98
4.6. Análise e discussão dos resultados do DMA.....	99
4.7. Análise microestrutural	103
4.7.1. Análise e processamento digital das imagens.....	103
4.7.1.1. Microscopia Óptica.....	104
4.7.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	107
4.7.1.3. Comparação dos defeitos entre a MO e MEV	109
4.7.2. Análise quantitativa da microestrutura.....	110
4.8. Simulação de uma tubulação enterrada	115
5 Conclusões.....	118
5.1. Considerações Gerais	118
5.2. Considerações Finais	119
5.3. Sugestões de Trabalhos Futuros	120
6 Referências Bibliográficas	121
Anexo A – Dimensões dos corpos de prova.....	128
Anexo B – Gráficos do ensaio de achatamento sob placas paralelas.....	129

Anexo C – Processamento digital das imagens do MO e MEV para determinação da fração de área das fibras.	135
---	-----

Anexo D – Processamento digital das imagens do MO e MEV para determinação do diâmetro e ângulo das fibras.	139
--	-----

Lista de Figuras

Figura 1 – Classificação dos compósitos poliméricos em função do tipo e orientação do reforço [13].	26
Figura 2 – Representação esquemática do processo de enrolamento filamentar [14].	31
Figura 3 – Representação da tensão circunferencial (σ_c), longitudinal (σ_l) e pressão interna atuantes em uma tubulação [23].	32
Figura 4 – Esquematização de ruptura da fase matriz e de reforço em função da força de ligação da interface (a) forte; (b) fraca [25].	33
Figura 5 – Diagrama da ocorrência de deflexão de trincas em compósitos reforçados por fibras [24].	34
Figura 6 – Desenho esquemático da molhabilidade entre fase matriz e fibra [28].	35
Figura 7 – Resultado da absorção de umidade das amostras reforçadas com fibras de carbono [29].	39
Figura 8 – Resultado do ensaio de flexão das amostras reforçadas com fibra de carbono [29].	40
Figura 9 – Absorção de umidade das amostras reforçadas com fibras de vidro [29].	40
Figura 10 – Resultado do ensaio de flexão das amostras reforçadas com fibras de vidro [29].	40
Figura 11 – Amostras utilizadas para análise de absorção de umidade [30].	42
Figura 12 – Evolução da absorção de umidade em função da raiz quadrada do tempo das amostras longitudinais [30].	43

Figura 13 – Curva de absorção de umidade em função do tempo de imersão dos corpos de prova em formato de anel [30].	44
Figura 14 – Aspecto visual dos corpos de prova em formato de anel: (a) antes da imersão e (b) após 75 de imersão em água [30].	44
Figura 15 – Seção transversal do compósito híbrido de fibras de carbono e fibras de vidro [32].	46
Figura 16 – (a) Resultado do ensaio de placas paralelas para redução de 10 % do diâmetro; (b) resultados do ensaio de flexão das amostras [34].	49
Figura 17 – Resistência à flexão dos corpos de prova envelhecidos a (a) 50 °C e (b) 80 °C [36].	52
Figura 18 – Absorção de umidade em função da raiz quadrada do tempo de envelhecimento das amostras de (a) resina epóxi e (b) compósito [39].	54
Figura 19 – Absorção percentual de umidade ($C_{(t)}$) em função da raiz quadrada do tempo de envelhecimento para as amostras de (a) resina epóxi pura; (b) compósito de resina epóxi reforçado com fibras [40].	56
Figura 20 – (a) Resistência máxima ao cisalhamento interlaminar ($ILSS$); (b) Resistência à flexão em 4 pontos das amostras analisadas [40].	56
Figura 21 – Absorção de umidade percentual das amostras após o tempo de envelhecimento de 1000 horas e 3000 horas [41].	57
Figura 22 – Tubulação de compósito reforçada por fibras de vidro e de carbono.	61
Figura 23 – Corte da tubulação utilizando serra de fita (a) e usinagem em torno convencional (b).	62

Figura 24 – Amostras acabadas obtidas após as etapas de corte e usinagem.....	62
Figura 25 – Amostras de anel circular de 10 mm.	63
Figura 26 – (a) Orientação de corte das amostras retangulares, adaptado de Hernández <i>et al.</i> [43]; (b) Resultado final das amostras retangulares.	63
Figura 27 – Amostras condicionadas em água comum, temperatura de 60 °C e pressão atmosférica.	66
Figura 28 – Equipamento de Banho Maria do fabricante Novatecnica, modelo NT265.....	66
Figura 29 – Amostras condicionadas em óleo lubrificante mineral, temperatura de 60 °C e pressão atmosférica.....	67
Figura 30 – (a) Amostras condicionadas na autoclave e (b) equipamento completo.	67
Figura 31 – Equipamento universal de ensaios Oswaldo Filizola, modelo AME-2kN.	68
Figura 32 – Equipamento <i>Sonelastic®</i> utilizado para o ensaio sonoro.....	70
Figura 33 – Resultado do processo de embutimento e de preparação da superfície da amostra.	74
Figura 34 – Amostras não envelhecidas (como recebido).	75
Figura 35 – (a) Amostras condicionadas em A60@atm por 4 meses; (b) Amostras condicionadas em A60@10bar por 4 meses.	75
Figura 36 – (a) Amostras condicionadas em A60@atm por 8 meses; (b) Amostras condicionadas em O60@atm por 8 meses.	75

Figura 37 – (a) Amostras condicionadas em A60@atm por 12 meses; (b) Amostras condicionadas em A60@10bar por 12 meses; (c) Amostras condicionadas em O60@atm por 12 meses.	76
Figura 38 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] da condição não envelhecida.	77
Figura 39 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] das condições (a) A60@atm e (b) A60@10bar envelhecidas por 4 meses.	77
Figura 40 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] das condições (a) A60@atm e (b) O60@atm envelhecidas por 8 meses.	78
Figura 41 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] das condições (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm envelhecidas por 12 meses.	78
Figura 42 – Comportamento típico dos corpos de prova submetidos ao achatamento lateral sob placas paralelas.	79
Figura 43 – Evolução típica das fissuras e trincas durante o ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras tubulares.	80
Figura 44 – Comportamento característico da geometria dos corpos de prova circulares antes, durante e ao término do ensaio.	80
Figura 45 – Resultado dos valores médios da $F_{máx}$ dos corpos de prova envelhecidos em água, pressão atmosférica e 60°C (A60@atm).	81
Figura 46 – <i>BoxPlot</i> dos resultados da $F_{máx}$ das amostras condicionadas em água, pressão atmosférica e 60°C.	82
Figura 47 – Resultado das propriedades mecânicas das amostras envelhecidas por 12 meses: (a) força máxima; (b) deflexão de	

ruptura; (c) rigidez; (d) fator de rigidez; (e) módulo de elasticidade e (f) tensão circunferencial.	88
Figura 48 – Dano médio causado ao material em função da presença de trincas nas amostras.....	92
Figura 49 – Resultados médios do ensaio sonoro: (a) módulo de elasticidade (E_s) e (b) amortecimento (ζ).....	93
Figura 50 – Apresentação gráfica dos índices “a” e “b” da escala CIE L^*a^*b das amostras envelhecidas e não envelhecida.	95
Figura 51 – (a) Parâmetro “L” das amostras virgens e envelhecidas; (b) Resultado do cálculo do parâmetro ΔE das amostras envelhecidas.	97
Figura 52 – Absorção de fluido (água e óleo) das amostras analisadas.	98
Figura 53 – Módulo de armazenamento (E') das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.....	99
Figura 54 – Módulo de perda (E'') das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.....	100
Figura 55 – $\tan \delta$ das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.	101
Figura 56 – Análise <i>Cole-Cole</i> das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.....	103
Figura 57 – Mosaico obtido a partir da microscopia óptica da microestrutura da tubulação. Aumento de 100x.	104
Figura 58 – Mosaico obtido a partir da microscopia óptica da microestrutura da tubulação. Aumento de 200x.	105

Figura 59 – Mosaico obtido a partir da microscopia óptica da microestrutura da tubulação. Aumento de 500x.	106
Figura 60 – Imagem obtida pela microscopia óptica da região selecionada da Figura 59. Aumento de 500x.	106
Figura 61 – Correção de brilho e contraste nas imagens geradas pelo MEV.....	107
Figura 62 – Mosaico obtidos a partir do MEV. Magnificação de 100x. ...	108
Figura 63 – Mosaico obtido pelo MEV da região selecionada da Figura 62. Magnificação de 500x.	109
Figura 64 – Comparação entre as imagens do MO e MEV dos defeitos presentes na microestrutura do material.....	109
Figura 65 – Comparação entre duas regiões idênticas observadas pelo MO e pelo MEV contendo defeitos internos da microestrutura do material.....	110
Figura 66 – Orientação dos ângulos de enrolamento filamental: (a) calculado pela Equação 15; (b) comercialmente utilizado.....	114

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das resinas Epóxi [15].	29
Tabela 2 – Propriedades mecânicas das fibras de carbono [18].	29
Tabela 3 – Propriedades mecânicas das fibras de vidro do tipo E-Glass e S-Glass [18].	30
Tabela 4 – Parâmetros da absorção de água das amostras [30].	43
Tabela 5 – Valores das tensões máximas de resistência em função do tempo de imersão [30].	44
Tabela 6 – Valores obtidos da tensão máxima de cisalhamento e temperatura de transição vítrea [32].	47
Tabela 7 – Resultados dos módulos de flexão ou rigidez (E) e da densidade de energia de deformação (U_i) na ruptura dos corpos de prova [34].	49
Tabela 8 – Resultados de resistência à flexão e rigidez dos corpos de prova [35].	51
Tabela 9 – Valores da T_g dos corpos de prova obtidos pelo pico da curva da tangente de delta [36].	52
Tabela 10 – Resultados dos ensaios mecânicos das amostras não envelhecidas e envelhecidas [41].	58
Tabela 11 – Quantidade de amostras utilizadas por condição de envelhecimento, período e ensaio realizado.	65
Tabela 12 – Parâmetros selecionados na técnica de <i>DMA</i> .	69
Tabela 13 – Resultados do ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras condicionadas em água, pressão atmosférica e 60 °C.	83

Tabela 14 – Energia de deformação dos corpos de prova condicionados em A60@atm.	84
Tabela 15 – Resultados da tensão circunferencial (σ_h) para a condição A60@atm.	85
Tabela 16 – Resultados do ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras condicionadas em água, pressão de 10 bar e 60 °C.	86
Tabela 17 – Energia de deformação dos corpos de prova condicionados em A60@10bar.	86
Tabela 18 – Resultados da tensão circunferencial (σ_h) para a condição A60@10bar.	86
Tabela 19 – Resultados do ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras condicionadas em óleo lubrificante, pressão atmosférica e 60 °C.	87
Tabela 20 – Energia de deformação dos corpos de prova condicionados em O60@atm.	87
Tabela 21 – Resultados da tensão circunferencial (σ_h) para a condição O60@atm.	88
Tabela 22 – Valores das pressões internas correspondentes às tensões circunferenciais.	91
Tabela 23 – Valores percentuais da variação do módulo de elasticidade (E_s) das condições de envelhecimento.	93
Tabela 24 – Valores percentuais da variação do amortecimento (ζ) das amostras envelhecidas.	94
Tabela 25 – Resultado médio dos valores da Tg das amostras envelhecidas por 4 meses e as respectivas reduções percentuais.	102

Tabela 26 – Fração volumétrica das fases presentes e dos vazios/defeitos internos da amostra.	112
Tabela 27 – Relação dos diâmetros e ângulo de enrolamento filamentar (θ) das fibras presentes do compósito.....	114
Tabela 28 – Parâmetros utilizados na simulação da tubulação enterrada.....	116
Tabela 29 – Resultado teórico da redução do diâmetro da tubulação enterrada.....	117

Lista de Abreviaturas e Siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Backscattered Electrons
CP	Corpo de Prova
CR	Como Recebido
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
E	Módulo de Elasticidade
E'	Módulo de Armazenamento
E''	Módulo de Perda
FFT	Fast Fourier Transform
FPSO	Floating, Production, Storage and Offloading
FT-IR	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Óptico
PRF	Plástico Reforçado com Fibras
PS	Pipe Stiffness
SF	Stiffness Factor
Tan δ	Tangente de Delta
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
U	Energia de Deformação
u	Energia de Deformação Específica
V_f	Fração Volumétrica
δ_y	Deslocamento Vertical do Diâmetro Interno
δ_{ent}	Variação do diâmetro da Tubulação Enterrada
Δ_{rup}	Deflexão de Ruptura
γ	Energia Superficial
σ_c	Tensão Circunferencial
σ_h	Hoop Stress
σ_l	Tensão Longitudinal

Lista de Normas

ASTM D2344	Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates
ASTM D2412	Standard Test Method for Determination of External Loading Characteristics of Plastic Pipe by Parallel-Plate Loading
ASTM D3711	Standard Test Method for Deposition Tendencies of Liquids in Thin Films and Vapors
ASTM D4475	Standard Test Method for Apparent Horizontal Shear Strength of Pultruded Reinforced Plastic Rods By the Short-Beam Method
ASTM D570	Standard Test Method for Water Absorption of Plastics
ASTM D618	Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing
ASTM E1876	Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration

1 Introdução

O desenvolvimento e aplicação dos materiais compósitos em larga escala iniciou-se a partir da metade do século XX, impulsionado principalmente pelo setor aeroespacial. Até meados dos anos de 1960 esses materiais eram projetados e testados para substituir partes das aeronaves, como lemes, profundores e portas, as quais eram fabricadas essencialmente por ligas de alumínio e titânio, assim como toda a estrutura primária das aeronaves [1]. Os principais compósitos desenvolvidos foram os de matrizes poliméricas reforçadas com fibras sintéticas, os quais exibem características de elevado interesse para a indústria aeronáutica, como baixo peso específico, resistência à corrosão e alta rigidez. Conforme o avanço dos estudos e uso desses materiais, outros setores da indústria iniciaram a utilização dos materiais compósitos em seus produtos, como o naval, automotivo, esportivo de alta performance e petroquímico [1, 2].

Na indústria automotiva a busca pela redução de peso dos chassis e de seus componentes é um desafio constante para as grandes montadoras. Além da melhoria da performance, a utilização de materiais compósitos permite a redução de peso dos veículos, impactando diretamente na eficiência, consumo de combustível e, conseqüentemente, menores emissões de gases poluentes [3]. A aplicação de compósitos poliméricos também abre portas para novos métodos de fabricação de veículos, como a possibilidade de impressão 3D de chassis inteiros a partir da manufatura de adição [4]. A fabricação de cascos de pequenas e médias embarcações também são exemplos da utilização de compósitos poliméricos reforçados por fibras, principalmente os reforçados com fibras de vidro, os quais apresentam boa processabilidade e resistência à corrosão. Na indústria esportiva os esquis modernos e os veleiros de competição são exemplos do uso dos materiais compósitos. Essencialmente, o baixo peso específico e a resistência mecânica são características buscadas por esses dois segmentos [2, 5].

A utilização dos compósitos não se limita apenas aos setores citados acima. A indústria petroquímica vem ganhando destaque no cenário internacional e nacional pelos investimentos em desenvolvimento desses materiais e pelo

potencial que eles podem proporcionar. No setor petroquímico de óleo e gás, principalmente no campo *offshore*, os materiais compósitos estão sendo usados na substituição dos materiais convencionais, como o aço. Apesar dos aços apresentarem valores maiores de resistência mecânica, quando os mesmos são submetidos a ambientes agressivos, como a água salgada, apresentam processos acelerados de corrosão, necessitando-se um controle constante da mesma e de mecanismos de proteção catódica [6, 7, 8]. Problemas esses que os materiais compósitos, principalmente os fabricados com resinas termofixas reforçados com fibras, não estão suscetíveis. Além da resistência química e mecânica, os compósitos apresentam baixo custo de instalação e montagem [6]. A implementação dos compósitos em unidades exploradoras e produtoras de petróleo está presente em componentes estruturais, como grades de passadiços e guarda-corpos, bem como em sistemas de ancoragem de plataformas semissubmersíveis ou do tipo FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*) [8].

Uma grande ênfase do emprego de compósitos tem sido dada às tubulações que fazem o transporte dos produtos oriundos das atividades de exploração do petróleo e gás natural [9]. Além do contato com a água salgada, a atividade de exploração de óleo e gás em alto mar, como nas bacias brasileiras do pré-sal, submete as tubulações de aço a gases extremamente corrosivos presentes no interior dos poços de petróleo e gás, como o dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Esses gases atingem diretamente as paredes internas das tubulações, reduzindo sua espessura e provocando pontos de fragilidade, fazendo com que as mesmas apresentem alguns tipos de falhas características, como as corrosões por pites, as fraturas induzidas por hidrogênio (HIC) e a corrosão sob tensão [10]. A redução local da espessura da tubulação também causa problemas no escoamento, como o aumento da vibração durante o transporte, perdas de carga e cavitação [5, 9]. Com isso, o uso de tubulações compósitas e reparos em tubulações de aço com materiais compósitos ganharam protagonismo, pois esses materiais possuem maior estabilidade química e resistência à corrosão que os materiais metálicos.

Um dos maiores desafios do uso das tubulações e materiais compósitos de matriz polimérica no setor de óleo e gás é a segurança e a certificação desses materiais com relação à resistência a temperaturas elevadas e ao fogo, visto que os

materiais poliméricos são inflamáveis, em sua essência, e apresentam baixa resistência a temperaturas elevadas quando comparados com os materiais metálicos [6].

As razões técnicas da utilização de materiais compósitos no setor petroquímico não são as únicas para a importância do uso desses materiais. Estima-se que o custo anual da indústria de óleo e gás com manutenção, reparos e trocas de estruturas em aço afetadas pela corrosão é da ordem de bilhões de dólares e os materiais compósitos têm potencial suficiente para a redução desses custos devido à elevada resistência química [5]. Além disso, o potencial de redução de peso das unidades de exploração de petróleo com o uso de compósitos de matriz polimérica em componentes não estruturais pode chegar até 50 %. No Brasil, cerca de 20 % das unidades petrolíferas já utilizam materiais compósitos [5, 8].

Portanto, o estudo do comportamento mecânico e químico desses materiais a longo prazo em ambientes agressivos e/ou similares aos encontrados na atividade industrial são de grande importância para aumentar a confiabilidade, segurança e consolidação do uso dos materiais compósitos nas atividades petroquímicas e correlatas.

Apesar do efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e químicas dos materiais compósitos poliméricos ser objeto constante de estudos científicos, ainda há dificuldade de se encontrar trabalhos cujo enfoque seja em mais de um meio de envelhecimento, com análise comparativa e por diferentes períodos.

1.1. Objetivo

Este trabalho tem o objetivo de avaliar, a longo prazo, o comportamento mecânico de uma tubulação compósita polimérica de resina epóxi reforçada com fibras de vidro e carbono após exposição a agentes de degradação. Para alcançar esse objetivo foram analisados, pelo período de 1 ano, os efeitos do envelhecimento em função da exposição dos compósitos à água, óleo lubrificante, temperatura e pressão hidrostática.

Como objetivo secundário procurou-se determinar quais desses agentes produziram maior dano e redução da resistência mecânica do compósito. As condições de envelhecimento analisadas foram similares às condições que as

tubulações são expostas durante o período de vida útil. Para alcançar esse objetivo foram realizados ensaios mecânicos destrutivos e não destrutivos, como ensaio de achatamento sob placas paralelas e ensaio sonoro (técnica de excitação por impulso), respectivamente. Foi realizada análise térmica dinâmico-mecânica (*DMA*), bem como foi feita a avaliação de absorção de fluidos e colorimetria. Além dos ensaios citados acima, foi feita a caracterização da microestrutura do material a partir das microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais compósitos

Materiais ditos compósitos são originados através da junção de dois ou mais materiais de naturezas distintas, com o objetivo de se otimizar as propriedades de engenharia de interesse de cada componente presente para uma dada aplicação. Essa junção resulta em um material híbrido, único e que apresenta propriedades físico-químicas que não seriam possíveis de serem obtidas a partir das propriedades de seus componentes separados [2].

A natureza dos materiais que constituem um compósito pode ser metálica, polimérica e/ou cerâmica, onde pelo menos um desses elementos servirá para formar uma fase contínua (fase matriz) e os outros formarão a fase descontínua ou dispersa (fase de reforço). Cada uma dessas fases tem uma função dentro do compósito e as propriedades gerais do compósito sempre se remeterão ao material que compõe a fase matriz [11].

Portanto, é esperado que um compósito que possua uma matriz de origem polimérica apresente baixa densidade, boa processabilidade e durabilidade [2]. Assim como um compósito de matriz cerâmica apresentará excelente estabilidade térmica e isolamento térmico/elétrico, porém terá um comportamento frágil [12].

2.1.1. Fase Matriz e de Reforço.

A fase matriz é a fase responsável pela união entre os materiais constituintes de um compósito, bem como a responsável pela transmissão de esforços mecânicos externos aplicados ao compósito à fase de reforço. A matriz também tem a função de isolar a fase de reforço do meio externo, protegendo-a contra corrosão [2].

A fase de reforço é a principal fase responsável por conferir as propriedades mecânicas do compósito. É essa fase que irá de fato resistir aos esforços externos impostos ao material projetado. A fase de reforço pode ser utilizada em formato

de partícula, fibras curtas e fibras contínuas. As fibras podem ser tanto de origem sintética quanto de origem natural (lignocelulósicas) [13].

Reforços particulados são caracterizados quando a razão entre comprimento da fibra pelo seu diâmetro é aproximadamente igual a 1. Já as fibras curtas são aquelas em que a razão comprimento/diâmetro é maior do que 1 e as fibras longas ou contínuas são aquelas cuja essa razão é significativamente maior que 1, tendendo a infinito. A orientação das fibras dentro de um compósito pode ser aleatória ou orientada [2]. A Figura 1 apresenta a classificação dos materiais compósitos em relação ao formato do reforço utilizado e às orientações preferenciais [13].

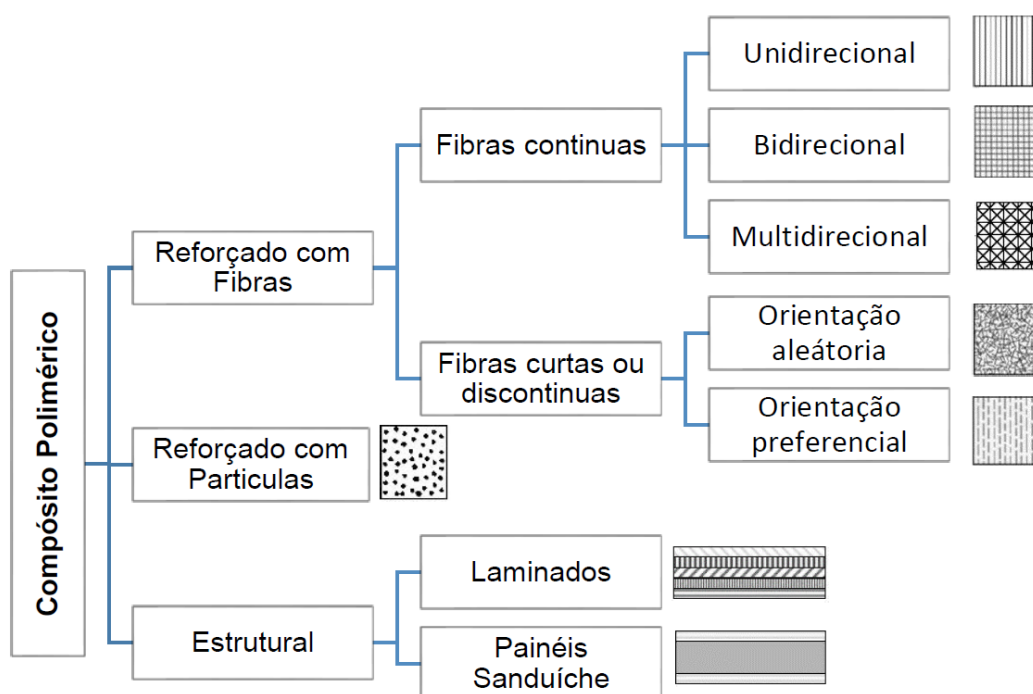


Figura 1 – Classificação dos compósitos poliméricos em função do tipo e orientação do reforço [13].

Logo, materiais compósitos que são constituídos de reforços particulados ou de fibras curtas, orientadas aleatoriamente, apresentam um comportamento isotrópico quando um carregamento externo é aplicado. Isso significa que a resposta e a distribuição do carregamento da fase matriz para a fase de reforço serão praticamente as mesmas, independentemente da orientação do carregamento. Nos casos em que forem empregadas fibras contínuas ou curtas, orientadas, o compósito responderá ao carregamento externo de maneira

ortotrópica. Ou seja, quando o carregamento externo for aplicado no sentido longitudinal das fibras, o compósito apresentará sua máxima resistência e quando aplicado em orientações perpendiculares ao comprimento da fibra, o compósito responderá de maneira diferente e inferior [14].

Existem ainda os reforços aplicados aos chamados compósitos estruturais, os quais possuem formato de tecidos (mantas) com um único tipo de fibra ou um misto de duas fibras (híbrido) [14].

Apesar da larga aplicação de todos esses tipos de compósitos nos diversos setores da indústria, os mais utilizados, e que serão estudados nesse trabalho, são os compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras.

2.1.2. Compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras.

Os compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras são os mais utilizados na indústria por apresentarem excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química em conjunto com uma boa processabilidade. A resposta mecânica do compósito está diretamente ligada ao tipo, tamanho, orientação e distribuição espacial das fibras, além da relação das frações volumétricas entre matriz e fibra [2, 14].

Segundo Bai [15], algumas vantagens importantes podem ser destacadas na utilização de materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras:

- Densidade significativamente menor quando comparados aos materiais tradicionais como o aço;
- Custos de instalação, manutenção e operação menores;
- Elevada resistência mecânica;
- Elevada resistência química;
- Possibilidade de mudança da resistência específica e módulo específico.

Os pontos limitantes da aplicação desses materiais são, basicamente:

- Valores relativamente baixos de resistência térmica em função da fase matriz ser um material polimérico;
- Perda de resistência mecânica devido à absorção de umidade pela fase matriz polimérica.

Esses fatores limitantes da utilização de compósitos constituídos de matrizes poliméricas serão detalhados nesse trabalho.

2.1.2.1. Resinas poliméricas como fase matriz

As resinas utilizadas na composição da fase matriz são materiais poliméricos (orgânicos), as quais essencialmente se dividem em dois tipos: resinas termoplásticas e termorrígidas (termofixas). As resinas termoplásticas normalmente se encontram em estado sólido à temperatura ambiente, porém essas resinas escoam e se deformam quando há o aporte de calor. Logo, são facilmente moldáveis. As resinas termorrígidas se encontram, essencialmente, em estado líquido e necessitam de algum agente químico ou catalizador para que ocorra a cura (enrijecimento) da mesma. O processo de cura ou reticulação é responsável pela formação de uma rede tridimensional de ligações químicas entre os átomos de carbono [16].

As resinas poliméricas são materiais, em grande parte, apolares ou hidrofóbicos (sem afinidade por moléculas de água) e as fibras de reforço são, essencialmente, polares ou hidrofílicas (têm afinidade por moléculas de água). Com isso, é necessário que seja utilizado um agente de acoplamento para que ocorra a interação química entre as duas fases. Esse agente normalmente é aplicado no momento de fabricação das fibras e o processo de aplicação é chamado de *sizing* [16].

2.1.2.2. Resinas epóxis e suas propriedades

As resinas termofixas epóxi são consideradas resinas de alta performance em função de suas propriedades serem superiores às demais resinas termofixas. Apesar de apresentarem um custo elevado, suas propriedades mecânicas, térmicas e estabilidade química justificam sua empregabilidade. Essas resinas também apresentam menor redução percentual de seu volume no momento da cura. Contudo, as resinas epóxi possuem comportamento extremamente frágil, suscetíveis à propagação de trincas e baixa resistência aos raios ultravioletas (UV). A Tabela 1 apresenta algumas características das resinas epóxi [15].

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das resinas Epóxi [15].

Tensão Máxima (MPa)	28 - 91
Módulo de Young (GPa)	2,4 - 4,5
Deformação de Ruptura (%)	2 - 6
Coeficiente de Poisson	0,29 - 0,34
Resistência de Impacto Izod (J/m ²)	10 - 50
Dureza Rockwell M	100 - 112

Estudos realizados com as resinas termofixas mais utilizadas na indústria (poliéster ortoftálico, poliéster isoftálico, vinil éster e epóxi) mostraram que as resinas epóxi apresentam menor absorção de umidade que as demais e boa resistência à corrosão em ambientes salinos, como a água salgada. Logo, as resinas epóxi são as mais aplicadas no setor *offshore* [15].

2.1.2.3. Fibras de carbono e suas propriedades

O emprego das fibras de carbono nos setores industriais apresentou um expressivo crescimento nos últimos anos em virtude de suas propriedades físicas e mecânicas, tais como, alta resistência mecânica, baixa densidade, alta estabilidade térmica e química e boa condutividade térmica e elétrica [17]. As fibras de carbono são obtidas a partir de fibras precursoras, as quais possuem carbono em sua estrutura e posteriormente sofrem processos de estabilização, carbonização e grafitação. Este último processo irá definir a porcentagem de carbono, em massa, presente na fibra e suas propriedades mecânicas. A fibra precursora mais utilizada é formada pela poliacrilonitrila (PAN). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades mecânicas das fibras de carbono [18].

Tabela 2 – Propriedades mecânicas das fibras de carbono [18].

Propriedades	Fibra de Carbono (PAN)
Densidade (kg/m ³)	1,78
Módulo de Young (GPa)	241,3
Tensão máxima de resistência à tração (MPa)	3447
Coeficiente de expansão térmica (µm/m/°C)	-1,26

2.1.2.4. Fibras de vidro e suas propriedades

As fibras de vidro são materiais inorgânicos à base de silicatos e são as fibras mais utilizadas para reforçar materiais compósitos de matriz polimérica. Suas principais características são a alta resistência mecânica, boa resistência química, baixo custo e, em alguns casos, boas propriedades dielétricas. Em contrapartida, as fibras de vidro apresentam algumas limitações em função do módulo de elasticidade inferior às demais fibras de alto desempenho (fibras de carbono, por exemplo), baixa adesão às matrizes poliméricas, peso específico elevado, maior suscetibilidade à abrasão e apresentam baixa resistência à fadiga em comparação às demais fibras. Existem tipos diferentes de fibras de vidro, as quais possuem composições químicas distintas em função da aplicação e otimização do projeto desejado. Existem 5 tipos de fibras de vidro, a saber: *A-glass*, *AR-glass*, *C-glass*, *E-glass* e *S-glass*. Entretanto, as fibras de vidro mais utilizadas são as do tipo *E-glass* e *S-glass*. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades mecânicas das fibras de vidro dos tipos “E” e “S” [18].

Tabela 3 – Propriedades mecânicas das fibras de vidro do tipo E-Glass e S-Glass [18].

Propriedades	<i>E-Glass</i>	<i>S-Glass</i>
Densidade (kg/m ³)	2,54	2,49
Módulo de Young (GPa)	72,4	85,5
Tensão máxima de resistência à tração (MPa)	3447	4585
Coefficiente de expansão térmica (μm/m/°C)	5,04	5,58

2.1.3. Tubos compósitos de matriz epóxi reforçados por fibras contínuas de vidro e carbono

Tubos de PRF (Plástico Reforçados com Fibras) são utilizados, principalmente, pelo setor de óleo e gás devido às propriedades mecânicas citadas anteriormente, tais como resistência mecânica, rigidez, resistência à corrosão e baixo peso específico. Outra característica importante que os tubos de PRF apresentam é baixa rugosidade superficial de sua parede interna, proporcionada pela resina polimérica, a qual diminui a perda de carga e facilita o transporte do fluido de interesse. Apesar dos tubos de PRF apresentarem boas propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade obtido é inferior ao módulo de elasticidade dos materiais convencionais (aço, por exemplo) empregados na fabricação de

tubulações [19]. Contudo, essa característica proporciona um maior amortecimento do impacto que o próprio fluido gera durante seu escoamento, o chamado golpe de Aríete [19, 20].

O principal processo de fabricação dos tubos de PRF com fibras contínuas é o enrolamento filamental (*filament winding*). Este processo consiste no enrolamento de fibras pré-impregnadas com uma resina termofixa (epóxi) em um mandril circular (Figura 2). O mandril mantém rotação constante enquanto um carro com as fibras pré-impregnadas percorre, repetidas vezes, o comprimento longitudinal do mandril. Esse processo permite controlar o volume, as camadas e a orientação das fibras em relação ao eixo do mandril. Ao final do processo, realiza-se a cura da resina epóxi e a tubulação é retirada do mandril [14, 21].

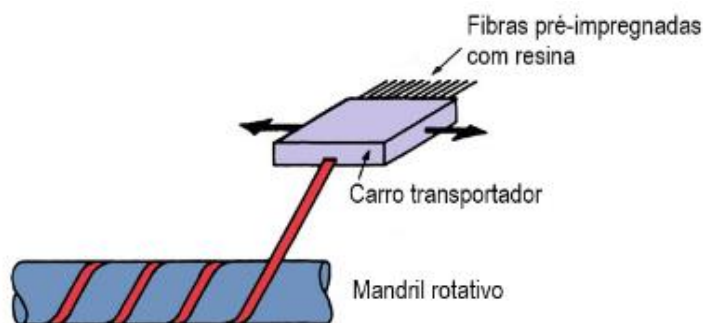


Figura 2 – Representação esquemática do processo de enrolamento filamental [14].

A importância de se enrolar as fibras em uma orientação (ângulo) específica, diferentemente da direção longitudinal da tubulação, é a de proporcionar ao tubo um comportamento mais isotrópico, visto que as tubulações de espessura de parede fina respondem aos esforços externos e internos (pressão interna) de maneira diferente [18, 19].

Nos casos mais comuns, onde apenas a pressão interna está presente, são geradas duas tensões na estrutura do tubo: tensão circunferencial (σ_c) e tensão longitudinal (σ_l). As equações (1) e (2) representam, respectivamente, essas tensões, onde “p” é a pressão interna, “D” é o diâmetro externo e “t” é a espessura de parede. A Figura 3 apresenta esquematicamente a atuação das tensões σ_c e σ_l na tubulação [22, 23]. Os compósitos reforçados com fibras contínuas apresentam comportamento ortotrópico, ou seja, possuem máxima resistência quando submetidos a esforços trativos no sentido longitudinal das fibras e possuem baixa

resistência quando submetidos a esforços cisalhantes. Logo, o ângulo de enrolamento filamentar permite uma otimização da resistência mecânica do tubo compósito, tornando-o capaz de resistir às componentes de tensão circunferencial e longitudinal [18].

$$\sigma_c = \frac{pD}{2t} \quad (1)$$

$$\sigma_l = \frac{pD}{4t} \quad (2)$$

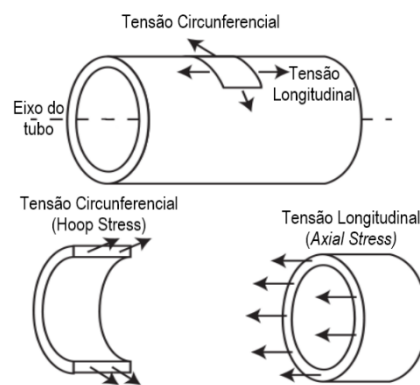


Figura 3 – Representação da tensão circunferencial (σ_c), longitudinal (σ_l) e pressão interna atuantes em uma tubulação [23].

2.2. Mecanismos de degradação dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras

2.2.1. Interface fase matriz-fibra

A interface entre as fases presentes, matriz e reforço, é definida como a região limitante entre as superfícies de contato desses dois constituintes, sendo caracterizada pela descontinuidade abrupta ou gradual entre as fases. Na região de interface, parâmetros como concentração de um elemento químico ou grupamentos químicos, estrutura cristalina, módulo de elasticidade, densidade e coeficiente de expansão térmica, dentre outros, mudam. Logo, a resistência do compósito será influenciada tanto pela fração volumétrica de cada uma de suas fases, quanto pela força da ligação interfacial entre as mesmas, que pode ser forte ou fraca [14].

A Figura 4 retrata de forma genérica o comportamento da ruptura de um compósito em relação a força da ligação interfacial matriz/fibra, dada uma tensão axial atuando ao longo do eixo das fibras. É possível observar que compósitos que apresentam ligação interfacial matriz/fibra forte têm um comportamento frágil, tornando as fibras suscetíveis à propagação de trincas no momento do rompimento da matriz. Um compósito que apresenta uma ligação interfacial matriz/fibra fraca tem um comportamento com maior ductilidade, mantendo a integridade das fibras durante o rompimento da fase matriz. Esse efeito é causado pela deflexão das trincas (*crack deflection*) e arrancamento das fibras (*pull out*) [24, 25].

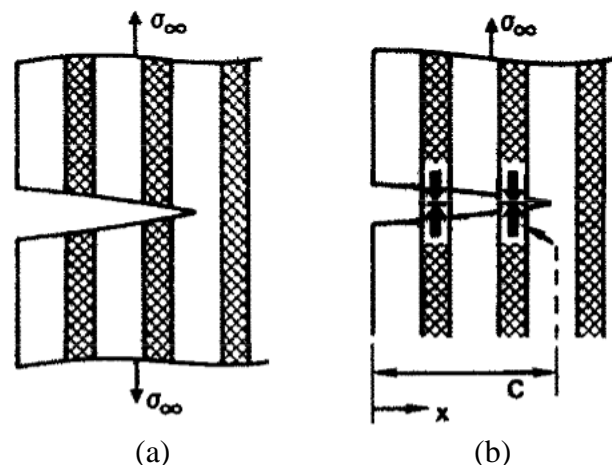


Figura 4 – Esquemática de ruptura da fase matriz e de reforço em função da força de ligação da interface (a) forte; (b) fraca [25].

Segundo Hablitzel *et al.* [24], a deflexão das trincas durante um determinado carregamento, para compósitos formados por materiais dissimilares, ocorrerá de acordo com o diagrama proposto por He e Hutchinson [26] representado na Figura 5. O diagrama aborda uma relação entre o parâmetro de Dunders (α) e a razão entre as tenacidades à fratura da região de interface matriz/fibra (Γ_i) com a tenacidade à fratura das fibras (Γ_f). No parâmetro de Dunders, E_f e E_m correspondem, respectivamente, ao módulo de elasticidade da fibra e da matriz, a saber:

$$\alpha = \frac{E_f - E_m}{E_f + E_m} \quad (3)$$

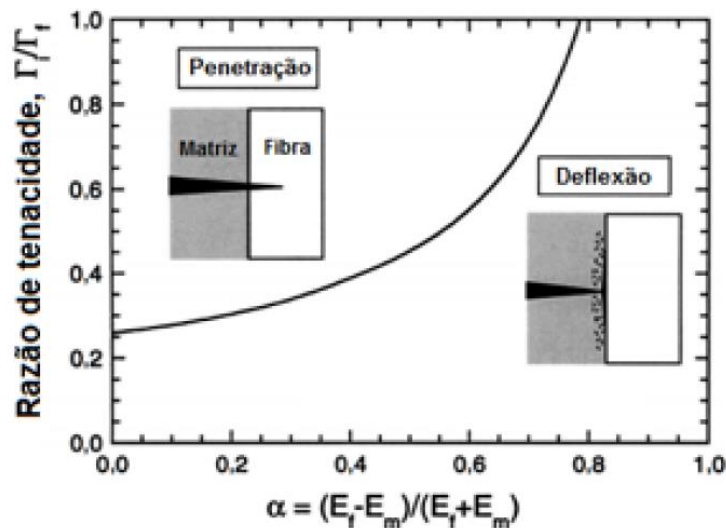


Figura 5 – Diagrama da ocorrência de deflexão de trincas em compósitos reforçados por fibras [24].

A relevância da relação interfacial entre matriz e fibra nas propriedades mecânicas do compósito se dá pelo fato da interface matriz/fibra ocupar uma elevada extensão da área interna do compósito. Além disso, a relação interfacial é responsável pela transferência de carga externa aplicada ao material, da fase matriz para a fase de reforço, visto que esta última possui maior resistência mecânica [14].

A molhabilidade da matriz sobre a fase de reforço deve ser cuidadosamente estudada no desenvolvimento de um compósito, assim como o tipo de ligação interfacial que é formado e como essa ligação interfacial é afetada pela temperatura e absorção de umidade, por exemplo [14]. Existem materiais de reforço que não têm afinidade ou não são compatíveis com certos tipos de matrizes. Esse comportamento influencia nas propriedades mecânicas finais do compósito, bem como em características hidrofóbicas e hidrofílicas, as quais podem contribuir para falhas prematuras do material [27].

Conforme exposto no item 2.1.2.1, a falta de adesão entre matriz e fibra pode ser compensada por um tratamento da área superficial das fibras chamado de *sizing*. Contudo, será o coeficiente de molhabilidade ou espalhamento (SC) que governará o grau de adesão entre as fases. Esse coeficiente é definido pela Equação (4), onde γ_{sg} , γ_{sl} e γ_{lg} são, respectivamente, energia superficial entre sólido (fibra)-gás (atmosfera), energia superficial entre sólido (fibra)-líquido

(matriz) e energia superficial entre líquido (matriz)-gás (atmosfera). Um desenho esquemático da interação entre essas energias está representado na Figura 6 [28].

Para ocorrer boa molhabilidade e adesão entre fase matriz e de reforço, o coeficiente SC deve ser maior que zero. A Equação (5) apresenta uma relação entre o ângulo de contato θ (Figura 6) e a molhabilidade. Quando θ tende para 0° , formação de um filme, há boa molhabilidade. Quando θ tende para 180° , formação de uma gota, não há molhabilidade [28].

$$SC = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (4)$$

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \times \cos(\theta) \quad (5)$$

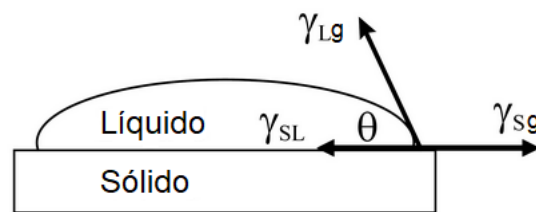


Figura 6 – Desenho esquemático da molhabilidade entre fase matriz e fibra [28].

2.2.2. Efeito Higrotérmico

Dentro dos diversos processos de degradação, os principais agentes que causam degradação, citados e estudados por Ray [29] são a absorção de umidade e a temperatura. Para compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras, a cinética de absorção de água é influenciada diretamente pela temperatura envolvida e por defeitos existentes no próprio material oriundos do processo de fabricação. Vazios e poros dentro do material são exemplos de possíveis defeitos. d'Almeida *et al.* [30] citam que a absorção de umidade por tubos de PRF, por um período de exposição longo, pode afetar as propriedades mecânicas, induzindo a um processo plastificante e de redução da temperatura de transição vítrea (T_g). Ellyin *et al.* [31] confirmam os efeitos citados por Ray e d'Almeida *et al.* [29, 30] e acrescentam que a cinética de absorção de água em tubos é significativamente menor do que em materiais estruturais laminados. A explicação para esse comportamento é o número menor de superfícies de contato com a umidade. Geometrias tubulares apresentam apenas duas superfícies de contato (externa e

interna). Geometrias em formato de lâminas possuem até seis superfícies de contato com a umidade. Logo, a saturação total de umidade deve ser menor para tubulações de PRF [31].

2.2.3. Absorção de umidade

A absorção de umidade ocorre primeiramente através da matriz polimérica, principalmente, por capilaridade entre os poros e vazios presentes. Esse processo induz um inchaço ou expansão volumétrica da resina provocando o aparecimento de trincas e fissuras internas, as quais vão proporcionar mais absorção de água e o aparecimento de tensões internas no material compósito [29]. Iniciado o processo de absorção de umidade através da fase matriz, a velocidade de difusão da água para a região interfacial matriz/fibra e para a fibra é relativamente rápida [31]. A consequência desse processo é o rompimento de algumas ligações químicas (hidrólise) na região de interface provocando seu enfraquecimento. A diminuição da força de ligação interfacial favorece a ocorrência de deflexão de trincas, observadas no diagrama proposto por He e Hutchinson [24], a qual provoca a redução da resistência mecânica, aumento da ductilidade do compósito e o torna pouco eficiente à transferência de carga entre as fases [29, 31].

O efeito da umidade na região das fibras é extremamente particular em função do tipo de fibra empregada. As fibras de carbono possuem uma camada superficial ativa, a qual tende a atrair moléculas de água e impurezas presentes na resina formando uma camada com certa densidade de ligações cruzadas, contribuindo para a fragilidade da região e a propagação de trincas [29]. Nas fibras de vidro, os íons presentes nas moléculas de água reagem com os óxidos metálicos da composição química das fibras. Esse fenômeno favorece o processo de fragilização por corrosão sob tensão (*Stress Corrosion Cracking – SSC*) [31].

2.2.4. Influência da temperatura no processo de degradação

Segundo Ray [29], a temperatura age diretamente na cinética de absorção de água pela matriz, onde temperaturas mais elevadas favorecem a absorção de umidade e, conseqüentemente, aceleram os efeitos danosos à matriz polimérica. Outro efeito importante da temperatura é a dilatação térmica. Em função da resina polimérica e das fibras empregadas possuem coeficientes de dilatação térmica

diferentes, as fases dilatarão em proporções desiguais. O resultado prático da dilatação térmica será o aparecimento de trincas/fissuras e a propagação das mesmas.

Em virtude das fibras empregadas (fibra de carbono e fibra de vidro) possuírem alto ponto de fusão, o efeito de degradação proporcionado pela temperatura é praticamente nulo nesses materiais [29, 31]. Para as resinas poliméricas empregadas na fase matriz o efeito direto da temperatura é relevante, visto que possuem menor estabilidade térmica que as fibras. Nesse caso a temperatura de transição vítrea da resina deve ser o limite teórico da faixa de trabalho/operação, pois, para resinas termoplásticas, a T_g separa o regime rígido do regime viscoso. Em virtude do alto número de ligações cruzadas presentes, a separação de regimes (rígido/viscoso) não existe para as resinas termofixas (epóxi). Neste caso, ao ultrapassar a faixa de temperatura da T_g , a resina termofixa começará a sofrer degradação [16].

2.3. Revisão de trabalhos anteriores

Os artigos abaixo apresentam trabalhos realizados com foco em analisar os efeitos do envelhecimento causado pela umidade e temperatura em compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro e/ou fibras de carbono. Os resultados apresentados serão comparados com os resultados obtidos neste trabalho.

2.3.1. Efeito da temperatura durante envelhecimento em água nas interfaces de compósitos epóxi reforçados com fibras de vidro e fibras de carbono

O trabalho realizado por Ray [29] teve por objetivo avaliar a absorção de umidade em diferentes condições de temperatura e sua influência nas propriedades mecânicas através do ensaio de flexão. O experimento consistiu no condicionamento de amostras de compósitos laminados de resina epóxi reforçados com fibra de vidro e compósitos laminados de resina epóxi reforçados por fibras de carbono. Esses materiais são de uso aeronáutico. A fração volumétrica de fibras utilizada em cada tipo de compósito foi de 60 % e ambas as fibras foram alinhadas de modo unidirecional ao longo do eixo longitudinal.

Os compósitos foram condicionados em uma câmara higrotérmica com umidade relativa do ar controlada no valor de 95 %. As amostras reforçadas por fibras de vidro foram divididas em dois grupos: um grupo foi envelhecido à 70 °C e outro grupo à 50 °C. Os compósitos reforçados com fibras de carbono também foram divididos em dois grupos: um grupo foi envelhecido à 70 °C e o outro grupo foi envelhecido à 60 °C. O tempo de condicionamento total foi de 1200 horas para os compósitos reforçados por fibras de carbono e de 260 horas para os compósitos reforçados por fibras de vidro. Ao longo do tempo de condicionamento foram feitas medições de massa para o cálculo do percentual de absorção de umidade. Cada amostra medida foi submetida a um ensaio de flexão em três pontos (*3-Point Bend Test*), conforme norma ASTM D2344, para determinar a tensão de cisalhamento interlaminar (*Interlaminar Shear Strength – ILSS*). Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 7 a 10.

A Equação 6 foi utilizada para o cálculo do percentual de absorção de umidade, onde m_w é a massa da amostra úmida e m_d é a massa da amostra seca de referência (como fabricada). A Equação 7 foi utilizada para o cálculo do *ILSS*, onde “ p ” é o carregamento máximo aplicado no ensaio de flexão, “ b ” e “ t ” correspondem, respectivamente, a largura e espessura da amostra.

$$\text{Absorção de umidade (\%)} = \left(\frac{m_w - m_d}{m_d} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$ILSS = 0,75 \left(\frac{p}{bt} \right) \quad (7)$$

Foi possível observar que a absorção de umidade dos compósitos laminados reforçados com fibras de carbono foi significativamente maior para as amostras submetidas à temperatura de 70 °C (1,2 %) do que para as amostras submetidas à temperatura de 60 °C (0,9 %). O aspecto da curva de absorção de umidade para ambas temperaturas se mostrou compatível com o comportamento Fickiano, a saber (Equação 8) [30]:

$$\frac{M_{0\%}}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e \left[-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{h^2} \right] \quad (8)$$

onde $M\%$ é a porcentagem de umidade absorvida em um determinado instante t , M_{∞} é o percentual de absorção de água no ponto de saturação, D é o coeficiente de difusão e h é a espessura da amostra.

A redução dos valores de *ILSS* para os laminados de fibra de carbono também foi maior para as amostras submetidas à temperatura de 70 °C e para as que absorveram mais umidade. A redução percentual máxima do *ILSS* foi de 26,8%, aproximadamente, para o condicionamento à temperatura de 70 °C e de 18,5 %, aproximadamente, para o condicionamento à temperatura de 60 °C.

O resultado da absorção de umidade para os compósitos laminados de fibra de vidro se mostrou semelhante com relação à influência da temperatura no aumento da cinética de absorção. Os valores de absorção de água encontrados foram de, aproximadamente, 2,4 % e 1 % para as amostras condicionadas à 70 °C e 50°C, respectivamente. O aumento da cinética de absorção se mostrou mais elevado após as primeiras 100 horas de condicionamento. Foi observado um desvio do comportamento Fickiano para a absorção de umidade.

Na análise do valor de *ILSS* dos compósitos laminados reforçados por fibras de vidro foi observado, inicialmente, degradação similar do valor de *ILSS* para ambas temperaturas. A partir das amostras com absorção de água no valor de 0,3 %, aproximadamente, os valores de *ILSS* apresentaram uma maior queda para as amostras submetidas à temperatura de 70 °C. A redução percentual foi de, aproximadamente, 28,6 % para as amostras condicionadas à 70 °C e 19,2 % para as amostras condicionadas à 50 °C.

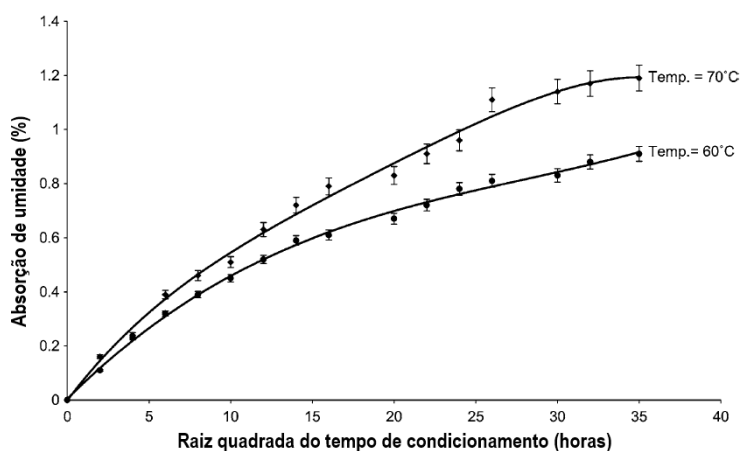


Figura 7 – Resultado da absorção de umidade das amostras reforçadas com fibras de carbono [29].

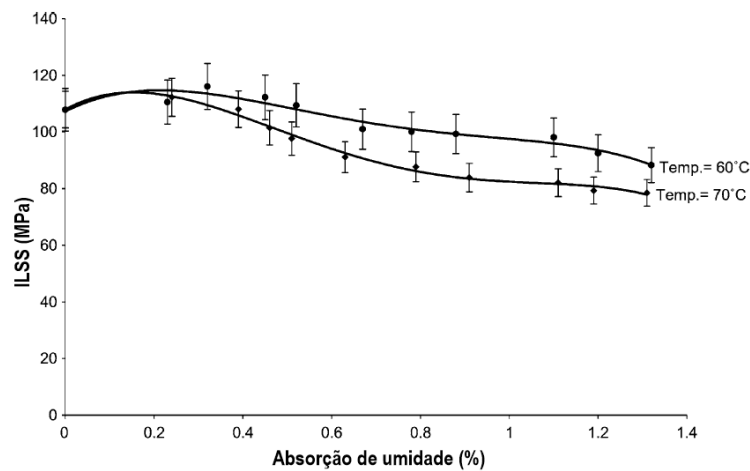


Figura 8 – Resultado do ensaio de flexão das amostras reforçadas com fibra de carbono [29].

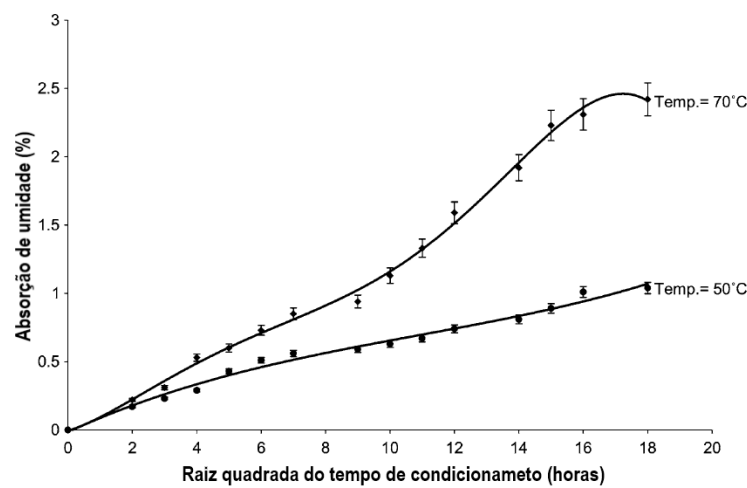


Figura 9 – Absorção de umidade das amostras reforçadas com fibras de vidro [29].

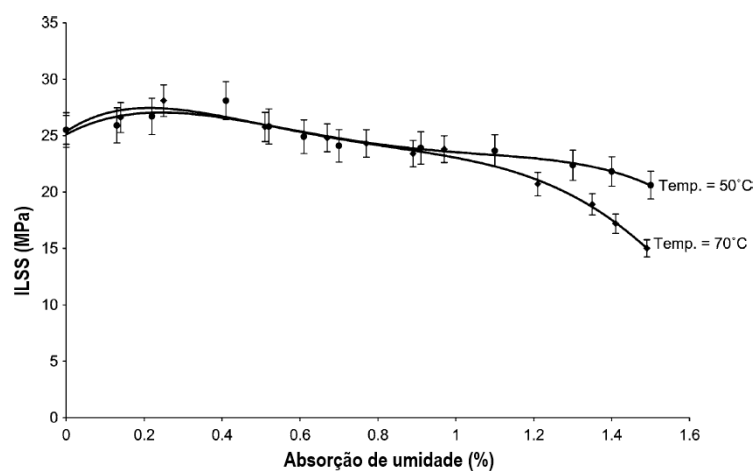


Figura 10 – Resultado do ensaio de flexão das amostras reforçadas com fibras de vidro [29].

Ray [29] concluiu que as possíveis causas para o comportamento Fickiano de absorção de água nos compósitos laminados de matriz epóxi reforçados com

fibras de carbono estão associadas à cristalização da superfície da resina epóxi nas proximidades da superfície das fibras de carbono (região da interface matriz/fibra). Como a ligação interfacial entre fibra de carbono e resina epóxi é forte, é esperado que o comportamento Fickiano de absorção de água não apresente anomalias. Portanto, o método de absorção de água por este tipo de compósito laminado é, principalmente, por meio difusional e não por capilaridade. A não uniformidade da quantidade de água absorvida pela resina epóxi e pelas fibras de carbono implica em uma expansão volumétrica diferente das duas fases, proporcionando o aumento de tensão localizada. Esse efeito diminui as características térmicas, mecânicas, químicas da fase matriz e, conseqüentemente, do compósito laminado. A redução dos valores de resistência ao cisalhamento confirma a degradação sofrida devido ao efeito higrotérmico.

As causas para o comportamento não-Fickiano da absorção de umidade observado nos compósitos reforçados com fibras de vidro podem ser associadas ao aparecimento de volumes livres de origem viscoelástica ou hidrólise. Devido à natureza da força de ligação interfacial para estes compósitos laminados ser mais fraca, a absorção de umidade ocorrerá por meio da capilaridade e será acentuada com o aumento da temperatura. Esse fenômeno também contribui para o comportamento não-Fickiano.

O efeito de hidrólise sofrido pelas fibras de vidro, somado à força de ligação interfacial mais fraca entre epóxi/fibra de vidro resulta em um aumento na concentração de tensões. A expansão volumétrica de origem higroscópica ou térmica também contribui para a formação de fissuras dentro do compósito. O reflexo da combinação desses dois fenômenos é observado pela maior redução dos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar.

2.3.2. Efeito da absorção de água no comportamento mecânico de tubos reforçados com fibras de vidros utilizados para águas de serviço no setor *offshore*.

d'Almeida *et al.* [30] realizaram o estudo do impacto da absorção de umidade nas propriedades mecânicas e no aspecto visual final de tubulações compósitas de matriz polimérica vinil éster reforçadas com fibras de vidro. Os tubos utilizados no experimento possuíam diâmetro nominal de 305 milímetros (12 polegadas) e espessura de parede de 7,5 milímetros. O método de fabricação

utilizado foi o de enrolamento filamentar contínuo (*Drostholm*) com adição de fibras curtas por cima das camadas de fibras contínuas. Foram empregadas frações mássicas de 14,7 %, 37 % e 48,5 % de fibras de vidro curtas, fibras de vidro contínuas e resina vinil éster, respectivamente, conforme a norma ASTM D3711-99 (método G).

Para a avaliação da cinética de absorção de umidade, a norma ASTM D-570 foi utilizada e foram recortadas amostras do tubo com dimensões de 70 mm x 25 mm x 7,5 mm (comprimento x largura e espessura) em direções longitudinais e transversais ao eixo da tubulação, conforme exposto na Figura 11. O tempo total de envelhecimento em água foi de 270 dias e a primeira medição realizada foi no vigésimo quinto dia. Apesar das amostras cortadas no sentido transversal não estarem englobadas pela norma utilizada, os dados obtidos foram usados para verificação da influência da orientação de corte na absorção de água.

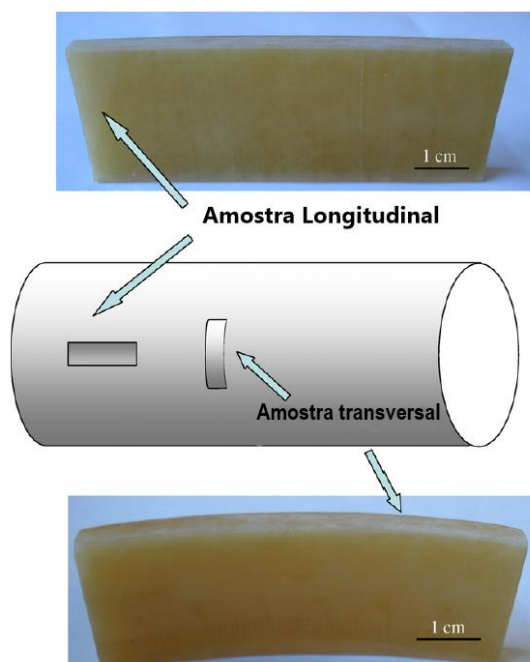


Figura 11 – Amostras utilizadas para análise de absorção de umidade [30].

O ensaio mecânico de tração simulando a pressão interna foi realizado em corpos de prova em formato de anéis, cortados do próprio tubo, com largura de 18 mm. Os anéis foram imersos em água nas mesmas condições e tempo de envelhecimento das amostras utilizadas para a análise da absorção de água. O

teste foi realizado em cada corpo de prova após ter sua medida de absorção de água aferida em seu respectivo tempo de imersão.

Na avaliação da cinética de absorção de umidade foi utilizada a Equação (8) do modelo Fickiano para a comparação com os dados experimentais obtidos. Os resultados da absorção de umidade para as amostras longitudinais estão apresentados, como exemplo, na Figura 12. Na Tabela 4 estão mostrados os resultados para as amostras longitudinais e transversais. Os resultados da absorção de umidade e do ensaio mecânico dos anéis estão apresentados na Figura 13 e Tabela 5, respectivamente. A Figura 14 apresenta o aspecto visual dos anéis antes e depois do envelhecimento.

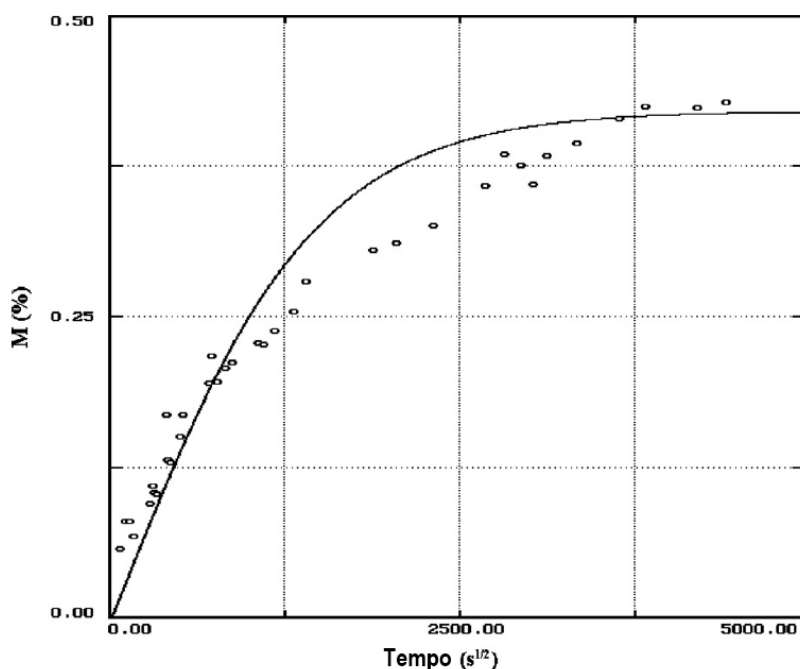


Figura 12 – Evolução da absorção de umidade em função da raiz quadrada do tempo das amostras longitudinais [30].

Tabela 4 – Parâmetros da absorção de água das amostras [30].

Amostra	D (10^{-6} mm ² /s)	M_{∞} (%)
Transversal	6,63	0,42
Longitudinal	5,29	0,42

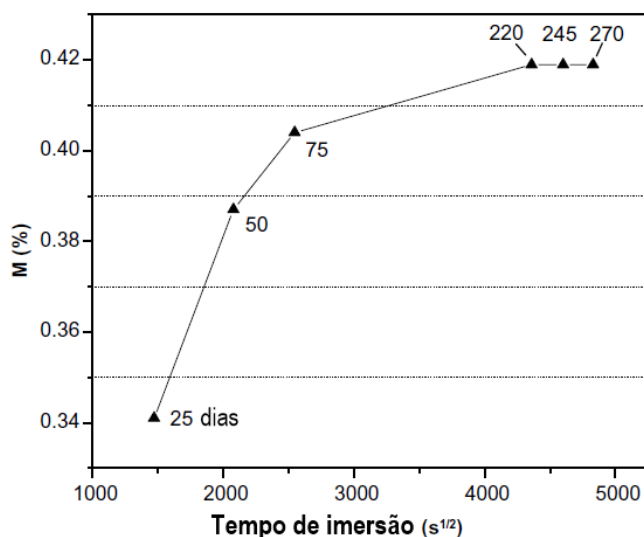


Figura 13 – Curva de absorção de umidade em função do tempo de imersão dos corpos de prova em formato de anel [30].

Tabela 5 – Valores das tensões máximas de resistência em função do tempo de imersão [30].

Tempo de imersão (dias)	Tensão máxima (MPa)	Rigidez (kN/mm)	Pressão interna (MPa)
Como fabricado	270,3 ± 14,8	7,32 ± 0,25	11,5
25	255,4 ± 4,8	7,38 ± 0,16	11,9
50	257,9 ± 9,7	7,13 ± 0,18	11,7
75	250,8 ± 18,9	7,37 ± 0,14	12,4
220	242,6 ± 3,3	5,80 ± 1,00	11,1
245	249,2 ± 14,2	4,46 ± 0,11	11,4
270	259,3 ± 9,1	4,63 ± 0,20	11,9

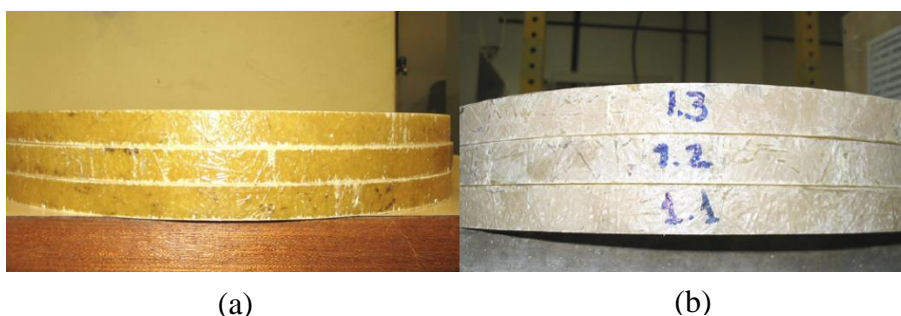


Figura 14 – Aspecto visual dos corpos de prova em formato de anel: (a) antes da imersão e (b) após 75 de imersão em água [30].

A partir dos dados obtidos da Tabela 4, foi possível observar que a absorção de umidade no ponto de saturação M_{∞} independe da direção das amostras, visto que tanto as amostras cortadas no sentido longitudinal quanto no sentido transversal apresentaram valores iguais de absorção. Já para o coeficiente de

difusão, as amostras retiradas no sentido transversal apresentaram um aumento do coeficiente de difusão “D”. Uma possível explicação para essa diferença é o fato das amostras transversais ao eixo do tubo apresentarem uma maior curvatura do que as amostras cortadas no sentido longitudinal. Essa diferença permite uma maior superfície de contato com a água, a qual não é considerada no modelo utilizado. Entretanto, o modelo proposto de difusão Fickiana se mostrou de acordo com os pontos experimentais obtidos e apresentados na Figura 12.

É possível observar na Tabela 5 que houve uma redução em torno de 5,5 % do valor de tensão máxima de resistência na fase inicial do tempo de imersão em água, que, porém, se manteve constante posteriormente. Foi realizado o cálculo da pressão interna que produziria as tensões obtidas no ensaio através da Equação (1). Os valores encontrados mostraram que não houve alteração significativa na classe de pressão da tubulação. Os resultados dos valores de rigidez (*stiffness*) apresentaram queda significativa à medida que o valor do ponto de saturação de umidade era alcançado. Este comportamento é característico do efeito plastificante sofrido pela resina polimérica, proveniente de seu inchamento nas proximidades do ponto de saturação.

Através da análise visual dos anéis antes e depois do envelhecimento em água (Figura 14), foi possível observar que houve esmaecimento da coloração amarela (Figura 14a) para a cor branca (Figura 14b). Esse processo pode ser explicado pela ruptura de ligações químicas dentro das cadeias poliméricas da resina na camada superficial, gerando trincas e microfissuras nas camadas interlaminares do enrolamento filamentar da tubulação.

2.3.3. Influência de um meio higrotérmico nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos híbridos de fibras de carbono e fibras de vidro.

O trabalho desenvolvido por Tsai *et al.* [32] analisou uma série de propriedades suscetíveis ao efeito higrotérmico. Duas das propriedades analisadas foram a temperatura de transição vítrea (T_g) e a resistência ao cisalhamento de uma haste redonda compósita de resina epóxi, reforçada por fibras de vidro e fibras de carbono. A haste foi fabricada pelo método de pultrusão com diâmetro de 9,53 mm e fração volumétrica de resina e fibras de 33 % e 67 %, respectivamente. As fibras foram alinhadas no sentido longitudinal da haste. O

material de estudo é utilizado para a sustentação de cabos aéreos de transmissão elétrica e a Figura 15 apresenta uma imagem da microestrutura da seção transversal do compósito. É possível observar que as fibras de vidro ocupam as regiões da periferia da haste e as fibras de carbono ocupam a região central. Essa configuração tem o objetivo de evitar a corrosão galvânica entre as fibras de carbono e os cabos de transmissão elétrica de alumínio, uma vez que as fibras de vidro do tipo *E-Glass* possuem propriedades dielétricas.

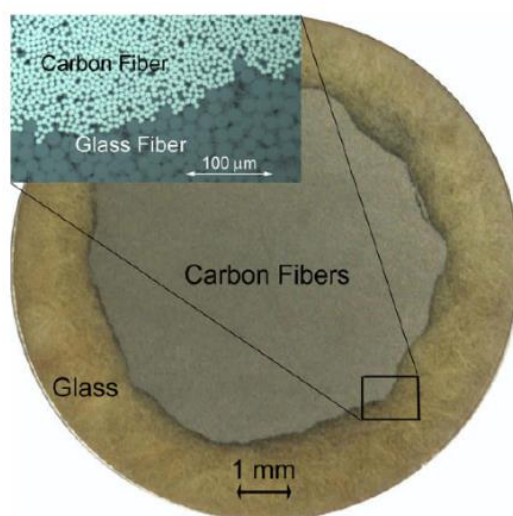


Figura 15 – Seção transversal do compósito híbrido de fibras de carbono e fibras de vidro [32].

Para a realização do experimento os corpos de prova foram obtidos através do corte da haste em discos de 66,5 mm de comprimento. Todas as amostras passaram por um processo de secagem em um forno durante dois dias à 100 °C e tiveram suas massas aferidas. As amostras foram divididas em dois grupos e cada grupo teve uma subdivisão onde foram estabelecidas três temperaturas de estudo (40 °C, 60 °C e 90 °C) para o envelhecimento sob água deionizada. Ao longo do tempo de envelhecimento as amostras foram retiradas de modo gradativo para a aferição da massa e para a realização de ensaios mecânicos. O tempo total de envelhecimento foi de 32 semanas.

O primeiro grupo de amostras não sofreu nenhum processo de secagem à medida que as mesmas eram retiradas da água para a realização dos ensaios. O segundo grupo sofreu um novo processo de secagem de cada amostra retirada da água em um forno à 100 °C por dois dias antes do ensaio mecânico. Esse

procedimento foi realizado para averiguar se as degradações das propriedades mecânicas, em função da absorção de água, eram reversíveis ou irreversíveis.

A avaliação do percentual de absorção de umidade foi realizada através da Equação (6) e os valores máximos obtidos ao final do envelhecimento, para o primeiro grupo de amostras, foram de $0,53 \pm 0,03$ %, $0,90 \pm 0,04$ % e $11,74 \pm 1,22$ % para as temperaturas de 40 °C, 60 °C e 90 °C, respectivamente.

O coeficiente de difusão de umidade “D” foi obtido através da Equação (8) para um valor teórico do ponto de saturação (M_{∞}) de 1 %. O valor de M_{∞} foi considerado constante para as três temperaturas (40 °C, 60 °C e 90 °C) e foi arbitrado em função de estudos realizados por Shen *et al.* [33]. Com tais definições foi possível observar que o condicionamento nas temperaturas de 40 °C e 60 °C não alcançaram o ponto de saturação de umidade ao final do experimento. Já o condicionamento à 90 °C ultrapassou o ponto de saturação.

Com isso, o ensaio mecânico de flexão em 3 pontos para avaliar a resistência ao cisalhamento (*Short Beam Shear - SBS*) da haste, conforme norma ASTM 4475-02, foi realizado nas amostras com maior tempo de envelhecimento (32 semanas) à 40 °C e 60 °C. Para o condicionamento à 90 °C, foram utilizadas as amostras com tempo de envelhecimento de 4 semanas, correspondente a 1 % de absorção de umidade (ponto de saturação arbitrado). O mesmo procedimento foi utilizado para a determinação da Tg através do ensaio de análise dinâmico mecânico (*Dynamic Mechanical Analysis – DMA*).

Os resultados estão apresentados na Tabela 6, onde o grupo de amostras que não sofreram secagem após o envelhecimento pertencem à coluna de “redução” e o grupo de amostras que sofreram nova secagem após o envelhecimento pertencem à coluna de “recuperação”.

Tabela 6 – Valores obtidos da tensão máxima de cisalhamento e temperatura de transição vítrea [32].

Temperatura de condicionamento (°C)	Tensão máxima de cisalhamento (MPa) (Red./Recup.)	Red./Recup. (%)	Tg (°C) (Red./Recup.)	Red./Recup. (%)
Como fabricado	48	0	209	0
40 °C (32 semanas)	41,8/47,2	87/98	160,3/189,5	77/91
60 °C (32 semanas)	38,2/40,7	80/85	146/160,2	70/77
90 °C (4 semanas)	37/41,8	77/87	153,5/168,4	73/81

A partir da Tabela 6 foi possível verificar que a temperatura governou a queda dos valores de resistência ao cisalhamento, onde a maior redução (23 %) foi causada pela maior temperatura de envelhecimento (90 °C) e maior absorção de umidade (1 %). A redução do valor da Tg apresentou comportamento similar ao da redução da resistência ao cisalhamento. Foi possível observar que houve recuperação significativa das propriedades analisadas em todas as situações após a secagem das amostras no forno, obtendo-se percentuais de recuperação de até 98%. Ficou evidenciado que, mesmo não atingindo o ponto de saturação, as condições de envelhecimento à 40 °C e 60 °C provocaram degradação das propriedades. Como visto anteriormente, o efeito higrotérmico age diretamente na região interfacial, promovendo trincas dentro do material e reduzindo a eficiência da transferência de carga entre as fases.

Durante o tempo de envelhecimento foram observadas mudanças na coloração das amostras da cor marrom para as cores bronze ou branco. Esse esmaecimento é atribuído à possíveis mudanças químicas dentro da matriz polimérica. Outro fator observado foi o aspecto da rugosidade superficial de parte das amostras. Para a temperatura de 40 °C, as superfícies das amostras se mantiveram lisas conforme o estado não envelhecido. Para as temperaturas de envelhecimento de 60 °C e 90 °C foi observado um aumento da rugosidade superficial das amostras, devido ao descolamento (*pull out*) das fibras de vidro da superfície. Esses efeitos também foram encontrados pelos estudos realizados por d'Almeida *et al.* [30], ratificando a degradação causada pela temperatura.

2.3.4. Avaliação do efeito de diversos fluidos sobre o comportamento mecânico de tubos compósitos de matriz vinil éster reforçados com fibras de vidro.

O estudo realizado por d'Almeida *et al.* [34] avaliou a degradação de tubulações compósitas de matriz vinil éster reforçadas por fibras de vidro causada por fluidos transportados no setor de óleo e gás. Foi avaliado o comportamento sob flexão e por achatamento sob placas paralelas. O tempo de envelhecimento foi de 6 meses e os fluidos utilizados no envelhecimento foram água salgada, biodiesel e água oleosa. O diâmetro da tubulação utilizada foi de 115 mm, com espessura de parede 7,3 mm. Para o ensaio de achatamento sob placas paralelas foram usados corpos de prova em formato de anéis com largura de 30 mm. Para o

ensaio de flexão de três pontos (*3-point bending*) foram obtidos corpos de prova no sentido longitudinal do tubo com dimensões de 125 mm de comprimento e 25,5 mm de largura. As normas utilizadas para o ensaio sob placas paralelas e de flexão foram a ASTM D 2412 e ASTM D 790, respectivamente.

O ensaio sob placas paralelas foi realizado até a obtenção da redução do diâmetro em 10 % e os resultados encontrados estão apresentados na Figura 16a. Para a redução de 10 % do diâmetro foram obtidos valores do módulo de flexão (E) de 8,9 GPa e 6,9 GPa para os corpos de prova não envelhecidos e envelhecidos, respectivamente. Os resultados do ensaio de flexão estão apresentados na Figura 16b. A Tabela 7 apresenta os valores dos módulos de flexão (E) no momento de ruptura dos corpos de prova e a densidade de energia de deformação (U_i).

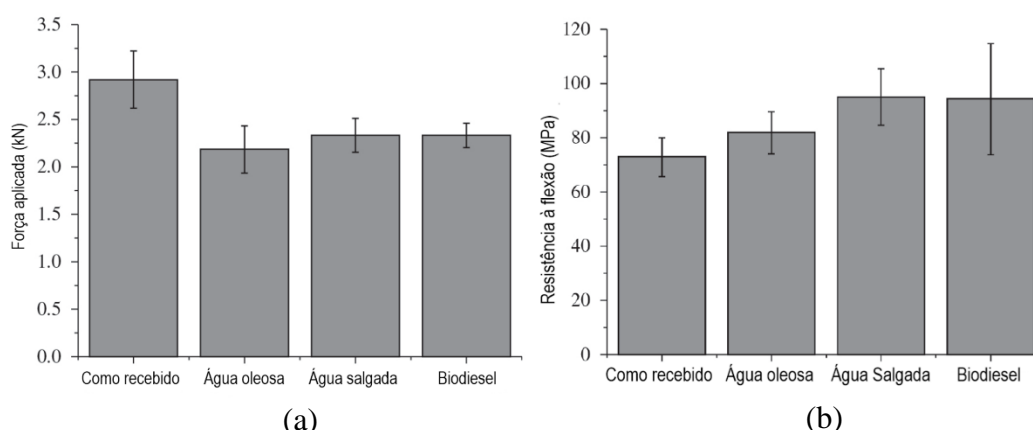


Figura 16 – (a) Resultado do ensaio de placas paralelas para redução de 10 % do diâmetro; (b) resultados do ensaio de flexão das amostras [34].

Tabela 7 – Resultados dos módulos de flexão ou rigidez (E) e da densidade de energia de deformação (U_i) na ruptura dos corpos de prova [34].

	E (GPa)	U_i ($10^6 \times \text{J/m}^3$)
Como recebido	$2,89 \pm 0,47$	$3,58 \pm 0,42$
Água oleosa	$4,58 \pm 0,51$	$1,82 \pm 1,30$
Água Salgada	$5,13 \pm 0,62$	$1,43 \pm 1,11$
Biodiesel	$5,41 \pm 1,61$	$1,69 \pm 1,15$

A partir dos dados apresentados na Figura 16a foi possível observar que houve redução da resistência mecânica de 20 % a 30 % para todas as condições envelhecidas em comparação com a condição de como recebido, porém, estatisticamente, as amostras envelhecidas apresentaram o mesmo valor de

resistência entre si. O comportamento observado por meio do ensaio sob placas paralelas pode ser atribuído ao efeito de plastificação da fase matriz, visto que não foram verificadas trincas e fissuras após o ensaio.

Os valores apresentados na Figura 16b e Tabela 7 mostraram que houve aumento da resistência à flexão, do módulo de flexão (rigidez) e diminuição da densidade de energia de deformação (U_i) no momento da ruptura. As combinações do efeito da plastificação, da heterogeneidade da microestrutura do material relatada no estudo e o estado de tensão gerado pelo ensaio de flexão são as possíveis causas para o comportamento de aumento de resistência mecânica e redução de tenacidade. Foi também observado o esmaecimento da cor das amostras envelhecidas, devido à degradação da região superficial entre matriz/fibra.

2.3.5. Absorção de umidade de um compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de carbono sob o efeito de pressão e água salgada.

Tucker e Brown [35] realizaram o estudo da influência da pressão hidrostática na absorção de água e nas propriedades mecânicas de um compósito de matriz polimérica vinil éster reforçado com fibras de carbono. O estudou simulou as condições encontradas no setor *offshore*, onde esses materiais estão submetidos ao efeito da água salgada e de altas pressões. Para o procedimento experimental foram fabricados corpos de prova retangulares com dimensões de 203,2 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 9,53 mm de espessura. As amostras foram condicionadas conforme norma ASTM D 618. O primeiro grupo de amostras foi envelhecido em água salgada à pressão atmosférica (1 bar) e à temperatura ambiente, enquanto o segundo grupo foi envelhecido em água salgada, à pressão equivalente a uma coluna de 609 metros de água (60 bar, aproximadamente) e à temperatura ambiente. O tempo de envelhecimento para o primeiro e o segundo grupo de amostras foi de, respectivamente, 6 meses e 4 meses. Para o cálculo de absorção de água foram realizadas medições da massa de cada amostra e o ensaio mecânico realizado foi de flexão em 3 pontos (*3-point bending*) conforme norma ASTM D 790.

Ao final do período de envelhecimento foi observado que as amostras submetidas a 60 bar de pressão apresentaram maior absorção de umidade, 0,8 %

aproximadamente, em relação às amostras submetidas à 1 bar de pressão, 0,55 % aproximadamente. Não foram observadas diferenças nos valores dos coeficientes de difusão da água em ambas condições de envelhecimento. A Tabela 8 apresenta os valores de resistência à flexão e rigidez obtidos a partir do ensaio de flexão. Foi possível observar que não houve redução significativa da resistência à flexão e da rigidez nas amostras condicionadas a 1 bar de pressão. Para as amostras condicionadas à 60 bar de pressão houve redução significativa de 19 % e 14 %, aproximadamente, da resistência à flexão e do módulo de elasticidade, respectivamente.

Tabela 8 – Resultados de resistência à flexão e rigidez dos corpos de prova [35].

	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Como fabricado (seco)	63	27,3
Amostras a 1 bar de pressão (3 meses)	63	29,4
Amostras a 1 bar de pressão (6 meses)	62	29,0
Amostras a 60 bar de pressão (4 meses)	51	23,5

Tucker e Brown [35] concluíram que a pressão hidrostática não exerceu efeito no coeficiente de difusão da água, uma vez que a difusão molecular de um líquido em um sólido depende da pressão de vapor na região de interface. A pressão de vapor na interface é afetada pela salinidade e pela temperatura da água, porém não é afetada pela pressão. Portanto, a pressão atua de maneira secundária na absorção de água, agindo nos defeitos internos do material, como poros, vazios e trincas. Esses defeitos são potencializados em virtude da pressão, permitindo cada vez mais absorção de água. Como visto anteriormente, esse processo promove o transporte por capilaridade da água até a região de interface entre fase matriz/fibra, fragilizando e enfraquecendo o material.

2.3.6. Influência do envelhecimento higrotérmico nas propriedades de compósito unidirecional vidro/epóxi.

O estudo realizado por Angrizani *et al.* [36] avaliou o impacto a curto prazo dos agentes de envelhecimento (temperatura e umidade) nas propriedades mecânicas e na temperatura de transição vítrea (T_g) de compósitos de matriz polimérica epóxi reforçados com fibra de vidro. Para o estudo foram cortados

corpos de prova retangulares com fibras orientadas paralelamente ao eixo longitudinal do compósito (0°) e orientadas transversalmente ao eixo longitudinal do compósito (90°). A fração volumétrica de fibra de vidro do tipo *E-glass* empregada foi de 37 % sob forma de tecido com trama unidirecional. A avaliação da resistência mecânica foi feita por meio do ensaio *Short-Beam Test* conforme norma ASTM D 2344. A avaliação da temperatura de transição vítrea foi realizada por meio da análise dinâmico mecânica (*DMA*) pelo método *single cantilever*.

Os corpos de prova sofreram condicionamento higrotérmico por períodos de 5, 10 e 15 dias em temperaturas de 50°C e 80°C . Foram utilizados 10 corpos de prova para cada condição de envelhecimento e orientação das fibras. Os resultados dos ensaios de flexão e de determinação da temperatura de transição vítrea estão listados na Figura 17 e Tabela 9, respectivamente.

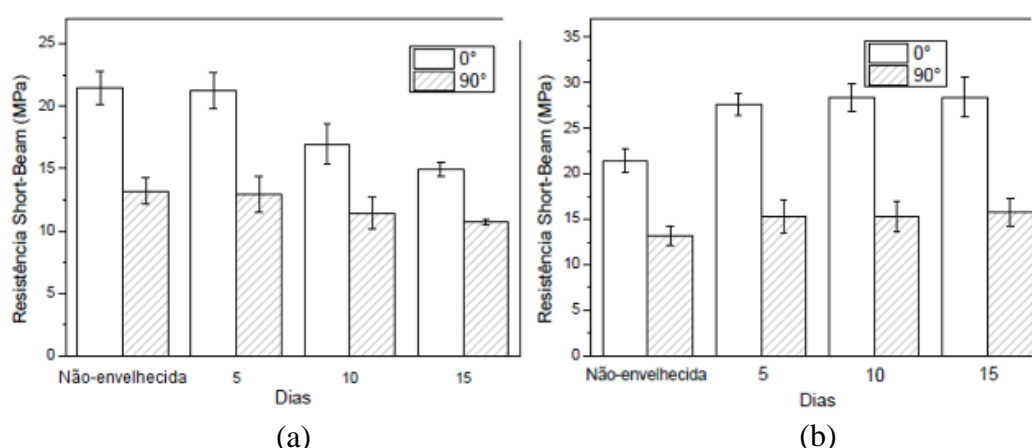


Figura 17 – Resistência à flexão dos corpos de prova envelhecidos a (a) 50°C e (b) 80°C [36].

Tabela 9 – Valores da T_g dos corpos de prova obtidos pelo pico da curva da tangente de delta [36].

Condição	Corpos de prova com fibras orientadas longitudinalmente (0°)	Corpos de prova com fibras orientadas transversalmente (90°)
Não envelhecida	76°C	65°C
15 dias/ 50°C	66°C	68°C
5 dias/ 80°C	59°C	61°C
10 dias/ 80°C	69°C	69°C
15 dias/ 80°C	72°C	75°C

A partir dos dados apresentados foi possível observar uma redução dos valores de resistência à flexão para as amostras condicionadas a 50°C (Figura

17a) e um aumento da resistência a flexão para as amostras condicionadas a 80 °C (Figura 17b). Segundo Angrizani *et al.* [36], a redução da resistência mecânica observada na Figura 17a pode ser atribuída à plastificação da fase matriz. Entretanto, o aumento da resistência mecânica das amostras condicionadas a 80 °C pode estar associado a um processo secundário de reticulação da matriz polimérica, o qual está relacionado ao início da degradação química do material.

Observa-se a partir da Tabela 9 que as amostras não envelhecidas com orientação das fibras a 0° apresentam valores de Tg superiores às amostras com fibras orientadas a 90°. Angrizani *et al.* [36] associou essa diferença ao sentido da aplicação do carregamento no ensaio de *DMA*. No caso dos compósitos com fibras orientadas a 0° o esforço resultante atua na mesma direção das fibras, logo o conjunto matriz-fibra apresenta maior resistência. Na configuração onde as amostras possuem as fibras orientadas a 90° a resistência mecânica é fortemente dependente da fase matriz, a qual apresenta menor resistência. Contudo, estudos realizados por Lorandi *et al.* [37] e Feng *et al.* [38] em compósitos laminados mostraram que o valor da Tg não apresenta variação significativa em função da orientação das fibras, uma vez que a Tg é uma resposta viscoelástica da resina polimérica. Já o módulo de armazenamento ou elástico é influenciado pela orientação das fibras empregadas, segundo Feng *et al.* [38].

Os valores da temperatura de transição vítrea dos compósitos envelhecidos oscilaram acima e abaixo dos valores da Tg das amostras não envelhecidas. Todas as amostras envelhecidas com orientação das fibras igual a 90°, exceto as amostras da condição de 5 dias/80 °C, apresentaram valores superiores de Tg em relação às amostras não envelhecidas. A causa provável para esse comportamento pode ser a extração de produtos solúveis contidos na matriz polimérica. Foi observado que as amostras sob condição de envelhecimento de 15 dias/80 °C foram as que apresentaram maior valor de Tg e maior módulo de armazenamento, confirmando o provável processo de segunda reticulação da matriz polimérica observado no ensaio de flexão (Figura 17b).

2.3.7. Avaliação do comportamento a longo prazo de polímeros para aplicações *offshore* de petróleo e gás.

O artigo de Davies *et al.* [39] avaliou os diversos efeitos do ambiente agressivo encontrado no setor petroquímico *offshore* sobre os materiais compósitos utilizados em estruturas, revestimentos e tubulações submersas. Dentre as análises realizadas, destaca-se a influência da pressão hidrostática na absorção de umidade ao longo do tempo de envelhecimento das amostras.

O envelhecimento consistiu em submeter dois tipos de materiais em um recipiente com água comum, temperatura de 60 °C e pressões de 1 bar (aproximadamente 1 atmosfera), 250 bar e 500 bar. Para cada condição de pressão (500 b, 250 b e 1 b) foram utilizadas 5 amostras por grupo de material. Para o primeiro grupo foram empregadas somente amostras de resina epóxi. O segundo grupo foi composto por amostras de resina epóxi reforçadas com fibras de vidro alinhadas em uma única direção e fração volumétrica de fibras igual a 50 %. As dimensões das amostras utilizadas foram de 50 x 50 x 4 mm e o tempo total de envelhecimento foi de 900 horas (37 dias), aproximadamente.

A Figura 18 apresenta os resultados das medições da absorção de umidade percentual ao longo do tempo de envelhecimento dos dois grupos analisados. A Figura 18a retrata o grupo formado pelas amostras de resina epóxi e a Figura 18b representa o grupo de amostras formado pelo material compósito.

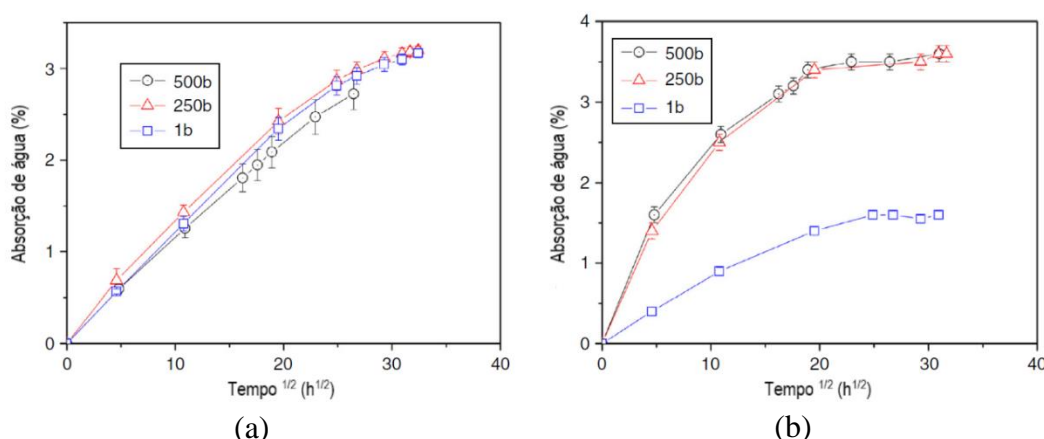


Figura 18 – Absorção de umidade em função da raiz quadrada do tempo de envelhecimento das amostras de (a) resina epóxi e (b) compósito [39].

Observa-se que a pressão hidrostática exerce pouco efeito na absorção de umidade para as amostras contendo apenas o polímero epóxi (Figura 18a).

Entretanto, verificou-se forte influência do aumento da pressão hidrostática na absorção de umidade para o grupo contendo o material compósito (Figura 18b). Imagens obtidas a partir da técnica de microtomografia de raios-x revelaram que o material compósito possuía quantidades elevadas de poros e vazios em relação ao material formado apenas de resina epóxi. Com isso, foi possível concluir que a pressão hidrostática atua nos defeitos presentes na microestrutura do material compósito (poros e vazios), elevando a quantidade de água absorvida pelo mesmo.

2.3.8. Difusão da umidade em compósitos sob pressão hidrostática.

Humeau *et al.* [40] avaliaram o efeito da pressão hidrostática em conjunto com a temperatura na absorção de umidade e nas propriedades mecânicas de materiais poliméricos e compósitos. Para o estudo foi utilizada resina polimérica epóxi pura e um compósito da mesma resina epóxi reforçado com fibras de vidro alinhadas em uma única direção contendo 30 % de fração volumétrica de fibras.

O envelhecimento consistiu em submeter os dois tipos de materiais em água comum a 60 °C sob pressões de 1 bar, 50 bar, 250 bar e 500 bar por um período de tempo de 2520 horas (105 dias), aproximadamente. A absorção de umidade foi medida através do ganho de massa das amostras ao longo do tempo de envelhecimento conforme Equação 6 (pg.38). Foram realizados ensaios mecânicos de resistência à flexão em 4 pontos e de resistência ao cisalhamento interlaminar (*ILSS*) apenas nos corpos de prova de material compósito. As condições de envelhecimento selecionadas para os ensaios mecânicos foram as amostras não envelhecidas; envelhecidas a 1 bar de pressão com absorção de umidade de 1,6 % (ponto de saturação) e a 250 bar de pressão com absorção de umidade de 3,5 % (ponto de saturação). Os resultados tanto da absorção de umidade quanto dos ensaios mecânicos estão dispostos nas Figuras 19 e 20.

Além do envelhecimento, foram realizadas imagens da microestrutura dos dois materiais para a verificação de poros e vazios por meio da microtomografia de raios-x, semelhante ao que foi realizado no estudo de Davies *et al.* [39]. Foi constatado que as amostras de resina epóxi pura possuíam fração de vazios igual a 0 %, aproximadamente. Entretanto, para as amostras do compósito analisado, a fração de vazios ficou compreendida entre 4 % e 8 %.

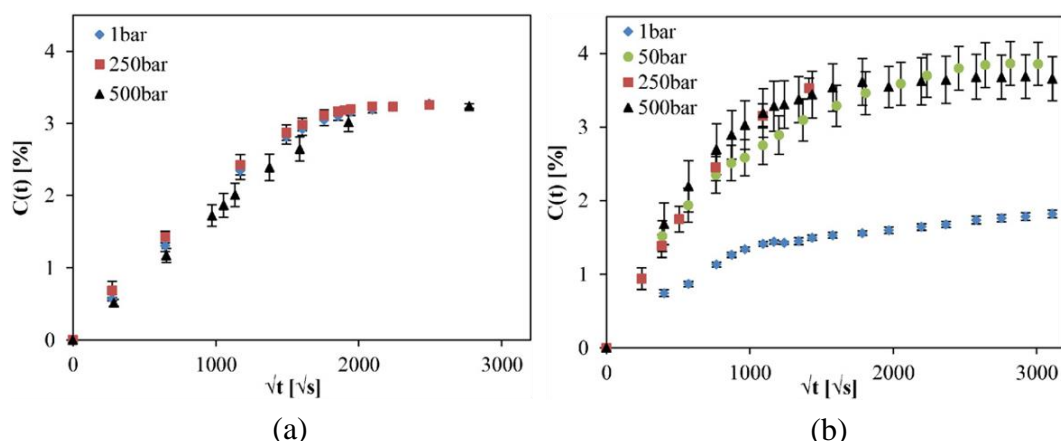


Figura 19 – Absorção percentual de umidade ($C(t)$) em função da raiz quadrada do tempo de envelhecimento para as amostras de (a) resina epóxi pura; (b) compósito de resina epóxi reforçado com fibras [40].

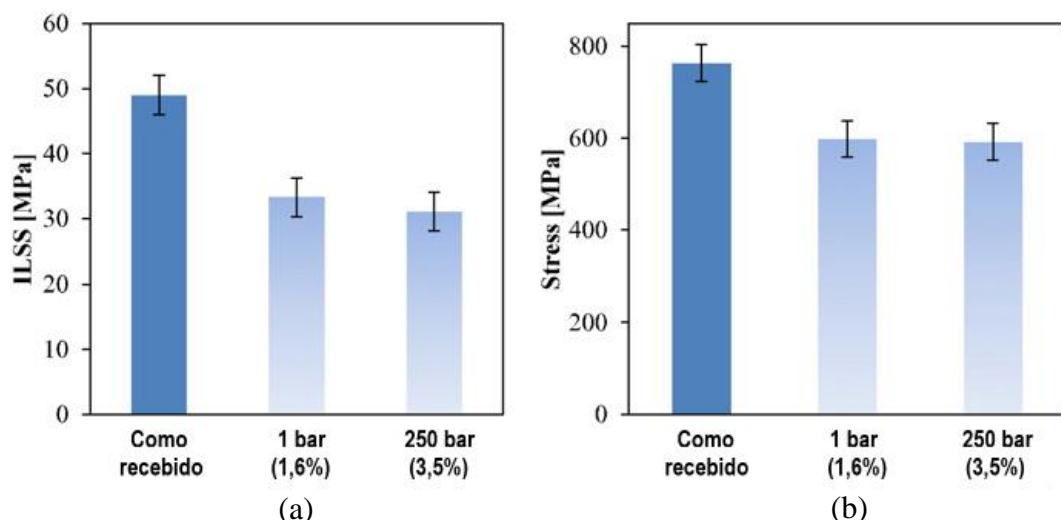


Figura 20 – (a) Resistência máxima ao cisalhamento interlaminar ($ILSS$); (b) Resistência à flexão em 4 pontos das amostras analisadas [40].

Com base nos dados apresentados na Figura 19, Humeau *et al.* [40] concluíram, assim como Davies *et al.* [39], que a pressão hidrostática exerceu influência na absorção de umidade dos materiais compósitos em função da maior quantidade de defeitos presentes. Porém, de acordo com os dados apresentados na Figura 20, a pressão hidrostática não exerceu influência direta na redução da resistência mecânica do compósito. Tanto as amostras submetidas à pressão atmosférica de 1 bar quanto as amostras submetidas a 250 bar apresentaram reduções de resistência mecânica similares. Portanto, a causa provável para a redução da resistência mecânica foi a degradação da região de interface matriz/fibra de vidro devido à presença de água e temperatura.

2.3.9. Efeitos combinados da aplicação de tensão, umidade e temperatura nas propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de vidro.

Abdel-Magid *et al.* [41] realizaram o estudo dos efeitos combinados da tensão, umidade e temperatura nas propriedades mecânicas de materiais compósitos. O material utilizado no estudo foi um compósito de matriz epóxi reforçado com fibras de vidro, fabricado pelo método de laminação contínua e fração volumétrica de fibras de vidro de 52 %. O envelhecimento consistiu em submeter as amostras em água destilada à temperatura ambiente (*RT - Room Temperature*) e à 65 °C. Por meio de um aparato especial, foi aplicada tensão no sentido das fibras do compósito no valor de 20 % da tensão máxima de resistência do compósito durante todo o tempo de envelhecimento.

Os intervalos de tempo de envelhecimento escolhidos foram de 500 horas, 1000 horas e 3000 horas para as amostras condicionadas em temperatura ambiente e de 1000 horas para as amostras condicionadas a 65 °C. Foi realizada a avaliação da absorção de umidade ao final de cada período de envelhecimento e foram feitos ensaios mecânicos das amostras. Os resultados obtidos da absorção de umidade e dos ensaios mecânicos estão apresentados na Figura 21 e Tabela 10, respectivamente.

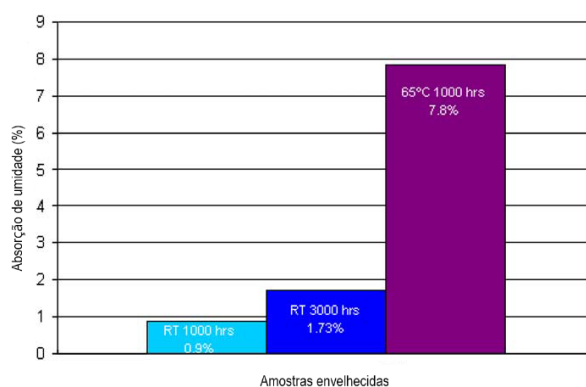


Figura 21 – Absorção de umidade percentual das amostras após o tempo de envelhecimento de 1000 horas e 3000 horas [41].

Tabela 10 – Resultados dos ensaios mecânicos das amostras não envelhecidas e envelhecidas [41].

Condição	Resistência mecânica (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação máxima (%)
Não envelhecida	767 ± 36	$36,5 \pm 1,3$	$2,2 \pm 0,1$
<i>RT</i> @ 500 h	$808 \pm 8,0$	$32,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,0$
<i>RT</i> @ 1000 h	776 ± 56	$31,5 \pm 3,1$	$2,6 \pm 0,0$
<i>RT</i> @ 3000 h	499 ± 28	$33,2 \pm 3,0$	$1,5 \pm 0,05$
65 °C @ 1000 h	628 ± 63	$26,1 \pm 1,2$	$2,6 \pm 0,4$

É possível observar a partir da Figura 21 que a temperatura teve influência na absorção de umidade pelo compósito, assim como foi visto nos trabalhos citados anteriormente. A Tabela 10 mostra que houve redução dos valores dos módulos de elasticidade e aumento na deformação máxima de ruptura em relação às amostras não envelhecidas, exceto para a condição de envelhecimento em temperatura ambiente por 3000 horas (em relação a deformação). As amostras envelhecidas em temperatura ambiente por períodos de 500 horas e 1000 horas apresentaram aumento na resistência mecânica, porém as demais amostras condicionadas apresentaram redução da resistência mecânica em comparação com as amostras de controle não envelhecidas. Entretanto, ao analisar o desvio padrão dos valores da resistência mecânica é possível observar que a condição não envelhecida e a condição *RT@1000h* apresentaram valores estatisticamente iguais de resistência mecânica.

A redução dos valores do módulo de elasticidade e aumento da deformação máxima de ruptura estão associados ao efeito plastificante causado pela água, a qual enfraquece a ligação interfacial entre as fases matriz e fibra. Abdel-Magid *et al.* [41] citam que o aumento da resistência mecânica observado nas amostras sob condições de *RT@500h* e *RT@1000h* não está associado à plastificação, e sim ao carregamento de 20 % aplicado ao compósito ao longo do envelhecimento. Em outro estudo realizado por Abdel-Magid *et al.* [42], chegou-se à conclusão que, para curtos períodos, a tensão constante aplicada durante o envelhecimento promove o alinhamento das fibras no sentido da aplicação do carregamento. Com isso, haveria uma melhora na distribuição de carga entre fase matriz/reforço resultando em um ganho de resistência mecânica. Entretanto, uma vez realizado o processo de cura da resina polimérica na fabricação do compósito, as fibras envolvidas pela matriz não são reorientadas por esforços externos. É importante

ressaltar também que, ao aplicar 20 % de pré-tensionamento durante o período de envelhecimento, Abdel-Magid *et al.* [41] submeteram as amostras ao efeito de fluência, tal como realizado por Abdel-Magid *et al.* [42]. O efeito de fluência pode ter alterado a microestrutura ou a relação interfacial entre matriz/fibra do compósito, sobrepondo-se ao efeito do envelhecimento no comportamento mecânico.

O envelhecimento das amostras sob condições de *RT@3000h* resultou na perda de propriedades do material e na propagação rápida de trincas na fase matriz, ocasionando diminuição da deformação máxima e perda de resistência mecânica. Por fim, a redução do módulo de elasticidade e aumento da deformação máxima das amostras envelhecidas a 65 °C estão relacionados ao efeito da plastificação da fase matriz. A redução não acentuada da tensão máxima pode estar associada à mudança do tipo de ligação existente na região de interface matriz/fibra e da interação da água e temperatura com as fases presentes. A água absorvida pelo compósito reage com a camada de *sizing* aplicada, rompendo as ligações químicas na região de interface entre matriz e fibra de vidro. Este processo é evidenciado por imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras. Segundo Abdel-Magid *et al.* [41], a água presente na região de interface estabelece ligações do tipo pontes de hidrogênio entre a matriz e a fibra, substituindo as ligações químicas primárias que foram rompidas e mantendo de maneira satisfatória a adesão e transferência de carga entre as fases. A temperatura atua de maneira combinada com a água, causando a relaxação de tensão na matriz polimérica, a qual impede a rápida propagação de trincas e, conseqüentemente, a fratura frágil do material. Entretanto, o postulado proposto por Abdel-Magid *et al.* [41] para a redução da tensão máxima das amostras envelhecidas a 65 °C deve ser melhor estudado, visto que a cinética de absorção de umidade é fortemente afetada pela temperatura, a qual acelera o processo de degradação e de perda de propriedades mecânicas do material.

2.3.10. Considerações finais sobre os artigos citados

O estudo realizado por Ray [29] mostrou que a combinação da absorção de umidade e temperatura afetou as propriedades mecânicas dos compósitos laminados e que o mecanismo de absorção de água é influenciado pela afinidade

entre a resina e fibra empregadas. Quando a ligação interfacial matriz/fibra possui boa adesão, o mecanismo de absorção de água pelo compósito é, essencialmente, difusional. Entretanto, compósitos que possuem adesão interfacial matriz/fibra fraca apresentam defeitos internos, os quais permitem que a água seja absorvida por capilaridade através de vazios e fissuras na região de interface. Em ambos os casos a absorção de umidade implica em aumento de volume do compósito gerando trincas, fissuras e tensões internas. A temperatura causa o efeito de expansão térmica, gera defeitos internos e acelera o processo de absorção de água, independentemente do mecanismo de absorção [36].

Foi possível destacar que a absorção de umidade independe da direção das fibras presentes no compósito, porém a área da superfície de contato do compósito com a umidade exerce influência no coeficiente de difusão da água.

De maneira geral, o efeito do envelhecimento higrotérmico e de outros fluidos, como óleo lubrificante, provocam a plastificação do compósito, reduzindo a rigidez (*stiffness*) [30] e aumentando a deformação máxima [41]. Entretanto, a combinação do efeito plastificante do envelhecimento, da microestrutura do material e da natureza do esforço podem resultar em um efeito contrário ao esperado, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a deformação máxima de ruptura [34].

Outro fator relevante observado nos estudos foi o esmaecimento da cor das amostras em função da reação química da fase matriz com os agentes de envelhecimento. O aumento da rugosidade superficial das amostras devido ao processo de *blooming*, o qual age na camada externa da resina, esfarelando-a e expondo as fibras também foi observado [30, 32].

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi afetada pelo efeito higrotérmico, visto que há interação química da água com a fase matriz e a temperatura a qual o compósito é submetido pode resultar em processos de pós cura ou de segunda reticulação da resina polimérica [36]. A pressão hidrostática exerce influência de maneira secundária na degradação dos compósitos, atuando nos defeitos internos presentes na microestrutura dos materiais, como poros e trincas, facilitando e aumentando a absorção de umidade [35, 39, 40].

Por fim, foi observado que o fenômeno de fluência pode provocar efeitos contrários ao esperado do processo de plastificação em função do envelhecimento higrotérmico [41, 42].

3 Procedimento Experimental

3.1. Material empregado

O material utilizado neste estudo foi fabricado por uma empresa especializada em tubulações poliméricas e compósitas de matriz polimérica. Essas tubulações são empregadas em serviços de transporte de produtos característicos do setor de óleo e gás, como água comum e de resfriamento, drenagem e alguns tipos de óleos lubrificantes.

Para o procedimento experimental, foram cedidos dois segmentos de tubulação compósita de matriz polimérica epóxi reforçada com fibras de vidro e carbono, com frações volumétricas de resina e fibras desconhecidas, fabricada pelo método de enrolamento filamental. Os tubos apresentavam dimensões de, aproximadamente, 900 mm de comprimento, diâmetro nominal de 50,8 mm e espessura de parede de 2,53 mm. Os valores de temperatura e pressão máxima de operação da tubulação são de 93 °C e 20 bar, respectivamente, conforme informações dadas pelo fabricante. As informações sobre a disposição das fibras e *lay up* são desconhecidas. A Figura 22 mostra o material recebido.



Figura 22 – Tubulação de compósito reforçada por fibras de vidro e de carbono.

3.1.1. Preparação das amostras

As tubulações foram cortadas utilizando-se uma serra de fita para a obtenção de amostras em formato de anel circular com largura de 30 milímetros.

Posteriormente, as amostras foram usinadas em um torno universal para que fossem removidas as rebarbas da etapa de corte. As Figuras 23 e 24 apresentam o processo de corte/usinagem da tubulação e as amostras acabadas, respectivamente.

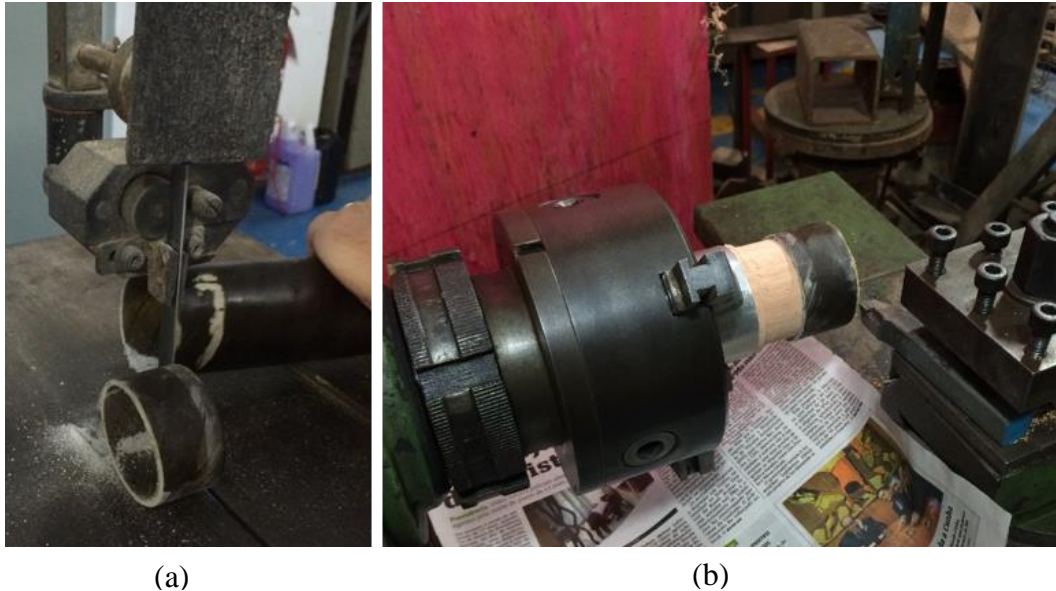


Figura 23 – Corte da tubulação utilizando serra de fita (a) e usinagem em torno convencional (b).



Figura 24 – Amostras acabadas obtidas após as etapas de corte e usinagem.

Ao todo foram obtidas 42 amostras de anel circular de 30 mm. Um dos anéis circulares (Figura 24) foi selecionado e dividido em outros três anéis com largura de 10 mm, aproximadamente, para a realização do ensaio sonoro, conforme

apresentado na Figura 25. Em função da limitação física do copo de alta pressão, a largura do anel utilizado na condição em água, 60 °C e pressão de 10 bar (A60@10bar) foi de 5 mm.



Figura 25 – Amostras de anel circular de 10 mm.

Outro anel de 30 mm de largura foi cortado originando amostras menores, retangulares. A posição e o sentido de corte das amostras foram realizados conforme ilustra a Figura 26a e as amostras usinadas estão mostradas na Figura 26b. Foram usinadas 18 amostras retangulares com dimensões médias de 20 mm x 6 mm x 2 mm, aproximadamente.

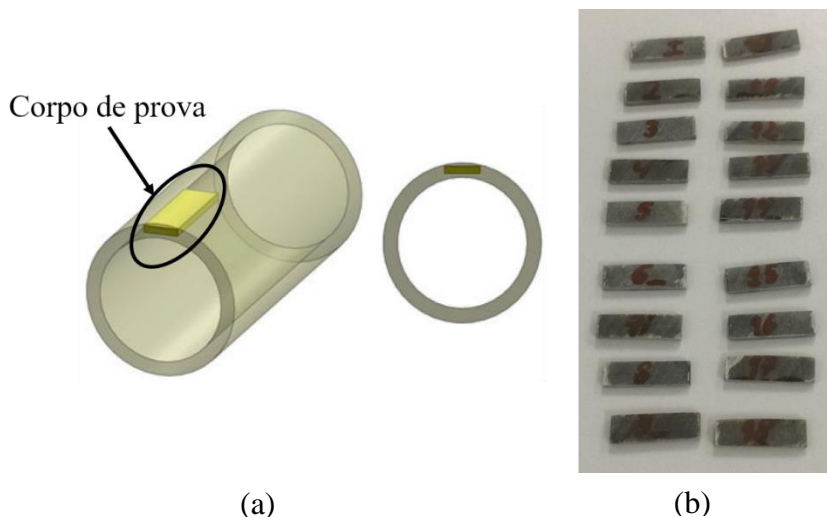


Figura 26 – (a) Orientação de corte das amostras retangulares, adaptado de Hernández *et al.* [43]; (b) Resultado final das amostras retangulares.

De todas as amostras obtidas, 4 anéis de 30 mm e 1 amostra do tipo retangular não foram envelhecidas e foram caracterizadas na condição de como fabricado ou virgem. O restante das amostras foi submetido ao processo de envelhecimento. As dimensões dos corpos de prova utilizados estão apresentadas no Anexo A.

Todas as amostras foram pesadas antes e depois de cada período de envelhecimento. Análises visuais, ensaios mecânicos destrutivos e não destrutivos também foram realizados.

As amostras em formato de anel circular de 30 mm foram utilizadas para o ensaio de achatamento sob placas paralelas e colorimetria. Já as amostras em formato de anel circular de 10 mm de comprimento foram utilizadas para o ensaio sonoro. As amostras retangulares foram utilizadas para a análise de *DMA* – Análise Dinâmico-Mecânica (*Dynamic Mechanical Analysis*). Uma amostra com geometria de anel circular não envelhecida foi selecionada para a análise de microscopia digital e caracterização da microestrutura.

3.2. Envelhecimento

O envelhecimento consiste em submeter as amostras por um determinado período a ambientes e condições de degradação similares ou aceleradas com relação às usuais.

Com o objetivo de estudar os efeitos dos agentes de degradação no comportamento mecânico do compósito a longo prazo, o tempo total de envelhecimento das amostras foi de 12 meses (365 dias), exceto para as amostras retangulares, as quais foram envelhecidas por 4 meses. As variáveis de pressão e temperatura utilizadas no processo de envelhecimento foram selecionadas conforme sugere Telles [20] e, também, pelas próprias limitações da tubulação, como temperatura e pressão máximas de operação. Os fluidos utilizados no envelhecimento foram de água comum (*tap water*) e óleo lubrificante mineral, pois são os fluidos para os quais os tubos foram projetados e/ou têm maior probabilidade de entrarem em contato durante sua vida útil.

Foram estabelecidas três condições de envelhecimento, a saber: envelhecimento em água comum (*tap water*), temperatura de 60 °C e pressão atmosférica (A60@atm); envelhecimento em óleo lubrificante mineral, especificação API-4/SL (15W-40), a 60 °C e pressão atmosférica (O60@atm); envelhecimento em água comum (*tap water*) a 60 °C e pressão de 10 bar ou 10 atmosferas, aproximadamente (A60@10bar).

O tempo total de envelhecimento foi dividido em intervalos de 4, 8 e 12 meses, onde em cada intervalo de tempo um grupo de amostras foi analisado. A

Tabela 11 detalha a quantidade de amostras envelhecidas por período e ensaio realizado.

Tabela 11 – Quantidade de amostras utilizadas por condição de envelhecimento, período e ensaio realizado.

Condição	Ensaio de Achatamento 4/8/12 meses*	Ensaio colorimétrico 4/8/12 meses*	Ensaio de DMA 4/8/12 meses	Ensaio Sonoro 4/8/12 meses
A60@atm	6 / 6 / 6	6 / 6 / 6	3 / 0 / 0	1 / 1 / 1**
O60@atm	0 / 5 / 5	0 / 5 / 5	2 / 0 / 0	1 / 1 / 1**
A60@10bar	4 / 0 / 4	4 / 0 / 4	1 / 0 / 0	0 / 0 / 1***

* As amostras utilizadas no ensaio colorimétrico e de achatamento foram as mesmas;

** Foi utilizada apenas 1 amostra para todo o período analisado;

***Houve a análise da amostra apenas com 12 meses de envelhecimento.

As amostras utilizadas no ensaio de achatamento foram as mesmas utilizadas no ensaio colorimétrico.

Em função do ensaio sonoro não ser destrutivo, foi utilizada apenas 1 amostra, tipo anel circular de 10 mm, para cada condição de envelhecimento durante todo o período, inclusive para a determinação do referencial não envelhecido.

Por limitações do equipamento e tempo só foi possível o envelhecimento e análise de 4 amostras (tipo anel circular de 30 mm) para o período de 4 e 12 meses da condição A60@10bar. Idem para a avaliação das amostras retangulares (ensaio de DMA) de todas as condições, as quais só foi possível o envelhecimento por 4 meses. Por fim, o ensaio sonoro só foi realizado na amostra envelhecida por 12 meses na condição A60@10bar.

Não foi realizado ensaio de achatamento e colorimétrico das amostras do tipo anel circular de 30 mm para o período de 4 meses de envelhecimento na condição O60@atm.

3.2.1. Envelhecimento higrotérmico a 60 °C e pressão atmosférica (A60@atm)

Para a condição de envelhecimento A60@atm, foram utilizadas 18 amostras em formato de anel circular de 30 mm, 1 amostra em formato de anel circular de 10 mm e 3 amostras retangulares, conforme a Tabela 11. As amostras foram

colocadas em béqueres com água comum (Figura 27) e os mesmos foram imersos em uma banheira térmica do fabricante Novatecnica, modelo NT265, com temperatura controlada no valor de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 28).

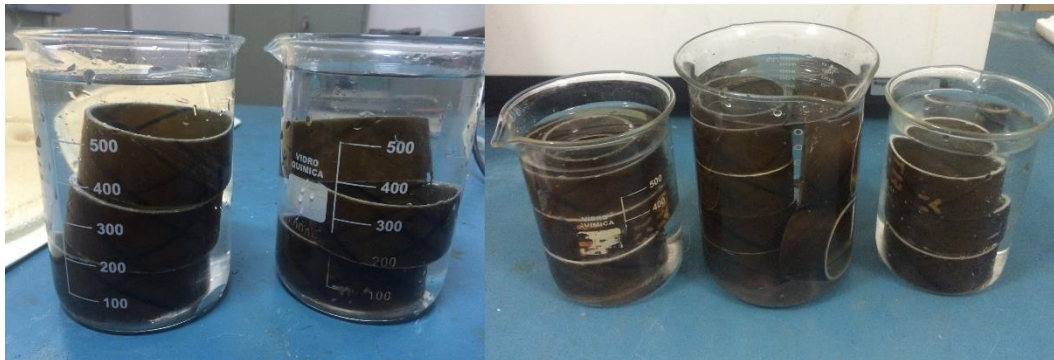


Figura 27 – Amostras condicionadas em água comum, temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica.



Figura 28 – Equipamento de Banho Maria do fabricante Novatecnica, modelo NT265.

3.2.2. Envelhecimento em óleo lubrificante mineral a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica (O60@atm)

Na condição de envelhecimento O60@atm foram utilizadas 10 amostras de anel circular de 30 mm, 2 amostras retangulares e 1 amostra de anel circular de 10 mm, conforme Tabela 11.

As amostras foram distribuídas em 3 béqueres contendo óleo lubrificante mineral e colocados no equipamento de Banho Maria juntamente com os béqueres da condição A60@atm. A Figura 29 apresenta as amostras dentro dos béqueres.

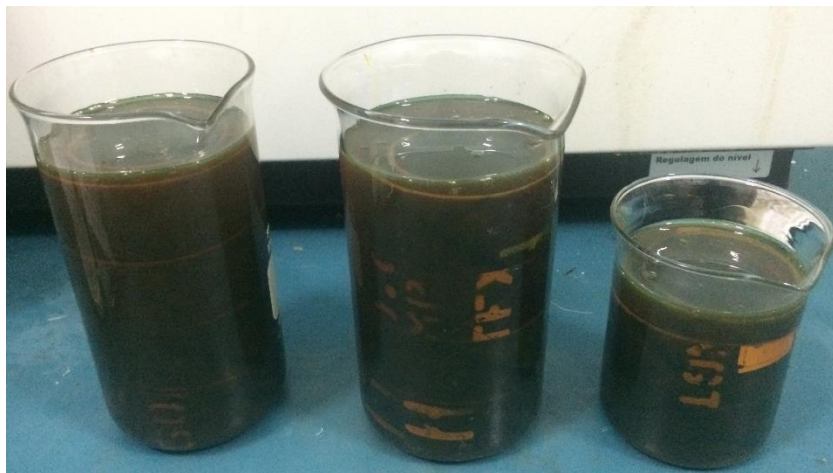


Figura 29 – Amostras condicionadas em óleo lubrificante mineral, temperatura de 60 °C e pressão atmosférica.

3.2.3. Envelhecimento higrotérmico a 60 °C e pressão de 10 bar (A60@10bar)

A condição de envelhecimento A60@10bar foi realizada em uma autoclave. Devido a limitações do equipamento, foram envelhecidas 8 amostras de anel circular de 30 mm, 1 amostra de anel circular de 10 mm e 1 amostra retangular, conforme Tabela 11.

A autoclave possui sensores acoplados a uma controladora lógica onde os valores de temperatura e tempo de envelhecimento são ajustados. A pressão do sistema foi fornecida por um cilindro de nitrogênio, o qual é um gás inerte. A Figura 30a apresenta as amostras dentro do recipiente de alta pressão e a Figura 30b mostra o equipamento completo utilizado no envelhecimento.

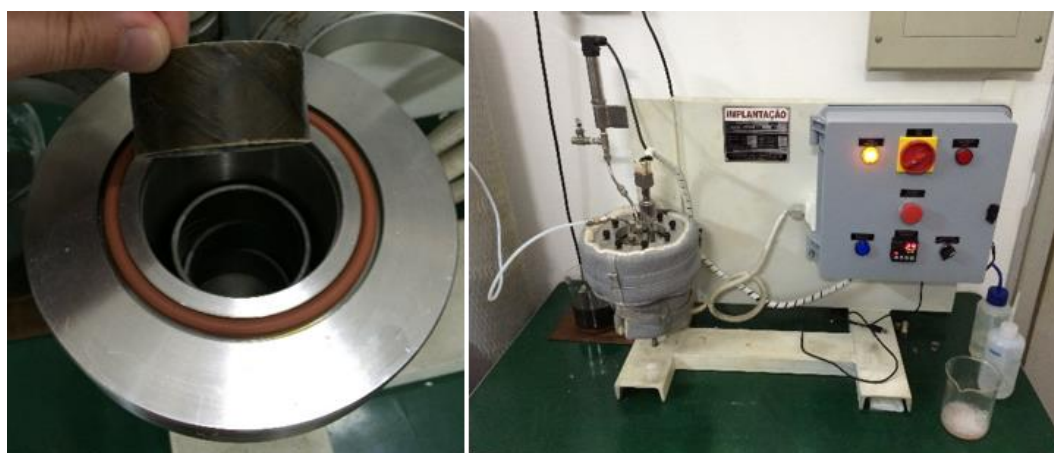


Figura 30 – (a) Amostras condicionadas na autoclave e (b) equipamento completo.

3.3. Ensaaios e análises realizadas

3.3.1. Ensaio de achatamento sob placas paralelas

A resistência mecânica das amostras não envelhecidas e envelhecidas foi medida a partir do ensaio de achatamento sob placas paralelas. Foi utilizado um equipamento universal de ensaios do fabricante Oswaldo Filizola, modelo AME com capacidade de carga de 2kN. Este ensaio segue a norma ASTM D2412 e tem por objetivo determinar a força máxima de resistência, deflexão do diâmetro e rigidez da amostra em função do carregamento sob placas paralelas.

As amostras em formato de anel circular de 30 mm de largura são posicionadas entre duas placas paralelas, uma placa inferior fixa à base e outra placa superior móvel, com a seção transversal perpendicular às placas. Após a tangência da placa móvel na geratriz superior da amostra tubular o ensaio é iniciado. A placa superior se move contra a amostra achatando-a com velocidade constante de avanço de 10 mm/min, conforme a ASTM D2412.

O ensaio de achatamento é encerrado quando a deflexão do diâmetro da amostra tubular alcançar 30 % ou quando houver falha da amostra, conforme orienta a ASTM D2412. Ao final do ensaio são obtidos gráficos do carregamento *versus* tempo, os quais são convertidos a partir da velocidade do ensaio em carregamento *versus* variação do diâmetro.

A norma ASTM D2412 sugere que sejam observados o carregamento e a deflexão da ocorrência da primeira trinca, fissura, delaminação ou ruptura do corpo de prova. A Figura 31 mostra o equipamento utilizado para o ensaio de achatamento.



Figura 31 – Equipamento universal de ensaios Oswaldo Filizola, modelo AME-2kN.

3.3.2. Análise Dinâmico-Mecânica (*Dynamic Mechanical Analysis - DMA*)

A análise de *DMA* é uma técnica bastante utilizada com o objetivo de se comparar as propriedades macroscópicas com as propriedades termomecânicas e viscoelásticas das resinas poliméricas e de compósitos de matriz polimérica. A técnica de *DMA* determina tais propriedades termomecânicas em função de alguns parâmetros como temperatura, tempo, frequência e deformação do material [44].

O ensaio foi realizado pelo método de flexão em três pontos (*Three Point Bending*), o qual consiste no apoio da amostra retangular em dois pontos fixos na base e um terceiro apoio em formato de cunha na região central superior da amostra, o qual aplica uma força oscilatória (senoidal). Simultaneamente à aplicação do carregamento oscilatório, a amostra é aquecida gradualmente até a temperatura desejada.

Três curvas em função da temperatura são obtidas ao final do ensaio, a saber: curva do Módulo de armazenamento (E'), o qual representa a parte elástica do material; curva do Módulo de perda (E''), o qual representa a parte viscosa da amostra; e a curva do Fator de perda ou Amortecimento ($\tan \delta$). A partir das três curvas é possível a determinação de algumas propriedades, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g) [44]. A Tabela 12 apresenta os parâmetros experimentais utilizados na técnica de *DMA*.

Tabela 12 – Parâmetros selecionados na técnica de *DMA*.

Parâmetro	Valor
Frequência	1 Hz
Força Estática	660 mN
Força Dinâmica	600 mN
Taxa de aquecimento	3 °C/min
Faixa de temperatura	30 °C - 250 °C

3.3.3. Ensaio sonoro

O ensaio sonoro é uma técnica não destrutiva de excitação por impulso a qual possibilita a determinação dos coeficientes elásticos, como os módulos de elasticidade longitudinal e transversal, a partir da frequência natural de vibração de um corpo de prova com geometria padronizada. A técnica segue as diretrizes e

os cálculos da norma ASTM E1876. A dinâmica do ensaio consiste na excitação a partir de um impacto mecânico proveniente de um dardo, o qual gera frequências de vibração na amostra. Um microfone de eletreto é utilizado para a captação da resposta acústica da excitação. Todo o sistema está acoplado a um software que realiza o tratamento matemático do sinal captado e obtém os espectros de frequência por transformada rápida de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) [45].

Com base no espectro de frequência e nas informações das propriedades físicas e geométricas da amostra analisada, como massa e suas dimensões, são determinados diretamente os módulos elásticos dinâmicos. O ensaio sonoro foi realizado no equipamento *Sonelastic*®. A Figura 32 apresenta o equipamento utilizado.

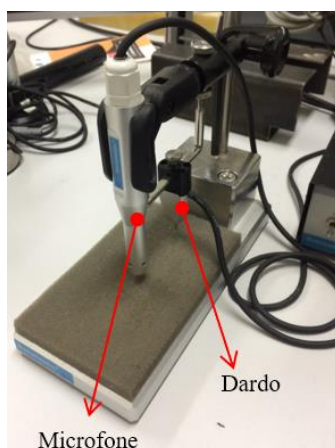


Figura 32 – Equipamento *Sonelastic*® utilizado para o ensaio sonoro.

3.3.4. Avaliação da massa

Com o objetivo de se determinar a absorção de umidade e de óleo lubrificante das amostras, foi realizada a medição da massa das mesmas antes e depois de cada período de envelhecimento. Foi utilizada uma balança de precisão ($\pm 0,0001\text{g}$) e o procedimento experimental seguiu a orientação da norma ASTM D570-98. Para a medição da massa das amostras submetidas a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, as mesmas foram resfriadas em água à temperatura ambiente, secas com papel toalha e colocadas na balança de precisão imediatamente, a fim de evitar perda de umidade para o ambiente, conforme a norma ASTM D570-98.

3.3.5. Análise Colorimétrica

A superfície externa das amostras em formato de anel circular de 30 mm foi analisada por meio de um colorímetro, modelo DeltaVista 450G do fabricante DeltaColor, com o objetivo de se tentar determinar a correlação do envelhecimento e das propriedades mecânicas com a mudança de cor das amostras. O instrumento é capaz de medir a luminosidade (*lightness*) e cor (*chroma*), fornecendo resultados nas escalas cromatográficas L^*a^*b (CIE L^*A^*B) e L^*c^*h (CIE L^*C^*H).

De acordo com a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) a escala L^*a^*b é baseada na oposição de cores em coordenadas retangulares, onde “L” representa a luminosidade, “a” representa a oposição entre vermelho ($a = +60$) e verde ($a = -60$) e “b” representa a oposição entre as cores amarela ($b = +60$) e azul ($b = -60$). Os parâmetros “a” e “b” correspondem à abcissa e à ordenada, respectivamente, do plano cartesiano e “L” o eixo “Z”. Já o sistema L^*c^*h utiliza a mesma plataforma de cor do sistema L^*a^*b , porém as coordenadas são polares, onde “L” representa a luminosidade, “c” é a coordenada radial e “h” é a coordenada angular [46]. É importante ressaltar que as duas escalas retornam o mesmo resultado.

3.3.6. Análise da microestrutura

A análise da microestrutura da tubulação utilizada nesse trabalho foi realizada a partir do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e do Microscópio Óptico (MO). As duas técnicas de microscopia foram necessárias em função dos materiais que compõem a amostra.

No MEV as imagens são formadas a partir da interação de um feixe colimado de elétrons, provenientes de uma fonte, com a superfície da amostra. Uma região de interesse da amostra é determinada e realiza-se a varredura dessa área pelo feixe de elétrons. No processo de varredura ocorrem alguns tipos de interações, dentre as quais destaca-se a interação elástica [47].

A interação elástica resulta nos elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons - BSE*), os quais não perdem energia para amostra. Os elétrons retroespalhados do feixe de varredura penetram na superfície da amostra e são atraídos pelos átomos da mesma. Esse processo altera a trajetória retilínea de

penetração fazendo com que os elétrons do feixe de varredura circulem pelos átomos da amostra. Uma parcela dos elétrons retroespalhados retorna à superfície da amostra e são coletados por um detector, o qual gera um sinal elétrico com intensidade proporcional à quantidade de elétrons detectados. A quantidade de sinal que retorna da superfície da amostra está relacionada com o número atômico dos átomos que a compõem. Materiais que possuem número atômico similar geram sinais de mesma intensidade média e não apresentam contraste suficiente entre si na imagem formada [47].

Como a matriz polimérica epóxi e as fibras de carbono são essencialmente compostas de carbono, ambas são praticamente indistinguíveis pelo MEV. Logo, apenas as fibras de vidro apresentam contraste satisfatório nas imagens obtidas, justificando a utilização de um método de microscopia complementar. O modelo do MEV utilizado foi o JSM série 6510, fabricante JEOL e a microscopia foi realizada em baixo vácuo em função da amostra não ser condutora de eletricidade.

No Microscópio Óptico, ao contrário do MEV, a formação da imagem envolve a reflexão de luz. O método utilizado na microscopia óptica foi o de campo claro (*Bright Field*). Nesse método os feixes de luz de uma fonte são focalizados por uma lente objetiva e incidem na superfície da amostra. Os feixes que são refletidos de modo especular e retornam para a lente objetiva do microscópio são captados pela câmera do tipo *CCD* (*Charge Coupled Device*). Já os feixes de luz que são absorvidos pela amostra ou que são desviados no instante em que incidem na superfície da amostra e não retornam para a lente objetiva, não são captados pela câmera *CCD*. O resultado desse processo é uma imagem cujos objetos que causaram a absorção ou o desvio dos feixes de luz aparecem escuros contra um fundo claro (objetos que refletiram luz de maneira especular e foram captados pela câmera *CCD*). O microscópio óptico utilizado foi da *Carl Zeiss Microscopy*, automatizado e controlado via software *AxioVision*.

3.3.6.1. Preparação superficial da amostra

Antes da caracterização da microestrutura do compósito a partir das microscopias óptica e eletrônica de varredura, foi necessária a preparação da superfície da amostra analisada. Essa etapa ajuda a revelar detalhes importantes da microestrutura, além de eliminar possíveis sujeiras e imperfeições de relevo da

superfície da amostra, como desalinhamento e falta de paralelismo, as quais prejudicam a qualidade da imagem formada. Apesar do MEV não necessitar de uma preparação especial da superfície da amostra, a mesma é essencial para a análise no MO, uma vez que o processo de formação da imagem envolve a interação de luz com a superfície da amostra. O processo de preparação da amostra foi composto pelas etapas de corte, embutimento, lixamento e polimento da superfície da mesma.

A etapa de corte tem o objetivo de determinar a posição e seção da amostra a ser analisada. Para a caracterização da microestrutura do compósito tubular, foi realizado o corte em dois pontos aleatórios da parede tubular de um dos anéis circulares e sua respectiva seção transversal foi escolhida para a preparação superficial.

Para facilitar o manuseio e o posicionamento nos microscópios, a amostra foi embutida em um molde retangular utilizando-se uma resina termofixa, a qual não envolve temperatura no processo de endurecimento. Sendo assim, não houve qualquer dano ou alteração da microestrutura do compósito durante o processo. Após a cura da resina de embutimento a amostra foi retirada do molde e levada para as etapas de lixamento e polimento.

O lixamento da amostra embutida visou garantir a planicidade e paralelismo da superfície a ser analisada. Esta etapa também é importante para eliminar possíveis imperfeições externas à amostra, como rebarbas provenientes da etapa de corte e óxidos aderidos (para casos onde o material utilizado seja um metal). Foram utilizadas lixas d'água com numerações de 220, 320, 400, 500 e 1200, necessariamente nessa ordem. As lixas foram fixadas em uma lixadeira automatizada de bancada.

No início do processo de lixamento foi utilizada a lixa de numeração 220 para se obter uma retirada grosseira de material da amostra. Conforme a lixa era trocada para uma de numeração maior, o grau de retirada de material da amostra era menor e, conseqüentemente, o acabamento da superfície lixada era maior. O sentido e a direção de lixamento da amostra foram sempre os mesmos até a troca de lixa. A cada troca de lixa a amostra era girada 90° em relação a sua posição de lixamento anterior. Um fio d'água foi utilizado para auxiliar a refrigeração e a lavagem das partículas desprendidas da amostra sobre a lixa durante o processo de lixamento.

Após a etapa de lixamento a amostra foi lavada com água e levada até a politriz para a realização do polimento. Esta etapa tem o objetivo de eliminar os arranhões superficiais da etapa de lixamento e conferir acabamento superficial satisfatório para a microscopia óptica. O polimento foi realizado em uma politriz de bancada e foram utilizadas três granulometrias de pasta de diamante, a saber: 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m, necessariamente nessa ordem. Em todo o processo de polimento foi utilizado um fio de álcool etílico hidratado como fluido refrigerante. A Figura 33 mostra o resultado da amostra após as etapas de preparação superficial, bem como a região escolhida para a análise da microestrutura.

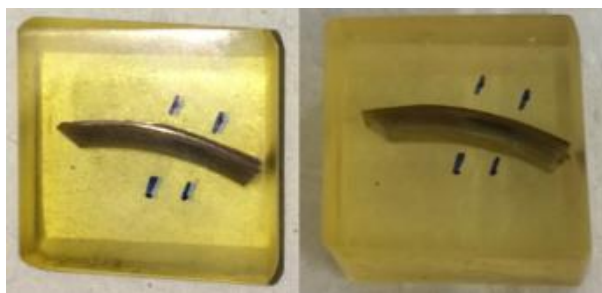


Figura 33 – Resultado do processo de embutimento e de preparação da superfície da amostra.

4 Resultados e discussões

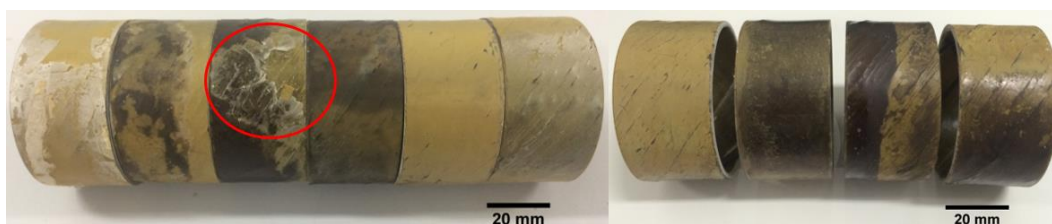
Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados dos ensaios visuais, mecânicos e térmicos das amostras envelhecidas e não envelhecidas.

4.1. Análise visual dos corpos de prova após o envelhecimento

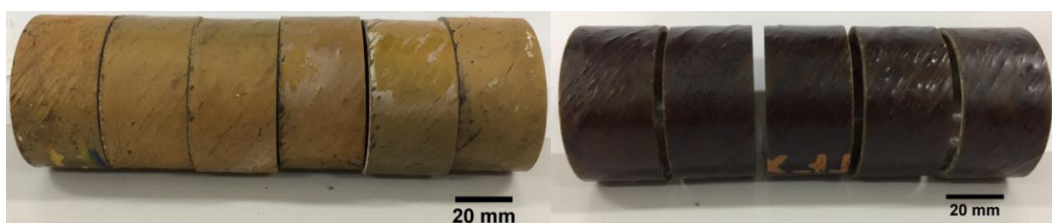
Após os períodos de envelhecimento, o aspecto visual de todas as amostras foi analisado de maneira qualitativa para a verificação de mudanças macroscópicas de cor. As Figuras 34 a 37 mostram o aspecto visual das amostras utilizadas nos experimentos para cada período analisado.



Figura 34 – Amostras não envelhecidas (como recebido).



(a) (b)
Figura 35 – (a) Amostras condicionadas em A60@atm por 4 meses; (b) Amostras condicionadas em A60@10bar por 4 meses.



(a) (b)
Figura 36 – (a) Amostras condicionadas em A60@atm por 8 meses; (b) Amostras condicionadas em O60@atm por 8 meses.

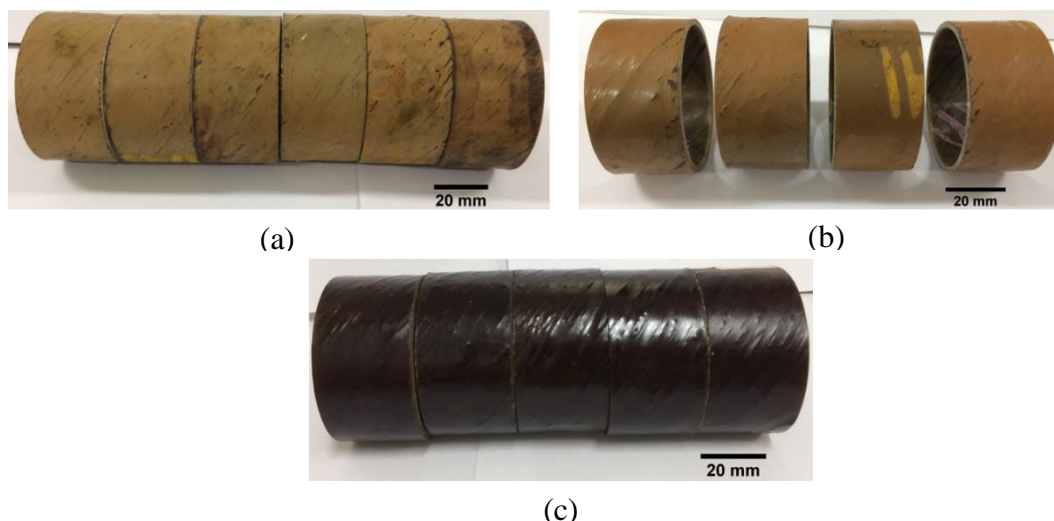


Figura 37 – (a) Amostras condicionadas em A60@atm por 12 meses; (b) Amostras condicionadas em A60@10bar por 12 meses; (c) Amostras condicionadas em O60@atm por 12 meses.

Ao final do período de 4 meses de envelhecimento (Figura 35), as amostras condicionadas em água apresentaram amarelamento total e/ou parcial. As amostras condicionadas em A60@atm mostraram-se mais afetadas pelo condicionamento, destacando-se o descolamento da resina da superfície externa em um dos corpos de prova, conforme Figura 35a. As amostras da condição A60@10bar não apresentaram descolamento superficial de resina, porém foi observado amarelamento total da superfície externa em uma das amostras e parcial nas demais (Figura 35b).

Todas as amostras condicionadas por 8 meses em água apresentaram amarelamento total de maneira uniforme e sem descolamento de parte da camada superficial da resina (Figura 36a). As amostras envelhecidas em óleo (Figura 36b) apresentaram discreto escurecimento da superfície externa em relação às amostras não envelhecidas. Não foram observados danos na superfície externa das mesmas.

Ao término dos 12 meses de envelhecimento, as amostras condicionadas em A60@atm (Figura 37a) e A60@10bar (Figura 37b) apresentaram amarelamento externo total, sem a presença de descolamento da superfície externa de resina. As amostras condicionadas em óleo (Figura 37c) mostraram-se inalteradas em relação às amostras condicionadas por 8 meses (Figura 36b).

4.2. Ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas

Os cálculos e análises dos resultados do ensaio mecânico de achatamento lateral sob placas paralelas foram realizados com base nos dados contidos no intervalo de zero a 30 % de deflexão do diâmetro interno das amostras.

Os gráficos da força aplicada (F) no ensaio mecânico *versus* o deslocamento vertical do diâmetro interno (δ_y) de um corpo de prova de cada condição de envelhecimento estão representados nas Figuras 38-41, representando os períodos de 0, 4, 8 e 12 meses de envelhecimento, respectivamente. Os gráficos completos de todas as amostras utilizadas no ensaio mecânico estão contidos no Anexo B.

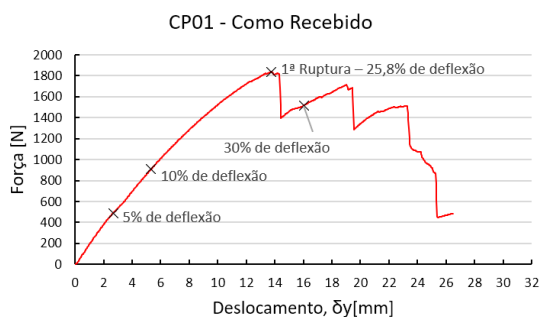


Figura 38 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] da condição não envelhecida.

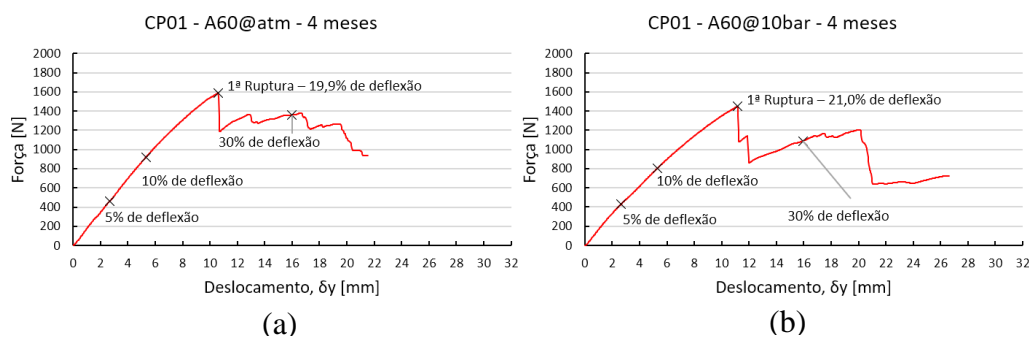


Figura 39 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] das condições (a) A60@atm e (b) A60@10bar envelhecidas por 4 meses.

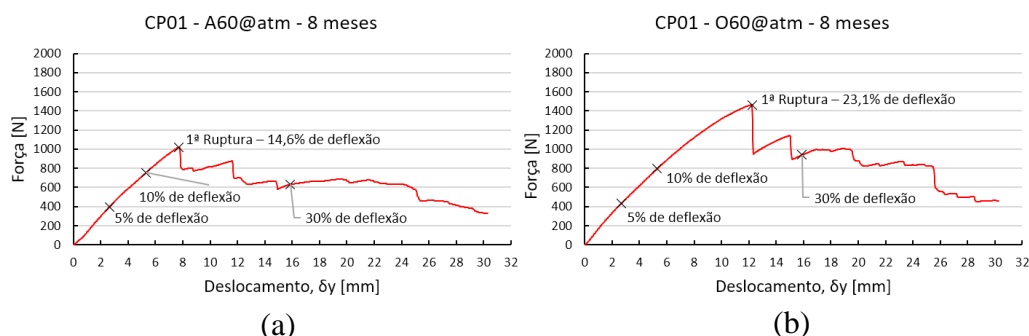


Figura 40 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] das condições (a) A60@atm e (b) O60@atm envelhecidas por 8 meses.

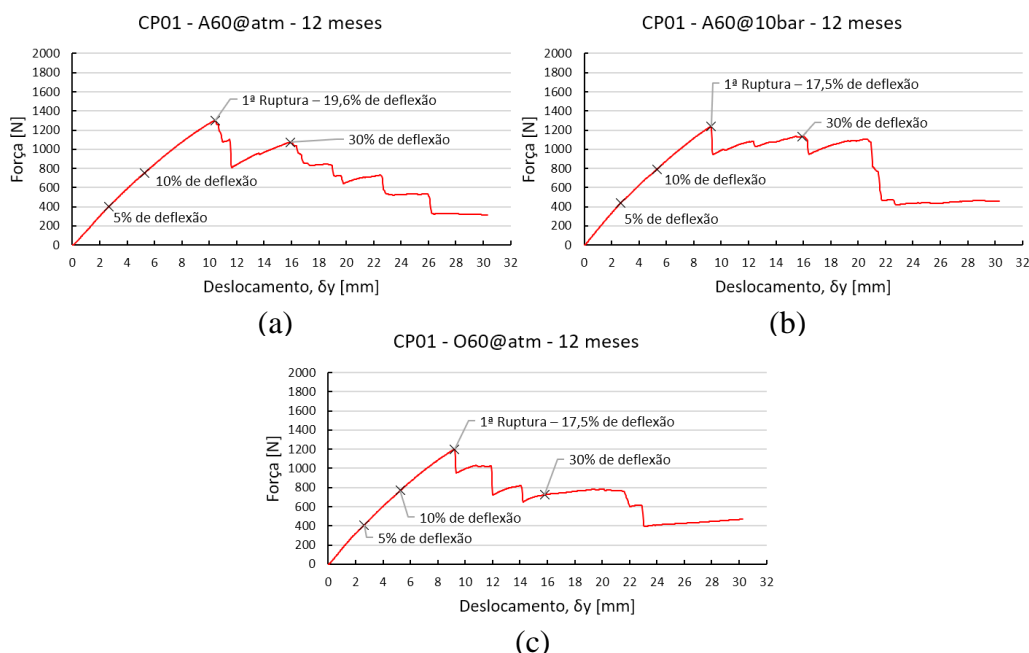


Figura 41 – Gráfico de força [N] vs deslocamento vertical do diâmetro interno [mm] das condições (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm envelhecidas por 12 meses.

É possível observar um comportamento característico nos gráficos de todas as condições analisadas. Até o ponto da primeira ruptura dos corpos de prova o comportamento descrito pelos gráficos apresenta, inicialmente, comportamento linear, seguido de uma região com ligeira curvatura. Após o ponto da primeira ruptura é observada queda abrupta da força aplicada. Entretanto, a redução da força é descontínua, de modo que rapidamente os corpos de prova tornam a oferecer resistência à carga aplicada, mas com menor inclinação, o que é característico de perda de rigidez. Esse processo se repetiu continuamente até o término do ensaio, porém as variações dos valores da força aplicada e do deslocamento do diâmetro interno em cada pico de carga não foram sistemáticas.

Portanto, foi possível dividir o comportamento dos corpos de prova em três regiões distintas, conforme ilustram as Figuras 42 e 43.

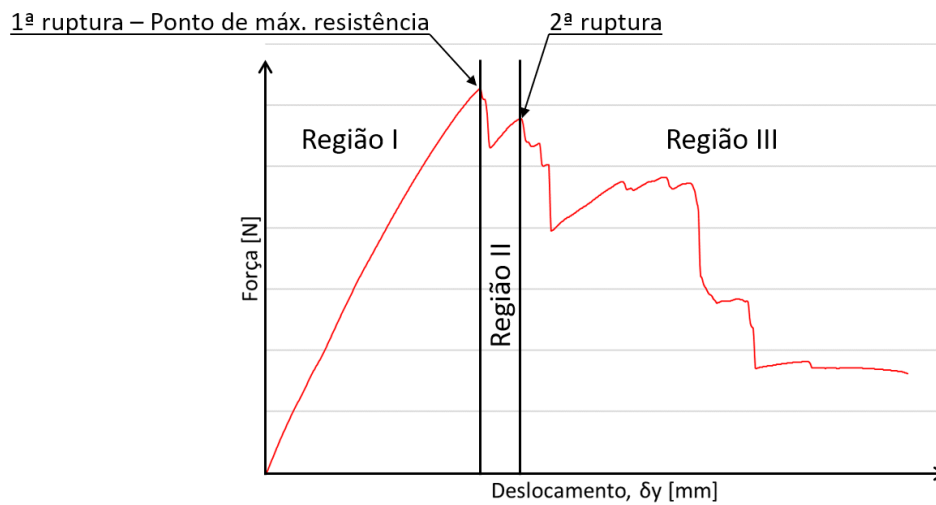


Figura 42 – Comportamento típico dos corpos de prova submetidos ao achatamento lateral sob placas paralelas.

A região I compreende a região com tendência linear do gráfico, a qual corresponde ao intervalo entre o início do ensaio (Figura 43a) e o ponto da primeira ruptura (Figura 43c). Ao longo da região I, os corpos de prova apresentaram deflexão do diâmetro e ovalização moderada da geometria circular, conforme Figura 43b. Nenhum tipo de fissura, trinca ou delaminação foi observada momentos antes da primeira ruptura. Portanto, por apresentar linearidade e resistência à deflexão sem a presença de danos macroscópicos, a norma ASTM D2412 recomenda que essa região seja utilizada para se obter a rigidez da tubulação. As Figuras 43b e 43c mostram o instante precedente à primeira ruptura e o instante imediatamente posterior à primeira ruptura de um dos corpos de prova, respectivamente. É possível destacar que os primeiros pontos de fissura e delaminação de todos os corpos de prova ocorreram na região de contato entre as superfícies dos mesmos e as placas paralelas do equipamento.

A região II está compreendida entre a primeira ruptura do corpo de prova e a segunda queda de resistência da amostra tubular, a qual é acompanhada de uma segunda fissura. É possível observar uma faixa de recuperação do material. O comportamento observado nessa região pode ser explicado pelo fato das fibras não terem se rompido em sua totalidade após o primeiro ponto de ruptura. O

volume restante de fibras intactas possui ligação interfacial com a matriz e é suficiente para resistir ao esforço imposto. Entretanto, essa resistência é aquém àquela exercida no início do experimento, apresentando pouca variação do diâmetro e um segundo ponto de ruptura/fissura bem definido nos corpos de prova, conforme é observado na Figura 43d.

A região III é uma região onde os corpos de prova apresentaram a evolução das trincas e fissuras existentes, provenientes das regiões anteriores, delaminações e elevada distorção da geometria circular da tubulação. Ficou evidente também que as condições de contorno iniciais do ensaio não foram mais obedecidas, visto que os corpos de prova apresentaram mais de um apoio em cada placa paralela, conforme a Figura 43e. Contudo, foi possível observar que, apesar do comprometimento da estrutura e elevada deflexão, os corpos de prova não colapsaram de maneira catastrófica até o final o ensaio e retornaram à sua configuração geométrica de origem quando o carregamento externo foi retirado, conforme a Figura 44. Não foram observadas mudanças nos modos de falha das amostras envelhecidas.

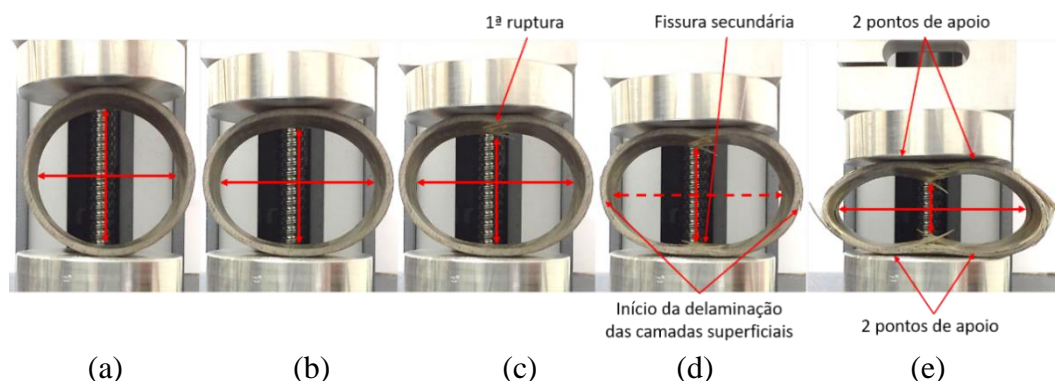


Figura 43 – Evolução típica das fissuras e trincas durante o ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras tubulares.



Figura 44 – Comportamento característico da geometria dos corpos de prova circulares antes, durante e ao término do ensaio.

4.2.1. Análise dos resultados do ensaio de achatamento para a condição de envelhecimento A60@atm.

As Figuras 45 e 46 apresentam os valores médios e o *BoxPlot*, respectivamente, da força máxima de ruptura ($F_{\text{máx}}$) dos corpos de prova não envelhecidos (CR) e da condição de envelhecimento A60@atm ao longo do tempo.

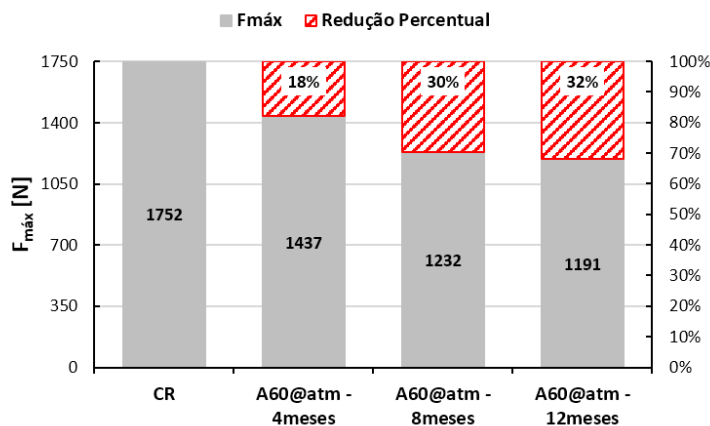


Figura 45 – Resultado dos valores médios da $F_{\text{máx}}$ dos corpos de prova envelhecidos em água, pressão atmosférica e 60°C (A60@atm).

Foi possível observar, a partir da Figura 45, que, ao longo do período de 4, 8 e 12 meses, houve redução dos valores médios de resistência máxima de 18 %, 30 % e 32 %, respectivamente. Nos primeiros 8 meses de envelhecimento, as amostras apresentaram reduções rápidas e expressivas da resistência mecânica. Entretanto, a variação da $F_{\text{máx}}$ foi menor entre os períodos de 8 e 12 meses, indicando uma possível estabilização da perda de resistência mecânica do material.

O *BoxPlot* apresentado na Figura 46 mostra a variabilidade dos dados obtidos. É possível observar que os dados das amostras envelhecidas são estatisticamente diferentes quando comparados com a condição não envelhecida (CR). Logo, houve perda de resistência mecânica. Quando as amostras envelhecidas são comparadas entre si, existe diferença estatística significativa das amostras condicionadas por um período de 4 meses em relação às amostras condicionadas por 8 e 12 meses. As amostras envelhecidas por 8 e 12 meses não apresentaram diferença estatística significativa entre si. Portanto, não houve redução da resistência mecânica ($F_{\text{máx}}$) entre esses dois períodos, corroborando

com a tendência de estabilização da redução da resistência mecânica. O mesmo comportamento estatístico foi observado utilizando-se a análise *t-Student* com fator de confiabilidade de 95 %. É importante ressaltar que o teste *t-Student* foi realizado em todas as análises presentes neste trabalho com o mesmo fator de confiabilidade de 95 %.

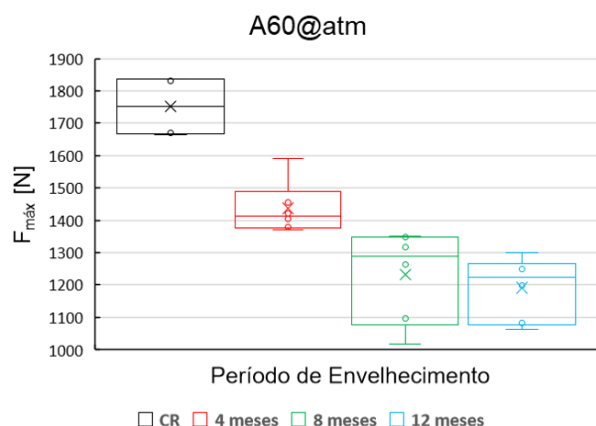


Figura 46 – BoxPlot dos resultados da $F_{máx}$ das amostras condicionadas em água, pressão atmosférica e 60°C.

A Tabela 13 apresenta outros parâmetros obtidos a partir do ensaio de achatamento, tais como deflexão de ruptura (Δ_{rup}), rigidez (*Pipe Stiffness* – *PS*), fator de rigidez (*Stiffness Factor* – *SF*) e módulo de elasticidade (*E*). Os parâmetros de rigidez (*PS*) e fator de rigidez (*SF*) correspondem a resistência à deformação de um corpo elástico e à resistência à flexão (*bending*), respectivamente. Conforme orienta a norma ASTM D2412, esses dois parâmetros devem ser calculados com um deslocamento do diâmetro interno correspondente a 5 % de deflexão diametral. O módulo de elasticidade também foi calculado com base na norma ASTM D2412 no ponto correspondente a 5 % de deflexão, pois quanto maior o valor da deflexão para o cálculo do módulo de elasticidade, maior será o desvio do mesmo em relação ao módulo de elasticidade verdadeiro. As Equações 9, 10 e 11 apresentam o cálculo de *PS*, *SF* e módulo de elasticidade (*E*), respectivamente:

$$PS = \frac{F/L}{\delta_y} \quad (9)$$

onde F corresponde à força aplicada ao material para um respectivo deslocamento vertical do diâmetro interno (δ_y) e L corresponde ao comprimento do corpo de prova tubular.

$$SF = 0,149 r^3 (PS) \quad (10)$$

onde r representa o raio médio e PS a rigidez (*Pipe Stiffness*) do corpo de prova tubular.

$$E = \frac{12 (SF)}{t^3} \quad (11)$$

onde t corresponde à espessura do tubo e SF é o fator de rigidez (*Stiffness Factor*).

Tabela 13 – Resultados do ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras condicionadas em água, pressão atmosférica e 60 °C.

Condição	$F_{\text{máx}}$ [N]	Deflexão de rup., Δ_{rup} [%]	Rigidez, $PS_{5\%}$ [MPa]	Fator de Rigidez, $SF_{5\%}$ [N.m]	Mód. <i>Young</i> , E [GPa]
Como recebido	$1751,7 \pm 96,4$	$25,5 \pm 1,5$	$5,8 \pm 0,3$	$18,6 \pm 1,0$	$14,7 \pm 1,2$
A60@atm - 4meses	$1436,5 \pm 81,2$	$20,8 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,4$	$16,2 \pm 1,6$	$11,8 \pm 0,6$
A60@atm - 8meses	$1232,2 \pm 141,3$	$19,2 \pm 3,2$	$4,8 \pm 0,3$	$15,3 \pm 0,8$	$11,9 \pm 0,5$
A60@atm - 12meses	$1191,4 \pm 97,5$	$18,1 \pm 2$	$5,0 \pm 0,2$	$16,1 \pm 0,7$	$12,6 \pm 1,0$

A partir dos dados apresentados na Tabela 13 foi possível observar que a deflexão de ruptura média dos corpos de prova tubulares envelhecidos reduziu em comparação com as amostras não envelhecidas em 18 %, 25 % e 29 % para os períodos de 4, 8 e 12 meses, respectivamente. Entretanto, a análise estatística dos dados mostra que não houve diferença significativa na redução da deflexão de ruptura entre as amostras envelhecidas.

Os valores de PS e SF das amostras envelhecidas apresentaram reduções similares de 13 %, 17 % e 13 % nos períodos de 4, 8 e 12 meses, respectivamente, quando comparados com a condição não envelhecida. Estatisticamente, os três períodos de envelhecimento avaliados não apresentaram diferença significativa entre si.

O módulo de elasticidade médio das amostras envelhecidas apresentou queda de 20 %, 19 % e 12 % nos períodos de 4, 8 e 12 meses, respectivamente.

Novamente os três períodos de envelhecimento avaliados não apresentaram diferença estatística significativa entre si.

A partir do cálculo das áreas sob as curvas dos gráficos resultantes do ensaio sob placas paralelas foi possível determinar a energia de deformação dos corpos de prova. O cálculo das áreas foi realizado pelo método de integração em dois limites distintos nos gráficos. A primeira área calculada foi referente ao início do ensaio (0 % de deflexão) até o ponto de máxima resistência (ponto da primeira ruptura), ou seja, a região com tendência linear do gráfico. A segunda região para o cálculo da energia de deformação foi a região compreendida entre o início do ensaio e o ponto com 30 % de deflexão do diâmetro interno, pois esse é o valor de deflexão limite para o qual a norma ASTM D2412 sugere que sejam considerados os dados. A Tabela 14 apresenta os resultados médios da energia de deformação no ponto de ruptura (U_{rup}) e com 30 % de deflexão ($U_{30\%}$) para as amostras condicionadas em A60@atm, no período não envelhecido (CR) e com 4, 8 e 12 meses de envelhecimento.

Tabela 14 – Energia de deformação dos corpos de prova condicionados em A60@atm.

Condição	U_{rup} [J]	$U_{30\%}$ [J]	u_{rup} [kJ/kg]	$u_{30\%}$ [kJ/kg]
Como recebido	$13,8 \pm 1,7$	$16,9 \pm 1,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,0$
A60@atm - 4meses	$8,8 \pm 0,4$	$14,8 \pm 1,0$	$0,4 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,0$
A60@atm - 8meses	$7,1 \pm 2,0$	$12,5 \pm 1,4$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
A60@atm - 12meses	$6,4 \pm 1,3$	$12,4 \pm 0,7$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,0$

Foi possível observar que a energia de deformação média até o ponto de ruptura (U_{rup}) reduziu em todas as condições envelhecidas analisadas no valor de 36 %, 49 % e 53 % para os períodos de 4, 8 e 12 meses, respectivamente, quando comparado com a condição não envelhecida. Estatisticamente houve redução da energia de deformação das amostras envelhecidas em relação às não-envelhecidas. Entretanto, quando avaliados os dados estatísticos entre as amostras envelhecidas, há diferença estatística apenas entre os dados das amostras condicionadas por 4 e 12 meses. Quando analisada a energia de deformação com 30 % de deflexão do diâmetro interno ($U_{30\%}$), as amostras apresentaram reduções de 13 %, 26 % e 27 %, nos períodos de 4, 8 e 12 meses, respectivamente.

A Tabela 14 apresenta também a energia de deformação específica média (u) em cada uma das regiões analisadas (u_{rup} e $u_{30\%}$). A energia de deformação específica foi calculada dividindo-se a energia de deformação (U) de cada amostra pela sua respectiva massa. Em função da homogeneidade das amostras o comportamento desses dois parâmetros (u_{rup} e $u_{30\%}$) foi similar aos dos parâmetros U_{rup} e $U_{30\%}$.

A Equação 12 [48] foi utilizada para determinar a tensão circunferencial (σ_h – *hoop stress*) dos corpos de prova tubulares durante o ensaio sob placas paralelas. É importante ressaltar que a Equação 12 foi formulada para anéis circulares de paredes finas e materiais homogêneos com comportamento isotrópico, mas é usada aqui como uma primeira avaliação:

$$\sigma_h = \frac{\alpha F r}{t^2 L} \quad (12)$$

onde, α é uma constante cujo o valor é igual a 1 para anéis e tubos curtos (comprimento não ultrapassa o valor do diâmetro) e 0,866 para tubos cujo o comprimento é maior que uma vez o diâmetro, F é a força aplicada, r é o raio da tubulação, t é a espessura e L é o comprimento do tubo.

A tensão circunferencial, σ_h , foi calculada a partir da força máxima de ruptura ($F_{máx}$) e coeficiente α igual a 1, pois o tubo possui comprimento inferior ao diâmetro. Os resultados médios estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados da tensão circunferencial (σ_h) para a condição A60@atm.

Condição	Tensão circunferencial, σ_h [MPa]
Como recebido	264,4 ± 23,0
A60@atm - 4meses	205,3 ± 10,3
A60@atm - 8meses	183,9 ± 23,5
A60@atm - 12meses	178,7 ± 15,9

Os dados encontrados na Tabela 15 mostram que houve redução da tensão circunferencial máxima atuante nos corpos de prova de 22 %, 30 % e 32 % nos períodos de 4, 8 e 12 meses de envelhecimento, respectivamente. Apesar das amostras envelhecidas apresentarem diferença estatística significativa em relação

às amostras virgens, os dados amostrais do período de 8 meses de envelhecimento foram estatisticamente iguais aos dados das amostras envelhecidas por 12 meses.

4.2.2. Análise dos resultados do ensaio de achatamento para a condição de envelhecimento A60@10bar.

A análise dos dados das amostras condicionadas na autoclave em água, pressão de 10 bar e 60 °C foi realizada utilizando-se as mesmas equações e condições de contorno apresentadas no item 4.2.1. A Tabela 16 apresenta os valores médios da $F_{\text{máx}}$, deflexão de ruptura, rigidez, fator de rigidez e módulo de elasticidade, assim como suas respectivas reduções percentuais em relação à condição não envelhecida. A Tabela 17 mostra o resultado médio das energias de deformação U_{rup} , $U_{30\%}$, u_{rup} e $u_{30\%}$. Os valores médios referentes às tensões circunferenciais (σ_h) estão dispostos na Tabela 18.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras condicionadas em água, pressão de 10 bar e 60 °C.

Condição	$F_{\text{máx}}$ [N]	Deflexão de rup., Δ_{rup} [%]	Rigidez, $PS_{5\%}$ [MPa]	Fator de Rigidez, $SF_{5\%}$ [N.m]	Mód. Young, E [GPa]
Como recebido	1751,8 ± 96,4	25,5 ± 1,5	5,8 ± 0,3	18,6 ± 1,0	14,7 ± 1,2
A60@10bar - 4meses	1544,3 ± 153,9	22,0 ± 2,2	5,6 ± 0,3	17,9 ± 0,9	13,1 ± 1,1
Redução (%)	12	13	3	4	11
A60@10bar - 12meses	1187,2 ± 165,7	16,8 ± 2,7	5,3 ± 0,2	17,0 ± 0,5	13,9 ± 1,0
Redução (%)	32	34	8	9	5

Tabela 17 – Energia de deformação dos corpos de prova condicionados em A60@10bar.

	U_{rup} [J]	$U_{30\%}$ [J]	u_{rup} [kJ/kg]	$u_{30\%}$ [kJ/kg]
Como recebido	13,8 ± 1,7	16,9 ± 1,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,0
A60@10bar - 4meses	10,3 ± 2,1	15,1 ± 1,4	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0
Redução (%)	25	11	26	11
A60@10bar - 12meses	5,9 ± 1,9	13,2 ± 1,5	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Redução (%)	57	22	56	20

Tabela 18 – Resultados da tensão circunferencial (σ_h) para a condição A60@10bar.

Condição	Tensão circunferencial, σ_h [MPa]
Como recebido	264,4 ± 23,0
A60@10bar - 4meses	220,4 ± 14,7
Redução (%)	17
A60@10bar - 12meses	183,6 ± 30,4
Redução (%)	31

Após a análise estatística foi possível observar que a deflexão de ruptura (Δ_{rup}) apresentou diferença dos dados amostrais entre cada um dos períodos avaliados. As demais propriedades mecânicas, com exceção do módulo de elasticidade, apresentaram diferença estatisticamente significativa apenas para o período de 12 meses em relação às amostras não envelhecidas. O módulo de elasticidade não apresentou diferença estatística entre os períodos analisados.

4.2.3. Análise dos resultados do ensaio de achatamento para a condição de envelhecimento O60@atm.

Os dados das amostras envelhecidas em óleo lubrificante, pressão atmosférica e 60 °C foram analisados de maneira idêntica aos itens 4.2.1 e 4.2.2. As Tabelas 19, 20 e 21 apresentam os valores médios e reduções percentuais das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de achatamento, energias de deformação e tensão circunferencial, respectivamente.

Tabela 19 – Resultados do ensaio de achatamento lateral sob placas paralelas das amostras condicionadas em óleo lubrificante, pressão atmosférica e 60 °C.

Condição	$F_{m\acute{a}x}$ [N]	Deflexão de rup., Δ_{rup} [%]	Rigidez, $PS_{5\%}$ [MPa]	Fator de Rigidez, $SF_{5\%}$ [N.m]	Mód. <i>Young</i> , E [GPa]
Como recebido	$1751,8 \pm 96,4$	$25,5 \pm 1,5$	$5,8 \pm 0,3$	$18,6 \pm 1,0$	$14,7 \pm 1,2$
O60@atm - 8meses	$1349,9 \pm 134,4$	$21,1 \pm 2,7$	$5,1 \pm 0,2$	$16,2 \pm 0,7$	$12,7 \pm 1,1$
Redução (%)	23	17	12	13	13
O60@atm - 12meses	$1223,0 \pm 186,8$	$18,3 \pm 3,3$	$5,1 \pm 0,2$	$16,3 \pm 0,7$	$11,6 \pm 1,3$
Redução (%)	30	28	11	12	21

Tabela 20 – Energia de deformação dos corpos de prova condicionados em O60@atm.

Condição	U_{rup} [J]	$U_{30\%}$ [J]	u_{rup} [kJ/kg]	$u_{30\%}$ [kJ/kg]
Como recebido	$13,8 \pm 1,7$	$16,9 \pm 1,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,0$
O60@atm - 8meses	$8,7 \pm 2,1$	$13,7 \pm 1,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,0$
Redução (%)	37	19	35	16
O60@atm - 12meses	$6,8 \pm 2,2$	$12,5 \pm 1,4$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
Redução (%)	51	26	50	24

Tabela 21 – Resultados da tensão circunferencial (σ_h) para a condição O60@atm.

Condição	Tensão circunferencial, σ_h [MPa]
Como recebido	$264,4 \pm 23,0$
O60@atm - 8meses	$202,2 \pm 18,1$
Redução (%)	23
O60@atm - 12meses	$172,8 \pm 33,3$
Redução (%)	35

Ao analisar todos os parâmetros e propriedades mecânicas, é possível destacar que houve redução estatisticamente significativa das amostras envelhecidas quando comparadas com a condição não envelhecida. Ao realizar a análise estatística das amostras envelhecidas entre si, não foi possível identificar variação significativa.

4.2.4. Discussão dos resultados entre as condições de envelhecimento.

A partir dos resultados apresentados nos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 foi possível correlacionar os três diferentes tipos de envelhecimento. De acordo com os dados estatísticos, o período que efetivamente se destacou em relação às amostras não envelhecidas foi o período de 12 meses. Portanto, esse foi o período escolhido para a discussão principal dos resultados. A Figura 47 apresenta o resumo de cada propriedade e seu respectivo desvio padrão referente ao período de 12 meses das três condições de envelhecimento.

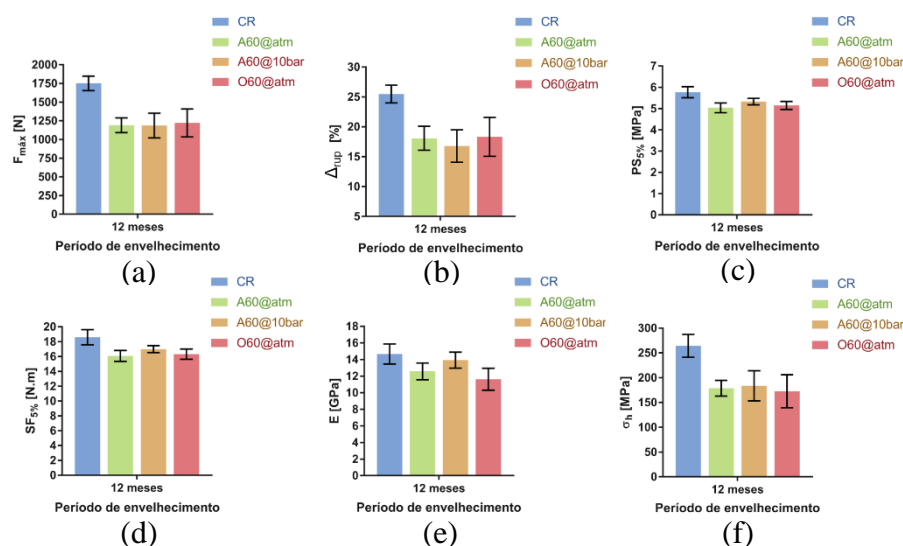


Figura 47 – Resultado das propriedades mecânicas das amostras envelhecidas por 12 meses: (a) força máxima; (b) deflexão de ruptura; (c) rigidez; (d) fator de rigidez; (e) módulo de elasticidade e (f) tensão circunferencial.

O comportamento observado da redução da força máxima de ruptura (Figura 47a) e do módulo de elasticidade (Figura 47e) mostrou indício de que ocorreu o processo de plastificação e degradação do material ao longo dos 12 meses de experimento em todas as condições de envelhecimento. Logo, é possível afirmar que a temperatura foi a principal variável responsável pela degradação das amostras, visto que, em cada condição de envelhecimento, foi usado um agente químico ou físico diferente, exceto a própria temperatura, e o resultado ao final dos 12 meses foi praticamente o mesmo para as propriedades $F_{máx}$ e Δ_{rup} das três condições de envelhecimento.

Apesar da impossibilidade de se obter os resultados das propriedades mecânicas dos períodos de 4 e 8 meses para as condições O60@atm e A60@10bar, respectivamente, o processo de degradação se mostrou acentuado para a condição A60@atm nos primeiros meses de condicionamento em relação à condição A60@10bar (Tabelas 13 e 16). Conforme visto no estudo realizado por Tucker *et al.* [35], a pressão hidrostática exerce influência de maneira secundária na perda de resistência mecânica ao proporcionar maior absorção de água nos materiais que apresentam defeitos internos e volume livre em sua microestrutura. Como as amostras submetidas à pressão de 10 bar apresentaram menor redução, em média, das propriedades avaliadas, é conveniente supor que o material possui microestrutura regular, com poucos defeitos internos, e adesão interfacial matriz/fibra forte. Outro estudo realizado por Avena *et al.* [49] confirma essa hipótese e acrescenta que a aplicação de pressão hidrostática inferior à 29MPa (290 bar) em compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro que receberam tratamento de *sizing*, reduz o volume livre entre as regiões de interface matriz/fibra, diminuindo o coeficiente de difusão da água no material e, consequentemente, a quantidade de água absorvida. Todo esse processo age de maneira benéfica no material, protegendo ou retardando os efeitos da plastificação provocada pela temperatura e absorção de umidade.

O envelhecimento em meio oleoso apresentou características de degradação gradual quando comparado com a condição A60@atm, porém não menos agressivo ao final dos 12 meses de condicionamento. Torres *et al.* [50] concluíram que uma das possíveis explicações para a degradação de polímeros em meio oleoso pode ser atribuída à solubilização pelo lubrificante de cadeias moleculares do polímero. A solubilização extraí as cadeias de baixo peso molecular reduzindo

a estabilidade térmica do polímero. Em conjunto a esse processo ocorre também o efeito de plastificação devido à absorção do fluido (óleo) pelo material compósito. Sala [51] investigou os efeitos de diversos fluidos oleosos, utilizados em aviação, em compósitos epóxi/fibra de aramida e epóxi/fibra de carbono. Constatou-se que o dano causado pela absorção de fluidos oleosos, ocasionando o aumento de volume do material, se sobrepôs à possível interação química entre os fluidos com o compósito. Portanto, como o comportamento final do envelhecimento em óleo foi similar ao condicionamento em água, é especulado que a plastificação tenha sido a principal causa da degradação dos corpos de prova. Entretanto, é necessária maior investigação com técnicas de análise química, como por exemplo infravermelho (FT-IR), para maiores esclarecimentos.

Ao contrário do que era previsto em decorrência da plastificação da matriz polimérica, houve decréscimo dos valores médios da deflexão de ruptura para todas condições de envelhecimento ao final dos 12 meses. A causa provável para esse comportamento está relacionada ao aparecimento de trincas internas e perda de adesão interfacial devido ao inchamento das amostras em função da absorção dos fluidos e da temperatura. Uma vez enfraquecida, a região de interface matriz/fibra permite a abertura de trincas internas de forma rápida à medida que o carregamento externo é aplicado, reduzindo a deflexão de ruptura [41]. Com a transferência de carga entre as fases pouco eficiente, o carregamento compressivo também pode gerar o fenômeno de flambagem ou microflambagem nas fibras, as quais não oferecem a máxima resistência para a natureza desse esforço, concentrando a tensão na resina e, conseqüentemente, aumentando o dano causado ao material [51].

A rigidez e o fator de rigidez são parâmetros que estão diretamente relacionados com a força aplicada e a deflexão do diâmetro. Logo, era esperado que os mesmos refletissem o processo de plastificação observado. Ou seja, para se obter, por exemplo, o valor de 5 % de deflexão do diâmetro interno dos corpos de prova envelhecidos, foi necessário um carregamento menor do que foi aplicado aos corpos de prova da condição não envelhecida. Por serem calculados a partir de pequenas deformações, os parâmetros PS e SF são importantes em relação à instalação dos tubos. Conforme informa a norma ASTM D2412, invariavelmente, durante a instalação as tubulações sofrem algum tipo de esforço proveniente de ajustes de campo ou acomodação do terreno. Com isso, é extremamente

importante que esses parâmetros se mantenham próximos à condição não envelhecida evitando algum tipo de dano, como trincas e fissuras no ato da instalação. A mesma lógica deve ser aplicada quanto ao transporte e armazenamento dos tubos.

A partir dos resultados da tensão circunferencial crítica (Tabelas 15, 18 e 21), foi verificado se houve alteração da classe de pressão dos corpos de prova após o envelhecimento. Utilizando-se a Equação 1, juntamente com os valores encontrados de σ_h e os parâmetros geométricos dos corpos de prova, foi calculada a classe de pressão interna que as amostras envelhecidas suportariam ao final dos 12 meses de envelhecimento. O resultado está apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores das pressões internas correspondentes às tensões circunferenciais.

Condição	Pressão interna [MPa]
Como recebido	24,3
A60@atm - 12 meses	15,3 (37 %)
A60@10bar - 12 meses	15,5 (36 %)
O60@atm - 12 meses	15,3 (37 %)

Assim como observado no comportamento da tensão circunferencial, as três condições de envelhecimento apresentaram, aproximadamente, a mesma classe de pressão interna. O valor médio encontrado foi de 15 MPa, aproximadamente, representando redução percentual de 37 %. Tendo em vista que a pressão máxima de operação da tubulação virgem é de 2 MPa (20 bar), o limite teórico da pressão interna das amostras envelhecidas ainda seria 7,5 vezes acima do limite de pressão operacional. Ou seja, após o envelhecimento a tubulação não iria falhar em função da pressão de operação durante o tempo de serviço. Resultado similar foi encontrado por d’Almeida *et al.* [30].

O estudo realizado por Newaz *et al.* [52] possibilitou quantificar o efeito das trincas ao longo de um ensaio mecânico e relacioná-las como parâmetro de dano ao material. A proposta para quantificar o dano consiste na comparação da inclinação da reta do gráfico tensão vs deformação em trechos distintos onde ocorrem deformações elástica e plástica. Com o objetivo de estabelecer uma medida comparativa entre as condições analisadas, foram comparadas as

inclinações do gráfico de força (F) vs deslocamento do diâmetro interno (δ_y) das regiões I e II (Figura 42) de cada amostra. Essas regiões foram escolhidas por serem bem distintas e apresentarem rupturas e trincas macroscópicas (Figura 43). Para tal, foi utilizada a Equação 13 [52]:

$$D = 1 - \frac{E_2}{E_1} \quad (13)$$

onde, D é o dano ao material causado pela trinca, o qual varia entre 0 (sem dano) e 1 (dano infinito ou condição de falha do material), E_2 e E_1 correspondem à rigidez dos corpos de prova na região II e I, respectivamente, calculados a partir do coeficiente angular das retas de suas respectivas regiões. O resultado percentual do dano médio de cada condição de envelhecimento está apresentado na Figura 48.

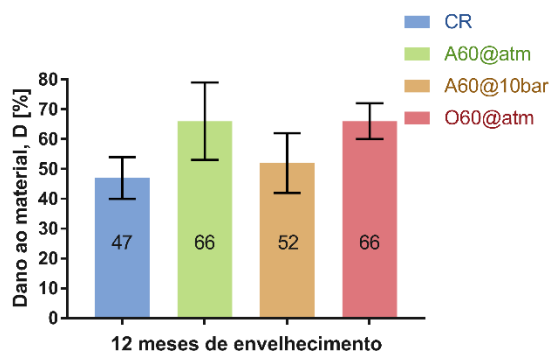


Figura 48 – Dano médio causado ao material em função da presença de trincas nas amostras.

Foi possível observar que as condições A60@atm e O60@atm apresentaram maior dano ao material em relação à condição não envelhecida. A condição A60@10bar apresentou dano similar às amostras virgens, mostrando mais uma evidência de que a pressão hidrostática não interferiu diretamente na degradação e perda de resistência mecânica do material, conforme visto anteriormente.

4.3. Resultados e discussão do ensaio sonoro

A técnica não destrutiva de excitação por impulso (ensaio sonoro) permitiu a determinação do módulo de elasticidade dinâmico (E_s) e do amortecimento (ζ)

dos anéis circulares ao longo do tempo de envelhecimento. A Figura 49 apresenta os valores médios das propriedades obtidas a partir desta técnica.

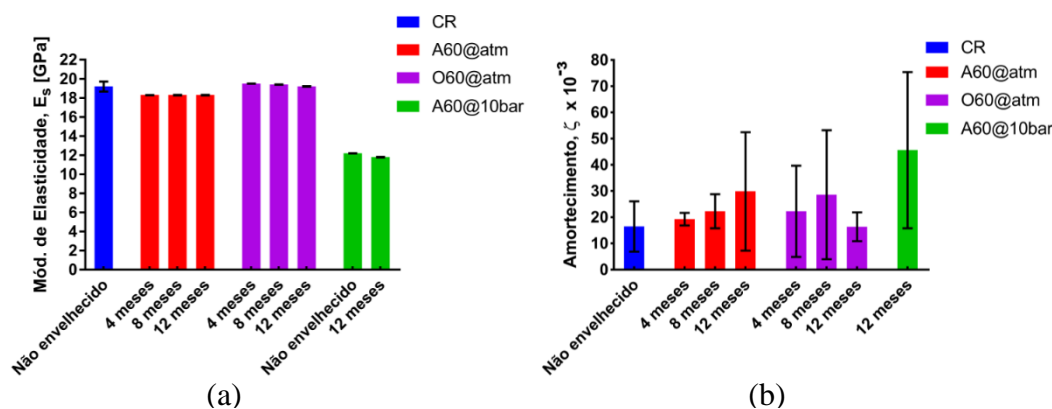


Figura 49 – Resultados médios do ensaio sonoro: (a) módulo de elasticidade (E_s) e (b) amortecimento (ζ).

Tabela 23 – Valores percentuais da variação do módulo de elasticidade (E_s) das condições de envelhecimento.

Tempo	A60@atm	A60@10bar	O60@atm
4 meses	-2,1 %	-	-1,4 %
8 meses	-2,4 %	-	-1,6 %
12 meses	-2,4 %	-3,3 %	-2,8 %

A Figura 49a e a Tabela 23 mostram os resultados médios do módulo de elasticidade das três condições de envelhecimento e a variação percentual dos mesmos, respectivamente. Apesar da redução do módulo de elasticidade em todas as condições não ter sido elevada, é possível afirmar que houve redução em função do número de medições realizadas (10 medições) em cada amostra e seus respectivos desvios. A condição A60@atm apresentou redução nos primeiros 4 meses de envelhecimento e estabilizou-se nos períodos seguintes. O mesmo não ocorreu com a condição envelhecida em óleo, a qual apresentou gradual redução do módulo de elasticidade. Devido à impossibilidade de se obter os dados dos períodos de 4 e 8 meses de envelhecimento da condição A60@10bar, só é possível afirmar que a mesma apresentou a maior redução percentual do módulo de elasticidade em relação às demais amostras.

Ao analisar os resultados do amortecimento (ζ), Figura 49b, destacou-se o aumento do amortecimento ao longo do tempo de envelhecimento, apesar da grande dispersão e variabilidade dos dados, conforme barra de erro. A única

exceção observada foi para o período de 12 meses de condicionamento em óleo, o qual apresentou redução do valor do amortecimento após sequências de aumento gradativo. A Tabela 24 apresenta as variações percentuais do amortecimento de cada anel analisado.

Tabela 24 – Valores percentuais da variação do amortecimento (ζ) das amostras envelhecidas.

Tempo	A60@atm	A60@10bar	O60@atm
4 meses	2,1 %	-	40,0 %
8 meses	18,0 %	-	79,2 %
12 meses	58,4 %	208,9 %	-2,5 %

A diferença observada do valor absoluto do módulo de elasticidade da amostra condicionada em A60@10bar em relação às demais condições foi inesperada, pois as amostras fazem parte do mesmo material e deveriam apresentar valores similares de módulo de elasticidade. Duas causas para esta constatação são especuladas: a primeira causa seria que o ensaio sonoro não é apropriado para materiais heterogêneos e anisotrópicos. Conforme estudos realizados por Otani *et al.* [45, 53], foi identificado que existe diferença entre os valores teóricos e experimentais do módulo de elasticidade quando o material utilizado não atende às condições de homogeneidade e isotropia. Nesse caso as características locais e/ou da superfície impactada pelo dardo podem se sobrepor às características do material como um todo. A segunda suposição é a de que a diferença entre o volume de material que constitui o anel tubular utilizado na autoclave esteja influenciando o resultado do valor absoluto das propriedades elásticas, juntamente com as condições de heterogeneidade e anisotropia. A primeira hipótese também pode ser a causa da variabilidade dos dados do amortecimento.

Ainda que não seja possível utilizar os valores absolutos das propriedades elásticas das amostras entre si, é razoável a análise isolada de cada condição de envelhecimento de maneira comparativa. Logo, a estabilização dos módulos de elasticidade observada na amostra condicionada em A60@atm pode significar a estagnação do dano causado pela água e temperatura ao longo do tempo, configurando-se um envelhecimento do tipo físico. Já para a condição envelhecida em óleo, a redução gradativa do módulo de elasticidade pode indicar que a

absorção de fluido pelo material ainda não atingiu o ponto de saturação e/ou está ocorrendo um processo de degradação química, o qual degrada o material continuamente até sua falha.

O amortecimento (ζ) está relacionado à atenuação do sinal gerado após o impacto do dardo com a amostra e quantifica a velocidade na qual a amplitude desse sinal é atenuado. É possível fazer a correlação entre o amortecimento e os mecanismos internos de dissipação de energia, como o atrito interno entre as fases do compósito [13, 54]. A dissipação de energia interna pode ser um indicador de dano ao compósito, visto que quanto maior o atrito interno maior o dano causado. Com isso, a tendência de aumento do amortecimento observado na Tabela 24 indica que o envelhecimento atuou na interface entre matriz/fibra, aumentando o atrito interno entre as fases e, conseqüentemente, intensificando o dano causado ao material ao longo do tempo.

Devido à dispersão dos dados do amortecimento (ζ), não foi possível estabelecer correlações mais embasadas de cada anel envelhecido, entretanto o aumento desta propriedade está coerente com o observado em estudo anterior realizado por Feiferis *et al.* [55].

4.4. Resultados e discussão dos dados colorimétricos.

Após a medição de cor da superfície externa dos corpos de prova foi possível a comparação na escala cromatográfica CIE L^*a^*b dos períodos e condições analisadas. A Figura 50 apresenta os resultados dos índices “a” e “b” das amostras.

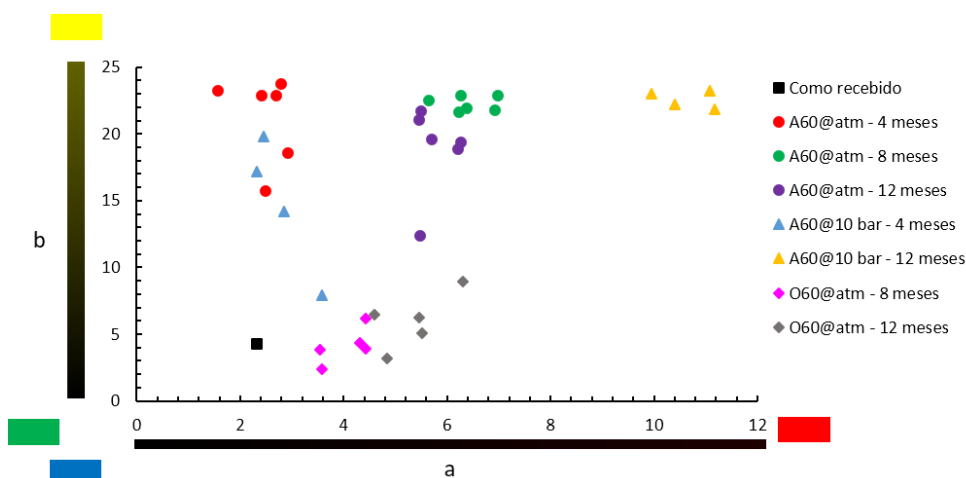


Figura 50 – Apresentação gráfica dos índices “a” e “b” da escala CIE L^*a^*b das amostras envelhecidas e não envelhecidas.

Ao analisar os pontos presentes no gráfico, constatou-se que as amostras envelhecidas em água sofreram, inicialmente, mudança de coloração em direção ao matiz amarelo (índice “b”) e posteriormente transladaram em direção ao matiz vermelho (índice “a”). As amostras condicionadas em óleo apresentaram mudança de cor em direção ao matiz vermelho e praticamente nenhuma variação em relação ao matiz amarelo. Não foi possível estabelecer uma correlação direta entre os parâmetros “a” e “b” com a redução das propriedades mecânicas do material, visto que ao final do período de envelhecimento todas os agentes (fluido, pressão e temperatura) contribuíram para a degradação das propriedades mecânicas das amostras. Entretanto, é evidente que o matiz amarelo foi fortemente afetado pela água, apresentando uma faixa de saturação ($20 \leq b \leq 25$) logo nos primeiros meses de envelhecimento na condição A60@atm. Essa observação confirma a teoria proposta no item 4.2.1 de que a condição A60@atm agiu rapidamente nos primeiros meses de envelhecimento, estabilizando-se antes dos 12 meses de condicionamento.

As amostras submetidas à pressão hidrostática apresentaram incremento gradual do matiz amarelo e o maior aumento do matiz vermelho no período de 12 meses. Entretanto, o resultado ao final do experimento, para o matiz amarelo, foi o mesmo apresentado pela condição A60@atm.

De acordo com a CIE [46], existe um parâmetro de comparação direta da alteração de cor utilizando-se os índices L^*a^*b . Esse parâmetro é chamado de ΔE e foi calculado conforme a Equação 14 [46]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (14)$$

onde, ΔL é a diferença entre o parâmetro “L” da amostra envelhecida e virgem, Δa a diferença entre o parâmetro “a” da amostra envelhecida e não envelhecida e Δb a diferença entre o parâmetro “b” da amostra envelhecida e virgem. As Figuras 51a e 51b apresentam os valores médios do índice de luminosidade (L) e de ΔE , respectivamente.

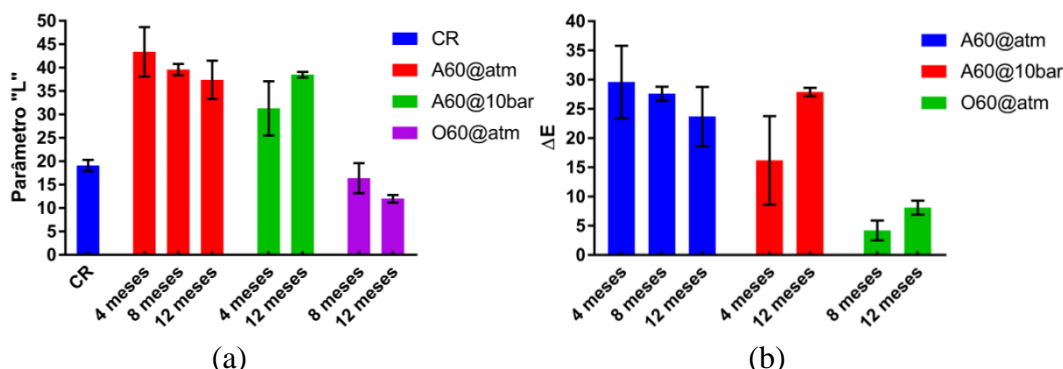


Figura 51 – (a) Parâmetro "L" das amostras virgens e envelhecidas; (b) Resultado do cálculo do parâmetro ΔE das amostras envelhecidas.

Os resultados da Figura 51a mostraram que os corpos de prova envelhecidos em água apresentaram aumento de luminosidade (*lightness*) estatisticamente similar ao final dos 12 meses. Já os corpos de prova condicionados em óleo não apresentaram variação estatisticamente significativa. Os valores de ΔE (Figura 51b) refletem o comportamento observado do parâmetro "L".

A mudança de cor nos corpos de prova durante o envelhecimento indica que os processos de foto-oxidação e/ou termo-oxidação podem ter ocorrido. A primeira é menos provável, pois as amostras ficaram protegidas da incidência de luminosidade e de raios de alta energia, como os raios ultravioleta e gama [56, 57]. Já a termo-oxidação ocorre quando há a presença de temperatura por períodos prolongados. Nesse caso a energia térmica provoca o rompimento de algumas ligações químicas entre as cadeias poliméricas criando pontos de radicais livres, os quais se ligam com elementos presentes no ambiente, como oxigênio e hidrogênio. O reflexo desse processo é o esmaecimento e/ou amarelamento da resina epóxi e perda de sua estabilidade térmica [16, 56, 58]. Portanto, é esperado que o meio aquoso seja mais propício para que esse fenômeno de mudança de cor ocorra. Já para o meio oleoso, é especulado que o óleo lubrificante mineral seja mais estável e menos suscetível à ligação com os radicais livres das cadeias poliméricas da resina, porém essa afirmação deve ser melhor estudada e validada a partir de técnicas de caracterização química.

4.5. Resultados e discussão da absorção de umidade e óleo lubrificante.

Além do ensaio sonoro, foi realizada a medição da massa dos anéis circulares para a determinar a variação de massa. O cálculo para determinar a absorção de fluido (água e óleo) foi realizado com base na Equação 6 [29, 33]. O resultado da absorção de fluido de cada condição de envelhecimento está apresentado na Figura 52.

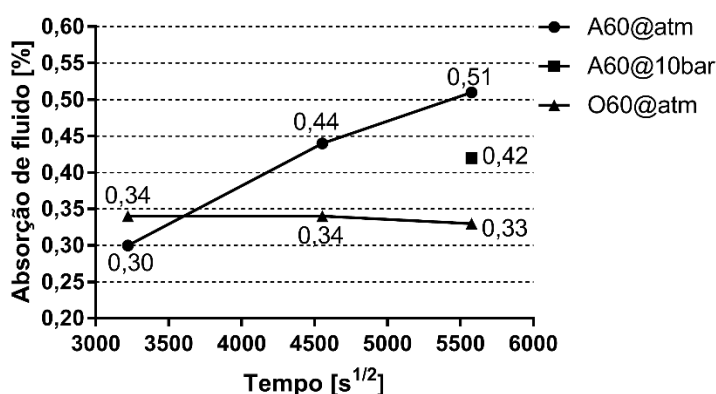


Figura 52 – Absorção de fluido (água e óleo) das amostras analisadas.

A amostra envelhecida em A60@atm apresentou absorção de umidade crescente, sem mostrar sinais de saturação ao final dos 12 meses. Esse comportamento difere ligeiramente do observado na redução das propriedades mecânicas, principalmente na redução da $F_{máx}$, a qual mostrou-se pouco alterada entre os períodos de 8 e 12 meses. Entretanto, os ganhos percentuais de umidade foram decrescentes ao longo do tempo estudado, o que, alinhado com o estudo de d'Almeida *et al.* [30], sugere que o material esteja próximo do ponto de saturação de absorção de umidade.

A condição A60@10bar apresentou menor absorção de umidade em relação à condição A60@atm ao final do envelhecimento. Este resultado está de acordo com a teoria sobre o efeito da pressão hidrostática discutido no item 4.2.4.

O anel circular condicionado em O60@atm apresentou absorção de óleo lubrificante superior nos primeiros 4 meses de envelhecimento em comparação com o anel circular envelhecido em A60@atm. Entretanto, a absorção de óleo estabilizou-se nos períodos seguintes até o término do experimento. A aparente

estagnação da absorção de óleo sugere que o envelhecimento tenha sido do tipo químico e não físico, conforme foi especulado nos itens 4.2.4 e 4.3.

4.6. Análise e discussão dos resultados do DMA

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam os resultados do módulo de armazenamento (E'), de perda (E'') e da tangente de delta ($\tan \delta$), respectivamente, das amostras envelhecidas por 4 meses.

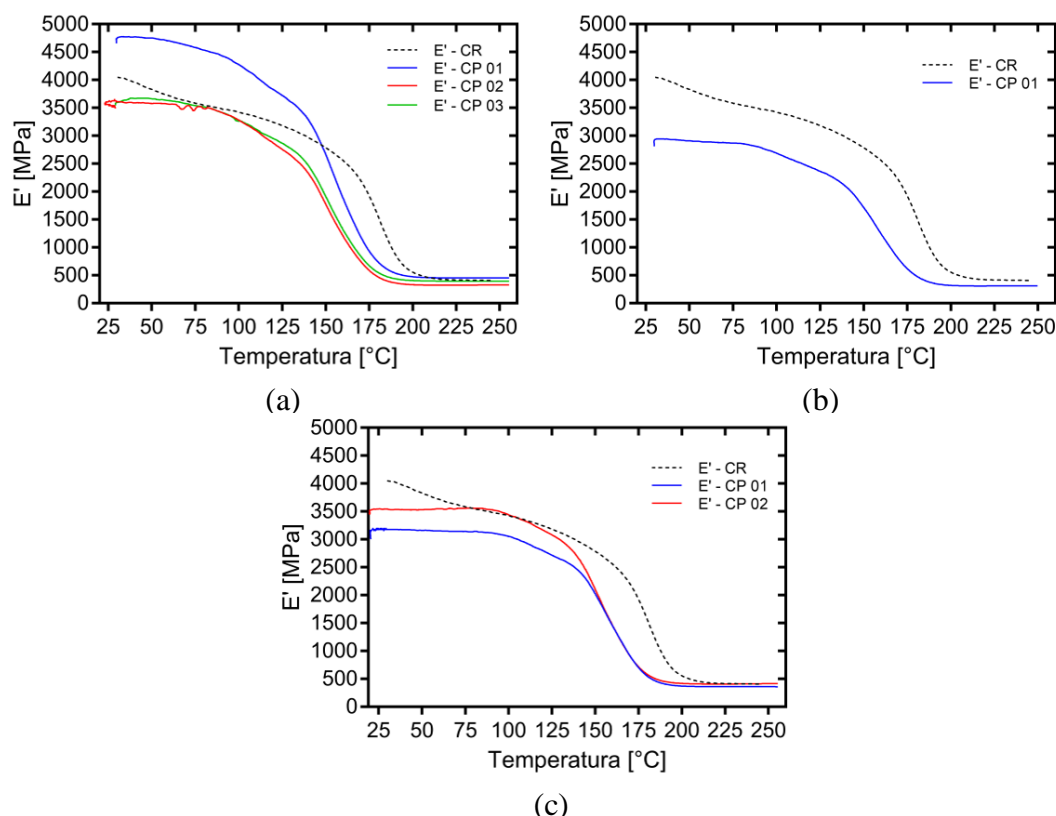


Figura 53 – Módulo de armazenamento (E') das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.

Os gráficos presentes na Figura 53 mostraram que todas as amostras envelhecidas, exceto o corpo de prova 01 da condição A60@atm, apresentaram curvas com perfis contidos sob a curva da amostra não envelhecida (CR). Para materiais poliméricos em geral, a redução do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura pode indicar que a resina está passando pelo processo de relaxação ou amolecimento [59]. Ainda segundo Joseph *et al.* [59], em temperaturas baixas, próximas à temperatura ambiente, as fibras presentes no compósito não exercem influência direta no comportamento do módulo de

armazenamento quando comparado com o material feito apenas da mesma resina pura.

Entretanto, com o aumento da temperatura a resina começa a perder estabilidade térmica e as fibras começam a exercer influência compensando a perda de rigidez por parte da resina. Em materiais compósitos, a redução do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura está associada ao descolamento das fibras em função da expansão térmica do material, deformação viscoelástica da matriz polimérica e relaxação da mesma. Todos esses fatores atuam diretamente na região de interface entre matriz/fibra, reduzindo a força de ligação entre as mesmas. Ao analisar as curvas da Figura 53, é evidente que o envelhecimento afetou o comportamento viscoelástico da resina do compósito, visto que a redução do E' ocorreu em uma faixa de temperatura menor que a da amostra não envelhecida.

O reflexo desse processo também é observado no módulo de perda, Figura 54. O pico de dissipação de calor máximo ocorre em temperaturas inferiores ao da condição não envelhecida e possui valor absoluto maior.

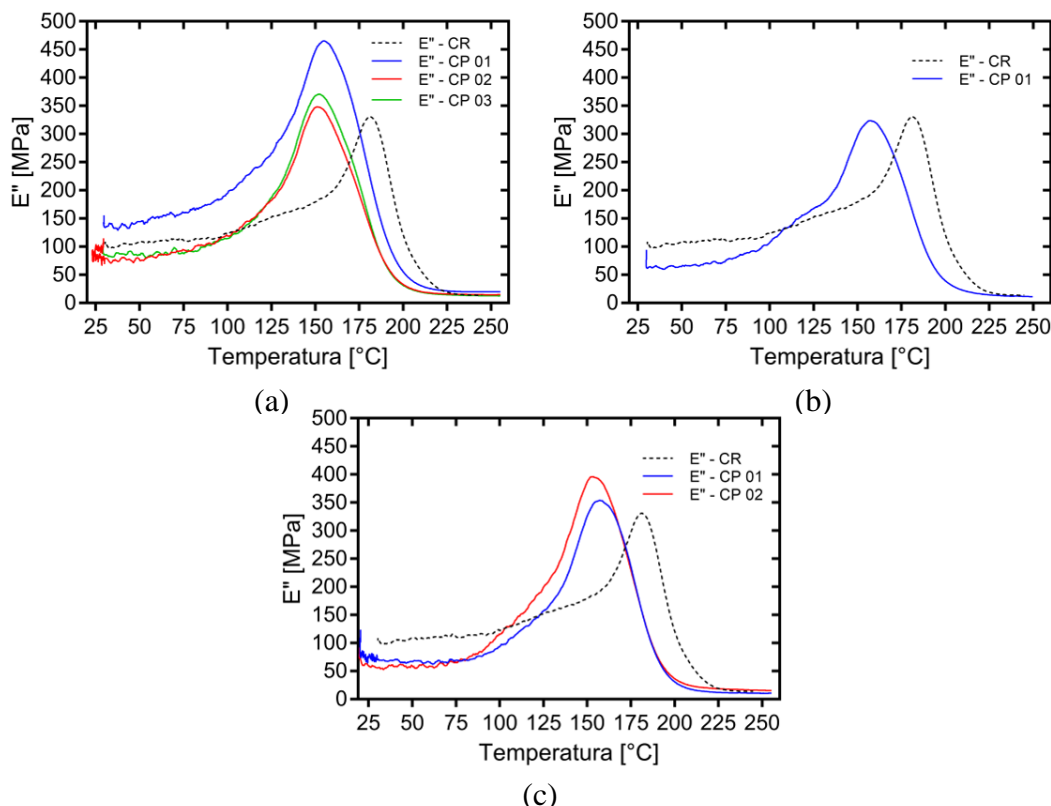


Figura 54 – Módulo de perda (E'') das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.

O módulo de perda representa a parte da energia absorvida pelo compósito e que não retorna para o sistema. Essa energia é dissipada internamente na microestrutura do material, produzindo deformações e defeitos internos. O aumento do valor do pico do módulo de perda indica que a interação entre matriz/fibra está sendo afetada pelo envelhecimento e, consequentemente, tornando-a mais fraca, refletindo negativamente na resistência mecânica do compósito.

O efeito combinado dos dois módulos pode ser analisado a partir da razão do módulo de perda (E'') sobre o módulo de armazenamento (E'), para cada valor de temperatura correspondente. O resultado dessa razão é expresso na curva tangente de delta ($\tan \delta$) presente na Figura 55.

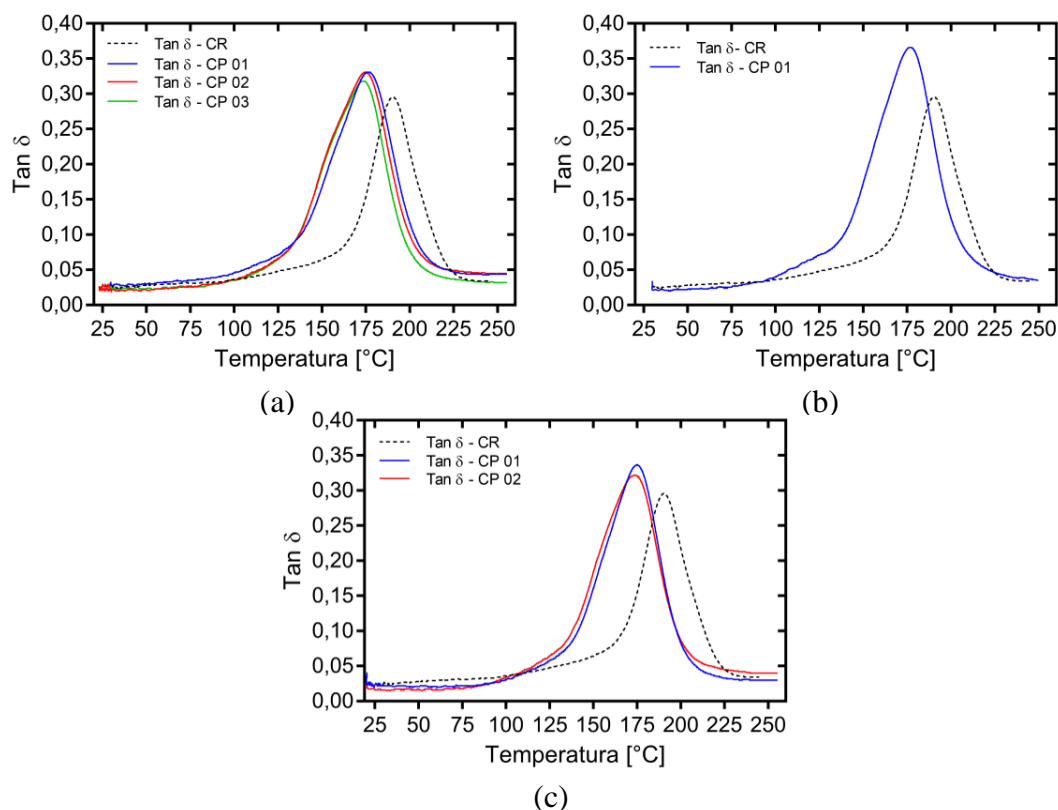


Figura 55 – $\tan \delta$ das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.

A partir da $\tan \delta$ é possível extrair os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) do compósito. Por se tratar de uma resina termofixa, apenas um pico é observado nos gráficos para cada amostra. Todas as amostras envelhecidas apresentaram redução da T_g e aumento da intensidade do pico característico (amortecimento). A T_g é de extrema importância visto que, para resinas epóxis

(termofixas), indica o limite ou faixa teórica de temperatura de utilização do material sem que haja degradação das propriedades térmicas e mecânicas do mesmo. O aumento do valor do pico indica que o módulo de perda aumentou ou o módulo de armazenamento diminuiu para uma mesma temperatura. Isso significa que, em ambos os casos, as propriedades térmicas e, consequentemente, as mecânicas, do compósito foram afetadas.

A Tabela 25 apresenta os valores médios da T_g das condições de envelhecimento. É possível observar que houve redução similar da T_g das três condições de degradação no período de 4 meses.

Tabela 25 – Resultado médio dos valores da T_g das amostras envelhecidas por 4 meses e as respectivas reduções percentuais.

Condição	$T_g[^\circ\text{C}]$
Como recebido	190,4
A60@atm - 4 meses	174,8 - 8 %
A60@10bar - 4 meses	176,7 - 7 %
O60@atm - 4 meses	174,5 - 8 %

Outro método de análise dos resultados do ensaio de DMA é a análise por um gráfico do tipo *Cole-cole* [59, 60] . Esta análise gráfica consiste em plotar os resultados do módulo de perda (eixo y) e de armazenamento (eixo x). Os resultados estão apresentados na Figura 56.

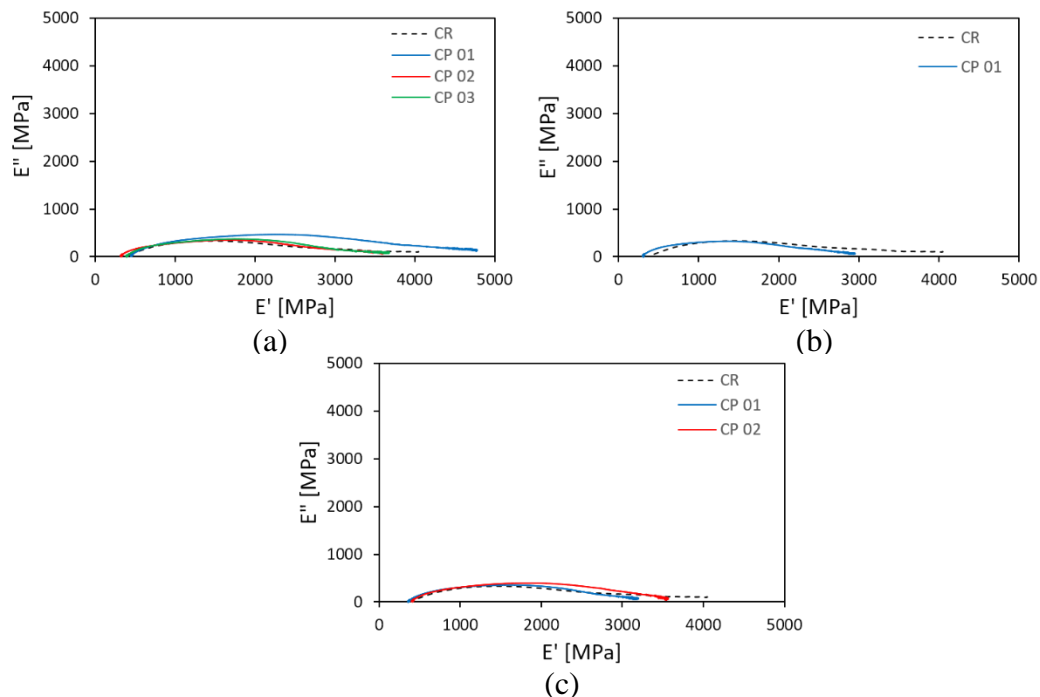


Figura 56 – Análise *Cole-Cole* das amostras condicionadas por 4 meses em (a) A60@atm; (b) A60@10bar e (c) O60@atm.

A análise qualitativa dos gráficos *Cole-Cole* permite extrair algumas informações sobre a morfologia do material. Quando os pontos presentes no gráfico formam a geometria de um semicírculo perfeito, o material apresenta apenas uma fase [59, 60, 61]. Como o material utilizado é um compósito, a geometria apresenta-se distorcida em relação ao semicírculo, indicando que o material é bifásico. É possível observar que as curvas formadas para as amostras envelhecidas em A60@atm e O60@atm apresentaram comportamento acima da curva da amostra não envelhecida e deslocadas para a direita. Novamente, isso indica que o material sofreu mudanças viscoelásticas em razão do envelhecimento, aumentando o módulo de perda, caracterizando perda de propriedade mecânica e térmica do material analisado.

4.7. Análise microestrutural

4.7.1. Análise e processamento digital das imagens

A análise da microestrutura do compósito foi feita a partir da montagem de mosaicos tanto no microscópio óptico, quanto no MEV. O mosaico ou campo estendido é um poderoso recurso que permite cobrir grandes regiões de amostras

nas quais as estruturas relevantes são maiores do que o campo de interesse para uma respectiva magnificação ou ampliação. A criação de uma imagem de campo estendido é feita a partir da concatenação de um número de imagens ou ladrilhos nas direções x e y pelo deslocamento motorizado da amostra ou do feixe de varredura.

4.7.1.1. Microscopia Óptica

Na microscopia óptica a junção das imagens que compõem o mosaico foi realizada diretamente pelo software *AxioVision*, o qual é o responsável pela operação e controle do microscópio. No MEV, como não há esse controle automatizado, a composição do mosaico foi feita pela aquisição das imagens quadro a quadro com uma faixa de sobreposição em cada borda adjacente do ladrilho. Posteriormente, as imagens foram conectadas a partir de recursos do software de processamento digital de imagens *FIJI*.

Conforme discutido no item 3.3.6, as fibras de carbono foram analisadas no microscópio óptico, assim como as fibras de vidros foram analisadas no MEV. Parâmetros geométricos das fibras e suas respectivas frações de área também foram calculadas.

A Figura 57 apresenta o mosaico obtido a partir da microscopia óptica com ampliação de 100x. O mosaico foi composto por 9 imagens (ladrilhos) dispostas na configuração 3x3.

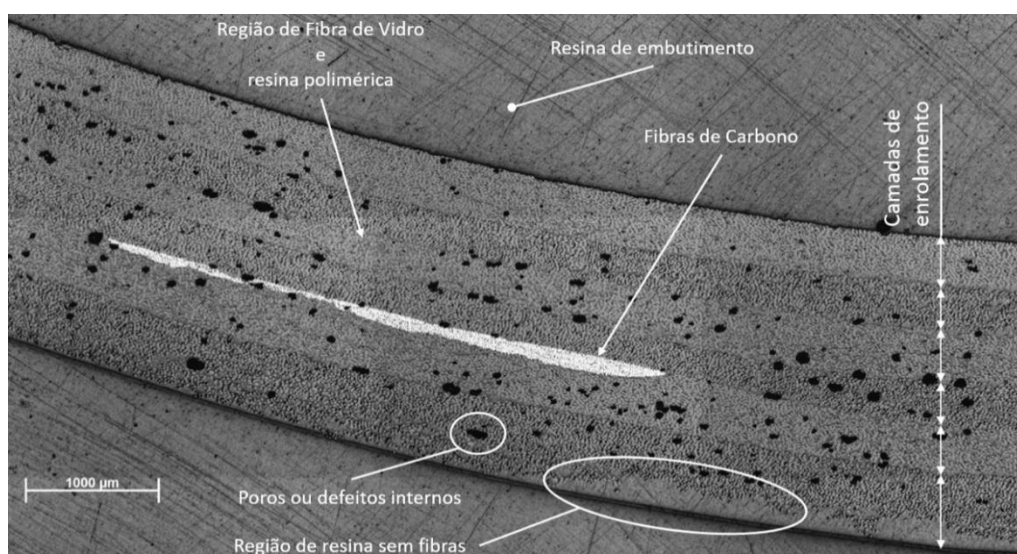


Figura 57 – Mosaico obtido a partir da microscopia óptica da microestrutura da tubulação. Aumento de 100x.

Observou-se uma faixa bem definida em cinza claro na região central da espessura da amostra, a qual corresponde às fibras de carbono. Conforme destacado na Figura 57, é possível identificar que a tubulação foi fabricada com 6 camadas de enrolamento filamentar. As fibras com tonalidade cinza escura correspondem às fibras de vidro, as quais não apresentaram contraste satisfatório com a resina polimérica nas imagens da microscopia óptica. Os pontos e regiões de cor preta são defeitos internos na microestrutura, como poros e vazios devidos a falta de impregnação. Há ainda uma região na superfície externa da amostra que não apresenta fibras de vidro na resina polimérica epóxi, possivelmente associada ao excesso de resina durante o processo de fabricação da tubulação. As regiões periféricas da imagem que apresentaram arranhões em diversas direções correspondem à resina de embutimento da amostra.

As Figuras 58 e 59 mostram os mosaicos da mesma região de análise, porém com ampliações de 200x e 500x, respectivamente. A Figura 58 é composta por 32 ladrilhos dispostos em uma grade de 8x4 e a Figura 59 contém 40 imagens distribuídas em uma grade de 10x4. Em ambas as figuras é possível ver os defeitos de fabricação (poros).

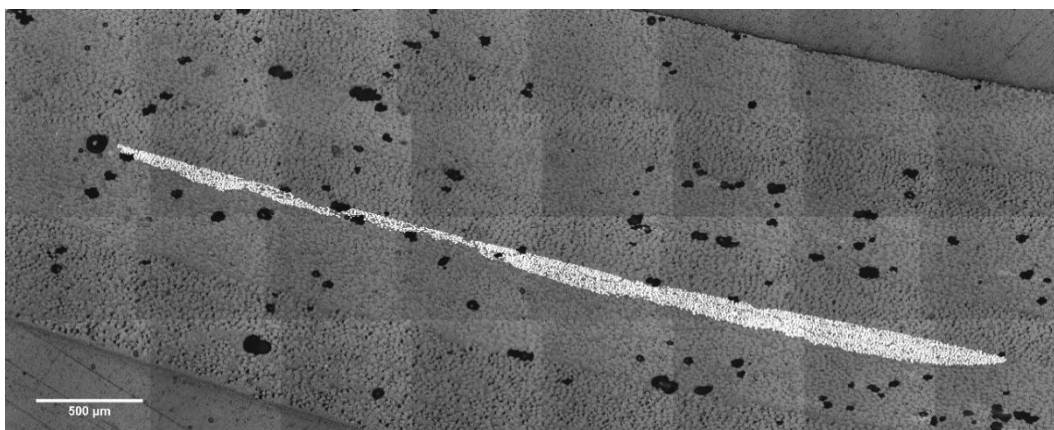


Figura 58 – Mosaico obtido a partir da microscopia óptica da microestrutura da tubulação. Aumento de 200x.

Nas Figuras 58 e 59 as imagens que compõem o mosaico apresentaram o contorno de suas bordas bem definido, diferentemente da Figura 57. Esse efeito é atribuído à diferença da profundidade de foco de cada imagem, a qual influencia a quantidade de luz capturada pela câmera e, conseqüentemente, o contraste e brilho de cada imagem. A causa da diferença da profundidade de foco está associada à

falta de planicidade da superfície da amostra. Uma região da Figura 59 foi destacada, aleatoriamente, para observação mais detalhada e o resultado está mostrado na Figura 60.

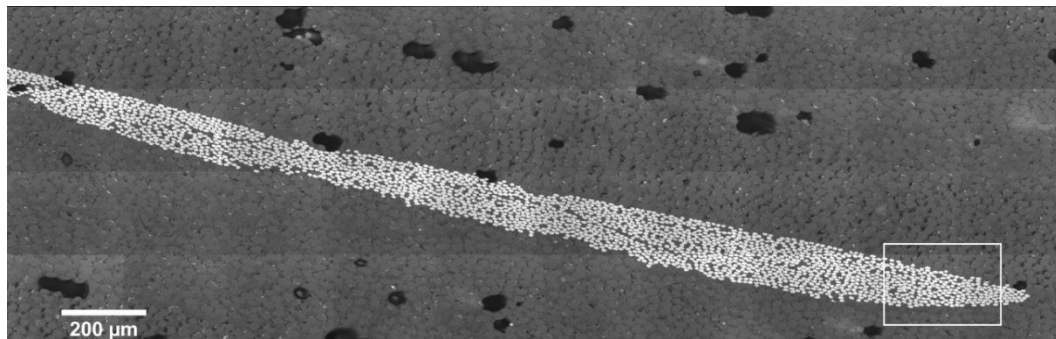


Figura 59 – Mosaico obtido a partir da microscopia óptica da microestrutura da tubulação. Aumento de 500x.

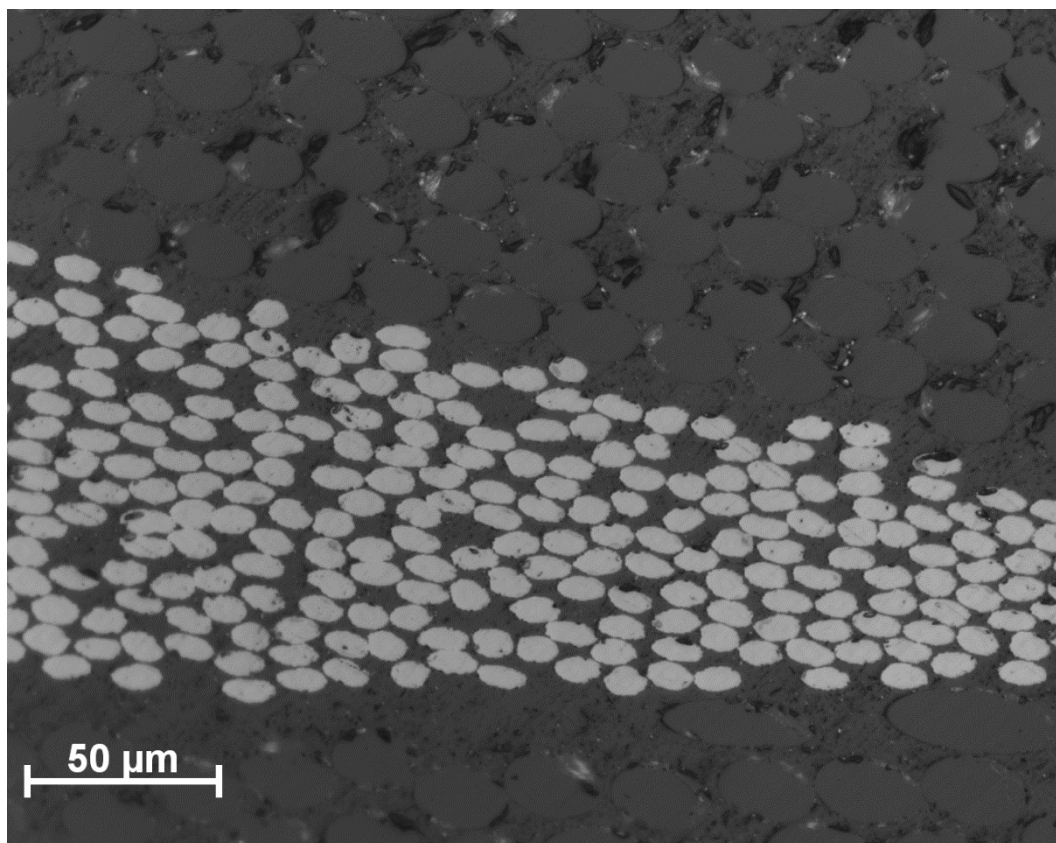


Figura 60 – Imagem obtida pela microscopia óptica da região seleccionada da Figura 59. Aumento de 500x.

Na Figura 60 as fibras de carbono (cinza claro) apresentaram seção transversal elíptica. Esse tipo de geometria é característico de tubulações fabricadas pelo método de enrolamento filamentar, pois as camadas de fibra são

enroladas em um ângulo diferente de 0° com relação ao eixo do tubo e, portanto, ao se fazer o corte e preparação da amostra não são observadas seções circulares. Pode-se destacar também que as fibras apresentaram boa adesão na região de interface com a resina. Algumas fibras apresentaram pontos pretos em sua periferia devido à quebra das mesmas na etapa de lixamento e polimento.

4.7.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 61a apresenta uma das imagens geradas pelo MEV utilizadas para a composição do mosaico com magnificação de 100x e seu respectivo histograma na escala de cinza de 0 até 255. O histograma é um método rápido e eficiente para a análise da dispersão da tonalidade dos *pixels* que formam uma imagem. O valor 0 representa *pixels* na cor preta e o valor 255 representa *pixels* da cor branca. Como verificado, a Figura 61a apresenta alguns problemas de contraste/brilho evidenciado pelo estreitamento de seu histograma e também problemas de iluminação em suas bordas. O procedimento utilizado para a correção do problema de iluminação foi a operação matemática de subtração de imagens a partir da função *image calculator* presente no software *FIJI*. Esta solução consiste na subtração da imagem com problema de iluminação pela sua cópia “borrada”. O borramento da imagem foi feito a partir do filtro de média (*mean*), com um parâmetro de borramento de 2000. Este valor foi escolhido manualmente até que se obtivesse um resultado satisfatório. Após esse processo foi aplicado o recurso de ajuste de brilho e contraste (*brightness/contrast*) manualmente. O resultado do processo de correção de contraste e brilho da Figura 61a e seu respectivo histograma está apresentado na Figura 61b. É possível observar que o novo histograma ficou melhor distribuído ao longo da escala de tons de cinza.

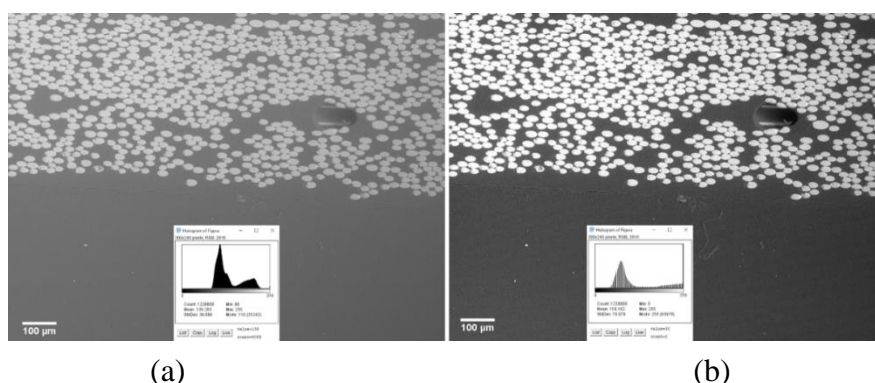


Figura 61 – Correção de brilho e contraste nas imagens geradas pelo MEV.

Todas as imagens geradas pelo MEV passaram pelo mesmo processo de correção de contraste e iluminação citado na Figura 61. Para a montagem do mosaico foi usado o recurso *stitching*, existente no *FIJI*, desenvolvido por Preibisch *et al.* [62]. Essa ferramenta consiste em selecionar as imagens que compõem o mosaico, a ordem em que as imagens foram geradas, o fator de sobreposição de cada borda do ladrilho e o algoritmo disponível para a correlação entre cada imagem. O resultado da montagem do mosaico está apresentado na Figura 62. O mosaico foi composto por 20 imagens dispostas em uma grade de 5x4.

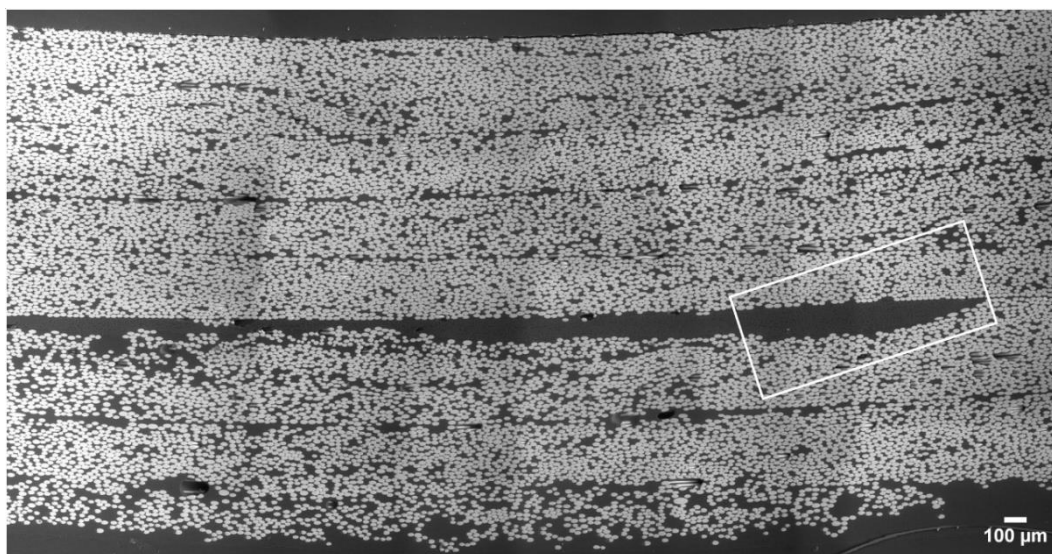


Figura 62 – Mosaico obtidos a partir do MEV. Magnificação de 100x.

No mosaico do MEV (Figura 62) as fibras de vidro apresentaram contraste satisfatório com tonalidade cinza claro e a resina e as fibras de carbono apresentam tonalidade cinza escuro. Assim como nas imagens do MO, no MEV também é possível observar de modo discreto as camadas de enrolamento filamentar. No MEV, além da identificação dos defeitos internos como visto nas imagens do MO, foi possível também a discriminação do tipo do defeito. Se o defeito era de fato um poro (falta de impregnação de resina) ou falta de adesão entre fibra e resina (“fibra solta”). A Figura 63 apresenta um detalhe da região destacada da Figura 62 com magnificação de 500x e é possível ver alguns dos defeitos internos.

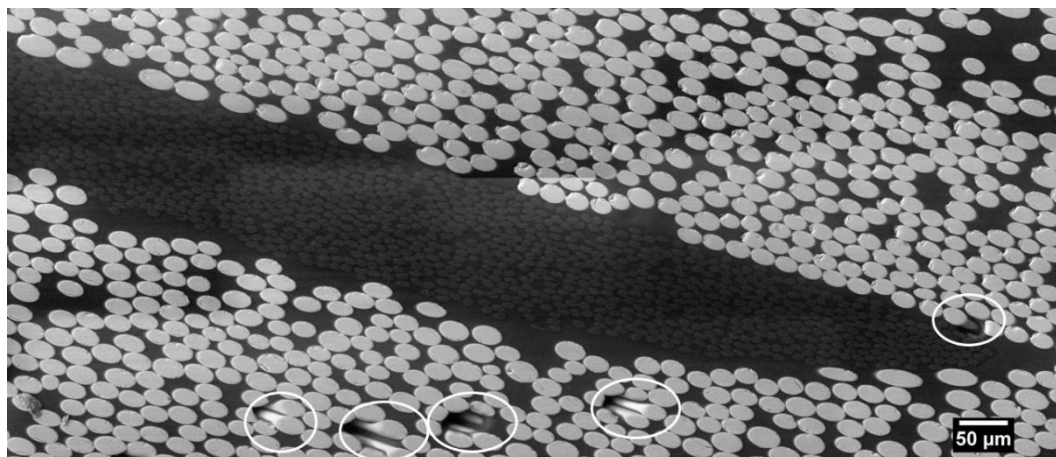


Figura 63 – Mosaico obtido pelo MEV da região selecionada da Figura 62. Magnificação de 500x.

É possível identificar na Figura 63 a presença das fibras de carbono na região central da imagem, entretanto com pouco contraste em relação à matriz polimérica. Assim como observado nas imagens do MO, as fibras de vidro apresentaram forma geométrica da seção transversal elíptica, boa adesão e integridade com a fase matriz. Conforme destacado na Figura 63, notam-se cinco regiões onde as fibras de vidro se desprenderam da resina.

4.7.1.3. Comparação dos defeitos entre a MO e MEV

As Figuras 64 e 65 têm como objetivo mostrar as diferenças da visualização dos defeitos internos da microestrutura a partir da microscopia óptica (MO) e da eletrônica de varredura (MEV). As imagens apresentam as mesmas regiões de observação em ambas microscopias.

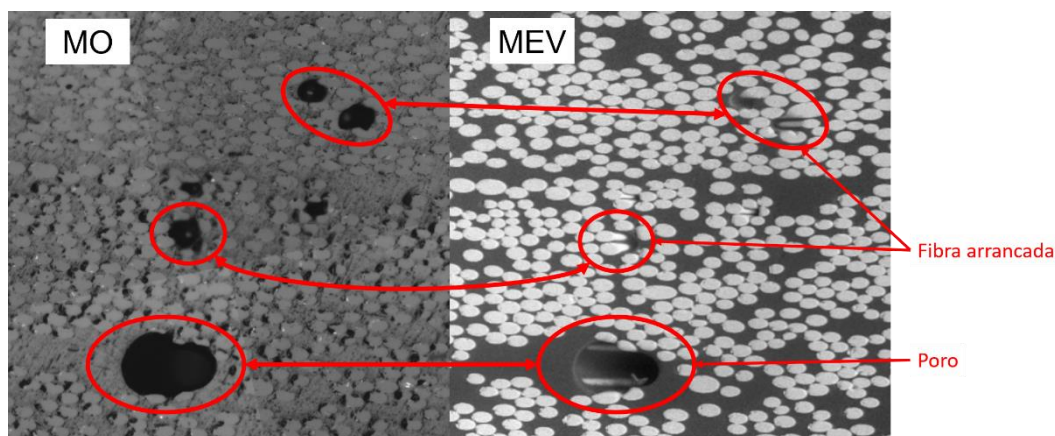


Figura 64 – Comparação entre as imagens do MO e MEV dos defeitos presentes na microestrutura do material.

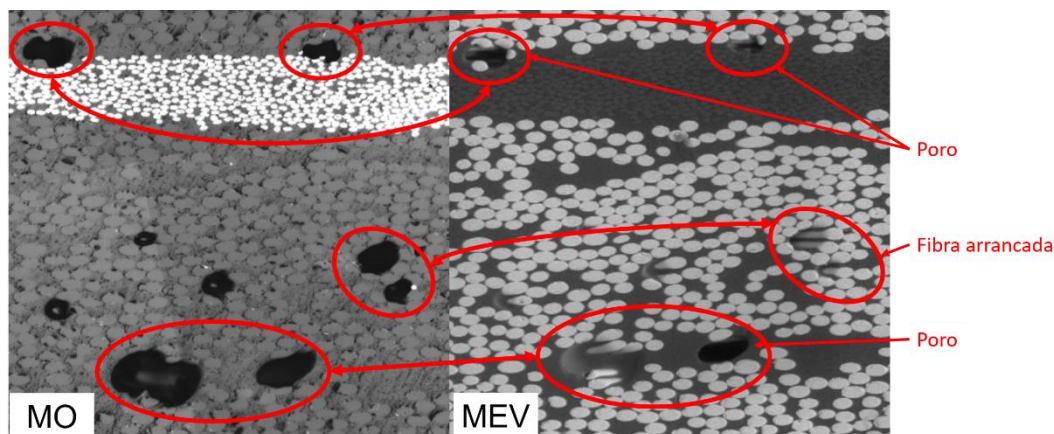


Figura 65 – Comparação entre duas regiões idênticas observadas pelo MO e pelo MEV contendo defeitos internos da microestrutura do material.

Conforme observado, os defeitos internos foram evidenciados pelos dois métodos de microscopia. Entretanto, na microscopia óptica não foi possível identificar qual a origem e tipo de defeito, apenas a presença do mesmo. No MEV os defeitos internos estavam nítidos e foi possível identificar se o defeito era de fato um poro ou uma fibra arrancada.

4.7.2. Análise quantitativa da microestrutura

A quantificação das fases presentes e dos defeitos foi realizada sob a mesma região de observação no MO e no MEV. O cálculo da fração de área das fibras de carbono foi realizado a partir da Figura 57 e as fibras de vidro foram segmentadas a partir da Figura 62. Conforme observado nas Figuras 64 e 65, as imagens da microscopia óptica foram as que melhor apresentaram contraste satisfatório para a segmentação dos defeitos internos, apesar das imagens do MEV apresentarem maior nitidez. Logo, a Figura 57 também foi utilizada para quantificar a fração total de defeitos.

Antes da segmentação propriamente dita das fases presentes na microestrutura, as imagens passaram pela etapa de pré-processamento. Essa etapa visa a correção de imperfeições as quais causariam dificuldades no momento da segmentação e extração de atributos das imagens. Após a correção de iluminação já descrita no item 4.7.1.2, as imagens passaram por outro tipo de correção. É comum, principalmente nas imagens do MEV, a presença de sinais de ruídos. Os ruídos são complicadores que afetam a segmentação das fibras e é preciso

minimizar os efeitos dos mesmos. No MEV os sinais de ruídos são inerentes ao equipamento e a velocidade de varredura do feixe de elétrons. Quanto maior a velocidade de varredura, mais veloz é a formação das imagens e, conseqüentemente, maior são os sinais de ruído capturados. Logo, foi necessário estabelecer uma relação ideal entre tempo de varredura *versus* sinais ruídos. Para tratar os ruídos e minimizar seus efeitos após a formação da imagem, foi aplicado um filtro específico do *FIJI*, denominado *non-local means*, nas imagens obtidas pelo MEV.

Após a etapa de pré-processamento as imagens passaram pelo processo de segmentação, o qual consistiu em selecionar ou detectar as partículas de interesse para o estudo, ou seja, as fibras e os defeitos. Para tal, foi utilizado o recurso *threshold* no *FIJI* que permite selecionar a faixa de corte dos *pixels* da imagem na escala de tom de cinza de 0 a 255, sendo 0 correspondente aos *pixels* pretos e 255 os *pixels* brancos. A faixa de corte foi selecionada manualmente. Para a segmentação das fibras em cada imagem as faixas de corte foram próximas aos dos *pixels* brancos. Já para os defeitos, a faixa de corte foi próxima dos *pixels* pretos. O resultado da aplicação do recurso *threshold* retorna em uma imagem binária (preta e branca), onde os *pixels* brancos são as partículas de interesse (fibras e defeitos) e o fundo (não contabilizado) são os *pixels* pretos. Como a segmentação é baseada em uma faixa de corte em tons de cinza, a mesma não é precisa e algumas partículas que não são nem fibra e nem defeito também são consideradas. Para a eliminação dessas partículas indesejáveis as imagens passaram por mais uma etapa chamada de pós-processamento.

No pós-processamento foi utilizado um filtro analisador de partículas (*extended particles analyzer*), o qual permitiu que fossem eliminadas partículas com valores de área específicos. Além de realizar filtros de área, este recurso permite a avaliação de diversos parâmetros geométricos da partícula, os quais foram utilizados para a determinação do diâmetro e ângulo de enrolamento das fibras. Nas imagens onde o objeto de análise eram as fibras, foram eliminadas as partículas menores que 40 μm^2 de área, as quais são menores que as fibras. Já para os defeitos, optou-se em não realizar nenhum filtro de área, pois defeitos muito pequenos poderiam ser desconsiderados equivocadamente. Após esse processo as partículas restantes foram contabilizadas novamente pelo analisador de partículas

e calculadas as áreas. O processo completo do processamento digital está contido no Anexo C.

A Tabela 26 apresenta os valores de fração de área das fibras de vidro, carbono, vazios/defeitos internos e resina epóxi. Considerando-se o processo de fabricação da tubulação controlado e com distribuição de fibras de maneira homogênea, é razoável a aproximação da fração de área de cada fase em fração volumétrica (V_f). A fração volumétrica de resina foi calculada somando-se todas as frações das fases presentes e depois subtraindo-se o total dessa soma de 100 %.

Tabela 26 – Fração volumétrica das fases presentes e dos vazios/defeitos internos da amostra.

	Fração volumétrica, V_f [%]
Fibras de Vidro	56,9
Fibras de Carbono	2,3
Resina Epóxi	40,8
Vazios/Defeitos	2,7

A partir dos resultados presentes na Tabela 26, é possível destacar que as fibras de carbono ocupam uma fração muito pequena em relação ao volume do material. Apesar das fibras de carbono conferirem boa resistência mecânica ao compósito, a utilização em pequenas frações volumétricas não é justificável em função do seu alto custo. Com isso, fica claro que as fibras de carbono foram usadas com outra finalidade, como a de proporcionar condutividade elétrica à tubulação, visto que as fibras de vidro e a resina são materiais tipicamente isolantes. Essa propriedade permite que a tubulação exiba propriedades anti-estáticas, o que, se houver transporte de hidrocarbonetos, é importante.

O valor de fração volumétrica de vazios e defeitos internos apresentado pelo compósito indica que houve boa adesão superficial entre as fases presentes e eficiente controle sobre o processo de fabricação da tubulação. Como visto no item 4.2.4, os defeitos internos presentes na microestrutura do material são responsáveis pela absorção de umidade e estão sujeitos à atuação da pressão hidrostática. Portanto, a variação da absorção de umidade observada no item 4.5 das amostras envelhecidas sob pressão hidrostática pode estar diretamente relacionada com o baixo valor de fração volumétrica de defeitos internos.

A partir do estudo de Oliveira *et al.* [63] e utilizando as informações geométricas obtidas pela segmentação das imagens das fibras de vidro e de

carbono foi possível determinar o diâmetro das fibras presentes e a orientação do ângulo de enrolamento filamentar. Para as fibras de carbono foi necessária maior resolução espacial das imagens. Logo, foi utilizada a imagem de campo estendido feitas pelo microscópio óptico com ampliação de 200x (Figura 58). Já para a análise de forma das fibras de vidro foi utilizada a mesma imagem para a determinação da fração de área (Figura 62), pois as fibras de vidro são maiores que as fibras de carbono e a magnificação de 100x foi satisfatória para o processamento.

O processo de pré-processamento foi realizado da mesma forma como o descrito para o cálculo da fração de área. Após a segmentação das fibras pelo recurso *threshold*, foi utilizado novamente o analisador de partículas, *extended particle analyzer*, com a exclusão de partículas menores que 40µm² de área. Para a análise do diâmetro das fibras e do ângulo de enrolamento filamentar foram utilizados dois parâmetros geométricos obtidos pelo analisador de partículas: calibre máximo (*max feret*) e calibre mínimo (*min feret*). Os dois parâmetros representam a maior e a menor dimensão da partícula segmentada, respectivamente. Como as fibras apresentaram seção transversal elíptica, o diâmetro das fibras pode ser aproximado ao valor do calibre mínimo (*min feret*). Já o ângulo de enrolamento filamentar (φ) pode ser calculado a partir da Equação 15 [63], a saber:

$$\varphi = \arcsen \left(\frac{\text{calibre min.}}{\text{calibre máx.}} \right) \times \left(\frac{180}{\pi} \right) \quad (15)$$

Conforme mostra a Figura 66 o ângulo φ calculado a partir da Equação 15 possui orientação em relação ao eixo Y da tubulação (Figura 66a), entretanto o ângulo de enrolamento filamentar é usualmente medido em relação ao eixo X da tubulação. Logo, o ângulo verdadeiro de enrolamento filamentar (θ), Figura 66b, foi obtido pelo cálculo do complemento do ângulo φ .

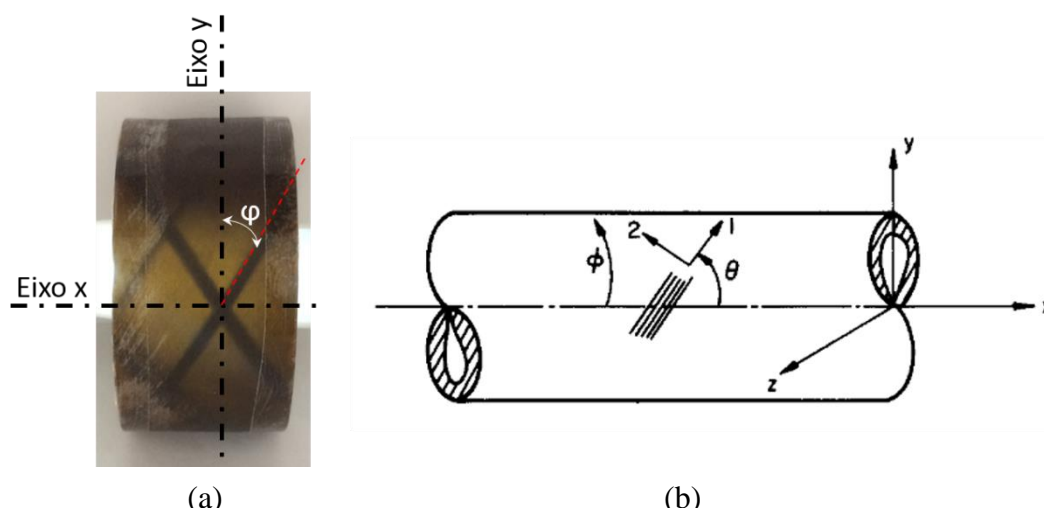


Figura 66 – Orientação dos ângulos de enrolamento filamentar: (a) calculado pela Equação 15; (b) comercialmente utilizado.

Os valores do diâmetro e do ângulo de enrolamento filamentar (θ) das fibras estão dispostos na Tabela 27.

Tabela 27 – Relação dos diâmetros e ângulo de enrolamento filamentar (θ) das fibras presentes do compósito.

	Diâmetro médio das fibras [μm]	Ângulo de enrolamento filamentar, θ
Fibra de Vidro	$16,3 \pm 2,2$	$56,0^\circ \pm 4,0^\circ$
Incerteza (%)	13,8	7,2
Fibra de Carbono	$7,0 \pm 0,9$	$55,3^\circ \pm 6,0^\circ$
Incerteza (%)	13,2	10,8

Conforme a Tabela 27, os valores dos diâmetros das fibras presentes estão de acordo com os encontrados na literatura, os quais variam entre 3 a $20\mu\text{m}$ para as fibras de vidro e de 4 a $10\mu\text{m}$ para as fibras de carbono [2]. Os valores dos ângulos de enrolamento filamentar mostraram que as fibras de vidro e carbono foram orientadas sob o mesmo ângulo. O valor de ângulo de enrolamento filamentar de 55° , aproximadamente, não foi escolhido ao acaso. Estudos realizados por Rosenow [64] e Soden *et al.* [65] mostraram que ângulos de enrolamento próximos a 55° revelaram-se mais otimizados para a fabricação de tubulações que estejam submetidas a esforços biaxiais ou com suas respectivas extremidades tampadas, operando em similaridade como vasos de pressão. Para condições de contorno onde as tubulações estejam submetidas à esforços

uniaxiais, podem se empregar também ângulos de enrolamento filamentos próximos a 75° [64, 65].

As etapas detalhadas do processamento digital de imagens também estão dispostas no Anexo D.

4.8. Simulação de uma tubulação enterrada

Tubulações industriais podem ser tanto expostas ao ar livre, quanto enterradas em trincheiras ou valas. O enterramento das tubulações é uma excelente alternativa quando há a necessidade de cruzar rodovias ou quando o espaço aéreo não está disponível. Portanto, esse tópico tem o objetivo de simular algumas condições de enterramento da tubulação utilizada nesse estudo. A partir da norma ASTM D2412, foi possível prever a variação vertical teórica do diâmetro da tubulação enterrada devido à pressão da coluna de solo da trincheira e de cargas vivas, como a passagem de caminhões em uma rodovia, e verificar o efeito do envelhecimento sobre o desempenho do tubo. Conforme orientação da norma ASTM D2412, a Equação 16 foi utilizada para o cálculo da variação do diâmetro da tubulação enterrada (δ_{ent}), e adaptada de acordo com o *Handbook of PE Pipe* [66], a saber:

$$\delta_{ent} = \frac{K [(De We) + Wl]}{0,149 PS + 0,061 E'} \quad (16)$$

onde, δ_{ent} é a variação do diâmetro do tubo sob pressão externa do solo e carregamento vivo, K (*bedding constant*) é uma constante que varia em função do apoio da geratriz inferior da tubulação no solo da trincheira, De é o fator de atraso da deflexão (*deflection lag factor*), We é a força vertical exercida pela coluna de solo na tubulação, Wl é a força vertical exercida por um carregamento vivo, como a passagem de um caminhão, PS é a rigidez da tubulação (*pipe stiffness*) e E' é o módulo de reação do solo (*modulus of soil reaction*).

A norma ASTM D2412 não faz distinção entre os tipos de forças verticais que são exercidas sobre a tubulação enterrada, ou seja, não há distinção se a força vertical exercida é causada apenas pelo solo, pela carga viva ou uma combinação de ambos. Portanto, houve a necessidade de adaptá-la conforme orienta o *Handbook of PE Pipe* [66], onde o produto do carregamento vertical total, Wc

(presente na ASTM D2412), pela constante “ De ” foi decomposto em $[(De \times We) + Wl]$, de acordo com o apresentado na Equação 16.

Foram realizados 4 estudos simulando as condições reais de enterramento da tubulação compósita. No Estudo 1 foi considerada a condição da tubulação enterrada em profundidade pequena, aproximadamente 1,5m (profundidade mínima para a tubulação em estudo de acordo com Fuerst *et al.* [67]), sob uma via onde há a passagem de um caminhão semi-pesado (22,80 toneladas). No estudo 2 houve a simulação da tubulação enterrada em uma trincheira com 7,6m de profundidade (máxima profundidade para a tubulação em estudo) e passagem do mesmo caminhão semi-pesado do Estudo 1. Os Estudos 3 e 4 foram, respectivamente, variações dos Estudos 1 e 2 onde houve alteração dos valores da constante do fator de atraso de deflexão, De . Como o solo utilizado para recobrir a trincheira pode sofrer processos de acomodação ou compactação natural nos primeiros 12 meses de aterramento, é recomendado que também seja feita a análise adotando-se o valor do fator De entre 1,5 e 3 [66, 67]. Os valores das constantes utilizadas estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Parâmetros utilizados na simulação da tubulação enterrada.

	Estudo 1	Estudo 2	Estudo 3	Estudo 4
Profundidade da trincheira, H (m) [67]	1,5	7,6	1,5	7,6
<i>Bedding constant</i> , K [67]	0,1	0,1	0,1	0,1
Fator de atraso da deflexão, De [67]	1,0	1,0	3,0	3,0
Módulo de reação do solo, E' (MPa) [66]	10,0	10,0	10,0	10,0
Força vertical do solo, We (N/m) [67]	1666,8	8333,8	1666,8	8333,8
Força vertical da carga viva, Wl (N/m) [67]	1280,1	0,0*	1280,1	0,0*

* Quando a trincheira ultrapassa a profundidade de 6 metros, a força exercida pela carga viva é desprezível [66, 67].

Os valores de rigidez (PS) utilizados na Equação 16 foram os valores médios da rigidez com 5 % de deflexão dos corpos de prova apresentados nas Tabelas 13 (pg. 83), 16 (pg. 86) e 19 (pg. 87). O resultado teórico da redução do diâmetro que a tubulação compósita apresentaria caso fosse enterrada está mostrado na Tabela 29.

Tabela 29 – Resultado teórico da redução do diâmetro da tubulação enterrada.

Condição de envelhecimento	Redução vertical do diâmetro, δ_{ent} [%]			
	Estudo 1	Estudo 2	Estudo 3	Estudo 4
Como recebido	-0,3	-1,0	-0,7	-2,9
A60@atm - 4meses	-0,4	-1,1	-0,8	-3,2
A60@atm - 8meses	-0,4	-1,1	-0,8	-3,2
A60@atm - 12meses	-0,4	-1,1	-0,8	-3,2
A60@10bar - 4meses	-0,4	-1,0	-0,8	-3
A60@10bar - 12meses	-0,4	-1,0	-0,8	-3,1
O@60@atm - 8meses	-0,4	-1,0	-0,8	-3,1
O@60@atm - 12meses	-0,4	-1,0	-0,8	-3,1

Conforme Fuerst *et al.* [67], o valor máximo admissível para a deformação do diâmetro de uma tubulação enterrada de fibra de vidro com 50,8 mm de diâmetro e espessura de parede de 2,5 mm é de 5 %. Logo, foi possível observar que as condições de envelhecimento não causaram danos suficientes para a inviabilização do aterramento da tubulação compósita utilizada nesse trabalho.

Apesar do comportamento teórico da deformação do diâmetro da tubulação ter sido positivo, o aterramento de tubulações é complexo e necessita de estudos aprimorados sobre as condições do tipo e compactação do solo, presença ou não de água na trincheira, tipo de pavimento e cargas externas [66, 67].

5 Conclusões

5.1. Considerações Gerais

A partir dos resultados do procedimento experimental, pode-se concluir que o envelhecimento higrotérmico e em óleo lubrificante afetou as propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova da tubulação compósita. Já nos primeiros 4 meses de condicionamento ocorreram mudanças no aspecto visual das amostras, principalmente aquelas que foram envelhecidas em água, como o amarelamento da superfície externa e interna dos anéis circulares e descolamento de parte da resina da camada superficial de algumas amostras da condição A60@atm. Nos períodos subsequentes de 8 e 12 meses o amarelamento se tornou uniforme em todas as amostras envelhecidas em água. O envelhecimento em óleo não causou nenhuma modificação visual nas amostras durante o período do experimento.

O ensaio mecânico de achatamento sob placas paralelas mostrou que houve redução das propriedades mecânicas de forma acentuada nos primeiros meses para a condição A60@atm em relação às demais, porém o resultado ao final dos 12 meses foi o mesmo para as três condições de envelhecimento. A propriedade que apresentou maior redução absoluta foi a força máxima de ruptura ($F_{m\acute{a}x}$). O processo de plastificação ficou evidenciado pela redução da resistência mecânica ($F_{m\acute{a}x}$) combinado com a redução do módulo de elasticidade (E). A redução da deflexão máxima de ruptura (Δ_{rup}) contrastou com o efeito plastificante do envelhecimento e foi causada pela rápida abertura de trincas causadas pela absorção de fluido e pela temperatura quando o carregamento foi aplicado. Deve-se levar também em consideração a natureza frágil da resina epóxi, a qual favoreceu esse processo. As demais propriedades mecânicas avaliadas apresentaram reduções menores e similares entre as condições de envelhecimento avaliadas. Outro comportamento observado foi a tendência de estagnação do dano causado pelo envelhecimento ao longo do tempo, permitindo concluir que a degradação causada pelos agentes de envelhecimento foi do tipo físico. Os resultados encontrados no ensaio sonoro para o módulo de elasticidade (E_s)

corroboraram essa afirmação, apesar do amortecimento não ter estabilizado ao longo dos 12 meses, bem como a absorção de fluidos. Verificou-se ainda que a pressão hidrostática atuou de maneira positiva nos corpos de prova da condição A60@10bar, reduzindo o volume livre existente.

Foi observado a partir do ensaio colorimétrico que existe correlação entre o envelhecimento em água e a mudança de cor das amostras em direção à cor amarela, atingindo um patamar de saturação ao final dos 12 meses. Novamente a pressão hidrostática se mostrou benéfica ao material, visto que a variação de cor observada pelo parâmetro colorimétrico “b” foi de maneira gradual para as amostras submetidas à pressão hidrostática quando comparadas com as amostras condicionadas em A60@atm. Entretanto, não foi possível estabelecer correlação direta entre a variação de cor e as propriedades mecânicas.

Após 4 meses de envelhecimento a análise térmica mostrou que o envelhecimento afetou o comportamento viscoelástico da resina polimérica e a interação entre as fases de maneira semelhante em todas as condições de envelhecimento, sendo evidenciado pela redução da T_g e do módulo de armazenamento (E').

A análise da microestrutura mostrou que a tubulação possui baixa fração volumétrica de defeitos (inferior a 3 %), indicando bom controle de qualidade no processo de fabricação. Foi possível confirmar que a quantidade de defeitos presentes na microestrutura do material tem relação direta na absorção de fluido e, consequentemente, com o dano causado pelo envelhecimento.

5.2. Considerações Finais

Com base nos dados apresentados nesse trabalho foi possível concluir especificamente que:

- I) No período de 12 meses a temperatura foi o agente físico que conduziu a degradação do material, visto que, independentemente do meio, o resultado das propriedades mecânicas ao final dos 12 meses foi semelhante para as três condições de envelhecimento.
- II) Não foi possível determinar qual meio, aquoso ou oleoso, teve maior influência na degradação. Só é possível afirmar que o meio

contribuiu para o inchamento dos corpos de prova, havendo absorção de água e óleo lubrificante pelas amostras.

- III) Apesar da degradação causada pelo envelhecimento, a tubulação manteve sua integridade estrutural e está apta a continuar em serviço ao final dos 12 meses de avaliação.

5.3. Sugestões de Trabalhos Futuros

De acordo com os resultados apresentados, os próximos passos dessa dissertação podem ser direcionados para o aumento do tempo de envelhecimento para 24 e/ou 36 meses, de maneira que seja possível verificar se de fato o dano causado ao material tende à estabilização ou não.

Com o objetivo de se determinar se os fluidos utilizados (água e óleo lubrificante) exercem influência na degradação química do material, é sugerido que análises químicas sejam realizadas. Por exemplo, fazer o acompanhamento do envelhecimento com auxílio de espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Para avaliar como a temperatura se relaciona com a redução das propriedades mecânicas do material e a mudança de cor, é sugerido que se realize o envelhecimento com outros valores de temperatura para cada condição utilizada nesse trabalho. É recomendado também que as amostras sejam envelhecidas apenas com a exposição à temperatura. Análises estatísticas do tipo ANOVA podem ser utilizadas como ponto de partida.

Conforme descrito na etapa do procedimento experimental, os corpos de prova foram cortados antes da etapa de envelhecimento a fim de garantir que os danos causados ao material tenham sido provenientes apenas do envelhecimento. Com isso, as amostras foram envelhecidas em condições estáticas sem circulação dos fluidos. Portanto, é recomendado para a complementação deste trabalho que o envelhecimento seja feito utilizando-se a tubulação inteira ou com corpos de prova maiores e, se possível, com circulação de fluidos. Testes hidrostáticos também podem ser realizados antes e após a etapa de envelhecimento em segmentos de tubos, como o ensaio de HBD.

É sugerido também que a microestrutura das amostras envelhecidas seja analisada pelo microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV).

6 Referências Bibliográficas

- [1] IRVING, P. E.; SOUTIS, C. **Polymer Composites in the Aerospace Industry, Cambridge**. Elsevier, 2015.
- [2] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**, Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [3] BASKIN, D. A perspective on future automotive chassis component materials. **Materials Technology**, vol. 15, nº 4, pp. 290-295, 2000.
- [4] TALAGANI, M.; DorMOHAMMADI, S.; DUTTON, R.; GODINES, C.; BAID, H.; ABDI, F.; KUNC, V.; COMPTON, B.; SIMUNOVIC, S.; DUTY, C.; LOVE, L.; POST, B.; BLUE, C. Numerical simulation of big area additive manufacturing (3d printing) of a full size car. **SAMPE Journal**, vol. 51, nº 4, pp. 27-36, 2015.
- [5] SELVARAJU, S.; ILAIYAVEL, S. Applications of composites in marine industry. **Journal of Engineering Research and Studies**, vol. 2, nº 2, pp. 89-91, 2011.
- [6] HOGG, P.; WILLIAMS, J.; GIBSON, A.; WANG, S.; SKOGSBERG, J.; PATEL, R.; ODITT, L. The 3rd International Conference On Composite Materials For Offshore Operations. **Materials Technology**, vol. 15, nº 4, pp. 309-311, 2000.
- [7] FROST, S.; CERVENKA, A. Glass fibre-reinforced epoxy matrix filament-wound pipes for use in the oil industry. **Composites Manufacturing**, vol. 5, nº 2, pp. 73-81, 1994.
- [8] CUNHA, R.; SANTOS, J. K. D.; FELIPE, R.; FELIPE, R. Agentes externos influenciam o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos - Estudo de casos. **Holos**, vol. 5, pp. 16-22, 2010.

- [9] TORRES, A.; d'ALMEIDA, J.; HABAS, J. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. **Polímeros**, vol. 20, pp. 331-338, 2010.
- [10] OLIVEIRA, J.; FILHO, J. O pré-sal brasileiro e o problema da corrosão por CO₂. **Revista da Pós-Graduação da Faculdade do Centro Leste**, pp. 1-10, 2015.
- [11] PILATO, L. A.; MICHNO, M. J. **Advanced Composite Materials**, New York: Springer Science & Business Media, 1994.
- [12] HABLITZEL, M. P.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. Interfaces fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina/alumina. **Revista Matéria**, vol. 16, nº 3, pp. 788-794, 2011.
- [13] QUINAYÁ, D. C. P. **Fabricação e caracterização de materiais compósitos resina epóxi/fibras de bucha (Luffa Cylindrica)**. Rio de Janeiro, 2017. 266p. Tese de doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, PUC-Rio.
- [14] CHAWLA, K. K. **Composites Materials: Science and Engineering**. 3 ed., New York: Springer Science & Business Media, 2013.
- [15] BAI, J. **Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composite for Structural Applications**. 1 ed., Elsevier, 2013.
- [16] De PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2 ed., Chemkeys, 2008.
- [17] XIAOSONG, H. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials**, vol. 2, nº 4, pp. 2369-2403, 2009.
- [18] KAW, A. K. **Mechanics of composite materials**. 2 ed., New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [19] RAFIE, R. Experimental and theoretical investigations on the failure of filament wound GRP pipes. **Composites Part B: Engineering**, vol. 45, nº 1, pp. 257-267, 2013.
- [20] TELLES, P. C. S. **Tubulações industriais: materiais, projeto e montagem**. 10 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.

- [21] MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing: materials, products and process engineering**. 1 ed., New York: CRC Press LLC, 2001.
- [22] BUDYNAS, R. G.; NISBETT, J. K. **Shigleys mechanical engineering design**. 9 ed., New York: McGraw-Hill, 2011.
- [23] GRIGG, N. S. Collecting failure data to improve asset management. **Advances in Water Research** , vol. 27, nº 3, pp. 16-21, 2017.
- [24] HABLITZEL, M. P.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. Interfaces fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina/alumina. **Revista Matéria**, vol. 16, nº 3, pp. 788-794, 2011.
- [25] MARSHALL, D. B.; COX, B. N. The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites. **Acta Metall**, vol. 33, nº 11, pp. 2013-2021, 1985.
- [26] HE, M.; HUTCHINSON, J. Deflection at an interface between dissimilar elastic materials. **International Journal of Solids and Structures**, vol. 25, nº 9, pp. 1053-1067, 1989.
- [27] GAN, Y. X. Effect of interface structure on mechanical properties of advanced composite materials. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 10, nº 12, pp. 5115-5134, 2009.
- [28] VAN de VELDE, K.; KIEKENS, P. Wettability and surface analysis of glass fibres. **Indian Journal of Fibre & textile Research**, vol. 25, nº 1, pp. 8-13, 2000.
- [29] RAY, B. C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 298, nº 1, pp. 111-117, 2006.
- [30] d'ALMEIDA, J. R. M.; de ALMEIDA, R. C.; de LIMA, W. R. Effect of water absorption of the mechanical behavior of fiberglass pipes used for offshore service waters. **Composites Structures**, vol. 83, nº 2, pp. 221-225, 2008.
- [31] ELLYIN, F.; MASER, R. Environmental effects on the mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens. **Composites Science and Technology**, vol. 64, nº 12, pp. 1863-

1874, 2004.

- [32] TSAI, Y. I.; BOSZE, E. J.; BARJASTEH, E.; NUTT, S. R. Influence of hygrothermal environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/fiberglass hybrid composites. **Composites Science and Technology**, vol. 69, nº 3-4, pp. 432-437, 2009.
- [33] SHEN, C. H.; SPRINGER, G. S. Moisture absorption and desorption of composite materials. **Journal of Composites Materials**, vol. 10, nº 1, pp. 2-20, 1976.
- [34] da SILVA, A. N.; MORI, G. S.; d'ALMEIDA, J. R. M. Evaluation of the effects of fluids upon the flexural and parallel-plate loading behavior of glass reinforced-vinyl ester resin matrix composite pipes. **Materials Research**, vol. 18, nº 1, pp. 121-126, 2015.
- [35] TUCKER, W. C.; BROWN, R. Moisture absorption of grafite/polymer composites under 2000 feet of seawater. **Journal of Composite Materials**, vol. 23, nº 8, p. 787, 1989.
- [36] ANGRIZANI, C. C.; KERCHE, E. F.; OLIVEIRA, B. F.; AMICO, S. C. Influência do envelhecimento higrotérmico nas propriedades do compósito unidirecional vidro/epóxi. **21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014.
- [37] LORANDI, P. N.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, vol. 4, nº 13, pp. 48-60, 2016.
- [38] FENG, J.; GUO, Z. Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. **Composites Part B: Engineering**, vol. 85, pp. 161-169, 2016.
- [39] DAVIES, P.; LE GAC, P. -P.; CHOQUEUSE, D. Evaluation of long term behavior of polymers for offshore oil and gas applications. **Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies Nouvelles**, vol. 70, nº 2, pp. 279-289, 1025.
- [40] HUMEAU, C.; DAVIES, P.; JACQUEMIN, F. Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites. **Materials and Design**, vol. 96, pp. 90-98, 2016.

- [41] ABDEL-MAGID, B.; ZIAEE, S.; GASS, K.; SCHNEIDER, M. The combined effects of load, moisture and temperature on the properties of E-glass/epoxy composites. **Composite Structures**, vol. 71, nº 3-4, pp. 320-326, 2005.
- [42] ABDEL-MAGID, B.; BUNKER, J.; SMITH, M. Creep behavior of GFRP for wood reinforcement. In: **Proceedings of the 2nd international conference on advanced engineered wood composites**, 2001.
- [43] HERNÁNDEZ, J. L. M.; d'ALMEIDA, J. R. M.; Aging of polyamide 12 in oil at different temperatures and pressures. **Polymers for Advanced Technologies**, vol. 28, nº 12, pp. 1778-1786, 2017.
- [44] LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; Jr., H. O. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia cum Industria**, vol. 4, nº 13, pp. 48-60, 2016.
- [45] OTANI, L. B.; PEREIRA, A. H. A.. Caracterização dos módulos elásticos de compósitos utilizando a Técnica de Excitação por Impulso. **ATCP Engenharia Física**, 2014.
- [46] International Commission on Illumination, **Technical Report: Colorimetry**. CIE, 2004.
- [47] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**, New York: Springer US, 2003.
- [48] Nemat-Alla, M. Reproducing hoop stress-strain behavior for tubular material using lateral compression test. **International Journal of Mechanical Sciences**, vol. 45, nº 4, pp. 605-621, 2003.
- [49] AVENA, A.; BUNSELL, A. R.; Effect of hydrostatic pressure on the water absorption of glass fibre-reinforced epoxy resin. **Composites**, vol. 19, nº 5, pp. 355-357, 1988.
- [50] TORRES, A. H. U.; d'ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J. P. Aging of HDPE pipes exposed to diesel lubricant. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, vol. 50, nº 15, pp. 1594-1599, 2011.
- [51] SALA, G. Composite degradation due to fluid absorption.

Composites Part B: Engineering, vol. 31, nº 5, pp. 357-373, 2000.

- [52] NEWAZ, G. M.; WALSH, W. J. Interrelationship of damage and strain in particulate composites. **Journal of Composite Materials**, vol. 23, nº 4, pp. 326-336, 1989.
- [53] OTANI, L. B.; SEGUNDINHO, P. G. A.; MORALES, E. A. M.; PEREIRA, A. H. A. Caracterização dos módulos elasticos de madeiras e derivados utilizando a técnica de excitação por impulso. **ATCP Engenharia Física**, 2015.
- [54] Hernández, J. **Envelhecimento da poliamida 12 em óleo a diferentes temperaturas e pressões**. Rio de Janeiro, 2016. 96p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, PUC-Rio.
- [55] FEIFERIS, A.; d'ALMEIDA, J. Evaluation of water absorption effects on the mechanical properties and sound propagation behavior of polyester matrix-sponge gourd reinforced composite. **Journal of Composites and Biodegradable Polymers**, vol. 4, nº 1, pp. 26-31, 2016.
- [56] COLIN, X.; MARAIS, C.; VERDU, J. A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy. **Polymer Testing**, vol. 20, nº 7, pp. 795-803, 2001.
- [57] DECKER, C.; ZAHOUILY, K. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 64, nº 2, pp. 293-304, 1999.
- [58] WRIGHT, D. C. **Failure of Polymer Products Due to Thermo-oxidation**, Smithers Rapra Publishing, 2001.
- [59] JOSEPH, P.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 34, nº 3, pp. 275-290, 2003.
- [60] IBARRA, L.; MACÍAS, A.; PALMA, E. Vicoelastic Properties of short carbon fiber thermoplastic (SBS) elastomer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 57, pp. 831-842, 1995.

- [61] HARREL, E.; NAKAJIMA, N. Modified Cole-Cole plot based on viscoelastic properties for characterizing molecular architecture of elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 29, pp. 995-1010, 1984.
- [62] Preibisch, S.; Saalfeld, S; Tomancak, P. Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions. **Bioinformatics**, vol. 25, nº 11, pp. 1463-1465, 2009.
- [63] OLIVEIRA, J. G. A.; TORRES, A. A. U.; PACIORNIK, S.; d'ALMEIDA, J. R. M. ; MAURÍCIO, M. H. P. Análise de um compósito complexo por microscopia eletrônica digital e análise de imagens. **Revista Matéria**, vol. 11, nº 3, pp. 273-277, 2006.
- [64] ROSENOW, M. W. K. Wind angle effects in glass fibre -reinforced polyester filament wound pipes. **Composites**, vol. 15, nº 2, pp. 144-152, 1984.
- [65] SODEN, P. D.; KITCHING, R.; TSE, P. C.; TSAVALAS, Y.; HINTON, M. J. Influence of winding angle on the strength and deformation of filament-wound composite tubes subjected to uniaxial and biaxial loads. **Composites Science and Technology**, vol. 46, nº 4, pp. 363-378, 1993.
- [66] Plastics Pipe Institute, **Handbook of Polyethylene Pipe Second Edition**, Texas: Plastics Pipe Institute.
- [67] Fuerst, R.; Robertson, S.; Bowles, L. Method for Prediction of Flexible Pipe Deflection. **Bureau of Reclamation**, Denver, 2013.

Anexo A – Dimensões dos corpos de prova

As Tabelas A.1, A.2 e A.3 apresentam os valores das dimensões médias dos corpos de prova utilizados no ensaio de achatamento, sonoro e de *DMA*, respectivamente.

Tabela A.1 – Dimensões médias dos corpos de prova utilizados no ensaio de achatamento.

Ensaio de achatamento	Diâmetro externo [mm]	Diâmetro interno [mm]	Espessura [mm]	Largura [mm]	Massa [g]
CP	58,06±0,15	53,01±0,15	2,53±0,09	30±0,14	24,2±0,12

Tabela A.2 – Dimensões médias dos corpos de prova utilizados no ensaio sonoro.

Ensaio sonoro	Diâmetro externo [mm]	Diâmetro interno [mm]	Espessura [mm]	Largura [mm]	Massa [g]
CP A60@atm	57,88±0,08	52,96±0,32	2,46±0,18	10,39±0,05	8,28±0
CP A60@10bar	57,99±0,17	52,89±0,15	5,33±0,06	4,16±0	4,16±0
CP O60@atm	58,08±0,10	53,13±0,26	2,47±0,12	10,63±0,10	8,49±0

Tabela A.3 – Dimensões médias dos corpos de prova utilizados no ensaio de *DMA*.

<i>DMA</i>	Comprimento [mm]	Largura [mm]	Altura [mm]	Massa [g]
CP	20,11±0,09	6,02±0,19	2,31±0,15	0,51±0,03

Anexo B – Gráficos do ensaio de achatamento sob placas paralelas

As Figuras presentes nesse anexo mostram os gráficos força vs deslocamento vertical do diâmetro de todas os corpos de prova utilizados no ensaio de achatamento sob placas paralelas.

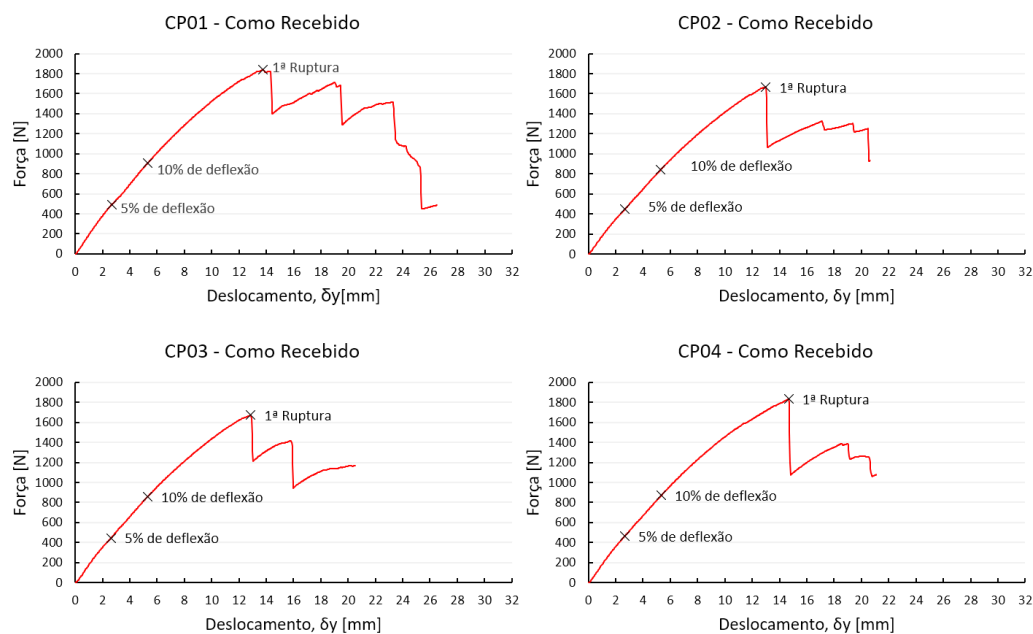


Figura B.1 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova não envelhecidos.

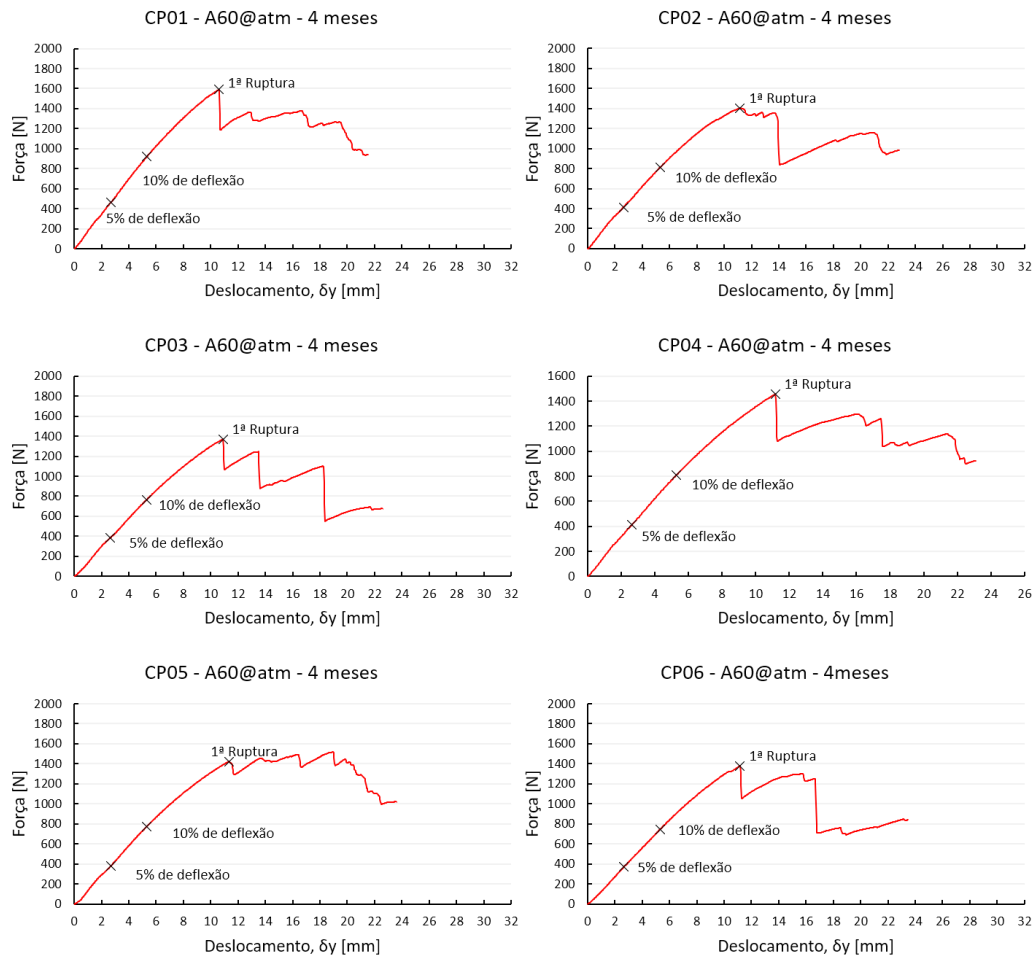


Figura B.2 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição A60@atm pelo período de 4 meses.

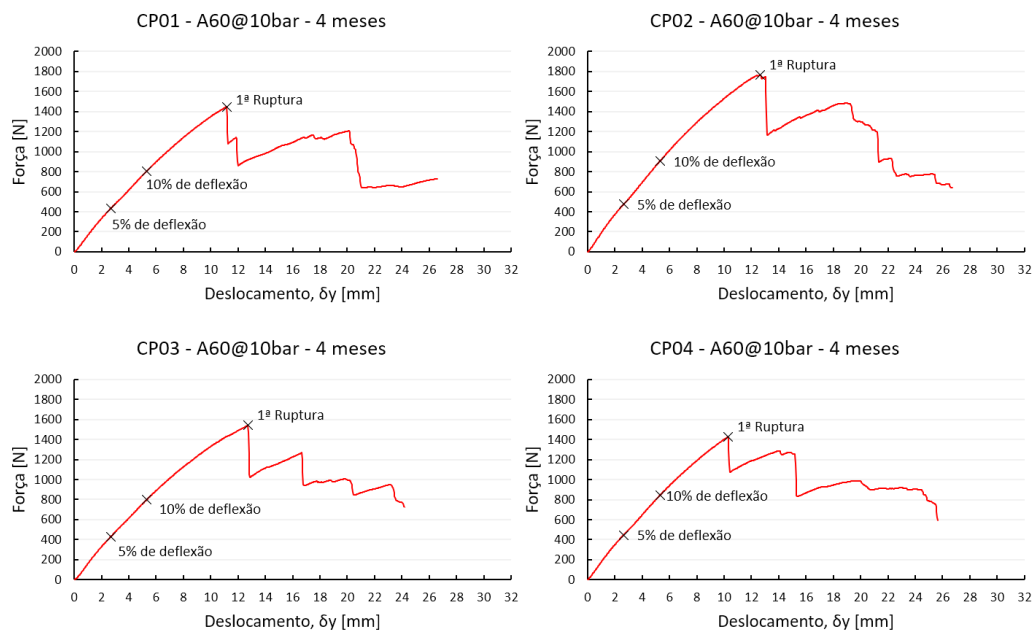


Figura B.3 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição A60@10bar pelo período de 4 meses.

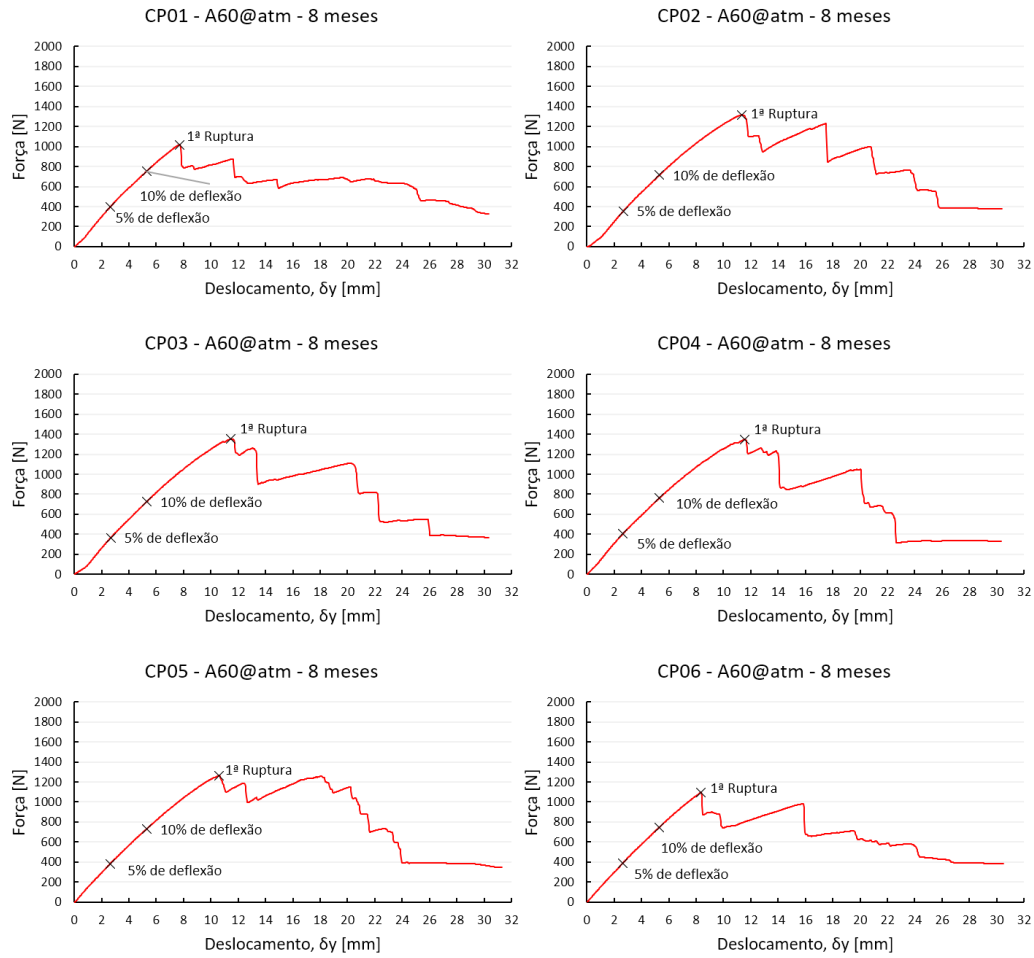


Figura B.4 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição A60@atm pelo período de 8 meses.

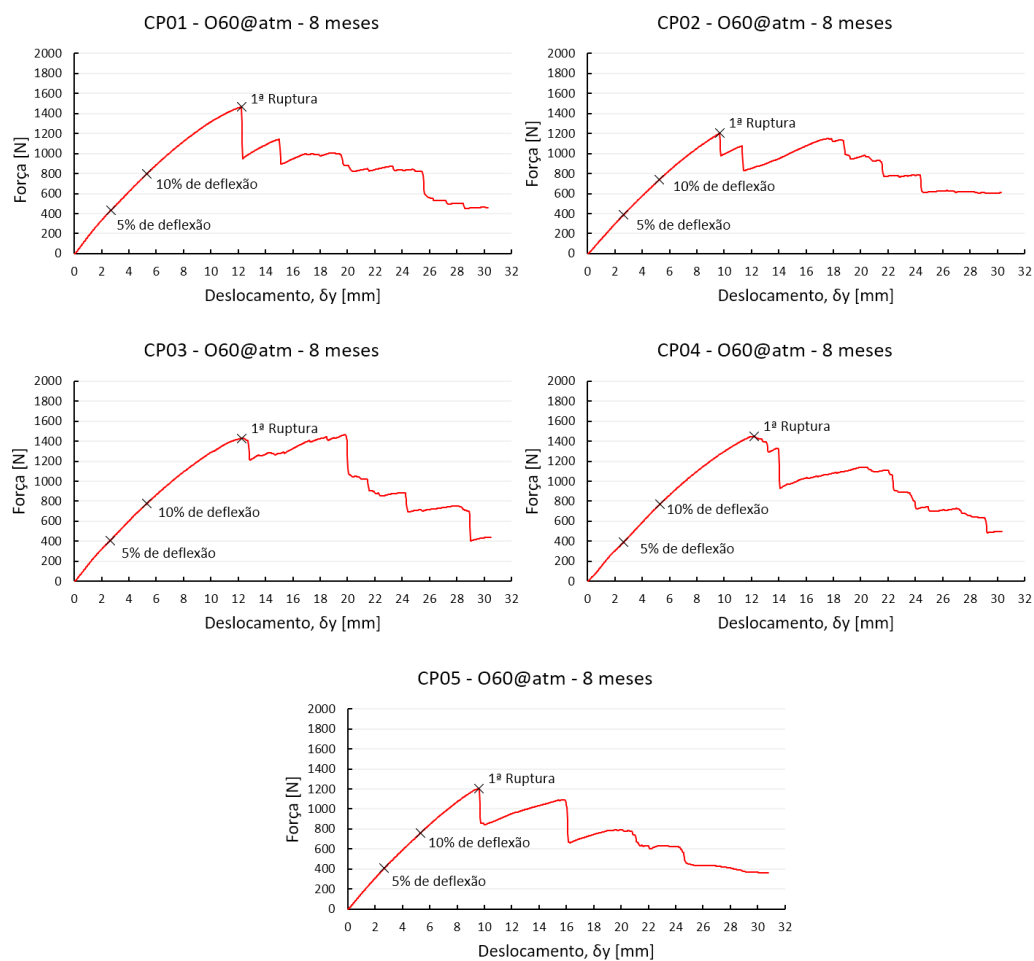


Figura B.5 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição O60@atm pelo período de 8 meses.

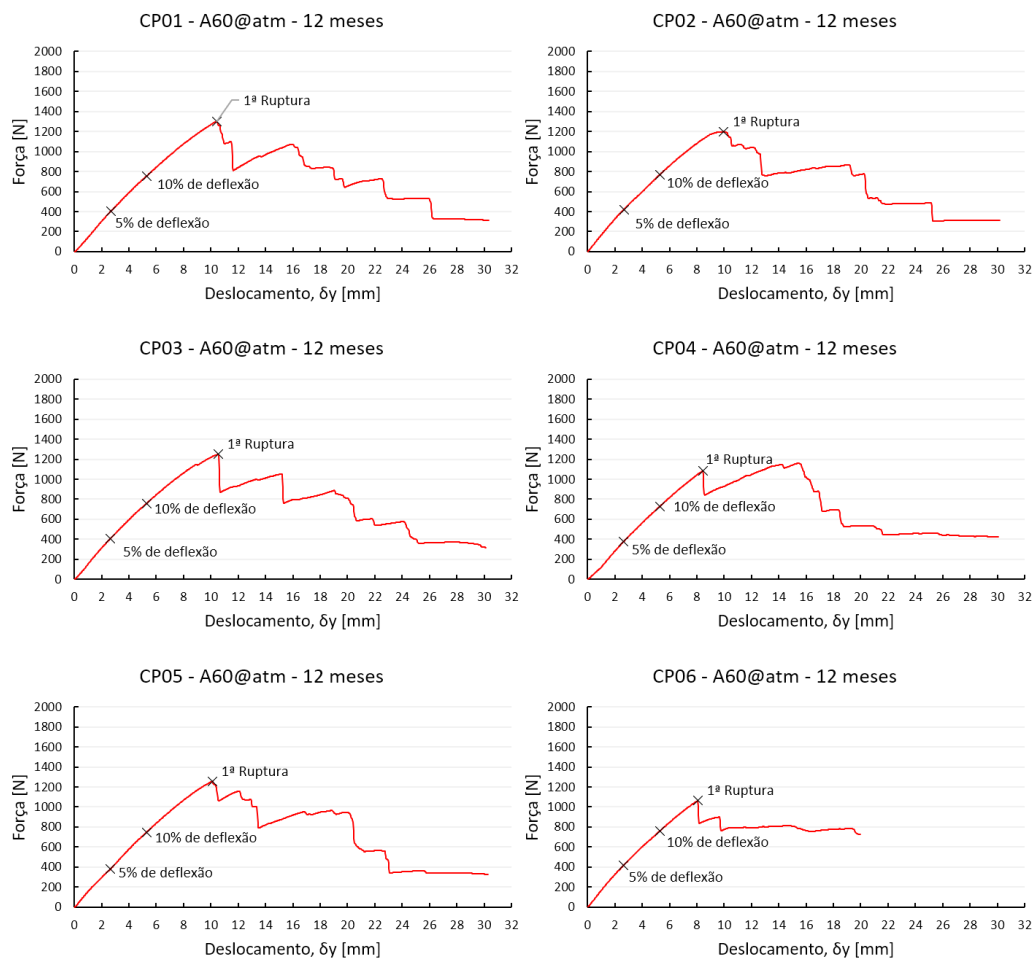


Figura B.6 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição A60@atm pelo período de 12 meses.

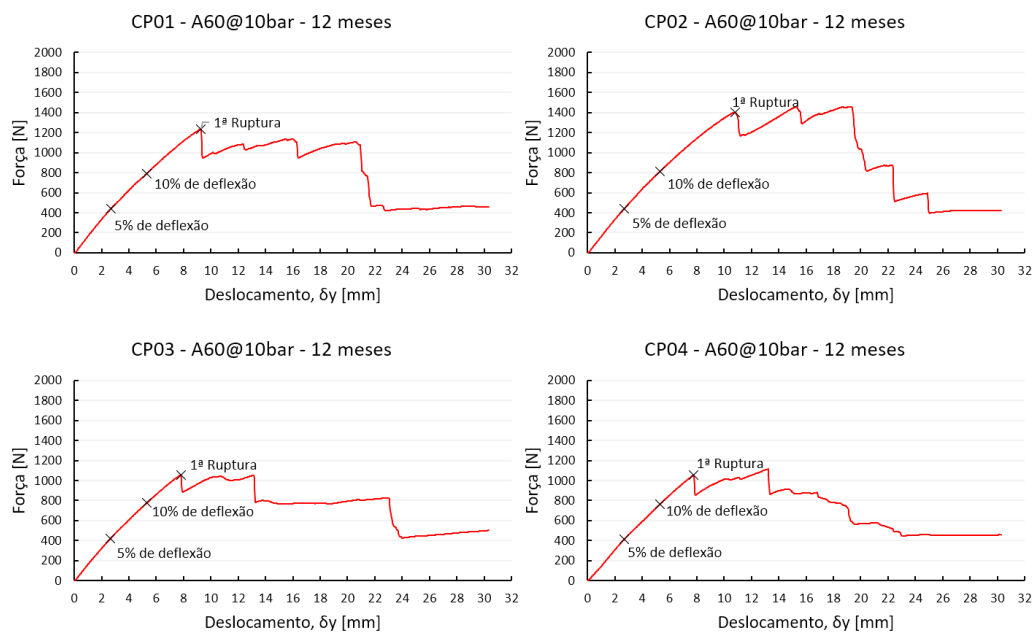


Figura B.7 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição A60@10bar pelo período de 12 meses.

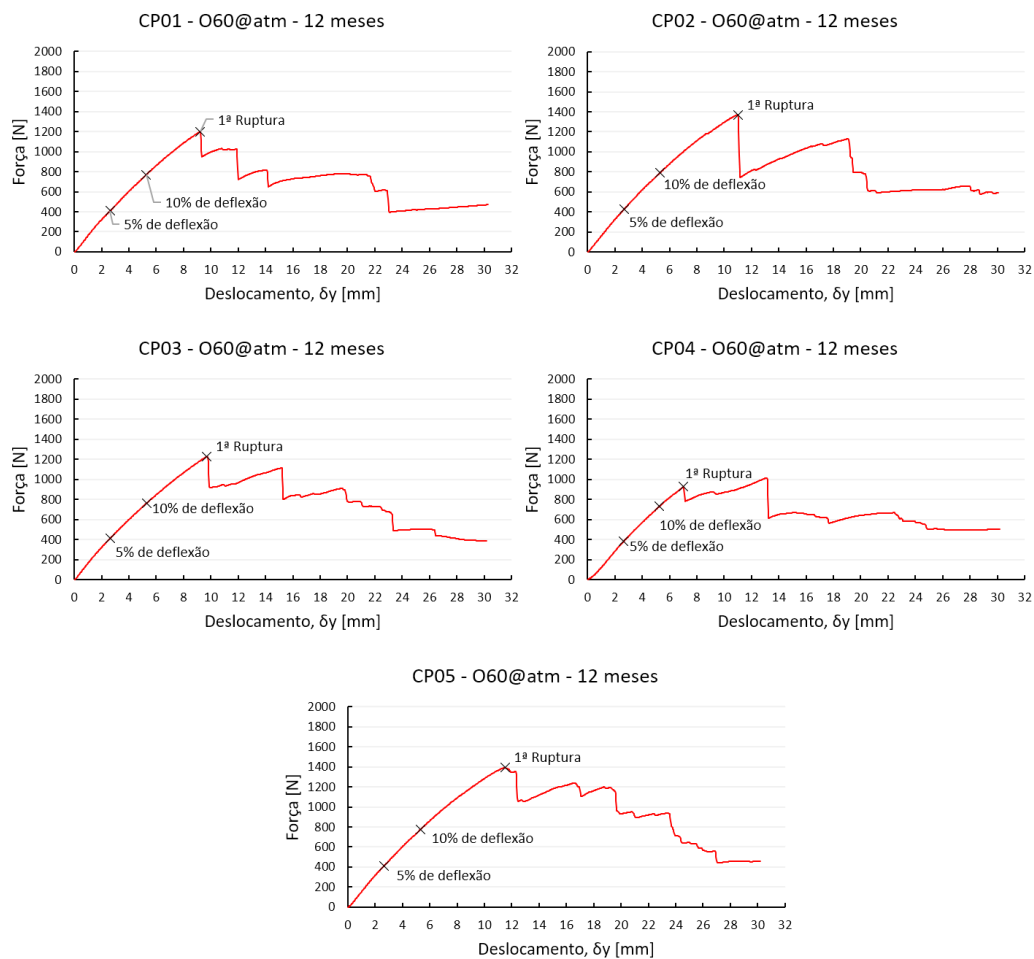


Figura B.8 – Gráficos do ensaio de achatamento dos corpos de prova envelhecidos sob condição O60@atm pelo período de 12 meses.

Anexo C – Processamento digital das imagens do MO e MEV para determinação da fração de área das fibras.

Conforme descrito no item 4.7.2, as imagens dos microscópios óptico e eletrônico de varredura passaram pelo processamento digital. As Figuras C.1 a C.5 apresentam cada passo realizado no processamento das imagens do MO.

Com objetivo de facilitar a segmentação das fibras de carbono e escolha da região a ser analisada, a Figura C.1 foi rotacionada no sentido anti-horário em 15°. O resultado está apresentado na Figura C.2

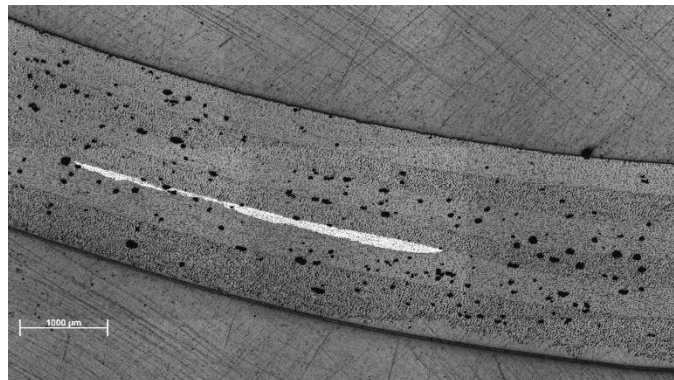


Figura C.1 – Imagem escolhida para a segmentação das fibras de carbono.

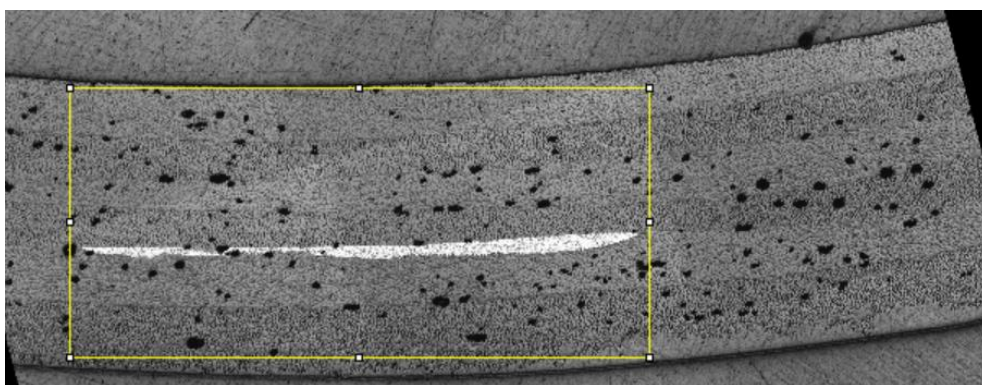


Figura C.2 – Rotação de 15° no sentido anti-horário e seleção da área de interesse da Figura C.1.

Na Figura C.2 foi feita a seleção da região de interesse visando compreender a maior área possível da espessura do material com a presença das fibras de

carbono. Após a seleção da área de interesse a imagem foi recortada conforme é mostrada na Figura C.3

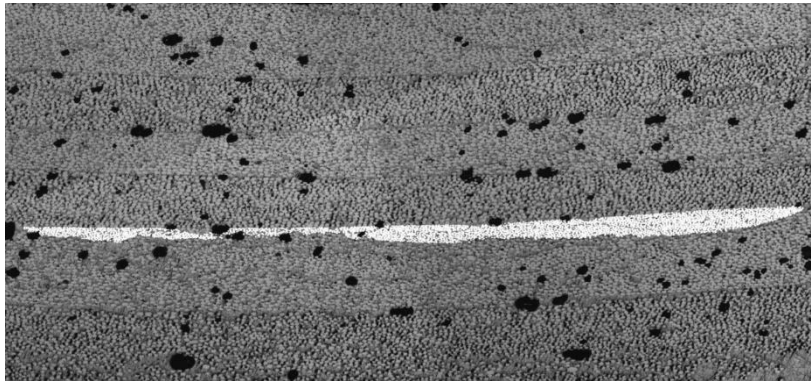


Figura C.3 – Área recortada da Figura C.2.

Como as imagens do MO não apresentaram ruídos, não foi preciso utilizar o filtro *non-local means* para a minimização dos mesmos. As fibras de carbono apresentaram contraste bem definido em relação ao fundo (matriz + fibra de vidro), logo foi utilizado o recurso *threshold* para selecionar a faixa de corte ideal para segmentar as fibras de carbono. As fibras de carbono selecionadas, o histograma da Figura C.3 e a faixa de corte utilizada estão apresentadas na Figura C.4.

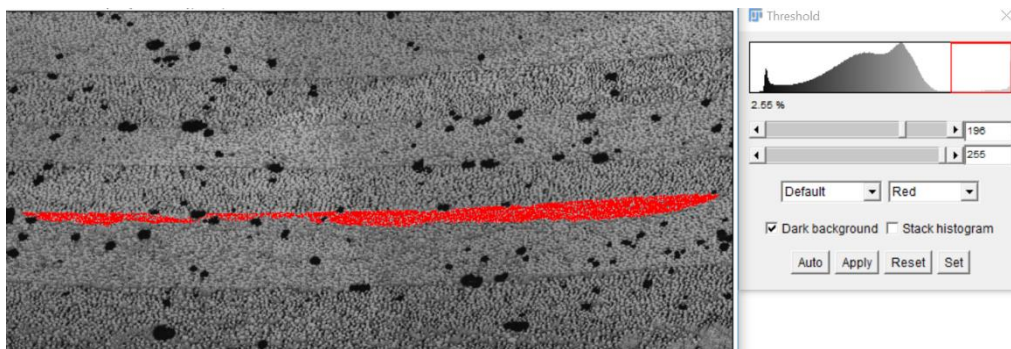


Figura C.4 – Seleção das fibras de carbono (*threshold*) e histograma da imagem.

O resultado da aplicação do recurso *threshold*, assim como a eliminação das partículas menores que $40\mu\text{m}^2$ de área (recurso *analyzer particles*) estão mostrados na Figura C.5, a qual foi a imagem utilizada para a extração dos atributos para a fração de área de fibras de carbono.

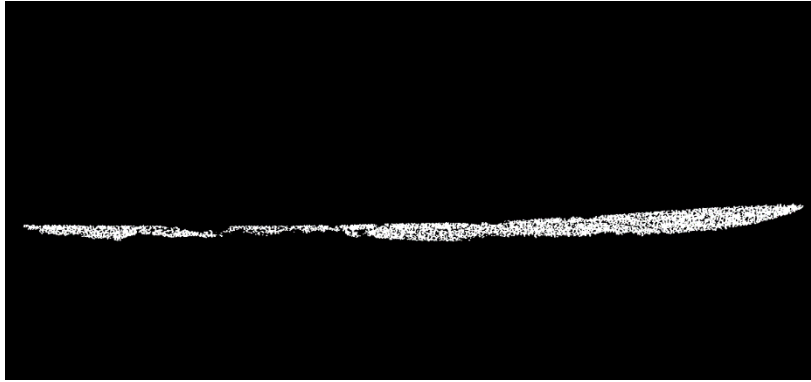


Figura C.5 – Resultado da seleção das fibras de carbono e eliminação de partículas inferiores a $40\mu\text{m}^2$ de área.

O mesmo processo utilizado na segmentação das fibras de carbono foi realizado para a segmentação dos defeitos internos. Nas imagens geradas pelo MEV, as únicas diferenças do processamento digital para a segmentação das fibras de vidro foram: não houve a necessidade de rotacionar a imagem inicial e foi necessário aplicar o filtro *non-local means*, com o parâmetro “auto estimado” ativado, para a atenuação do ruído. As Figuras C.6 a C.9 apresentam cada etapa.

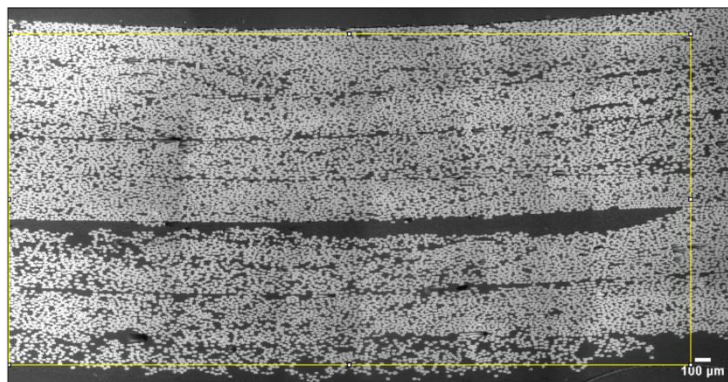


Figura C.6 – Imagem escolhida para a segmentação das fibras de vidro com a área de interesse selecionada.

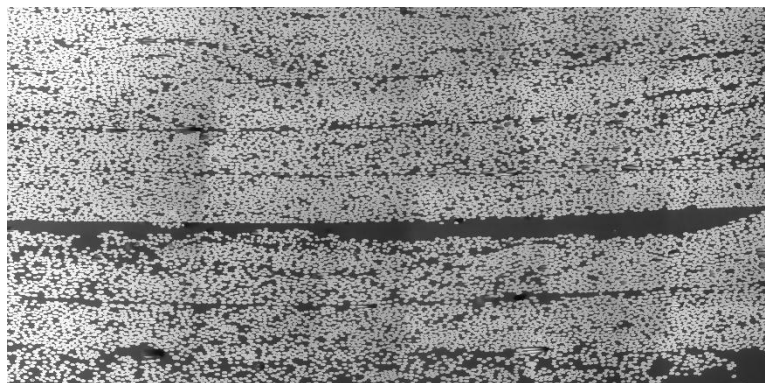


Figura C.7 – Área recortada da Figura C.6 com o filtro de eliminação do ruído aplicado.

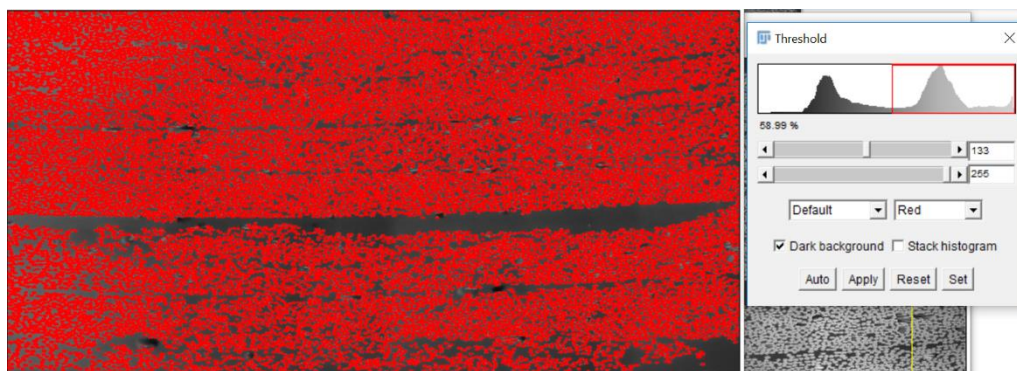


Figura C.8 – Seleção das fibras de vidro (*threshold*) e histograma da imagem.

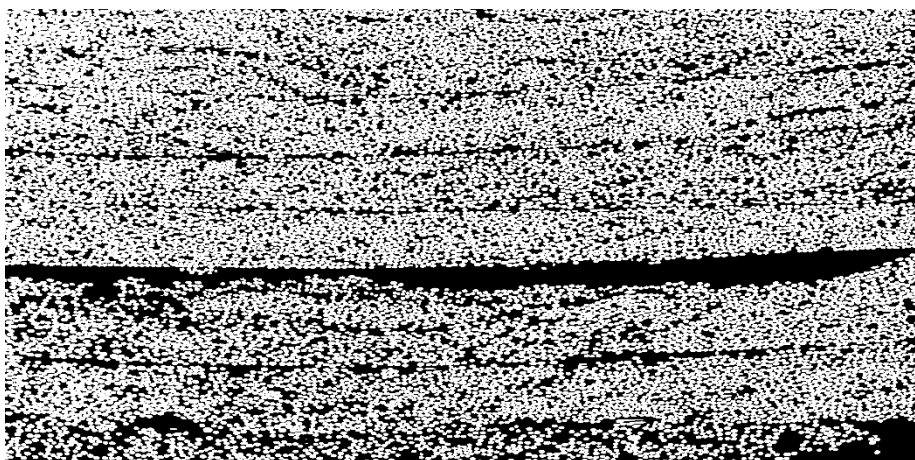


Figura C.9 – Resultado da seleção das fibras de vidro e eliminação de partículas inferiores a $40\mu\text{m}^2$ de área.

Anexo D – Processamento digital das imagens do MO e MEV para determinação do diâmetro e ângulo das fibras.

Para a determinação do diâmetro e ângulo de enrolamento filamental, o processamento digital das imagens foi similar ao mostrado no Anexo C. Para a segmentação das fibras de carbono, foi aplicado o recurso *threshold* na Figura D.1. A faixa de corte dos tons de cinza dos pixels, bem como o histograma da imagem estão apresentados na Figura D.2.

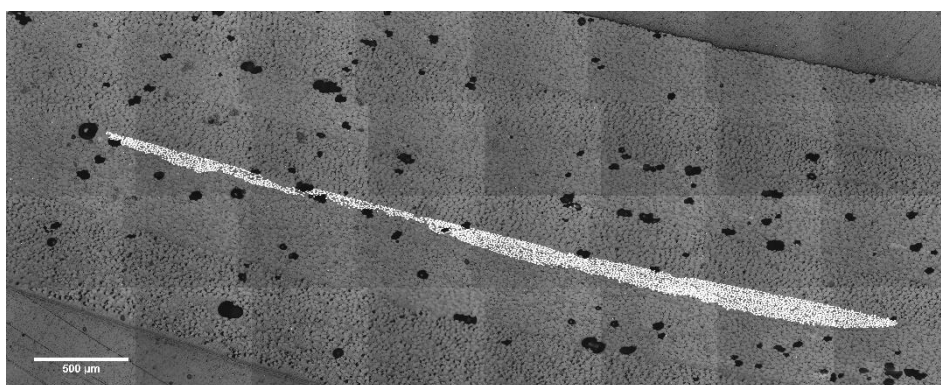


Figura D.1 – Imagem utilizada para a determinação do diâmetro e ângulo das fibras de carbono.

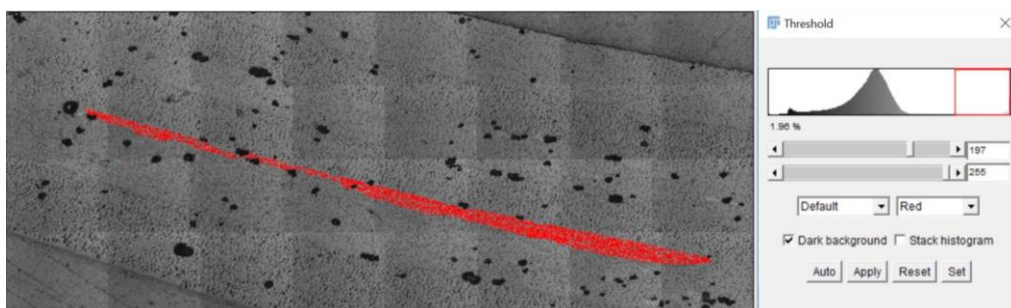


Figura D.2 – Determinação da faixa de corte dos tons de cinza dos pixels da imagem a partir do recurso *threshold* e seu respectivo histograma.

O resultado da segmentação das fibras de carbono pelo recurso *threshold* está mostrado na Figura D.3.

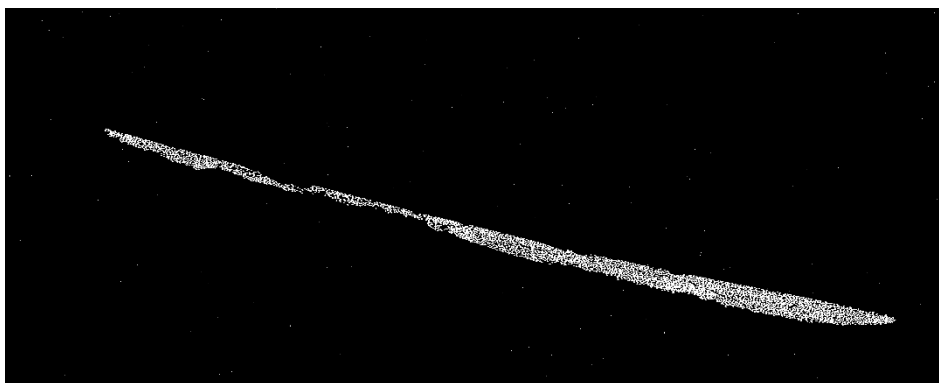


Figura D.3 – Resultado da aplicação do recurso *threshold*.

Após a aplicação do recurso *threshold*, foi utilizado um outro recurso chamado *watershed*, que tem o objetivo de definir os contornos das fibras segmentadas. Logo em seguida foram eliminadas as partículas menores que $40\mu\text{m}^2$ de área, a partir do recurso *extend particle analyzer*. O resultado está apresentado na Figura D.4, a qual foi utilizada para a extração dos atributos pelo mesmo recurso analisador de partículas.

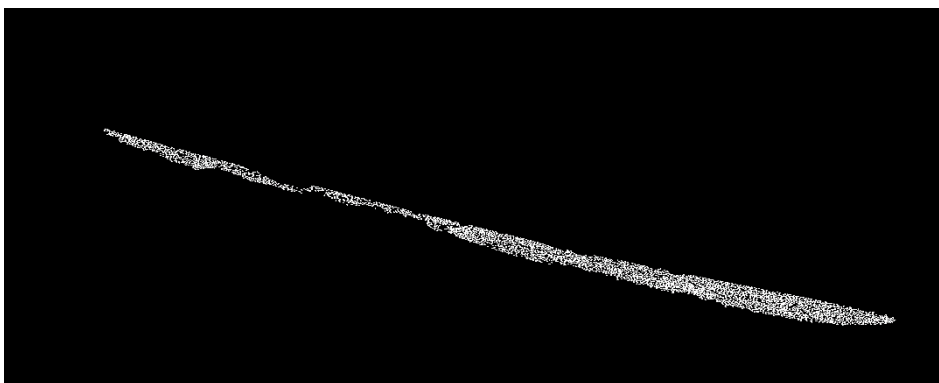


Figura D.4 – Resultado da aplicação do recurso *watershed* e da eliminação das partículas com área inferior a $40\mu\text{m}^2$.

A Figura D.5 apresenta a interface do recurso *extend particle analyzer* com os atributos utilizados em destaque. O processamento digital para a determinação do diâmetro e ângulo de enrolamento filamentar das fibras de vidro foi exatamente o mesmo realizado no Anexo C, visto que foi utilizado o mesmo mosaico do MEV (Figura 62).

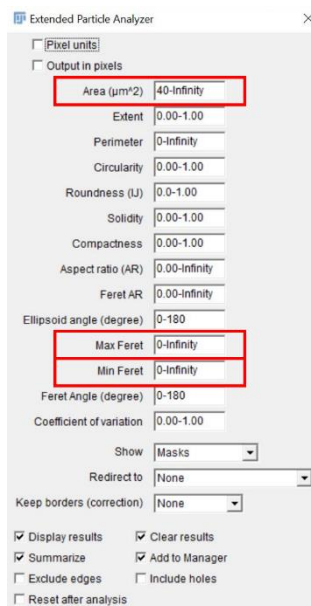


Figura D.4 – Interface do analisador de partículas utilizado para a eliminação de partículas indesejadas e para a extração de atributos.