



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

Determinação da Curva Elastoplástica de PVDF pelo Modelo de Tvergaard

Jonas Raphael Caride Gomes

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Co-orientador: Ilson Paranhos Pasqualino

Rio de Janeiro

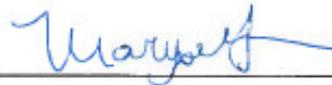
Fevereiro de 2014

DETERMINAÇÃO DA CURVA ELASTOPLÁSTICA DE PVDF PELO MODELO
DE TVERGAARD

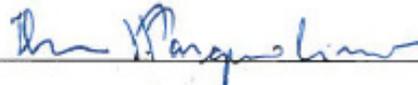
Jonas Raphael Caride Gomes

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
DE MATERIAIS.

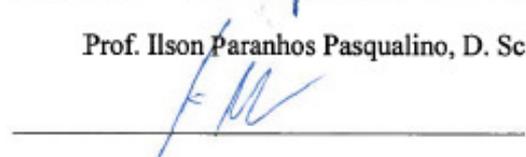
Examinado por:



Prof.^a Marysilvia Ferreira da Costa, D. Sc



Prof. Ison Paranhos Pasqualino, D. Sc



Prof. Jélio Albano da Costa Neto, Ph. D



Christine Rabello Nascimento, D. Sc

RIO DE JANEIRO – RJ, BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

Gomes, Jonas Raphael Caride

Determinação da Curva Elastoplástica de PVDF pelo Modelo de Tvergaard/ Jonas Raphael Caride Gomes. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

XIII, 57 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia de Materiais, 2014.

Referencias Bibliográficas: p. 55-57.

1. Relaxação. 2. PVDF. 3. Curva elastoplástica.
4. Tvergaard. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia de Materiais. III. Determinação da Curva Elastoplástica de PVDF pelo Modelo de Tvergaard.

Dedico este trabalho à minha família, meu porto seguro.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Rosa e Erivelton. Agradeço por todo empenho que tiveram na minha educação, pelo suporte e por sempre apoiarem de forma incondicional as minhas decisões, sem vocês nenhuma conquista seria possível. Aos meus irmãos, Rodrigo e Gabriel, também agradeço pelo apoio e companheirismo.

Agradeço também a todos familiares, que sempre estiveram ao meu lado, na torcida pelas minhas conquistas. Um agradecimento especial aos meus avós, Lourdes, Deonir e Hélio e aos meus tios, Otávio, Elisângela e Isabel.

Aos amigos que fiz durante os anos na graduação, Thais, Camila, Rafaela, Luiza, Vitor, Fernanda, Fernando, Juliana e Danilo, meu muito obrigado pela amizade, companheirismo, conversas, saídas e viagens. Tenho certeza que a amizade construída será mantida independente dos caminhos que seguiremos a partir de agora, pois vocês já fazem parte da minha vida. Um agradecimento especial à Thais, uma grande amiga e que desde o início da faculdade caminhou ao meu lado, parceria de aulas, iniciação científica, intercâmbio e agora na mesma empresa.

Não poderia deixar de agradecer aos amigos que estiveram ao meu lado durante um ano em intercâmbio na França, e com quem compartilhei um momento único em minha vida: Thais, Ana Laura, Victor Hugo, Denise e Nicolas. E a todos os amigos e familiares que mesmo à distância fizeram parte deste momento importante.

Agradeço também a Rafael Luiz, um amigo que nos últimos anos esteve presente em todos os momentos e me ajudou e incentivou inúmeras vezes.

Meus agradecimentos aos meus orientadores, professora Marysilvia e professor Ilson, por todo o suporte e ensinamentos passados ao longo do projeto e a todos do Laboratório de Polímeros/COPPE.

Agradeço ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do PRH35.

Por fim, muito obrigado a todos que de alguma forma estiveram ao meu lado e torceram por mim.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Determinação da Curva Elastoplástica de PVDF pelo Modelo de Tvergaard

Jonas Raphael Caride Gomes

Fevereiro/2014

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Co-orientador: Ilson Paranhos Pasqualino

Curso: Engenharia de Materiais

O poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF - é um polímero de alta resistência química e baixa permeabilidade, sendo uma excelente alternativa ao polietileno no reparo de dutos, de transporte de petróleo e derivados, pela técnica *close-fit lining*, quando as propriedades do polietileno não são compatíveis com as condições de operação do duto. O processo de instalação é crucial para o sucesso da técnica, e o material não deve sofrer nenhum dano crítico que afete o seu desempenho. O objetivo deste trabalho é a obtenção da curva elastoplástica de PVDF em diferentes temperaturas, através de ensaios de relaxação para determinação da parcela elastoplástica e ajuste da curva pelo modelo de Tvergaard. Essa curva é de grande utilidade na definição dos parâmetros de instalação permitindo, em fase de projeto, a estimativa das tensões residuais de acordo com a deformação imposta ao material e o controle da expansão do duto. Ao final do projeto foram obtidas as curvas elastoplásticas do PVDF pelo ajuste de Tvergaard para as temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C, com boa aproximação dos resultados experimentais. Além disso, foi observado que o aumento da taxa de deformação provocou aumento na tensão máxima e no módulo de elasticidade, mas não influenciou significativamente as tensões finais após a relaxação. Já o aumento da temperatura provocou decréscimo da tensão máxima, do módulo de elasticidade e das tensões finais após a relaxação.

Palavras-chave: PVDF, Duto de revestimento interno, *Close-fit lining*, Relaxação, Curva elastoplástica, Modelo de Tvergaard.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

Determination of PVDF's Elastoplastic Curve by Tvergaard Model

Jonas Raphael Caride Gomes

February/2014

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Co-advisor: Ilson Paranhos Pasqualino

Course: Materials Engineering

Polyvinylidene fluoride - PVDF - is a high chemical resistance and low permeability polymer and a promising alternative to polyethylene in the repair of pipelines, transporting oil and oil products, by close-fit lining method, when polyethylene properties are not suitable. The installation process is crucial to the success of the method, and the material should not suffer any critical damage that could affect its performance. Therefore the elastoplastic curve of PVDF at different temperatures were obtained through relaxation tests, to determine the elastic-plastic component and Tvergaard's curve fit. This curve is important in defining the installation parameters, allowing in the design phase, the estimation of the residual stresses according to the strain imposed on the material and the control of the liner's expansion. At the end of this project the elastoplastic curves of PVDF for temperatures of 25°C, 40°C and 60°C were obtained by Tvergaard model, with good approximation with experimental results. Furthermore, it was observed that the increase in shear rate resulted in an increase in the maximum stress and elastic modulus, but did not significantly affect the final stresses after relaxation. However the increase of temperature caused a decrease in maximum stress, modulus of elasticity and the final stress after relaxation.

Keywords: PVDF, Liners, Close-fit lining, Relaxation, Elastoplastic curve, Tvergaard Model

Índice

1.	Introdução	1
1.1	– Motivação	1
1.2	– Objetivo	3
2.	Revisão Bibliográfica	4
2.1	– Reparo de Dutos.....	4
2.1.1	– Técnicas com abertura de valas	5
2.1.1.1	– Corte e substituição	5
2.1.1.2	– Dupla calha soldada	5
2.1.1.3	– Dupla calha com enchimento	6
2.1.1.4	– Reparo com compósitos	7
2.1.2	– Técnicas sem abertura de valas	8
2.1.2.1	– Revestimento por inserção de novo tubo (<i>sliplining</i>)	8
2.1.2.2	– Revestimento por inserção de tubulação apertada (<i>close-fit lining</i>).....	9
2.1.2.3	– Revestimento por aspersão (<i>spray lining</i>)	12
2.1.2.4	– Revestimento por inserção com cura (<i>in-loco cured-in-place lining</i>).	12
2.2	–O PVDF	15
2.3	– Comportamento Mecânico de Polímeros.....	21
2.3.1	– Deformação elástica e plástica	21
2.3.2	– Viscoelasticidade e viscoplasticidade em polímeros.....	24
2.3.2.1	– Comportamentos dependentes do tempo.....	24
2.3.2.2	– Modelos reológicos	28
3.	Materiais e Métodos.....	33
3.1	– Material	33
3.2	– Processamento dos corpos de prova	33
3.3	– Metodologia	36

3.3.1	– Ensaio de relaxação de tensão.....	37
3.3.2	- Obtenção da curva elastoplástica	38
4.	Resultados e Discussões	40
4.1	– Ensaio preliminar	40
4.2	– Ensaio de relaxação de tensão	44
4.3	– Obtenção das curvas elastoplásticas	49
5.	Conclusão.....	54
6.	Referências Bibliográficas.....	55

Índice de figuras

Figura 1: Troca de trecho de tubulação danificado por segmento novo	5
Figura 2: Esquema de tubulação reparada por técnica de dupla calha soldada.....	6
Figura 3: Técnica de dupla calha com enchimento	6
Figura 4: Manta de material compósito para aplicação de resina	7
Figura 5: Aplicação direta de placa de compósitos	7
Figura 6: Esquema de instalação por inserção de novo tubo	9
Figura 7: Esquema de instalação por inserção de novo tubo deformado por rolos	10
Figura 8: Esquema de instalação por inserção de novo tubo deformado em “U”	10
Figura 9: Etapas de reparo de tubulação pela técnica de tubulação deformada	11
Figura 10: Aplicação de resina no interior da tubulação	12
Figura 11: Inserção de tubulação com cura por inversão	13
Figura 12: Estrutura Molecular do PVDF	16
Figura 13: Transição entre as diferentes fases do PVDF através de tratamento termo- mecânico	16
Figura 14: Conformação molecular do PVDF fase α	17
Figura 15: Conformação molecular do PVDF fase β	17
Figura 16: Estrutura esferulítica do PVDF	18
Figura 17: Diagrama esquemático tensão versus deformação mostrando região elástica linear	22
Figura 18: Diagrama esquemático tensão versus deformação mostrando região elástica não linear	22
Figura 19: Diagrama esquemático tensão versus deformação mostrando região elástica e plástica	23
Figura 20: Representação esquemática da variação da tensão e deformação com o tempo durante um ensaio de fluência.	25
Figura 21: Representação esquemática da variação da tensão e deformação com o tempo durante um ensaio de relaxação de tensão	25
Figura 22: Diagrama esquemático da relação entre a quebra das cadeias e mecanismo de relaxação de tensão	26
Figura 23: Exemplo de troca de ligações com relaxação de tensão	26

Figura 24: Ilustração do movimento reversível dos nós físicos	27
Figura 25: Desenho esquemático de uma mola.....	28
Figura 26: Desenho esquemático de um amortecedor.....	28
Figura 27: Modelo de Maxwell com mola e amortecedor em série	29
Figura 28: Modelo de Voigt com mola e amortecedor em paralelo.....	29
Figura 29: Resposta da deformação em função de uma solicitação de tensão do tipo onda quadrada para o modelo de Maxwell (a) e para o modelo de Voigt (b)	30
Figura 30: Comportamento dos modelos de Maxwell e Voigt durante carregamento de fluência (a) e relaxação (b)	31
Figura 31: Representação do modelo Two-Layer Viscoplasticity (TLV).....	32
Figura 32: Desenho do corpo de prova de acordo com a norma ASTM D638.	33
Figura 33: Molde para fabricação de cinco corpos de prova por batelada.....	34
Figura 34: Estufa à vácuo	34
Figura 35: Prensa hidráulica 220°C	35
Figura 36: Prensa hidráulica 80°C	35
Figura 37: CPs fabricados e numerados	35
Figura 38: Máquina INSTRON 5567 com câmara térmica.....	37
Figura 39: Esquema de determinação das componentes viscoelásticas e elastoplásticas	38
Figura 40: Gráfico esquemático tensão versus deformação para ensaios realizados	38
Figura 41: Gráfico tensão versus tempo para deformação inicial aproximada de 5% em diferentes taxas de carregamento.....	41
Figura 42: Gráfico tensão versus deformação para deformação inicial aproximada de 5% em diferentes taxas de carregamento	41
Figura 43: Gráfico tensão versus tempo para deformação inicial aproximada de 10% em diferentes taxas de carregamento.....	42
Figura 44: Gráfico tensão versus deformação para deformação inicial aproximada de 10% em diferentes taxas de carregamento	42
Figura 45: Gráfico tensão versus tempo para temperatura de 25°C e 4 horas de relaxação	45
Figura 46: Gráfico tensão versus deformação para temperatura de 25°C e 4 horas de relaxação.....	45

Figura 47: Gráfico tensão versus tempo para temperatura de 40°C e 4 horas de relaxação.....	46
Figura 48: Gráfico tensão versus deformação para temperatura de 40°C e 4 horas de relaxação.....	46
Figura 49: Gráfico tensão versus tempo para temperatura de 60°C e 4 horas de relaxação	47
Figura 50: Gráfico tensão versus deformação para temperatura de 60°C e 4 horas de relaxação.....	47
Figura 51: Curva elastoplástica obtida pelo ajuste de Tvergaard para temperatura de 25°C	51
Figura 52: Curva elastoplástica obtida pelo ajuste de Tvergaard para temperatura de 40°C	51
Figura 53: Curva elastoplástica obtida pelo ajuste de Tvergaard para temperatura de 60°C	52
Figura 54: Curva elastoplástica de PVDF para diferentes temperatura.....	52
Figura 55: Curva elastoplástica de PVDF para temperatura de 40°C sobreposta às tensões finais de relaxação obtidas em ensaios com diferentes velocidades de carregamento.	53

Índice de tabelas

Tabela 1: Quantidade e extensão de dutos em operação no Brasil em 31/12/2012	1
Tabela 2: Propriedades do PVDF Solef60512®	20
Tabela 3: Resumo dos ensaios de relaxação realizados	44
Tabela 4: Módulo de elasticidade do PVDF em diferentes temperaturas	49
Tabela 5: Tensão de proporcionalidade e parâmetro de encruamento obtido por rotina em Fortran	50
Tabela 6: Deformação no limite de proporcionalidade calculado através da lei de Hooke	50

1. Introdução

1.1 – Motivação

No país, a maior parte do petróleo, gás natural e derivados são transportados por dutos. Segundo o anuário estatístico da ANP do ano de 2013 [1], a infraestrutura dutoviária nacional em 2012 era composta de 601 dutos destinados à movimentação de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos, somando quase 20.000 km de extensão e sendo distribuídos pela função e pelos produtos movimentados conforme tabela 1. Os dutos podem ser classificados pela sua função em dutos de transferência e dutos de transporte, os dutos de transferência são aqueles que movimentam o produto em pequenas distâncias e geralmente dentro de plantas industriais, já os de transporte são aqueles com a função de levar o produto por longas distâncias para que chegue ao seu ponto final.

Tabela 1: Quantidade e extensão de dutos em operação no Brasil em 31/12/2012 [1]

PRODUTOS MOVIMENTADOS	DUTOS EM OPERAÇÃO		
	FUNÇÃO	QUANTIDADE	EXTENSÃO (KM)
TOTAL		601	19.666
Derivados	Transferência	324	1.115
	Transporte	98	4.794
Gás natural	Transferência	63	2.274
	Transporte	47	9.422
Petróleo	Transferência	32	1.985
Outros ¹	Transferência	32	36
	Transporte	5	40

FONTE: ANP/SCM, conforme a Portaria ANP nº 170/1998.

¹Inclui dutos para movimentação de etanol anidro, etanol hidratado, aguarrás e metanol, etano e propano de insumo para petroquímica, gasolina de pirólise e propileno de insumo para indústria petroquímica.

Os dutos são, em geral, de aço e com o tempo de uso podem vir a apresentar problemas como corrosão interna e formação de depósitos que levam a perda de capacidade, vazamentos e até acidentes ambientais graves. O grau do dano depende do fluido transportado e das condições de operação da linha.

Existem diversas técnicas para recuperação das linhas de transporte, que são empregadas de acordo com o grau de dano, localização da linha, fluido transportado, etc. As técnicas de reparo sem necessidade de escavações, como a inserção de dutos poliméricos como revestimento interno (*liners*), mostram-se como uma excelente

alternativa quando o trecho a ser recuperado é longo ou quando a linha passa por regiões de difícil acesso ou com necessidade de escavações complicadas, como em trechos urbanos. Essa técnica de inserção de duto polimérico é ainda pouco empregada e vários desenvolvimentos ainda se fazem necessários para viabilizar o emprego da mesma, como a seleção do material mais adequado para a fabricação destes dutos e o detalhamento do comportamento deste material.

O polietileno é, em geral, o material utilizado nessa aplicação, devido ao seu baixo custo e fácil processamento. Entretanto, apresenta várias limitações como inchamento em fluidos apolares e alta taxa de permeação, que é compensada utilizando-se tubos de elevada espessura e válvulas de alívio ao longo de toda a linha. Com isso, diminui-se o diâmetro útil do duto hospedeiro e aumenta-se o custo operacional.

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, aparece como alternativa ao polietileno por ser um material mais nobre, com elevada resistência química e baixa permeação. Com isso, é possível uma redução na espessura do *liner*, uma diminuição do número de válvulas de alívio ao longo da linha e do custo de manutenção, além do aumento da confiabilidade operacional.

O processo de instalação do *liner* é crucial para o sucesso de sua aplicação. Existem diversos métodos de instalação, mas na maioria dos métodos o material fica sujeito a diversos esforços mecânicos e cujas deformações provocadas devem ser controladas para evitar danos permanentes ao material.

Na técnica de revestimento *close-fit lining* a ocorrência de deformações plásticas oriundas do próprio processo de instalação pode levar a problemas operacionais como o colapso do tubo polimérico, por exemplo. Dessa forma, o conhecimento do comportamento mecânico do material é fundamental para se controlar e prevenir a ocorrência de tais danos.

1.2 – Objetivo

Nesse trabalho, o comportamento do poli(fluoreto de vinilideno) será analisado por ensaios de relaxação de tensão, que se caracterizam pelo decréscimo gradual da tensão quando o material está submetido a uma deformação inicial constante no tempo.

O objetivo é obter através de metodologia experimental e ajuste pelo modelo de Tvergaard a curva de comportamento elastoplástico do PVDF, em diferentes temperaturas, com base em modelo elastoplástico-viscoelástico proposto em literatura para o comportamento de polímeros.

Essa curva terá grande utilidade em fase de projetos principalmente para reparo de dutos pela técnica *close-fit lining*, permitindo o acompanhamento das tensões residuais de acordo com a deformação inicial imposta para a instalação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 – Reparo de Dutos

A malha dutoviária do país apresenta longos trechos perto da vida útil. Diversas técnicas são utilizadas para monitoramento da integridade dos dutos, como a utilização de *pig* instrumentado que consiste em um equipamento dotado de sensores que varre toda a extensão do duto, registrando presença de defeitos, variações em espessura, etc. Dependendo do defeito, da sua extensão e da região onde se encontra, diversas técnicas podem ser empregadas no seu reparo, com a necessidade ou não de abertura de valas ou trincheiras.

Nas técnicas com abertura de valas a logística envolvida é bem maior, direcionando grandes esforços para situações que não correspondem diretamente ao reparo da tubulação, como a própria abertura das valas, o escoramento da tubulação e após o reparo, a necessidade de aterro adequado.

A situação se torna mais complexa ainda se a tubulação estiver nos grandes centros urbanos, em regiões de trânsito intenso, sendo necessário criar rotas de desvio e controle do fluxo de tráfego, impactando em toda dinâmica do trânsito da cidade e ainda tendo a necessidade de recomposição do pavimento original. Em tubulações localizadas no meio de florestas, em área de proteção ambiental e/ou passando sob rios o reparo também se torna mais difícil, caro e demorado por questões técnicas e também ambientais.

As técnicas alternativas à abertura de valas envolvem em geral apenas dois pontos de escavação, nas extremidades da região a ser reparada o que reduz muito o tempo, a logística e o custo dos reparos. Segundo Najafi [2], considerando todos os parâmetros de projeto, o método de abertura de valas é mais demorado e, na maioria das vezes, é o método de instalação e manutenção com pior relação custo-benefício.

2.1.1 – Técnicas com abertura de valas

Apresentamos algumas das principais técnicas de reparo de dutos, onde há necessidade de escavações para abertura de valas.

2.1.1.1 – Corte e substituição ^{[3][4]}

Consiste em trocar totalmente a região corroída ou com defeitos por uma tubulação nova (figura 1). Após a escavação, a tubulação antiga é cortada e no lugar é soldado um trecho novo, a fase de soldagem exige todo cuidado para evitar problemas durante a operação, tendo como causa, por exemplo, a mudança microestrutural das regiões vizinhas à solda.



Figura 1: Troca de trecho de tubulação danificado por segmento novo [3] [4]

2.1.1.2 – Dupla calha soldada ^[3]

Nesta técnica a região de defeitos é envolvida com duas meias calhas que são soldadas. As calhas são fabricadas com o mesmo material do duto e devem ter dimensões precisas, sem deixar espaço anular. Existem variantes como calhas soldadas longitudinalmente e circunferencialmente (figura 2), calhas apenas soldadas longitudinalmente e calhas soldadas longitudinalmente com interferência mecânica/térmica.

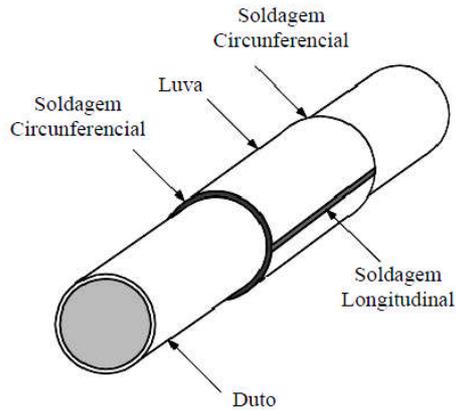


Figura 2: Esquema de tubulação reparada por técnica de dupla calha soldada [3]

2.1.1.3 – Dupla calha com enchimento ^[3] [5]

Uma luva com diâmetro maior que o diâmetro do duto é instalada sobre a região com defeitos, de modo que no espaço anular formado possa ser injetada resina epóxi ou outro material similar que garanta estanqueidade (figura 3). Por fim as luvas são seladas por parafusos.

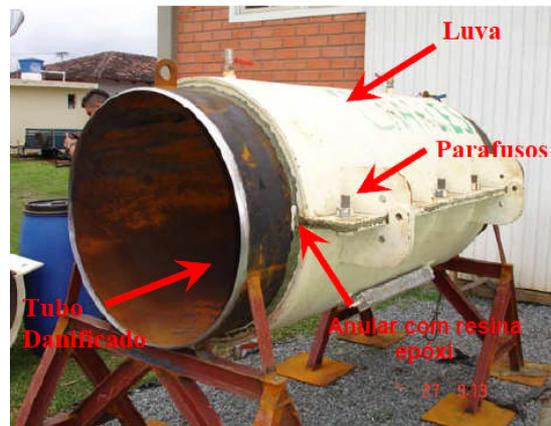


Figura 3: Técnica de dupla calha com enchimento [3] [5]

2.1.1.4 – Reparo com compósitos ^[3] ^[4]

Consiste na aplicação de uma manta de fibras orientadas ao redor da área à ser reparada e em seguida a resina é impregnada manualmente para, ao curar, formar o compósito na região (figura 4), ou são utilizadas placas finas de compósitos já curados, sendo apenas envolto na região e aplicado material adesivo para garantir adesão entre as camadas (figura 5).



Figura 4: Manta de material compósito para aplicação de resina [3] [4]



Figura 5: Aplicação direta de placa de compósitos [4]

2.1.2 – Técnicas sem abertura de valas ^[6]

Os métodos sem necessidade de abertura de valas vêm sendo cada vez mais utilizados em alternativa aos métodos tradicionais, que além de poderem apresentar custos mais elevados, agravam os problemas ambientais.

No guia dos métodos não destrutivos para recuperação de dutos subterrâneos com o mínimo de escavação [6] publicado pela ABRATT (Associação Brasileira de Tecnologia Não Destrutiva), filiada à ISTT (*International Society for Trenchless Technology*), são descritas as principais técnicas para recuperação de dutos sem necessidade de abertura de valas, algumas das quais abordaremos a seguir.

2.1.2.1 – Revestimento por inserção de novo tubo (*sliplining*) ^[6]

A inserção consiste em puxar ou empurrar uma nova tubulação de menor diâmetro para dentro da existente (figura 6). Após a introdução do novo tubo, poderá ser necessária injeção no espaço anular para que a estrutura da rede existente ofereça alguma resistência e aumente a rigidez desse espaço, a perda dessa área na seção transversal pode ser significativa e impactar na vazão permitida após o reparo.

Foram desenvolvidas ainda diversas técnicas que permitem a inserção de uma nova tubulação sem a interrupção do fornecimento. Geralmente, esses métodos se baseiam no fluxo do gás pelo espaço anular entre as tubulações antiga e nova durante a instalação.

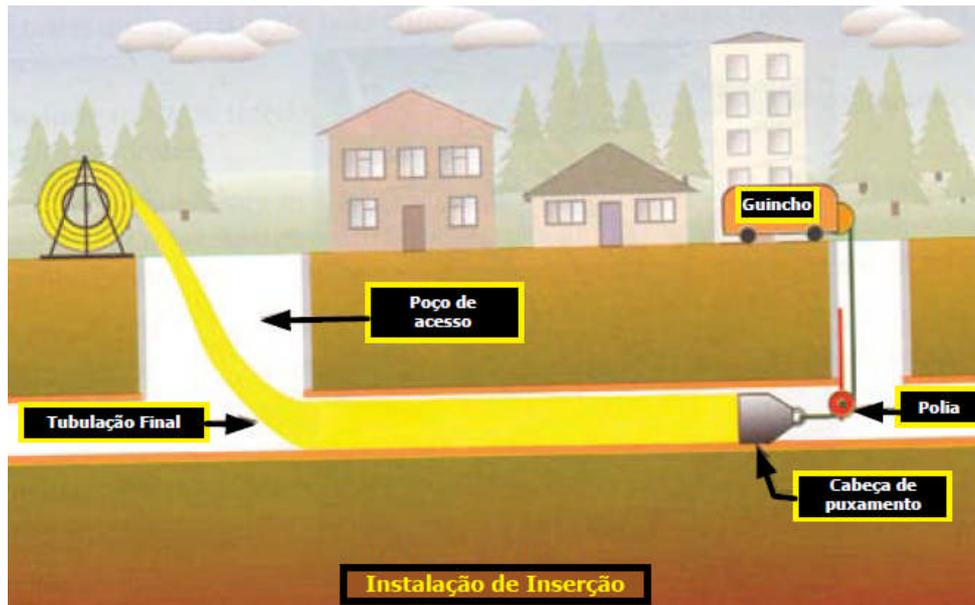


Figura 6: Esquema de instalação por inserção de novo tubo [6]

2.1.2.2 – Revestimento por inserção de tubulação apertada (*close-fit lining*) ^{[6][7]}

O uso de revestimentos internos (*liners*) através da inserção de tubulação apertada tem como objetivo produzir um revestimento ajustado que maximize o diâmetro final e evite a necessidade de injeção no espaço anular, para isso o diâmetro externo da tubulação inserida é ligeiramente maior que o diâmetro interno do duto hospedeiro.

Para possibilitar a instalação do revestimento, este é deformado numa etapa anterior a instalação e após o posicionamento da linha ocorre a recomposição da forma original através de pressurização.

Uma das técnicas é a redução temporária do diâmetro do duto de revestimento através da compressão por rolo, de modo que possa ser puxado através da rede existente e pressurizado posteriormente (figura 7).

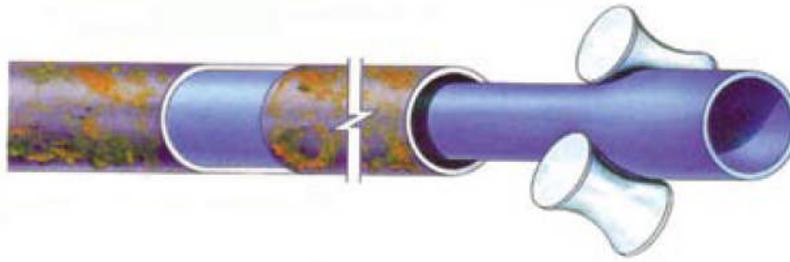


Figura 7: Esquema de instalação por inserção de novo tubo deformado por rolos [6]

A segunda técnica envolve a dobragem do tubo de revestimento numa forma de “U” ou “C” antes da inserção (figura 8). Essa técnica é frequentemente descrita como “dobra e reconformação”.

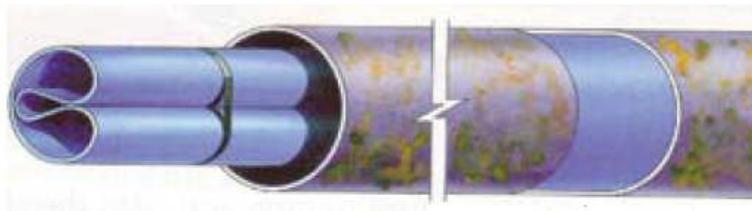


Figura 8: Esquema de instalação por inserção de novo tubo deformado em “U” [6]

A dobragem do revestimento pode ser feita na fábrica e entregue em forma de bobinas para ser inserido na tubulação através de guinchos ou pode ser dobrado no campo, como parte do processo de instalação. Em alguns casos, dependendo da espessura do tubo e da deformação imposta, tiras de fixação são colocadas em toda extensão da tubulação para evitar que retorne a sua forma original antes da pressurização e dificulte o processo de instalação.

Na fase de expansão, as extremidades são fechadas e através de injeção de água aquecida e pressurizada o revestimento se amolda à forma da rede existente. A pressão é mantida enquanto a linha resfria, até que atinja uma condição rígida, quando as extremidades são cortadas e as conexões laterais reabertas.

Na figura 9 podemos observar as etapas de reparo de uma tubulação pela técnica *close-fit lining*. Este reparo ocorreu na Alemanha em uma linha de transporte de abastecimento de água de grande diâmetro (1500 mm) e em um trecho de aproximadamente 550 metros, o material da tubulação inserida é polietileno.



1- Preparação da tubulação
(soldagem dos tramos)



2- Conformação em "U"



3- Inserção no duto hospedeiro



4- Linha chega à outra extremidade



5- Linha já reconvertida e conectada

Figura 9: Etapas de reparo de tubulação pela técnica de tubulação deformada [7]

2.1.2.3 – Revestimento por aspersão (*spray lining*) [6]

O revestimento por aspersão tem a finalidade de formar uma película protetora que se ligará à superfície da rede existente e para isso a preparação dessa rede é muito importante. As tecnologias de limpeza incluem jateamento com água em alta pressão, raspagem, escovamento, uso de *pigs*, etc. Frequentemente, é necessário que haja equilíbrio entre remover todos os vestígios de corrosão e evitar danos na parede do tubo.

O revestimento com epóxi é um dos mais utilizados. A resina é aplicada por uma máquina aspersora que possui, normalmente, um injetor rotativo, como na figura 10. A espessura da película é controlada pela vazão e velocidade de avanço da máquina. Na maioria dos sistemas, a resina de base e o endurecedor são alimentados por mangueiras separadas e combinados por um misturador estático situado logo antes do injetor. Em termos ideais, o tempo de cura deve ser o mais curto possível para minimizar o período em que a rede ficará fora de serviço, e também para reduzir o risco de contaminação da resina antes da cura.

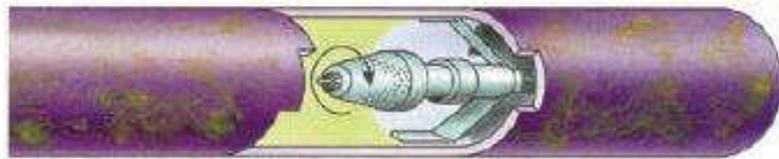


Figura 10: Aplicação de resina no interior da tubulação [6]

2.1.2.4 – Revestimento por inserção com cura (*in-locu cured-in-place lining*) [6]

Nesta técnica é utilizado um tubo de tecido impregnado com resina epóxi ou de poliéster. O tubo é introduzido na rede existente, inflado contra a parede dessa rede e curado na temperatura ambiente ou com recirculação de vapor ou água quente. Algumas variantes utilizam luz ultravioleta para cura da resina.

Dependendo das características da resina, o revestimento poderá ser entregue em um veículo refrigerado, para evitar que a cura comece prematuramente. A inserção na

rede existente é feita, normalmente, por puxamento por guincho ou por um processo de inversão no qual se usa água (ou, algumas vezes, ar) sob pressão para virar o revestimento pelo avesso à medida que este avança pela rede existente, como na figura 11.

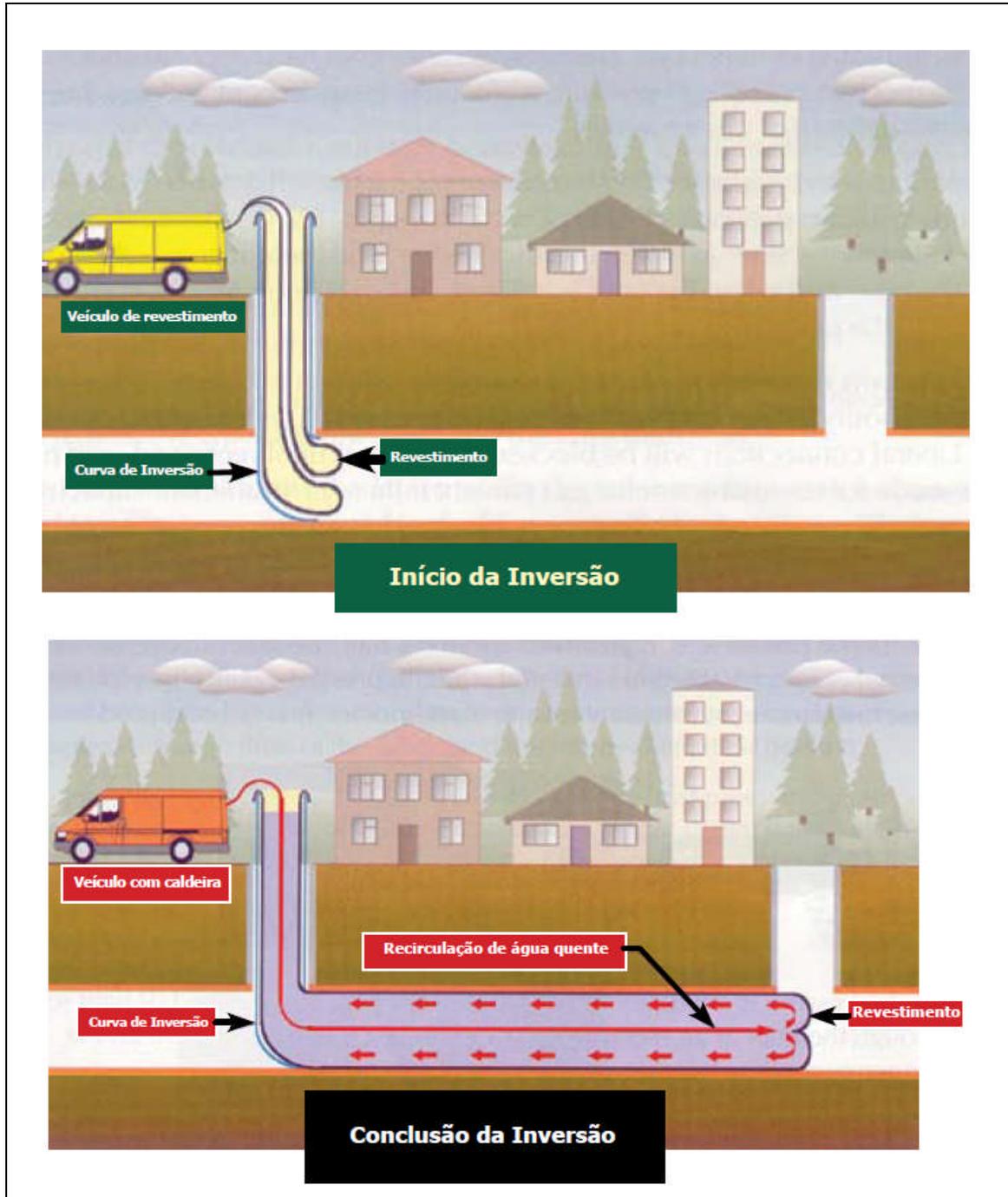


Figura 11: Inserção de tubulação com cura por inversão [6]

Além de minimizar a redução de diâmetro, uma vantagem da técnica é sua capacidade de se conformar a praticamente qualquer forma da tubulação, o que torna seu uso possível para recuperação de redes não circulares. Sua maior limitação é a espessura da parede e, conseqüentemente, a quantidade, peso e custo do material necessário para grandes diâmetros ou condições severas de carga.

2.2 –O PVDF

Polímeros são materiais naturais ou sintéticos, de origem orgânica (ou inorgânica), de alta massa molar, cuja estrutura final consiste na repetição de pequenas unidades (átomos ou grupo de átomos), denominadas meros e que são ligadas por ligações primárias do tipo covalente, formando cadeias. As cadeias poliméricas interagem entre si principalmente por meio de ligações secundárias, mas podendo ter também ligações primárias, desta forma as propriedades finais do material polimérico são fortemente influenciadas pelo tamanho e estrutura das cadeias, assim como pela interação entre elas. [8][9]

A classificação mais comum dos polímeros é em três grandes grupos: os termoplásticos, os termorrígidos e os elastômeros. Os polímeros termoplásticos são aqueles capazes de amolecerem e fluírem ao serem aquecidos e, quando resfriados, o polímero se solidifica em uma forma definida. Em seguida, se aplicada novamente temperatura, o material voltará a fluir e poderá ser conformado em novas formas, sendo assim um processo reversível de conformação. Os termoplásticos podem ainda ser divididos em semi-cristalinos e amorfos. Os polímeros termorrígidos são aqueles que só sofrem o processo de conformação uma única vez, estes sofrem transformações químicas específicas denominada cura, onde são formadas ligações primárias entre as cadeias poliméricas (ligações cruzadas) o que impede que um novo ciclo de fusão e solidificação ocorra. Já os elastômeros são aqueles polímeros, como por exemplo a borracha, onde em temperaturas ambiente pode ser deformado repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original e, quando retirado o esforço, volta rapidamente ao tamanho original. [8] [9]

O poli(flúoreto de vinilideno), PVDF, é um polímero termoplástico formado pela repetição de meros de flúoreto de vinilideno cuja estrutura molecular é representado na figura 12.

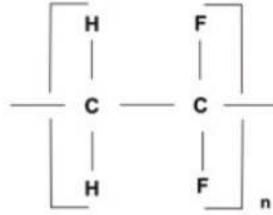


Figura 12: Estrutura Molecular do PVDF

O mesmo apresenta como peculiaridade, o polimorfismo, ou seja, dependendo das condições de cristalização pode apresentar quatro diferentes estruturas cristalinas denominadas alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ). A ocorrência com que aparecem as diferentes fases do PVDF deve-se a tratamentos térmicos, elétricos ou mecânicos, podendo através do controle de um processamento adequado obter o polimorfismo desejado para uma dada aplicação, como podemos observar na figura 13. [10] [11]

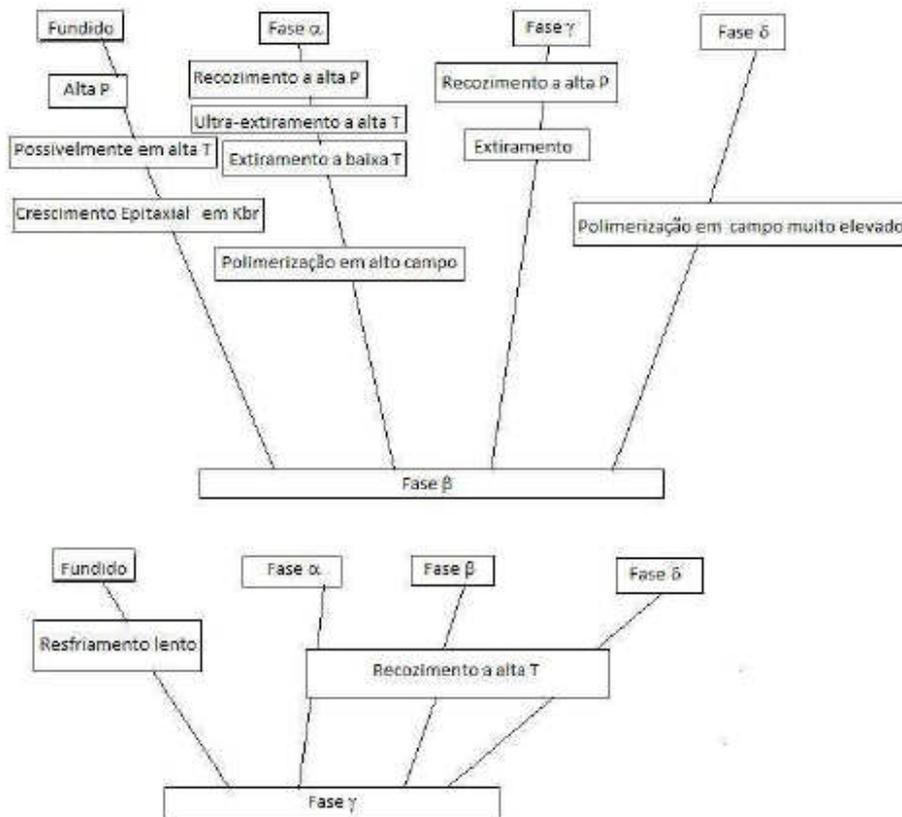


Figura 13: Transição entre as diferentes fases do PVDF através de tratamento termo-mecânico. [10]

A fase α é a mais comum e é normalmente obtida a partir do polímero fundido resfriado em velocidade moderada ou rápida. Nesta fase as cadeias dispõem-se em uma estrutura conformacional do tipo *trans-gauche* (TGTG'), com as moléculas na forma helicoidal, figura 14, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. Assim, a fase α , apresenta a menor energia potencial em relação às outras formas cristalinas deste polímero e é apolar devido ao empacotamento das cadeias que resulta em momentos dipolares dispostos paralelamente, porém opostos. [12][13][14]

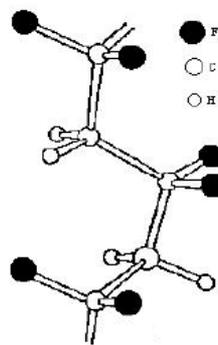


Figura 14: Conformação molecular do PVDF fase α [15]

A fase cristalina e polar β vem sendo estudada extensivamente durante décadas devido a sua propriedade piezolétrica [16]. Nesta fase as cadeias possuem um arranjo paralelo entre elas, conformação *trans* – figura 15, o que possibilita a obtenção de um momento dipolar resultante que acarreta em um forte efeito dielétrico. Esta fase é normalmente obtida por estiramento mecânico da fase alfa. [12]

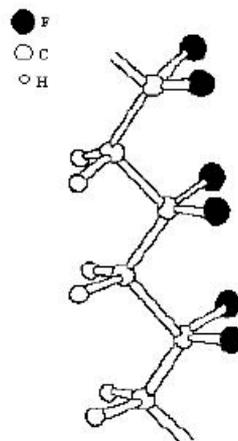


Figura 15: Conformação molecular do PVDF fase β [15]

A fase γ é polar e com conformação molecular T3GT3G, ou seja, a cada três *trans* há um *gauche*. Já a fase δ é obtida a partir da fase α , com a aplicação de um intenso campo elétrico, que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo assim uma versão polar de α . [13]

Sabe-se que a cristalização do PVDF a partir do fundido resulta predominantemente em fase alfa e apresenta uma morfologia esferulítica, apresentando cristalinidade entre 40 e 60% dependendo do método de preparação da amostra e histórico térmico.

Polímeros que apresentam estrutura esferulítica são compostos por lamelas cristalinas na forma de feixes, que crescem radialmente a partir de um núcleo central interligado pela fase amorfa, como podemos observar na figura 16. As lamelas inicialmente são paralelas umas às outras, mas no crescimento divergem, se torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Assim os esferulitos são considerados como agregados esféricos de milhares de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo. [8]

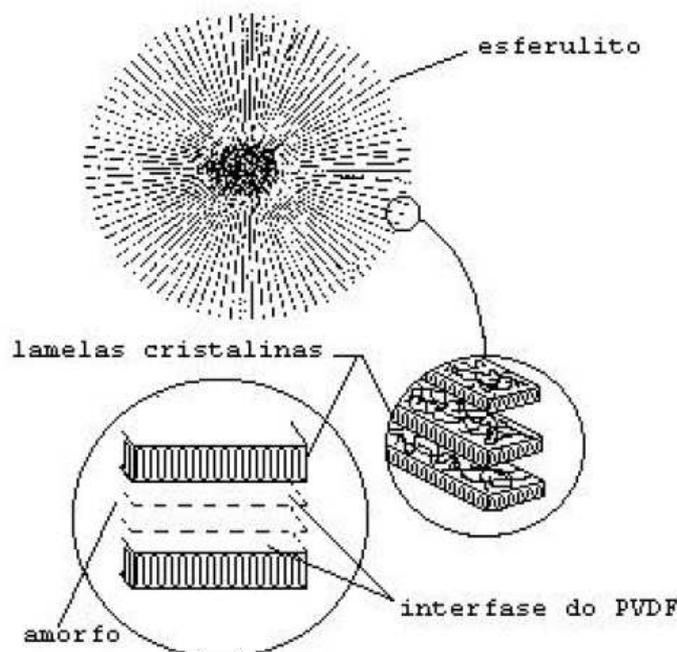


Figura 16: Estrutura esferulítica do PVDF [13]

O PVDF apresenta excelentes propriedades mecânicas, possuindo boa resistência ao impacto e à abrasão, resistência a vários solventes e produtos químicos, à radiação nuclear e ultravioleta, boa estabilidade térmica e grande atividade piezoelétrica. Possui ainda resistência à deformação sob carregamento e resistência à propagação de trinca por fadiga. [17] [18]

Devido ao seu alto grau de cristalinidade, relacionado a sua geometria linear e a alta eletronegatividade do flúor, o PVDF apresenta excelente estabilidade térmica. Possui ponto de fusão em torno de 170°C e é utilizado em aplicações com temperatura de até 130°C o que é elevado quando comparado a polímeros mais tradicionais como o polietileno que só pode ser utilizado em temperaturas menores que 100°C.

O processamento do PVDF pode ser realizado em temperaturas entre 185°C e 260°C sem nenhuma alteração de cor do produto. Já acima de 260°C o material começa a apresentar uma coloração amarela e depois marrom. Em temperaturas ainda maiores, cerca de 375°C, começa a ocorrer o processo de degradação térmica. Este processo é catalisado na presença de aditivos como sílica, dióxido de titânio e óxido de antimônio e apresenta um grande problema que é a liberação de ácido fluorídrico anidro (HF), que é altamente tóxico e por isso dever ser controlado. [18] [19]

Outra importante propriedade do PVDF é a sua baixa permeação à líquidos e gases, mesmo em temperaturas relativamente elevadas. Como efeito disso, a resistência à descompressão rápida (efeito *blistering*) é elevada. Um dos motivos para o PVDF ser utilizado em diversas aplicações na indústria de petróleo, como em *liners* e *risers*, se relaciona com sua baixa permeação aos principais gases encontrados juntos ao petróleo, como CO₂, H₂S e CH₄. [17] [20]

Na tabela 2 podemos observar algumas das principais propriedades do PVDF Solef60512[®], que é o polímero utilizado neste trabalho.

PROPRIEDADES FÍSICAS	VALOR	NORMA SEGUIDA
Densidade	1,75 à 1,80 g/cm ³	ASTM D792
Absorção de água (24h / 23°C)	<0,04 %	ASTM D570
Índice de fluidez (230°C / 10Kg)	2,5 à 4 g/10min	ASTM D 1238
PROPRIEDADES MECÂNICAS	VALOR	NORMA SEGUIDA
Modulo de elasticidade (23°C, 2 mm)	1250 à 1400 MPa	ASTM D638
Resistência à tração (23°C, 2 mm)		ASTM D638
<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento • Ruptura 	34 à 40 MPa 34 à 40 MPa	
Alongamento sob tração(23°C, 2 mm)		ASTM D638
<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento • Ruptura 	9 à 12 % 100 à 300 %	
Coeficiente de atrito		ASTM D1894
<ul style="list-style-type: none"> • Dinâmico • Estático 	0.20 à 0.30 0.20 à 0.40	
Resistência à abrasão (Ensaio Taber – 1000 ciclos, 1000g, disco CS-10)	5 à 10 mg	ASTM D4060
Resistência ao impacto (Ensaio Izod – entalhado, 23°C, 4 mm)	1000J/m	ASTM D6110
Dureza (Shore D , 2mm)	70	ASTM D2240
PROPRIEDADES TÉRMICAS	VALOR	NORMA SEGUIDA
Temperatura de transição vítrea	-40 °C	ASTM D4065
Temperatura de fusão	170 à 174 °C	ASTM D3418
Temperatura de cristalização	142 à 146 °C	ASTM D3418
Calor específico		ASTM E968
<ul style="list-style-type: none"> • 23°C • 100°C 	1200 J/kg/°C 1600 J/Kg/°C	
Condutividade térmica (23°C)	0.20 W/m/K	ASTM C177
Calor de cristalização	42 à 50 J/g	ASTM D3417
Calor de fusão	41 à 50 J/g	ASTM D3417

Tabela 2: Propriedades do PVDF Solef60512[®] [21]

2.3 – Comportamento Mecânico de Polímeros

Os polímeros são materiais amorfos ou semicristalinos e que diferem dos sólidos puramente cristalinos, como os metais, no seu comportamento mecânico. Apresentam igualmente deformações elásticas e plásticas, mas com forte dependência do tempo (viscoelasticidade e viscoplasticidade) e da temperatura.

Abordaremos neste capítulo conceitos de deformação elástica, plástica e viscosa, assim como modelos de previsão de comportamento mecânico aplicado aos materiais poliméricos.

2.3.1 – Deformação elástica e plástica

Os materiais sólidos, quando submetidos a uma carga, se deformam e, até um certo limite, essa deformação é completamente recuperada ao cessar a força. É a chamada deformação elástica e esse valor limite de carga é denominado limite elástico. Após o limite elástico, mesmo cessada a aplicação da carga, haverá uma deformação residual não recuperável, chamada de deformação plástica. [22] [23]

Para a maioria dos materiais a relação entre a tensão (σ) e a deformação (ϵ), dentro do regime elástico e em baixos níveis de tensão, pode ser representada lei de Hooke (equação 1). [23]

$$\sigma = E\epsilon \quad (1)$$

Onde a constante de proporcionalidade E é denominada módulo de elasticidade ou módulo de Young. O módulo de elasticidade de um material caracteriza a sua rigidez, e no nível atômico, representa a força das ligações entre os átomos que impede o afastamento destes. [23]

Para materiais de comportamento linear na região elástica o módulo de elasticidade pode ser determinado pela inclinação da curva tensão *versus* deformação no regime elástico (figura 17). Já em materiais de comportamento não-linear o E pode ser

determinado através do cálculo de módulo tangente ou secante em determinada tensão (figura 18), geralmente considera-se regime elástico em polímeros até 2% de deformação. [22]

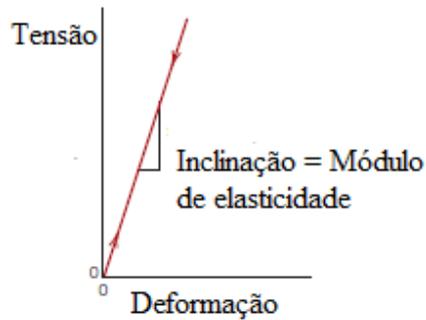


Figura 17: Diagrama esquemático tensão versus deformação mostrando região elástica linear. (Adaptado de [22])

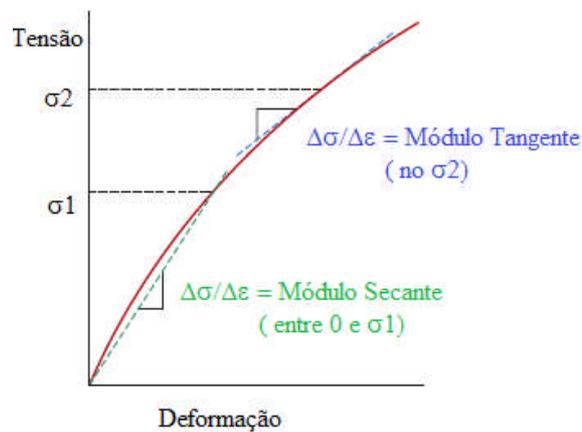


Figura 18: Diagrama esquemático tensão versus deformação mostrando região elástica não linear. (Adaptado de [22])

Para todos os materiais, na região plástica não existe mais uma relação entre tensão e deformação por uma constante de proporcionalidade. Na figura 19 está esquematizado o gráfico tensão *versus* deformação para um material de comportamento

elástico linear, onde podemos observar claramente a separação entre a região elástica, até σ_0 , e região plástica.

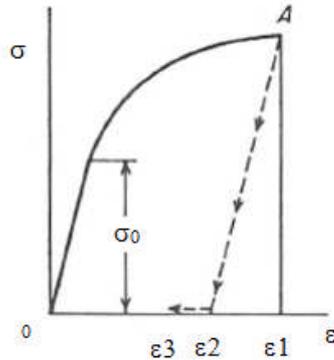


Figura 19: Diagrama esquemático tensão versus deformação mostrando região elástica e plástica. (Adaptado de [23])

Um material deformado até o ponto A, já na região plástica, quando retirada a carga aplicada, ocorre um decréscimo da deformação total de ϵ_1 para ϵ_2 , correspondente a deformação elástica recuperável. No entanto, essa deformação final ϵ_2 pode não ser apenas deformação plástica permanente e dependendo do tempo e da temperatura, principalmente em materiais poliméricos, haverá uma recuperação da deformação atingindo um nível menor de deformação final ϵ_3 . Esse fenômeno relacionado com a viscoelasticidade em polímeros será abordado no tópico a seguir.

De uma perspectiva atômica, nos sólidos cristalinos, como os metais, a deformação plástica corresponde a quebra das ligações entre os átomos vizinhos e a religação com outros átomos, dessa forma como um grande número de átomos ou moléculas se deslocam, quando cessado o carregamento, estes não voltam as posições originais, mantendo a deformação. Já em polímeros não necessariamente há quebra de ligações, podendo ocorrer apenas um realinhamento das cadeias. [22]

2.3.2 – Viscoelasticidade e viscoplasticidade em polímeros

A grande maioria dos materiais reais não apresentam comportamento puramente elástico ou puramente viscoso, mesmo sendo um sólido e um fluido respectivamente. Os materiais ao se deformarem possuem componentes elásticas e viscosas, dependente do tempo, a chamada viscoelasticidade. Nos polímeros devido a características de sua estrutura, a dependência do tempo se evidencia e por isso deve ser levada em conta nos projetos de engenharia.

Nos polímeros a fração elástica da deformação aparece devido a variações do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica e a fração plástica ocorre principalmente por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta. [8]

A viscoplasticidade se caracteriza pela dependência da deformação plástica com a taxa de carregamento imposta ao material.

2.3.2.1 – Comportamentos dependentes do tempo

As propriedades mecânicas dos polímeros são fortemente dependentes do tempo e podemos observar essa relação em diferentes históricos de deformação, como os apresentados nas figuras 20 e 21.

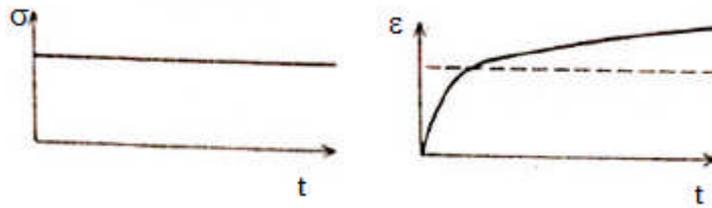


Figura 20: Representação esquemática da variação da tensão e deformação com o tempo durante um ensaio de fluência. (Adaptado de [9])

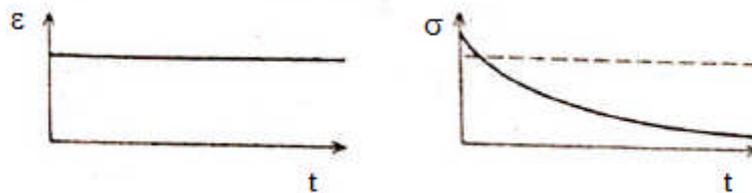


Figura 21: Representação esquemática da variação da tensão e deformação com o tempo durante um ensaio de relaxação de tensão. (Adaptado de [9])

A figura 20 corresponde ao ensaio de fluência, onde o material é submetido a uma tensão constante e este se deforma continuamente com o tempo, diminuindo a taxa de deformação para períodos mais longos. Na figura 21 temos o ensaio de relaxação de tensão, neste caso a deformação é mantida constante e a tensão cai lentamente com o tempo.

No nível molecular, a causa dos fenômenos de fluência e relaxação de tensão nos polímeros são variados e podem ser agrupados em cinco categorias, que podem ocorrer individualmente ou simultaneamente em um experimento real. [24]

As cinco categorias são:

- Quebra das cadeias (*Chain scission*): Degradação e hidrólise são as principais causas. A redução da tensão durante a relaxação de tensão causada pela quebra das cadeias pode ser representada por um modelo

onde três cadeias estão restringindo a continuação da deformação e uma se rompe. Logo, para manter aquela deformação, a tensão necessária é menor (figura 22). Inversamente este mecanismo causa alongação na fluência.

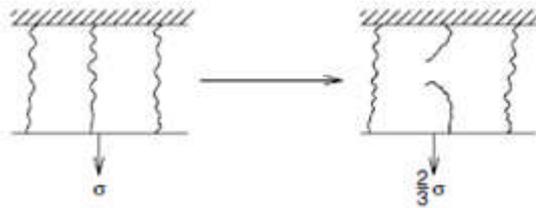


Figura 22: Diagrama esquemático da relação entre a quebra das cadeias e mecanismo de relaxação de tensão. (Adaptado de [24])

- Troca de ligações (*Bond Interchange*): Embora não seja uma degradação no sentido que a massa molar é reduzida, porções das cadeias trocando partes podem causar diminuição das tensões. Na figura 23 temos um exemplo de relaxação da tensão por meio deste mecanismo para polisiloxanos.

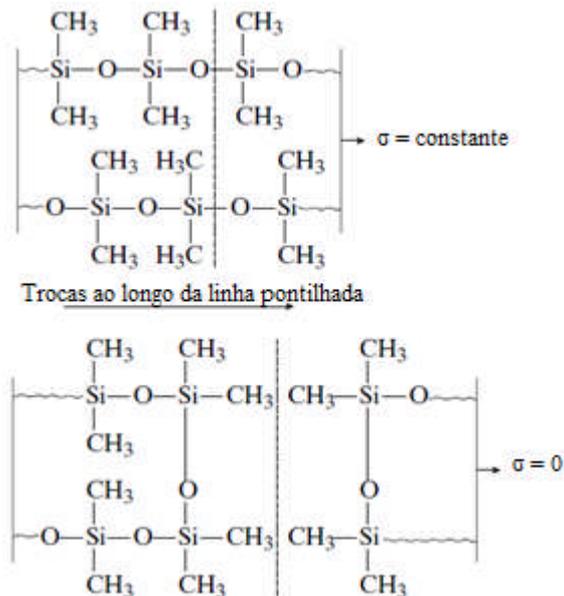


Figura 23: Exemplo de troca de ligações com relaxação de tensão.

(Adaptado de [24])

- Fluxo viscoso: (*Viscous Flow*): Causado pelo escorregamento das cadeias poliméricas, uma sobre a outra, causando aumento contínuo da deformação.
- Relaxamento Thirion (*Thirion relaxation*): Fenômeno de relaxamento reversível das ligações cruzadas e dos nós físicos em redes elastoméricas. A figura 24 ilustra o movimento envolvido, onde o ponto de referência se movimenta com o tempo e ao cessar a aplicação da força, forças entrópicas retornam as cadeias para posições próximas da inicial.

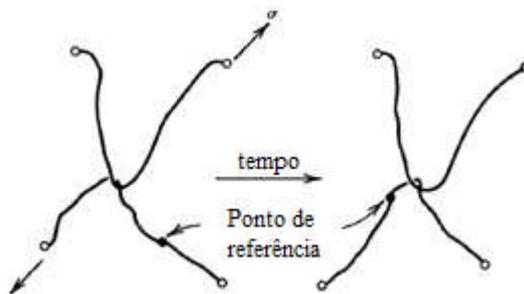


Figura 24: Ilustração do movimento reversível dos nós físicos.
(Adaptado de [24])

Normalmente um elastômero relaxa 5% da tensão por esse mecanismo, grande parte em apenas alguns segundos. Vale ressaltar que as cadeias estão em constante movimento de reptação, causando o movimento dos nós físicos.

- Relaxamento Molecular (*Molecular relaxation*): especialmente próximo à temperatura de transição vítrea (T_g), as cadeias relaxam na mesma proporção que o tempo de experimento e se as cadeias estão sob tensão, os movimentos tenderão a aliviar essa tensão.

2.3.2.2 – Modelos reológicos

O comportamento mecânico de um polímero pode ser previsto pela combinação das componentes elástica, plástica e viscosa. Para possibilitar a análise matemática foram desenvolvidos modelos reológicos que relacionam cada componente com um elemento físico (mola, amortecedor ou elemento de fricção) e pela combinação variada desses elementos consegue-se obter curvas bem próximas das observadas experimentalmente.

a) Modelo de Maxwell e Voigt

São os modelos reológicos mais simplificados e assumem que o polímero comporta-se como um material viscoelástico linear.

Nestes modelos a componente elástica é representada por uma mola, figura 25, que obedece a lei de Hooke ($\sigma = E\varepsilon$) e a componente viscosa por um amortecedor, figura 26, que segue comportamento Newtoniano ($\sigma = \eta d\varepsilon/dt$), onde a tensão é proporcional a taxa de deformação e a viscosidade (η) é o coeficiente de proporcionalidade. [8][9]



Figura 25: Desenho esquemático de uma mola

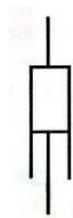


Figura 26: Desenho esquemático de um amortecedor

No modelo de Maxwell os dois elementos, mola e amortecedor, são colocados em série (figura 27) e no modelo de Voigt estes estão em paralelo (figura 28). Ao aplicarmos uma carga por um período de tempo finito, uma solitação do tipo onda quadrada por exemplo, a resposta da deformação em função do tempo será diferente como podemos observar na figura 29. [8] [9]



Figura 27: Modelo de Maxwell com mola e amortecedor em série. (Adaptado de [8])

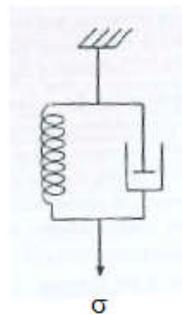


Figura 28: Modelo de Voigt com mola e amortecedor em paralelo. (Adaptado de [8])

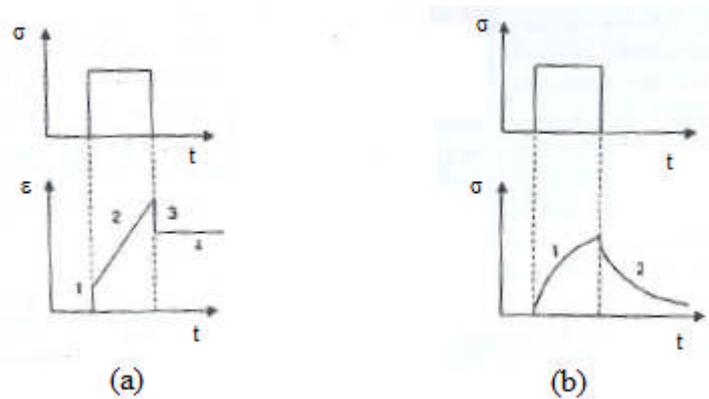


Figura 29: Resposta da deformação em função de uma solicitação de tensão do tipo onda quadrada para o modelo de Maxwell (a) e para o modelo de Voigt (b). (Adaptado de [8])

No modelo de Maxwell ao aplicar a carga, a resposta da mola é instantânea (1) e a do amortecedor ocorre linearmente com o tempo (2), quando a carga é cessada ocorre uma recuperação instantânea (3) referente à mola e permanece uma deformação plástica referente ao amortecedor (4). Já no modelo de Voigt, tanto a deformação (1) como a recuperação (2) são retardadas pela componente viscosa, o amortecedor.

Matematicamente o modelo de Maxwell é representado pela equação 2 e o modelo de Voigt pela equação 3:

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2)$$

$$\frac{de}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} - \frac{Ee}{\eta} \quad (3)$$

Considerando os carregamentos de fluência (tensão constante) e relaxação de tensão (deformação constante), temos as curvas matemáticas correspondentes a cada modelo representados na figura 30.

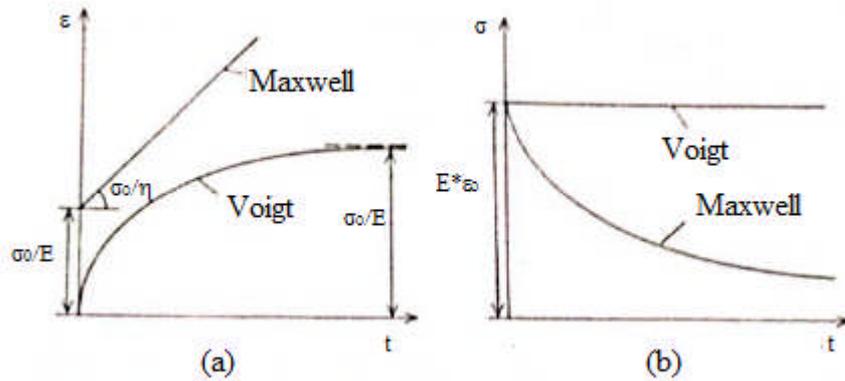


Figura 30: Comportamento dos modelos de Maxwell e Voigt durante carregamento de fluência (a) e relaxação (b). (Adaptado de [9])

Observando as curvas e comparando com o comportamento real é possível concluir que o comportamento em fluência é melhor representado pelo modelo de Voigt e o de relaxação de tensão pelo modelo de Maxwell. [8] [9]

b) Modelo elastoplástico-viscoelástico

Os modelos vistos anteriormente são simplificados, considerando apenas o comportamento viscoelástico do polímero. Em um estudo mais aprofundado modelos mais complexos e que consideram também a componente elastoplástica devem ser utilizados, como o modelo elastoplástico-viscoelástico, ou *two layer viscoplasticity* (TLV), que tem mostrado excelentes resultados para carregamento termomecânico de polímeros. [25]

Neste modelo além dos elementos de mola e amortecedor em série para representar a fração viscoelástica, similar ao modelo de Maxwell, temos em paralelo a combinação de molas e um elemento de fricção que correspondem a parcela elastoplástica, conforme observado na figura 31.

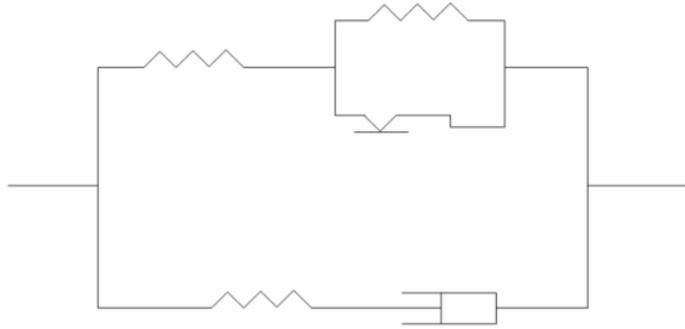


Figura 31: Representação do modelo Two-Layer Viscoplasticity (TLV)

A tensão resultante deste modelo possui três termos, expostos na equação 4.

$$\sigma = \sigma_e + f\sigma_v + (1 - f)\sigma_p \quad (4)$$

Onde σ_e , σ_v e σ_p são as componentes da tensão referentes ao comportamento elástico, viscoelástico e elastoplástico, respectivamente, e o parâmetro f é o resultado da razão do módulo elástico da parcela viscoelástica (K_v) e o módulo elástico instantâneo, como representado na equação 5.

$$f = \frac{K_v}{(K_p + K_v)} \quad (5)$$

As componentes da tensão, assim como o fator f podem ser determinados através de ensaios de tração e relaxação em diferentes taxas de deformação e deformação inicial.

3. Materiais e Métodos

Nesse capítulo apresentaremos o material utilizado na execução dos ensaios, assim como a preparação dos corpos de prova e a metodologia de pesquisa.

3.1 – Material

O polímero utilizado neste trabalho foi o copolímero de Poli(Fluoreto de Vinilideno) e Polietileno (PE) denominado SOLEF®60512, fornecido pelo fabricante Solvay Solexis na forma de *pellets*.

3.2 – Processamento dos corpos de prova

O processamento dos corpos de prova (CPs) utilizados neste trabalho foi realizado por moldagem via compressão, seguindo as dimensões definidas na norma ASTM D638 – tipo I [26], como apresentado na figura 32, e foi executado nos laboratórios da COPPE/UFRJ.

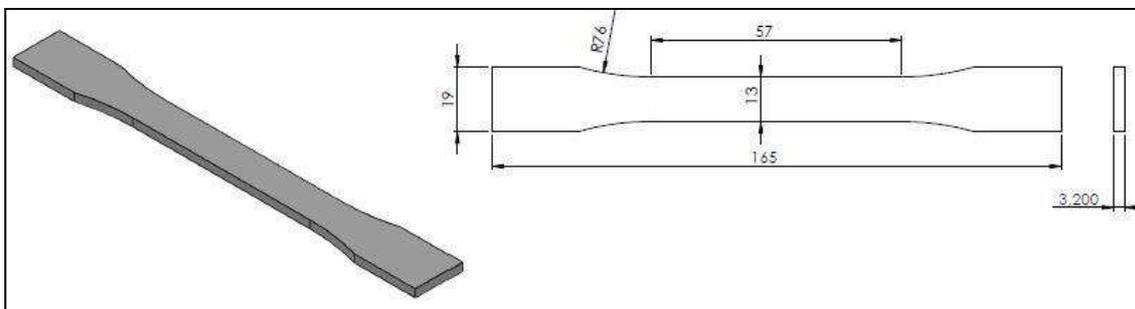


Figura 32: Desenho do corpo de prova de acordo com a norma ASTM D638. As dimensões estão em mm.

Um molde de aço, figura 33, com cinco cavidades usinadas nas dimensões definidas na norma foi utilizado no processamento.



Figura 33: Molde para fabricação de cinco corpos de prova por batelada.

Primeiramente, os *pellets* como recebidos são colocados nas cavidades do molde e este posicionado entre duas placas de aço lisas, para conter o polímero na cavidade durante o processamento.

O conjunto (molde, *pellets* e placas de aço) é levado para uma estufa (figura 34) com vácuo de 200mmHg a 150°C onde permanece 20 minutos para um pré-aquecimento. Em seguida, o conjunto é levado à uma prensa hidráulica (figura 35) e submetido a uma pressão de 6 toneladas por 5 minutos, a 220°C. O conjunto então é removido e levado a uma segunda prensa hidráulica (figura 36) esta com temperatura de 80°C, onde permanece por 10 minutos sob pressão de 6 toneladas e após o período é finalmente retirado e deixado resfriar ao ar.



Figura 34: Estufa à vácuo



Figura 35: Prensa hidráulica 220°C



Figura 36: Prensa hidráulica 80°C

A placa com 5 corpos de prova é retirada do molde e esses são cortados e levemente lixados para obterem a forma final desejada e com o mínimo de irregularidades que possam atuar como concentradores de tensão. Por fim os corpos de prova já prontos para o ensaio são numerados, figura 37.



Figura 37: CPs fabricados e numerados

3.3 – Metodologia

A metodologia de pesquisa adotada divide-se em seis etapas, identificadas abaixo:

I – Escolha do Material: SOLEF®60512

II – Processamento dos corpos de prova: Moldagem por compressão – norma ASTM D638.

III – Ensaio de relaxação preliminares (determinação da influência da velocidade nas tensões finais)

Os ensaios foram realizados em três diferentes velocidades de travessão (100mm/min, 10mm/min e 1mm/min), considerando valores próximos a situação real de instalação e uma faixa de estudo comparativo. Na temperatura de 40°C e com deformações de 5 e 10%, também baseados no processo de instalação.

O tempo cedido para o material relaxar foi de 4 horas, considerando tempo suficiente para que ocorram todos os mecanismos de relaxação.

IV – Determinação das condições de ensaio:

Visando reproduzir uma faixa de situações possíveis durante a instalação de um *liner* foi definido que os ensaios seriam realizados em três temperaturas diferentes (25, 40 e 60°C) e três deformações iniciais (5, 10 e 20%).

A temperatura foi definida com base no processo de expansão do duto que pode ser feito em diferentes temperaturas e as deformações numa faixa mais ampla que engloba os valores utilizados na prática e valores maiores que permitem a realização do ajuste de Tvegaard para obter a curva elastoplástica.

V – Ensaio de relaxação: 3 corpos de prova para cada condição.

VI – Obtenção da curva elastoplástica: Ajuste, pelo modelo de Tvegaard, das tensões finais obtidas nos ensaios de relaxação.

3.3.1 – Ensaio de relaxação de tensão

Como vimos anteriormente, no ensaio de relaxação de tensão, a deformação é mantida constante e a tensão cai lentamente com o tempo. Podemos dividir a execução do ensaio em duas etapas, na primeira o corpo de prova é tracionado até atingir uma deformação inicial previamente definida, neste trabalho a taxa de deformação imposta através da velocidade do travessão foi constante e o controle dessa deformação ocorreu com o uso de *clip gage*. Na sequência a deformação é mantida constante e observa-se a queda da tensão com o tempo.

Todos os ensaios deste trabalho foram realizados na máquina universal de ensaios INSTRON 5567 (figura 38) no Laboratório de Polímeros da COPPE/UFRJ com célula de carga de 2KN e *clip gage* de 25 mm. Como foram feitos ensaios em temperaturas diferentes, uma câmara térmica foi acoplada à máquina permitindo o controle da temperatura de teste.



Figura 38: Máquina INSTRON 5567 com câmara térmica

Os ensaios de relaxação preliminares foram realizados em três velocidades de travessão diferentes (100mm/min, 10mm/min e 1mm/min), na temperatura de 40°C e com deformações iniciais de 5% e 10%. Já os ensaios finais foram realizados em apenas uma velocidade de travessão, 1mm/min, porém nas temperaturas de 25, 40 e 60°C e deformações na ordem de 5, 10 e 20%, como veremos em detalhes a seguir. Em ambos os casos o tempo de relaxação foi de 4 horas.

3.3.2 - Obtenção da curva elastoplástica

Com as curvas tensão *versus* tempo dos ensaios de relaxação foi possível determinar as tensões viscoelásticas e elastoplásticas do material, considerando que o tempo de relaxação foi suficiente para que ocorresse toda ou grande parte da recuperação do material. A tensão recuperada após o período de relaxação é a definida como a componente viscoelástica (σ_{VE}) e a tensão residual ao final do ensaio é definida como a componente elastoplástica (σ_{EP}), como ilustrado na figura 39.

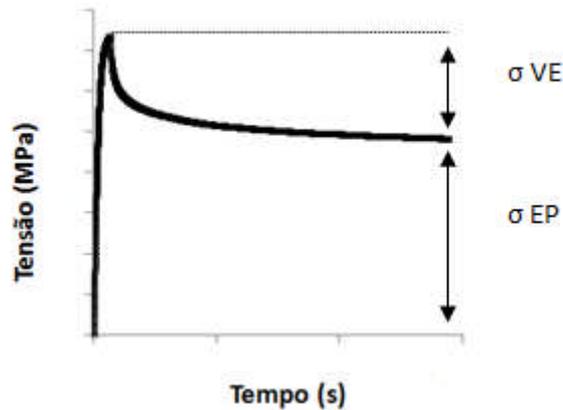


Figura 39: Esquema de determinação das componentes viscoelásticas e elastoplásticas

Considerando a tensão final do ensaio, após as 4 horas de relaxação, como a tensão elastoplástica residual, foi plotado um gráfico para cada temperatura com todas as curvas tensão *versus* deformação obtidas, como ilustrado na figura 40.

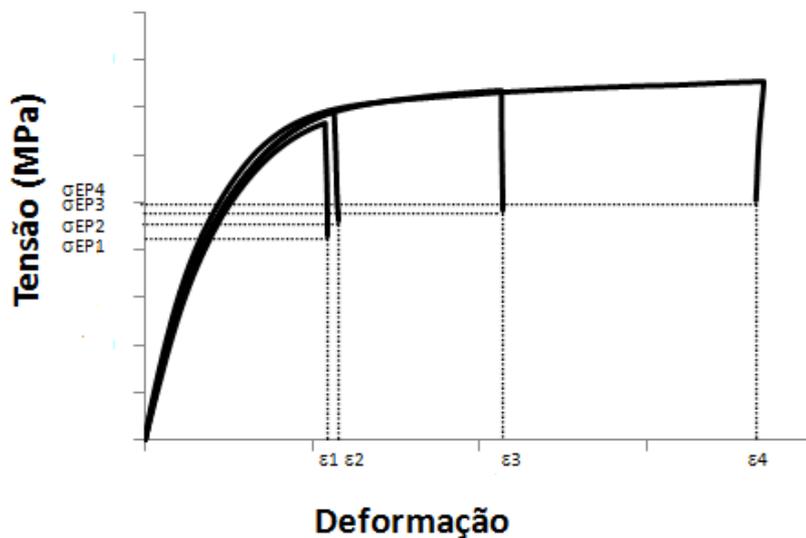


Figura 40: Gráfico esquemático tensão versus deformação para ensaios realizados

Para cada deformação aplicada ao material temos uma tensão elastoplástica correspondente o que vai permitir a determinação de uma curva de ajuste que indique a tensão elastoplástica no PVDF naquela temperatura, já desconsiderando toda a parte viscoelástica que foi recuperada durante o tempo de relaxação.

Para materiais dúcteis e de comportamento não linear, como o caso do PVDF, podemos encontrar na literatura equações para aproximação de resultados obtidos em ensaios uniaxiais, como por exemplo as equações de Needleman, Ramberg-Osgood e Tvergaard

Optamos inicialmente pelo ajuste de Tvergaard por ser um equação simples e de acordo com os resultados obtidos validaríamos o ajuste ou optaríamos por outro.

A equação de Tvergaard, (equação 6), é descrita por:

$$\sigma_{EP} = \sigma_p \left(\frac{n\varepsilon}{\varepsilon_p} + 1 - n \right) \quad (6)$$

Onde σ_p e ε_p são respectivamente a tensão e a deformação de proporcionalidade, ε a deformação final, n é o parâmetro de encruamento e σ_{EP} a tensão elastoplástica.

Os parâmetros σ_p e n foram determinados com auxílio de uma rotina desenvolvida em Fortran, através do método dos mínimos quadrados, tendo como dados de entrada os pontos experimentais obtidos.

Com a curva final obtida é possível determinar para qualquer deformação inicial aplicada no material, a tensão elastoplástica (σ_{EP}) correspondente.

4. Resultados e Discussões

4.1 – Ensaios preliminares

Sabe-se da literatura que, para polímeros, os mecanismos de deformação podem depender da taxa de deformação a qual o material é submetido [27].

Desta forma, foram realizados ensaios preliminares de relaxação de tensão para avaliar o efeito da velocidade de carregamento aplicada para obter a deformação inicial nos processos de relaxação e, assim, determinar a velocidade para os ensaios posteriores.

Corpos de prova foram preparados e dois grupos de ensaios de relaxação foram realizados, um com 5% de deformação inicial e outro com 10% de deformação inicial, ambos em temperatura de 40°C e com tempos de relaxação de aproximadamente 4 horas. Para cada grupo, foram aplicadas três velocidades de travessão diferentes (100mm/min, 10mm/min e 1mm/min) repetidos em três CPs, totalizando nove CPs em cada grupo.

As figuras 41 e 42 mostram os gráficos de tensão *versus* tempo e tensão *versus* deformação respectivamente, obtidos nos ensaios de relaxação com deformação inicial de 5% para as diferentes velocidades. As figuras 43 e 44 apresentam os resultados para deformação inicial de 10%. Nos gráficos as diferentes taxas de carregamento aplicadas nos CPs são representadas pelas cores, sendo a cor verde referente aos ensaios com velocidade de 100mm/min, a cor vermelha os ensaios com velocidade de 10mm/min e a cor azul os ensaios com velocidade de 1mm/min.

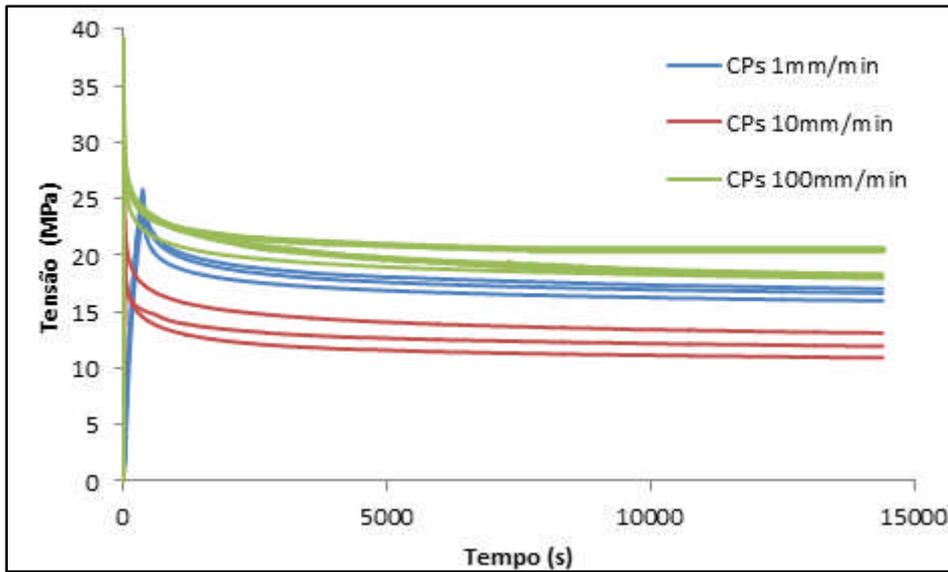


Figura 41: Gráfico tensão versus tempo para deformação inicial aproximada de 5% em diferentes taxas de carregamento

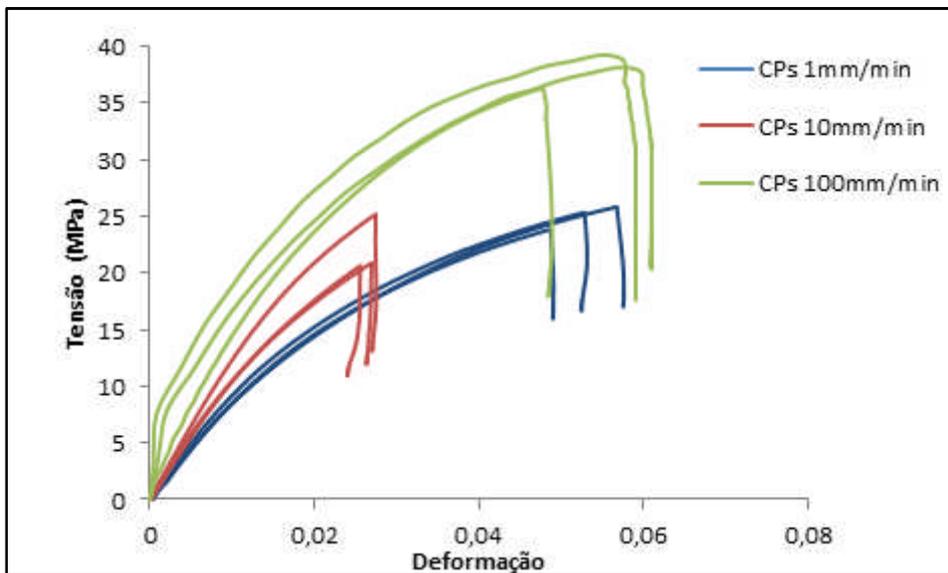


Figura 42: Gráfico tensão versus deformação para deformação inicial aproximada de 5% em diferentes taxas de carregamento

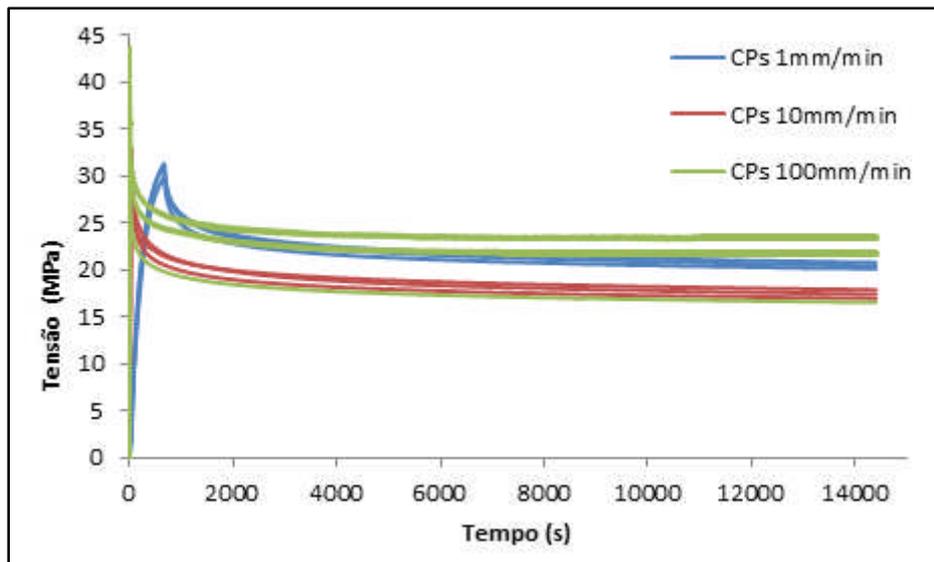


Figura 43: Gráfico tensão versus tempo para deformação inicial aproximada de 10% em diferentes taxas de carregamento

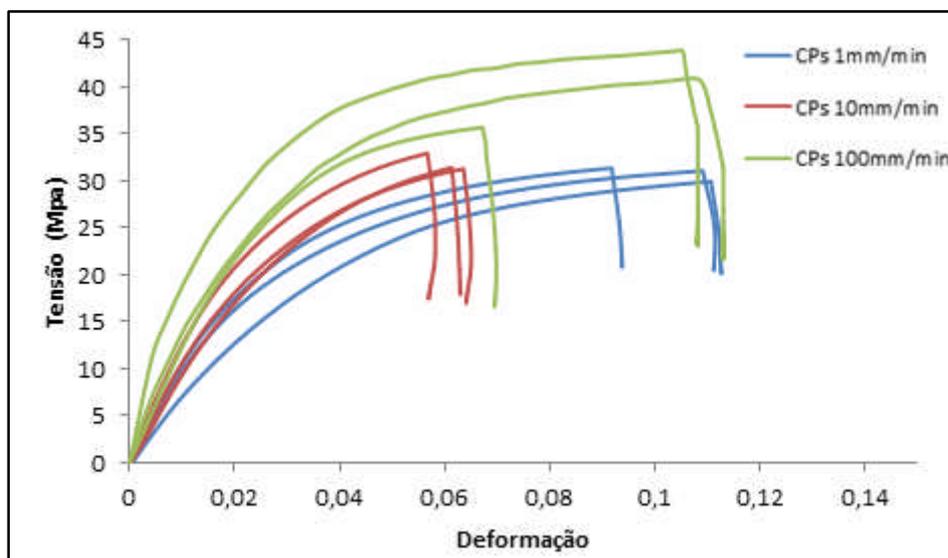


Figura 44: Gráfico tensão versus deformação para deformação inicial aproximada de 10% em diferentes taxas de carregamento

A primeira observação das curvas é a dificuldade de obtenção dos valores de deformações pré-estabelecidos, de forma precisa e repetitiva. Podemos relacionar tal fenômeno com limitações na técnica adotada para aplicação da deformação e medição através do *clip gage*, Considerando que os valores obtidos foram próximos, uma análise comparativa é possível e aplicável ao objetivo dos ensaios.

A deformação imposta foi controlada através do deslocamento do travessão, foram realizados ensaios preliminares de tração nas diferentes temperaturas e com esses ensaios foi possível determinar para cada deformação desejada qual o deslocamento necessário do travessão. Esses valores de deslocamento foram utilizados nos ensaios de relaxação para obter as deformações e a medição foi feita pelo *clip gage*. Como cada CP pode apresentar pequenas variações na forma e dimensões os valores de deformação obtidos não foram semelhantes e, além disso, o uso do *clip gage* em corpos de prova poliméricos pode apresentar problemas, como escorregamento, que se retrata nos gráficos através de desvios de deformação na fase da relaxação.

Observando os gráficos tensão *versus* tempos podemos constatar que o tempo cedido para relaxação de 4 horas foi suficiente para que ocorresse os mecanismos de relaxação, pois a tensão se estabiliza dentro desse período.

Observa-se que nos dois grupos (5 e 10%), em velocidades mais baixas, o material apresenta menor módulo elástico e a tensão máxima obtida é menor, comportamento este característico do caráter visco-elástico do material.

Nos gráficos tensão *versus* tempo observou-se que as curvas de 1mm/min ficaram acima das de 10mm/min, justamente pela diferença nas deformações iniciais obtidas, já que os ensaios de 10mm/min atingiram deformações menores que os ensaios de 1 e 100mm/min, logo a tensão elastoplástica final para a velocidade de 10mm/min foi menor que os outros ensaios. Tal acontecimento não prejudica a comparação entre as curvas, pois os resultados obtidos caracterizaram de maneira esperada os comportamentos para cada velocidade.

A relação entre a deformação inicial e a tensão final após a relaxação fica clara quando comparamos os dois grupos de ensaios, no grupo com deformação inicial aproximada de 10% as tensões finais obtidas são maiores que as do grupo de 5%, quando considerados os ensaios para mesma velocidade de carregamento.

Analisando os gráficos observa-se que independente da velocidade utilizada e consequentemente da tensão de pico obtida, quando considerado uma mesma deformação inicial, os valores de tensões após os ensaios de relaxação obtidos são bem próximos e apresentam comportamentos semelhantes, caracterizando uma independência das tensões finais com as velocidades impostas. Logo, para os ensaios subsequentes foi adotada a velocidade de 1mm/min, considerando o aspecto de maior facilidade para controle das deformações pela máquina em velocidades menores e a maior repetitividade dos ensaios.

4.2 – Ensaios de relaxação de tensão

Definidas as condições para a realização dos ensaios de relaxação de tensão, sendo a velocidade de carregamento de 1mm/min, deformações iniciais de 5, 10 e 20% temperaturas de 25, 40 e 60°C e tempo de relaxação de 4 horas, é apresentado na tabela 3 um resumo das condições dos ensaios realizados e o número de corpos de prova para cada condição.

Tabela 3: Resumo dos ensaios de relaxação realizados

(1mm/min)	Temperaturas		
Def. Iniciais	25°C	40°C	60°C
5%	3 CPs	3 CPs	3 CPs
10%	3 CPs	3 CPs	3 CPs
20%	3 CPs	3 CPs	3 CPs

As figuras 45 e 46 mostram os resultados dos ensaios de relaxação para a temperatura de 25°C, nas diferentes deformações iniciais (5, 10 e 20%) após período de 4 horas de relaxação.

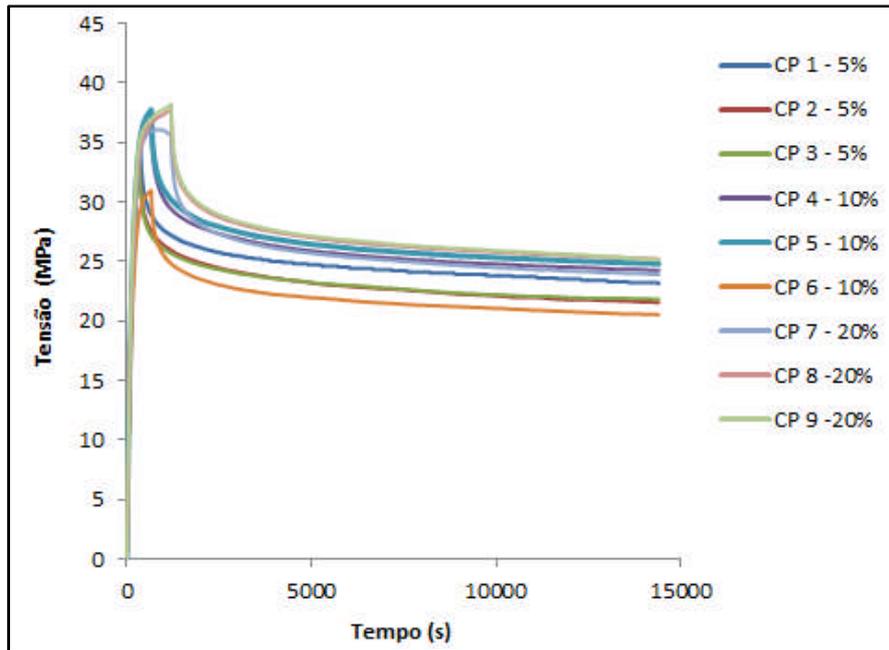


Figura 45: Gráfico tensão versus tempo para temperatura de 25°C e 4 horas de relaxação

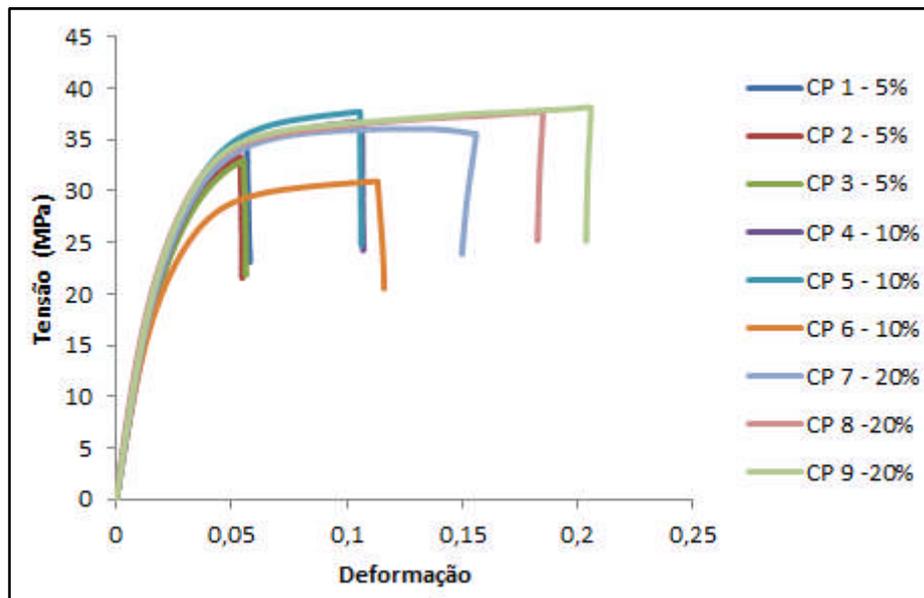


Figura 46: Gráfico tensão versus deformação para temperatura de 25°C e 4 horas de relaxação

Nas figuras 47 e 48 apresentamos os resultados dos ensaios de relaxação para a temperatura de 40°C, nas diferentes deformações iniciais (5%, 10% e 20%) após um período de 4 horas de relaxação.

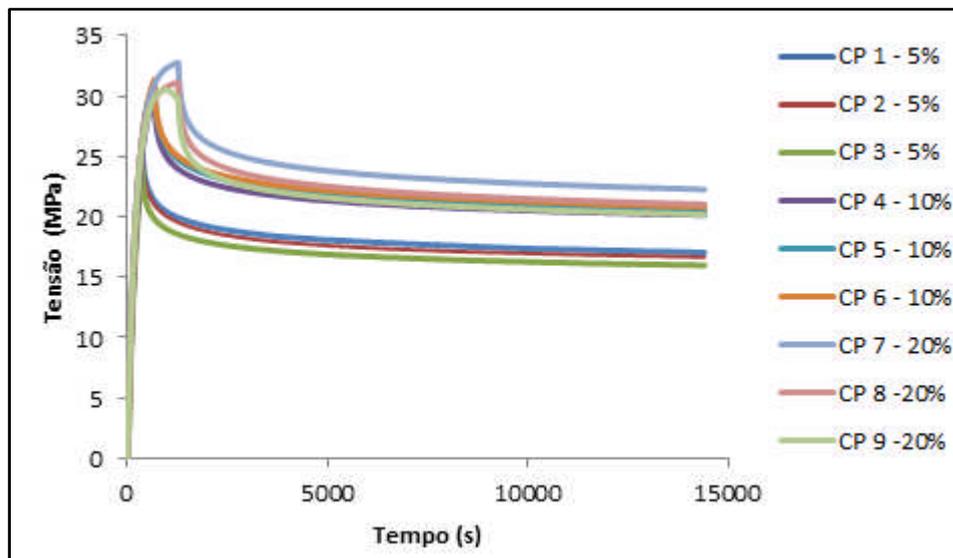


Figura 47: Gráfico tensão versus tempo para temperatura de 40°C e 4 horas de relaxação

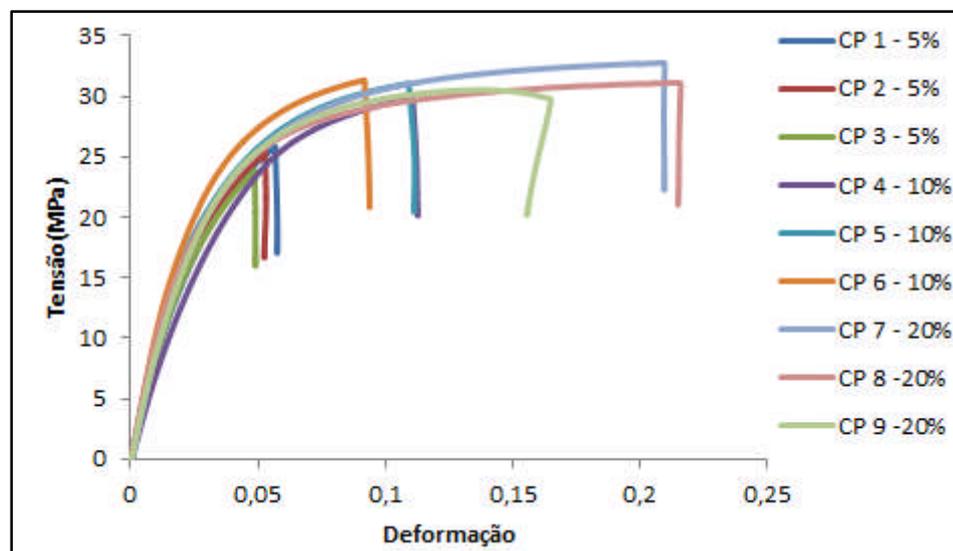


Figura 48: Gráfico tensão versus deformação para temperatura de 40°C e 4 horas de relaxação

E por fim, temos nas figuras 49 e 50 os resultados dos ensaios de relaxação para a temperatura de 60°C, nas diferentes deformações iniciais (5%, 10% e 20%) após um período de 4 horas de relaxação.

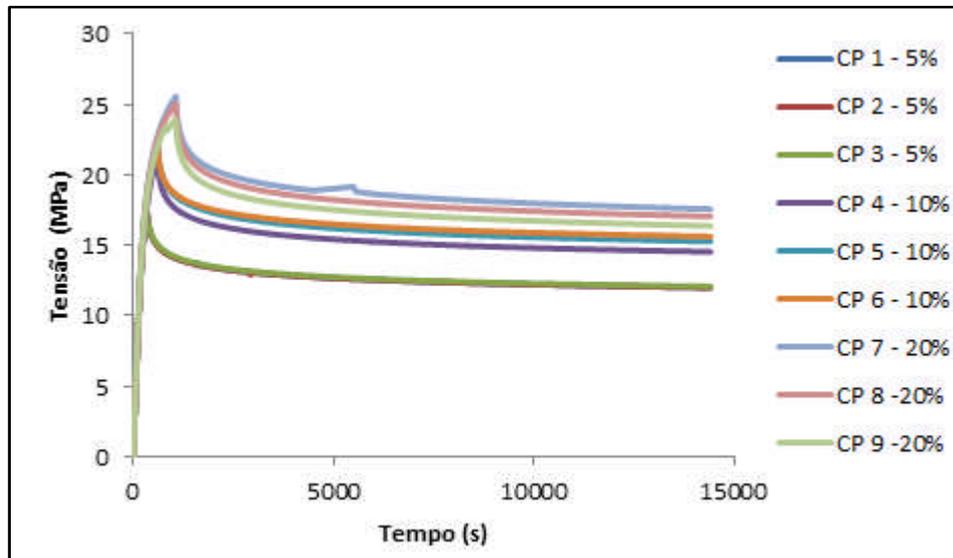


Figura 49: Gráfico tensão versus tempo para temperatura de 60°C e 4 horas de relaxação

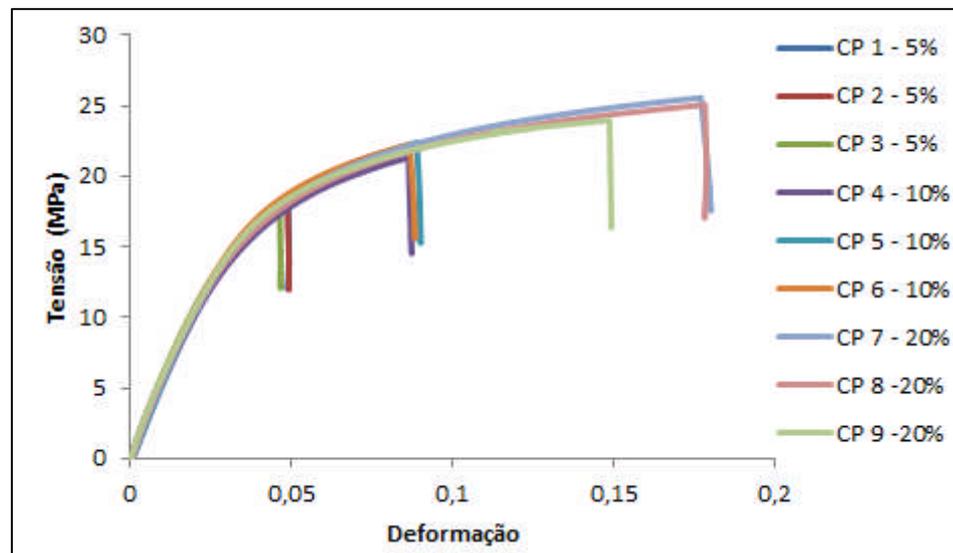


Figura 50: Gráfico tensão versus deformação para temperatura de 60°C e 4 horas de relaxação

Podemos fazer as seguintes análises de acordo com os resultados obtidos:

- Em todas as temperaturas ensaiadas alguns CPs não atingiram a deformação inicial pré-estabelecida, da mesma forma como havia sido observado nos ensaios preliminares. Isso ocorre devido às limitações na técnica adotada para realização e controle dos ensaios. Entretanto, as deformações iniciais obtidas foram próximas das esperadas e a análise comparativa pode ser realizada.
- Comparando as curvas para diferentes temperaturas, o material se comportou como previsto em literatura [8]. Em polímeros o aumento da temperatura favorece a movimentação e o escorregamento entre cadeias, o que torna o material menos rígido. Assim pode ser observado nos gráficos de tensão *versus* deformação uma inclinação menor da curva (menor módulo de elasticidade) para temperaturas mais elevadas. Consequentemente em altas temperaturas o carregamento necessário para obter a mesma deformação é menor, assim também temos tensões menores à medida que a temperatura aumenta.
- Em todos os grupos de ensaios as tensões finais após o período de relaxação, o que se refere a componente elastoplástica, parecem seguir uma tendência, uma curva própria. O foco deste trabalho é a obtenção desta curva de previsão das tensões finais para qualquer deformação e em diferentes temperaturas.

4.3 – Obtenção das curvas elastoplásticas

A partir das curvas tensão *versus* deformação obtidas nos ensaios de relaxação e apresentadas no item 4.2, foi possível determinar as curvas elastoplásticas para cada temperatura seguindo o modelo de Tvergaard.

Primeiramente destacamos as tensões (σ_{EP}) e deformações (ε_{EP}) finais para cada ensaio após o período de relaxação, correspondentes a componente elastoplástica e também calculamos o módulo de elasticidade (E) do material naquela temperatura (tabela 4), considerando a média dos valores obtidos em cada CP.

Tabela 4: Módulo de elasticidade do PVDF em diferentes temperaturas

Temperatura	Módulo de elasticidade (MPa)
25°C	1380 ± 58
40°C	900 ± 94
60°C	580 ± 31

Tendo como base a temperatura ambiente, os módulos de elasticidade estão compatíveis com o descrito pelo fabricante, na tabela 2. O decréscimo do módulo com a temperatura como visto anteriormente é previsto em literatura. [8]

Utilizando como dados de entrada σ_{EP} e ε_{EP} , uma rotina desenvolvida em Fortran foi utilizada para fornecer a tensão de proporcionalidade σ_p e o parâmetro de encruamento n (tabela 5). Com o σ_p e com o módulo de elasticidade já calculado, obtivemos a deformação no limite de proporcionalidade ε_p (tabela 6), através da lei de Hooke (equação 1).

Tabela 5: Tensão de proporcionalidade e parâmetro de encruamento obtido por rotina em Fortran

Temperatura	Tensão de proporcionalidade (σ_p) - MPa	Parâmetro de encruamento (n)
25°C	16	12,073
40°C	10	5,915
60°C	7	4,602

Tabela 6: Deformação no limite de proporcionalidade calculado através da lei de Hooke

Temperatura	Deformação no limite de proporcionalidade (ϵ_p)
25°C	0,01159
40°C	0,01111
60°C	0,01207

Por fim, tendo em mãos os valores σ_p , ϵ_p e n, conseguimos calcular pela equação de Tvergaard (equação 6), a tensão elastoplástica para diferentes deformações iniciais.

Os gráficos abaixo (figuras 51, 52 e 53) apresentam as tensões e deformações finais obtidas nos ensaios de relaxação em diferentes temperaturas e o ajuste obtido pela aplicação da equação de Tvergaard, extrapolada até valores de deformações próximos a 35%.

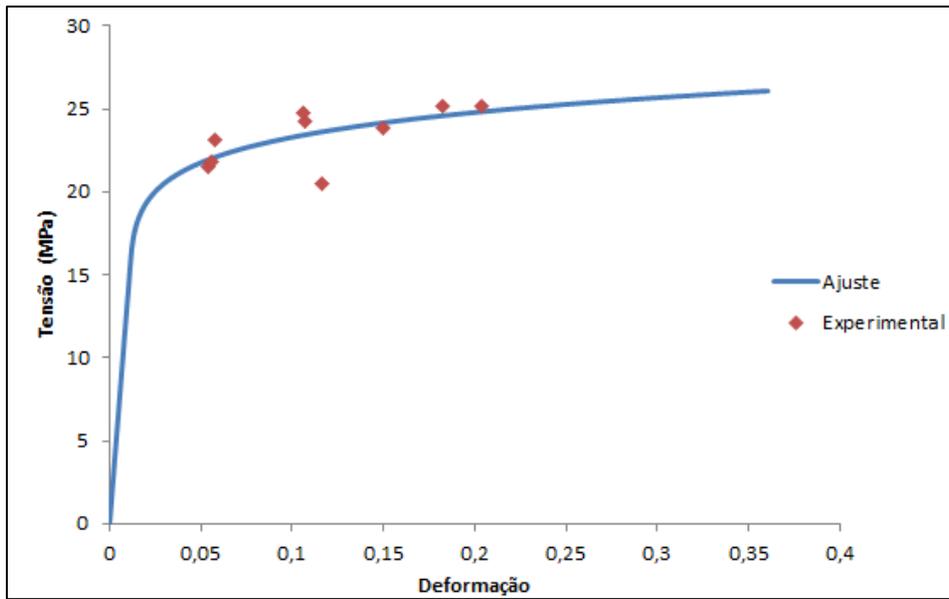


Figura 51: Curva elastoplástica obtida pelo ajuste de Tvergaard para temperatura de 25°C

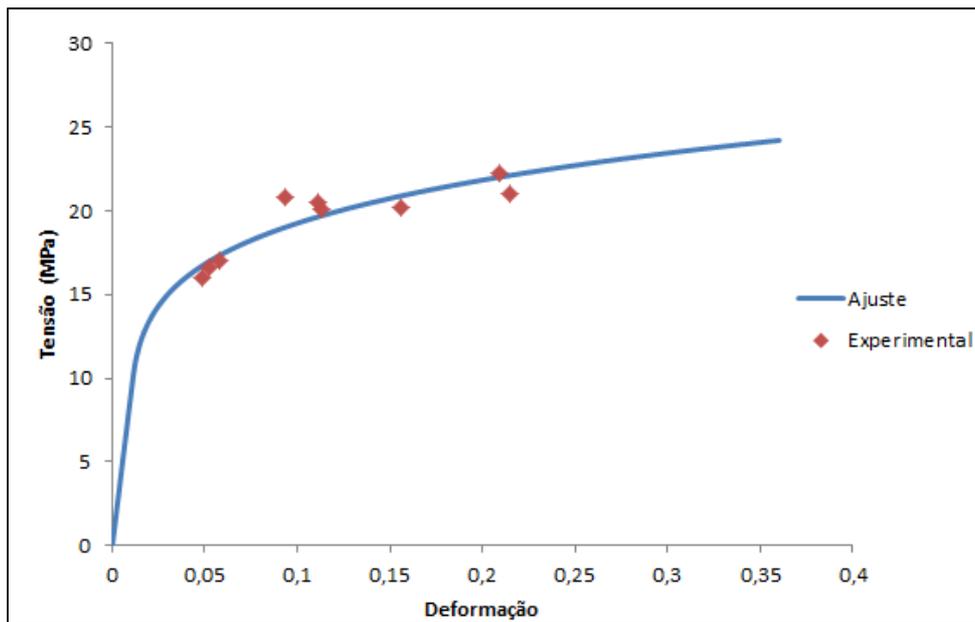


Figura 52: Curva elastoplástica obtida pelo ajuste de Tvergaard para temperatura de 40°C

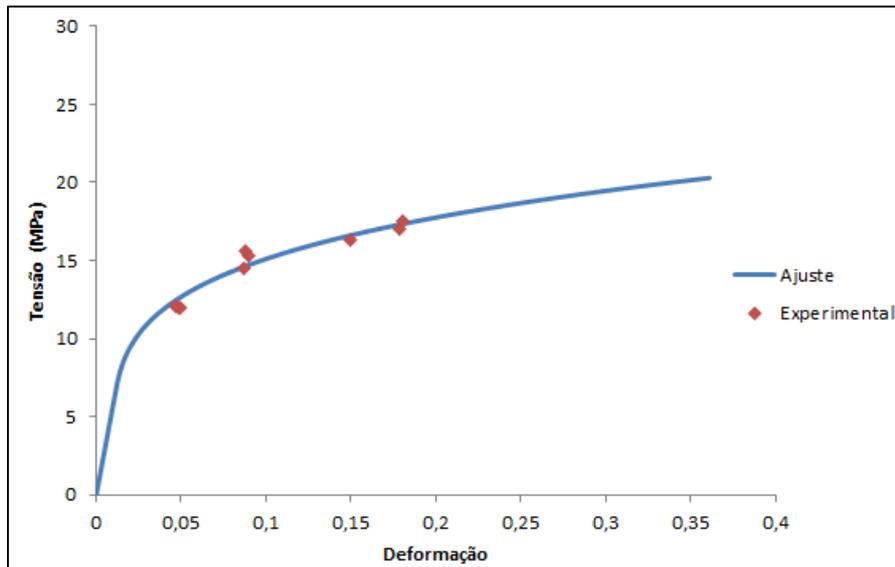


Figura 53: Curva elastoplástica obtida pelo ajuste de Tvergaard para temperatura de 60°C

Comparando em cada curva os dados experimentais obtidos, destacados em pontos vermelhos, com a curva de ajuste do método de Tvergaard constatamos que o ajuste se aplica muito bem ao material o que é uma excelente constatação pois permite em um estudo mais profundo, a determinação da tensão e a deformação em qualquer faixa em que o material for submetido.

Na figura 54 apresentamos as curvas elastoplásticas de PVDF em função das temperaturas a qual o material foi submetido.

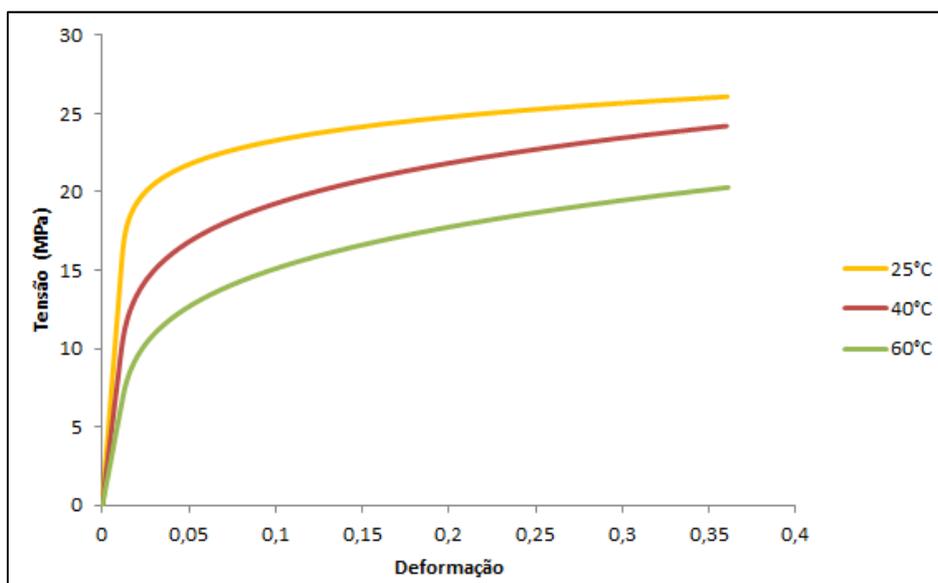


Figura 54: Curva elastoplástica de PVDF para diferentes temperatura

Nos ensaios preliminares, concluímos que a velocidade de imposição da deformação pouco influencia nas tensões finais de relaxação e conseqüentemente não alteraria a obtenção da curva elastoplástica.

Considerando as condições dos ensaios preliminares, podemos sobrepor a curva elastoplástica final obtida para a temperatura de 40°C com as tensões finais de relaxação obtidas nas diferentes velocidades de deformação. Essas tensões finais foram retiradas das figuras 42 e 44.

Dessa forma obtemos a figura 55, onde podemos constatar que o ajuste obtido através dos ensaios em 1mm/min apresenta uma boa aproximação com a maioria das tensões finais, independente da velocidade utilizada no ensaio (1, 10 ou 100mm/min).

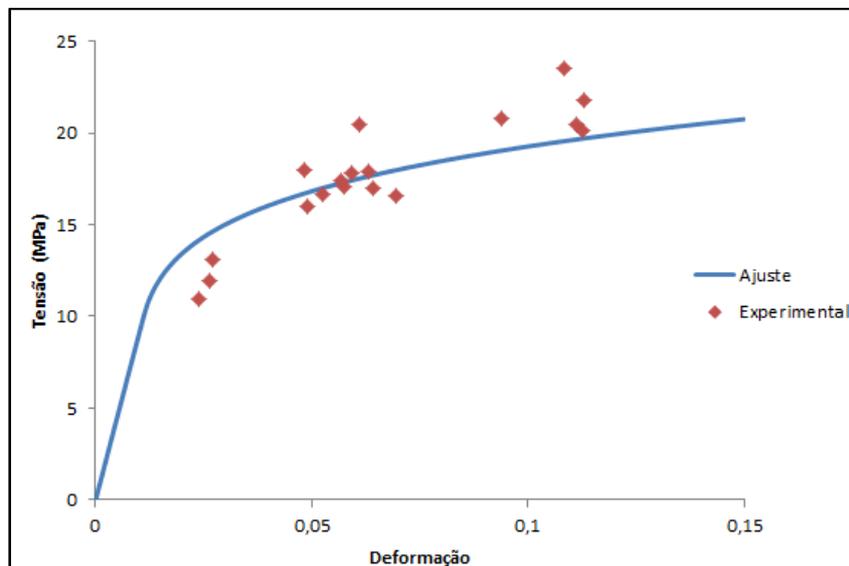


Figura 55: Curva elastoplástica de PVDF para temperatura de 40°C sobreposta às tensões finais de relaxação obtidas em ensaios com diferentes velocidades de carregamento.

5. Conclusão

O objetivo deste trabalho era a obtenção de uma curva elastoplástica para diferentes temperaturas e que auxiliasse o projeto de instalação de *liners* pela técnica *close-fit lining*. Nesta técnica o *liner* sofre uma deformação prévia, provocando tensões internas que devido a características intrínsecas aos polímeros tendem a diminuir, caracterizando o efeito de relaxação.

Após a instalação, o *liner* é pressurizado para que volte a sua forma original. As curvas elastoplásticas obtidas auxiliam no controle da recuperação total do *liner*, limitando as deformações aceitáveis, o que é necessário para garantir a integridade do sistema de escoamento, evitando assim possíveis colapsos.

Considerando o modelo elastoplástico-viscoelástico, *two layer viscoplasticity*, e com a realização de ensaios de relaxação foi possível determinar o comportamento independente do tempo através das curvas elastoplásticas obtidas considerando as tensões finais dos ensaios de relaxação e o ajuste de Tvergaard.

O aumento da velocidade em que o material era deformado provocou aumento na tensão máxima e no módulo de elasticidade, porém não teve grande influência nas tensões finais após a relaxação, indicando que o material não apresenta comportamento viscoplástico.

Nos ensaios de relaxação com diferentes temperaturas, o aumento da temperatura provocou diminuição da tensão máxima, do módulo de elasticidade e das tensões finais após a relaxação.

6. Referências Bibliográficas

- [1] **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis** : 2013 -ANP -Rio de Janeiro. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24/11/2013.
- [2] NAJAFI, M. , **Trenchless technology: pipeline and utility design, construction, and renewal.**, 1 ed New York, McGraw-Hill Professional , 2004.
- [3] PERRUT V. A., **Análise de reparo de tubos com defeito transpassante por meio de materiais compósitos**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2009.
- [4] DIAS, R.S., “Curso de Padrão de Integridade de Dutos”, **Universidade Petrobras**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007
- [5] ALVES T. M. J., SOARES,M. A., “Definitive Repair of Subsea Pipelines by using Metallic Sleeve and Epoxy Resin”, *Jornada Latinoamericana Operadores de Monoboyas*, Cartagena de Indias, 2006.
- [6] **Diretrizes dos Métodos Não Destrutivos** – Associação Brasileira de Tecnologia Não Destrutiva. Disponível em: <<http://www.abratt.org.br/biblioteca.htm>>. Acessado em 01/07/2013
- [7] MEYER T. – Ludwig Pfeiffer GmbH & Co. KG, “Renovation of large pipes with polyethylene” *International No-Dig Conference*, Rome, September, 2007.
- [8] CANEVAROLO JR, S. V., **Ciência dos Polímeros**. 2 ed.São Paulo, Artliber, 2001.
- [9] YOUNG, R. J., LOVELL, P. A., *Introduction to Polymers*. 2 ed. London, Chapman&Hall, 1991.

- [10] MOHAJIR, B.E., HEYMANS N. “Changes in structural and mechanical behavior of PVDF with processing and thermomechanical treatments 1: Change in structure”, *Polymer*, vol 42, n 13, pp. 5661-5667. 2001.
- [11] CORDEIRO R. P., **Avaliação do processamento de PVDF homopolímero via moldagem por compressão para diferentes condições de resfriamento**, Projeto Final de Graduação, COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2010.
- [12] LAFARGE M., *Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF*, Tese de D.Sc., Ecoles de Mines de Paris, Paris, France, 2004.
- [13] CAPITÃO R. C., **Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDFTrFE)**, Dissertação de M.Sc., USP, SP, Brasil, 2002.
- [14] LOVINGER A.J., *Developments in Crystalline Polymers edited by BASSET D.C*, London, Applied Science Publishers Ltd, pp.196-273, 1982.
- [15] BACHMAN M.A., LANDO J.B., *A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride)*, *Macromolecules*, v.14, pp .40-46, 1981.
- [16] CASTAGNETET S., GACOUGNOLLE J. L., DANG P., “Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF)”, *Materials Science and Engineering A*, vol 276, pp. 152-159, Elsevier, 2000.
- [17] SOUSA F. A., **Avaliação de propagação de entalhe em PVDF**, Projeto Final de Graduação, COPPE/UFRJ, RJ, Brasil, 2009.
- [18] KIRK, R. E., OTHMER, D. F., GRULKE, E.A., “Polyvinilidene Fluoride” In: *Encyclopedia of Chemical Thecnology*, vol.11, J.Wiley, pp. 64-74, 1980.

[19] HARPER C. A., PETRIE E.M., “*Plastics Materials and Processes*” In: *A Concise Encyclopedia*, Wiley-Interscience Publication, pp. 210-214, 2003.

[20] MARION, J.A., RIGAUD ,J., WETH ,M., NARTIB, J., “ γ Flex[®]: A new Material for High Temperatura Flexible Pipes” *Offshore Technology Conference*, OTC 14327, Texas, May, 2002.

[21] Disponível em:
<http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty_polymers/Pages/solvay-specialty-polymers.aspx>. Acessado em: 04/11/2013.

[22] CALLISTER, W. D. J. , *Ciência e Engenharia dos Materiais, uma introdução*, 7 ed. Rio de Janeiro, LTC Editora, 2008.

[23] DIETER G. E., *Metalurgia Mecânica*, 2 ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1981.

[24] SPERLING, L. H., *Introduction to Physical Polymers Science*, 4ed New Jersey, 2006.

[25] KICHENIN J., DANG VAN K., BOYTARD K., “*Finite-element simulation of a new two-dissipative mechanisms model for bulk medium-density polyethylene*”, *Journal of Materials Science* v.31, pp 1653-1661, 1996.

[26] ASTM Standards D638 - *Standard Methos for Tensile Test of Plastic*.

[27] BRADELEY S. W., BRADELEY W. L., PUCKET P. M., “*On the Variation of Compliance Measurements in Polymeric Solids*”, In: *Limitations of Test Methods for Plastics - ASTM STP 1369 by J. S. Peraro*, American Society for Testing and Materials, 2000.