

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA**

**Avaliação de Propagação de Entalhe em PVDF**

Fabio Andrade de Sousa  
Rio de Janeiro  
2009

Fabio Andrade de Sousa

## **Avaliação de Propagação de Entalhe em PVDF**

Dissertação apresentada para a conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais pela Escola Politécnica de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro

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

RIO DE JANEIRO  
2009

**Sousa, Fabio Andrade de**

**“Avaliação de Propagação de entalhe em PVDF”**

**56 p.**

**Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica de Engenharia. Rio de Janeiro – 2009**

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

- 1. Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF**
- 2. Dutos Flexíveis**
- 3. Flexão a três pontos.**

# AVALIAÇÃO DE PROPAGAÇÃO DE ENTALHE EM PVDF

Fabio Andrade de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DO CURSO DE GRADUAÇÃO DA ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSARIOS PARA A CONCLUSÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

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

---

Prof. Fernando L. Bastian, Ph.D.

---

Profª Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2009

À MEU PAI WANDER

## AGRADECIMENTO

A todos os meus amigos (professores, alunos e técnicos) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

A professora Marysilvia pela orientação neste projeto, aos alunos do LabPol Giovane e Jeremias e ao técnico Felipe.

Ao Laércio, técnico que me auxiliou em todas as etapas desse trabalho.

A minha família que me incentivou e sempre me deu força nessa fase difícil da minha vida.

A minha namorada Karoline que sempre esteve ao meu lado me entendendo e aturando minhas frescuras.

A meus amigos do Alojamento e faculdade Thiago, Wallace, Samuel e Hudson que sempre estiverem ao meu lado

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram para que esse trabalho fosse concluído.

# AVALIAÇÃO DE PROPAGAÇÃO DE ENTALHE EM PVDF

Fabio Andrade de Sousa

Junho/2009

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

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Resumo:

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade da norma, ASTM D5045-99, para a avaliação de propagação de trinca em PVDF, material usado como barreira de pressão em dutos flexíveis da indústria de petróleo e gás. Foram realizados ensaios de sensibilidade ao entalhe por flexão a três pontos nos materiais Solef® 60512 copolímero e Solef® 6010 homopolímero. Utilizaram-se duas dimensões diferentes de corpos de prova para cada material. O raio de curvatura e largura do entalhe foi caracterizado por microscopia ótica e a superfície de fratura após o ensaio foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. O material utilizado mostrou ser pouco sensível a esse tipo de entalhe.

## Sumário

<b>Capítulo I - Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivação e Desafio .....	3
1.2. Objetivo .....	3
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1. Termoplásticos em aplicação <i>Offshore</i> .....	3
2.2. PVDF .....	15
2.2.1. Propriedades.....	17
2.2.2. Aplicações.....	18
2.2.3. Modos de Falha.....	20
2.3. Ensaio de flexão a três pontos .....	23
<b>Capítulo III – Materiais e Métodos.....</b>	<b>29</b>
<b>Capítulo IV – Resultados e Discussões .....</b>	<b>35</b>
<b>Capítulo V – Conclusões.....</b>	<b>52</b>
<b>Capítulo VI – Sugestões.....</b>	<b>53</b>
<b>Capítulo VII - Referências Bibliográficas .....</b>	<b>54</b>



## CAPITULO I

### Introdução

O PVDF tem sido alvo de uma série de pesquisas devido as suas características de alta resistência mecânica e a ambientes tensionados severamente. O grande foco da aplicabilidade do PVDF, atualmente, é na indústria de petróleo e gás como barreira de pressão em dutos flexíveis. Isso por apresentar boas propriedades como resistência química, resistência térmica, tenacidade e boa flexibilidade obtida através do processo de copolimerização e adição de plastificante.

O PVDF em comparação ao seu concorrente direto a poliamida-11, possui maior resistência química, pois, resiste à presença de uma série de solventes e possui boa resistência a degradação na presença de água. Com relação à temperatura, o PVDF possui resistência maior a ciclagem térmica e a temperatura elevada. Motivos que fazem com que o PVDF venha substituindo a poliamida-11 como barreira de pressão de dutos flexíveis. Porém, pouco se sabe a respeito dos modos de falha desse material.

Devido a essa busca de novos horizontes a respeito do comportamento do PVDF a situações severas de temperatura e pressão e de seus modos de falha, vem sendo desenvolvidas uma série de pesquisas sobre o assunto.

Nesse trabalho foram feitos ensaios de sensibilidade ao entalhe (flexão a três pontos) a fim de avaliar a propagação de trinca nos materiais utilizados. Esses materiais são: Solef 60512 e Solef 6010, fornecidos pela Solvay Solexis.

No capítulo dois deste trabalho se encontra a revisão bibliográfica, onde são abordadas as aplicações e propriedades do PVDF, além da norma para o ensaio de flexão a três pontos. No capítulo três tem-se os materiais e métodos utilizados nesse trabalho, já no capítulo quatro encontram-se apresentados os resultados obtidos e comentários. Nos capítulos cinto e seis são apresentadas as conclusões e sugestões

para trabalhos futuros. Finalizando com o capítulo sete estão listadas as referencias bibliográficas utilizadas nesse trabalho.

## **1.1. Motivação e Desafio**

Uma das dificuldades das indústrias de dutos offshore, são as severas condições de temperatura e pressão encontradas em águas profundas, o que dificulta a garantia da integridade estrutural de materiais para trabalhar a essas condições. Materiais poliméricos são usados como barreira de pressão na indústria de dutos flexíveis (offshore) onde são submetidos a severas condições de temperatura e pressão.

Recentemente devido à descoberta de propriedade para aplicação estrutural na fase apolar  $\alpha$  do PVDF, o material despertou muito interesse em estudos para aplicação em barreira de pressão de dutos flexíveis. Porém, pouco se sabe a respeito do seu modo de falha.

Existem projetos onde se pretende testar as propriedades mecânicas do PVDF copolímero em severas condições de envelhecimento. Esse envelhecimento será feito em tubos com passagem constante de fluido e as avaliações das propriedades do PVDF serão feitas em corpos de prova retirados desses tubos. Para esse fim existe uma grande dificuldade devido a dimensões de corpos de prova a ser testado. Nesse trabalho serão testadas dimensões, de acordo com a norma ASTM D 5045-99, para resistência a propagação de trinca do material PVDF copolímero com dimensões possíveis de serem testadas a partir de tubos flexíveis.

## **1.2. Objetivo**

Esse trabalho tem como objetivo principal avaliar a aplicabilidade da norma ASTM D 5045-99 para a avaliação de propagação de trinca em PVDF, buscando dimensões válidas de corpos de prova. Avaliar os comportamentos dos materiais PVDF homopolímero e PVDF copolímero, com entalhe quando submetido à carga.

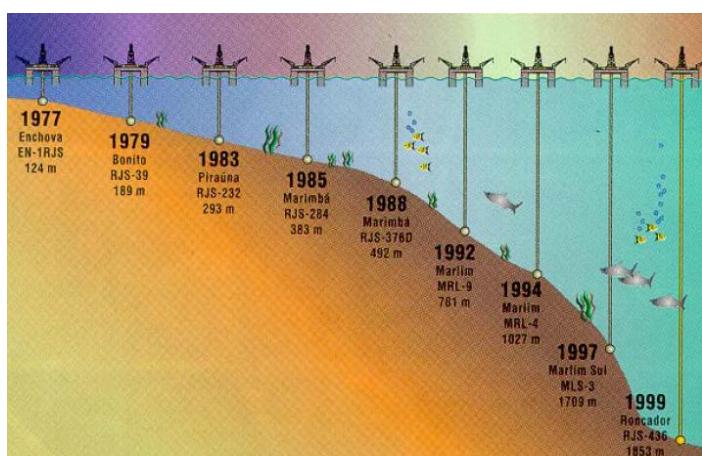
## CAPITULO II

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Termoplásticos em Aplicação Offshore

Atualmente, muitas grandes empresas do ramo de Óleo e Gás utilizam linhas flexíveis no processo de *exploração* de petróleo, seja na produção e exportação de óleo e gás, seja nas linhas de injeção, como o próprio nome sugere, uma das principais características dessa estrutura é a sua flexibilidade, que permite maior facilidade em seu armazenamento, transporte e instalação (R.N.R. SANTOS, 2006).

Quanto maior a profundidade na qual se encontram essas estruturas, tanto maior será a solicitação sofrida pelas linhas, pois mais baixa será a temperatura do ambiente externo, gerando maior gradiente radial de temperaturas nas linhas, maiores as pressões exercidas sobre a estrutura, consequentemente aumentando os custos de instalação e operação da mesma. Sob tais condições, torna-se evidente a importância de se conhecer a fundo o comportamento dos materiais constituintes dessas linhas, a fim de compreender seu comportamento estrutural e estimar a vida útil remanescente das mesmas (COSTA, 2003).



**Figura 1**–Evolução da exploração de petróleo na Bacia de Campos – RJ(MBAYE, 2006).

Os polímeros usados na fabricação de tubulações são geralmente termoplásticos semicristalinos. Essa escolha resulta das suas características principais, como facilidade de processamento, leveza e flexibilidade de uso, que os tornam complementos apropriados para outros materiais (essencialmente metais) utilizados na construção de equipamentos (BOYER et al, 2005). Outra propriedade que passa a ser importante em grandes profundidades é a baixa condutividade térmica, a fim de prover um melhor isolamento térmico entre o fluido em altas temperaturas dentro das linhas e o ambiente externo, que se encontra em temperaturas muito baixas, o que poderia levar à obstrução da linha pela formação de parafina. Entre os materiais utilizados para o isolamento térmico estão o poliuretano (PU), o epóxi, o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC). (R.N.R. SANTOS, 2006).

As linhas flexíveis são estruturas tubulares que apresentam como principais características: baixa rigidez à flexão e elevada rigidez axial, o que se deve ao fato da seção transversal desta estrutura ser constituída pela combinação de camadas de armaduras helicoidais e camadas poliméricas. O trabalho em conjunto destas camadas provê resistência e estanqueidade às linhas, além de possibilitar à estrutura atingir raios de curvatura muito inferiores aos obtidos por tubos de aço com a mesma capacidade de pressão. (R.N.R. SANTOS, 2006).

As linhas flexíveis podem ser classificadas de três modos diferentes:

- Quanto à construção:
  - *Unbonded pipe* (“linha não-colada”)

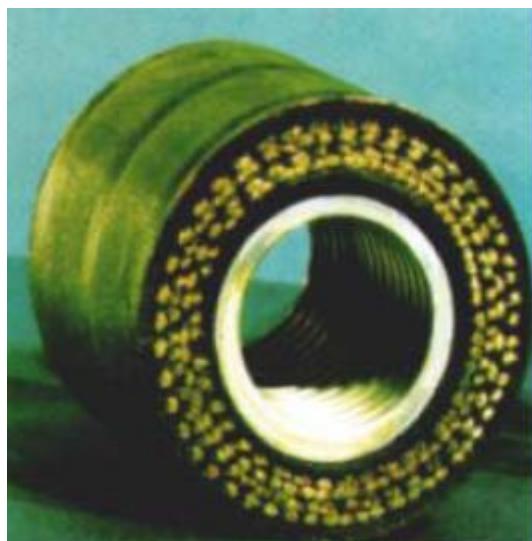
Tubulação formada por camadas metálicas e poliméricas separadas entre si por cabos metálicos enroscados ou camadas intertravadas, permitindo movimentação relativa entre as camadas.



**Figura 2**– Estrutura típica da linha flexível do tipo unbonded(SILVA, 2006).

- *Bonded pipe* (“linha colada”)

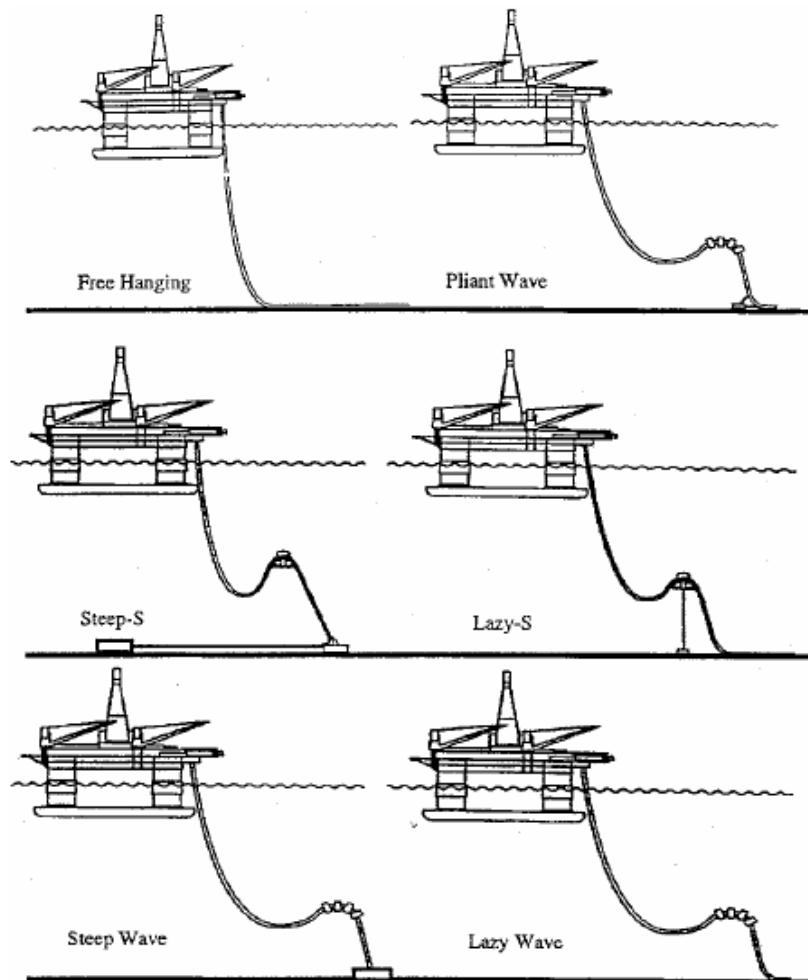
Nesta configuração, o reforço metálico é integrado e colado por um processo de vulcanização com elastômeros. Um material têxtil é adicionado para dar reforço estrutural adicional e separar as camadas poliméricas.



**Figura 3** – Duto flexível do tipo unbonded (SILVA, 2006).

- Quanto à função:
  - *Riser* (aplicação dinâmica)

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



**Figura 4**—Risers e suas possíveis configurações (RODRIGUES, 2004).

- *Flowline* (aplicação estática)

São denominados flowlines os dutos que, depois de instalados, ficam apoiados no fundo e, portanto não sofrem solicitações cíclicas, além de possuírem um comportamento considerado basicamente estático.

- Quanto à camada interna:
  - Smooth bore (interior liso)

Possuem camadas de barreiras de pressão, poliméricas, como primeira camada mais interna (camada de contato com o fluido). Este tipo de linha geralmente é utilizado em poços injetores de água e aquedutos.



**Figura 5** – Linha flexível do tipo smooth bore (SANTOS, 2005).

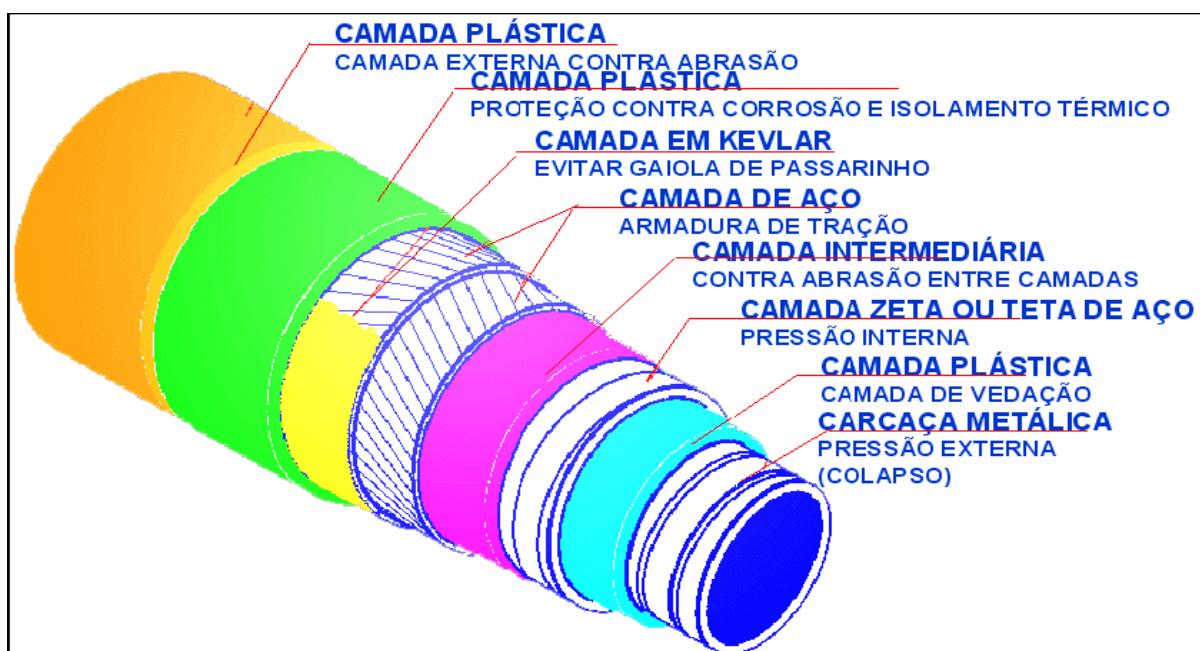
- Rough bore (interior rugoso)

Possuem camadas metálicas de carcaça interna como primeira camada. Este tipo de linha é mais utilizado em campos de produção com um volume maior. A aplicação destas linhas facilita a injeção de óleo, água e gás nos poços.



**Figura 6–** Duto flexível do tipo *rough bore* (SANTOS, 2005).

Existem poucos fornecedores qualificados para produzir essas estruturas flexíveis. A seguir será apresentada uma configuração típica de um duto flexível do tipo *unbonded*, sendo posteriormente definida cada uma delas em função do seu material e tipo de seção (SILVA, 2006).



**Figura 7–** Camadas de um duto flexível (SILVA, 2006).

Da camada mais interna para a mais externa, um duto flexível tipo *unbonded* é composto por (SILVA, 2006):

- Carcaça (*Carcass*):

Esta é uma camada metálica intertravada, sendo responsável por contribuir com uma resistência ao colapso da linha devido às pressões. Ela é confeccionada de aço inoxidável e enrolada em um ângulo próximo de 90º. Essa carcaça intertravada é fabricada através de dobramentos de fitas finas que são enroladas helicoidalmente. O fato das camadas se intertravarem faz com que haja um aumento significativo da resistência ao colapso e um aumento de rigidez axial do duto flexível. No entanto, esta camada se mantém complacente em pequenas deformações;



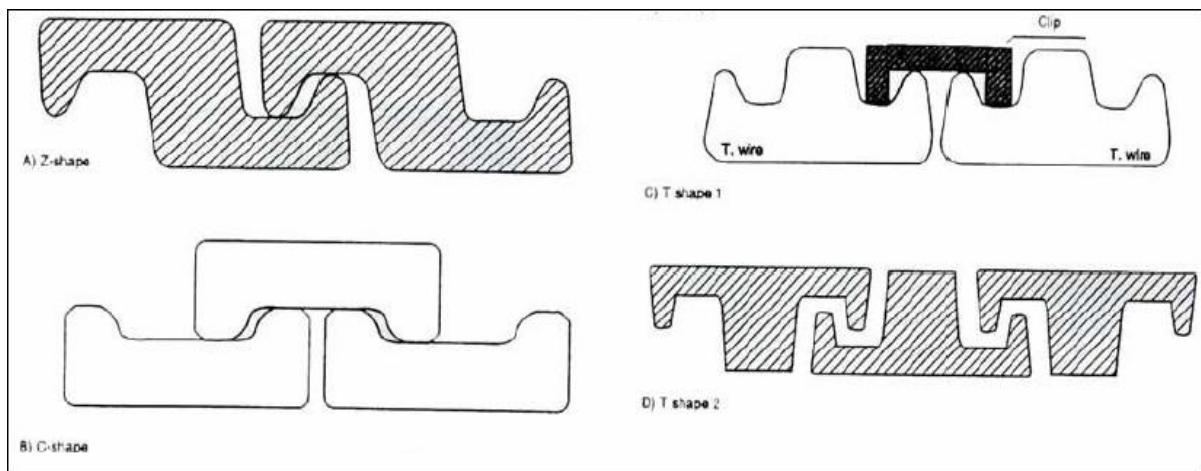
**Figura 8**– Seção transversal da camada intertravada (SILVA, 2006).

- Barreira de pressão interna:

Esta é uma camada de polímero extrudada que tem como principal objetivo servir de escudo para impossibilitar que o fluido passe para as camadas superiores. Diferentes materiais podem ser usados como barreira de pressão para dutos flexíveis, dependendo das condições de projeto. Três classes genéricas de materiais têm sido usadas: polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno reticulado (XLPE); as poliamidas (PA11 ou PA12) e o polifluoreto de vinilideno (**PVDF**). Há uma preocupação muito grande com produtos químicos injetados na linha como, por exemplo, alcoóis e inibidores de corrosão, pois se acredita que esses fluidos possam comprometer a estrutura polimérica da camada em questão;

- Armadura de Pressão:

Esta é uma camada metálica intertravada, cuja função é suportar as pressões oriundas da camada barreira de pressão e os carregamentos de pressões internas do sistema na direção radial. Essa camada é confeccionada com aço cujo perfil pode ser Z, C ou T, dependendo do fabricante. Esses perfis causam intertravamento entre os passos adjacentes quando próximos de 90°, representando um passo curto;



**Figura 9**– Seções típicas (“Z”, “T” e “C”) da armadura de pressão (SILVA, 2006).

- **Armaduras de tração:**

Esta é uma camada helicoidal metálica cuja principal função é fazer com que o topo do *riser* resista à tração. Sua fabricação é feita com aço de perfil retangular ou cilíndrico. Geralmente são utilizados pares de armaduras de tração enroladas em sentidos opostos. Essa disposição das camadas faz com que a estrutura evite girar ao sofrer cargas tracionais. As armaduras de seção retangular são normalmente utilizadas em dutos, permitindo uma melhor compactação das camadas e otimizando a relação de espessura da camada com a área resistente;

- **Capa externa:**

Essa é uma camada polimérica extrudada que serve como proteção do duto flexível. Sua função de proteção pode ser tanto para evitar que agentes externos (água

do mar) invadam as outras camadas quanto para servir de envoltória e manter a armadura de tração montada. O material polimérico utilizado na confecção desta camada geralmente é o polietileno de alta densidade (HDPE);

- Camadas restantes:

Além das camadas que foram apresentadas, existem outras que compõem os dutos flexíveis. Dentre estas se destacam a camada anti-attrito e a fita anti-flambagem. A camada anti-attrito, como próprio nome já diz, é responsável pela diminuição do atrito entre as camadas metálicas e consequentemente pelo desgaste das mesmas devido aos movimentos relativos entre as camadas. Essas fitas poliméricas geralmente com espessuras muito pequenas são enroladas entre as camadas metálicas e não apresentam uma grande contribuição na resistência do duto flexível. A fita anti-flambagem é utilizada entre as armaduras de tração, e tem com principal função resistir a uma possível expansão na armadura de tração decorrente do efeito de compressão súbita do duto. Essa compressão súbita tende a causar um fenômeno de abertura da armadura conhecido como “gaiola de passarinho” (*birdcaging*). Deve-se ressaltar, que a fita anti-flambagem, por estar situada entre a armadura de tração e a capa externa, contribui na redução do atrito entre essas duas camadas.

Um dos principais critérios para a seleção do material da barreira de pressão é a temperatura, pois como foi dito anteriormente, a diferença de temperaturas interna e externa ao duto gera um gradiente térmico radial na linha, e como as propriedades dos polímeros são altamente dependentes da temperatura a que são submetidos, o carregamento térmico ao qual a linha é submetida modifica as propriedades mecânicas de toda a linha, modificando seu comportamento estrutural (R.N.R. SANTOS, 2006).

O HDPE possui boa resistência química e propriedades mecânicas apropriadas até cerca de 60°C, mas se houver hidrocarbonetos do fluido, a

temperatura de operação recomendada deve ser inferior a aproximadamente 20°C (BERGE et al, 2004).

O XLPE, devido a sua reticulação, tem as propriedades nessas condições melhoradas, pois como suas cadeias estão ancoradas mais próximas umas das outras, as propriedades mecânicas são mantidas a temperaturas mais elevadas, enquanto a absorção de hidrocarbonetos é reduzida (BERGE et al, 2004).

Apesar de poderem trabalhar a uma temperatura mais elevada, as poliamidas são muito sensíveis à umidade, pois elas ficam sujeitas a um processo de hidrólise, que se agrava com a temperatura, o que consequentemente reduz a temperatura sob a qual elas podem operar (BERGE et al, 2004).

Com o aumento da profundidade, há um consequente aumento da temperatura interna, tornando a aplicação da PA11 inapropriada. Nesses casos, o que vem acontecendo é que o PVDF vem substituindo a PA11, devido a sua maior inércia química e resistência às mais altas temperaturas, de cerca de 130°C (REMERY et al, 2007).

Durante a vida de trabalho do duto, as camadas poliméricas estão sujeitas a uma série de solicitações que influenciam em suas propriedades: atrito entre as camadas do duto, provocando cisalhamento, carregamentos de flexão e tração, grandes gradientes térmicos, além da abrasão do fluido, tanto interno quanto externo (R.N.R. SANTOS, 2006), absorção de gases (BOYER, 2005) provenientes dos poços de exploração. Outra consideração importante é que essas propriedades variam também ao longo do tempo.

No processo de exploração do petróleo, essas camadas ficam em contato prolongado com uma quantidade muito grande de moléculas pequenas de gases, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S, que podem permear facilmente pelas camadas do polímero, causando efeitos catastróficos aos dutos, e a contribuição de elevadas temperaturas e pressões torna as taxas de permeabilidade e absorção desses gases pelos termoplásticos ainda maiores; levando ainda em consideração que o escoamento lento e a relaxação também variam com a temperatura, percebemos que a situação é muito

severa. No caso de uma parada de produção (*shut down*), há uma determinada descompressão do gás aprisionado na barreira de pressão, que, dependendo da taxa, pode provocar a ruptura da mesma (BOYER, 2005).

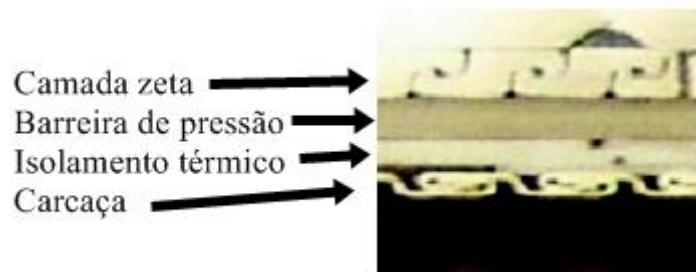
Com os avanços na exploração de petróleo, atingindo profundidades cada vez maiores, fica evidente a necessidade de camadas mais resistentes a essas solicitações, correspondentes às condições de alta pressão e alta temperatura (HPHT).

Materiais plásticos utilizados para resistir à rápida descompressão devem ser qualificados, para tal, podem-se utilizar os protocolos de teste dados pelos protocolos API17J e API17TR1. Testes em PVDF já foram desempenhados com resultados bem-sucedidos a pressão máxima de 18000 psi de acordo com os protocolos supracitados com taxas de descompressão de até 70 bar/min. Para pressões acima de 18000psi, a qualificação depende de encontrar equipamentos de teste adequados (MORAND, 2008).

A fim de resistir às mais altas temperaturas, têm sido desenvolvidas novas tecnologias para a camada de pressão. Como exemplo, o desenvolvimento no reservatório do Mar do Norte, que foi classificado como tendo mais alta temperatura e maior pressão, na plataforma continental da Noruega, sendo 338 °F (170 °C) e 13195 psi (910 bar), respectivamente, foi um desafio. Na conexão do *riser* flexível, a temperatura teve que ser baixada para 132 °C. Essas condições operacionais desafiadoras para a produção de *risers* flexíveis de 10 pol foram posteriormente aumentadas devido aos níveis de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> na produção de fluido, requerendo aços resistentes a condições mais severas (*sour service steel*) para as camadas de armadura do *riser*. Os testes de qualificação desempenhados incluíam testes em pequena escala, mas também em escala natural sob carregamentos de tensão, pressão e temperatura combinados. Foram aplicados fluidos com temperaturas de até 130 °C e o tubo flexível foi aprovado. Esses tubos possuem as maiores temperaturas de projeto já obtidas, 132°C com a capacidade de suportar curtos períodos com o fluido estando a 150 °C (MORAND, 2008).

Duas classes de PVDF foram qualificadas para condições de trabalho de até 130°C e 15000 psi. Ao se utilizar uma tela interna, uma temperatura no fluido de até

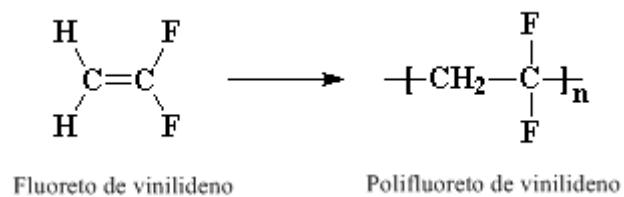
150 °C pode ser mantida, desde que a temperatura na armadura de pressão não exceda 130 °C. Essa tela age como isolante térmico entre o fluido interno e o polímero na barreira de pressão, sendo localizado sobre a carcaça interna (MORAND, 2008).



**Figura 10–** Camada isolante no tubo flexível tipo *unbonded* (MORAND, 2008).

## 2.2. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF, polifluoreto de vinilideno, é um polímero de grande interesse científico por possuir diferentes fases cristalinas, cada uma com suas propriedades características, sendo elas conhecidas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . O seu monômero precursor é o fluoreto de vinilideno, segue na figura 11 sua estrutura molecular e reação (LAFARGE, 2004).



**Figura 11–** Reação de obtenção do polifluoreto de vinilideno.

Pelo seu modo de reação, o PVDF pode ser classificado como polímero de adição e como polímero de cadeia, enquanto seu modo de polimerização é via radical livre. Sua utilização comercial se deu a partir da década de 60 devido à sua resistência química e boas propriedades mecânicas, mas as maiores pesquisas atualmente giram em torno da manipulação de suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas (BRANDRUP, 1999).

Seu polimorfismo tem sido muito pesquisado. A fase apolar  $\alpha$  é a mais comum por ser mais estável, possui célula unitária de estrutura ortorrômbica e pode ser obtida normalmente pelo resfriamento a partir da massa fundida. Filmes orientados nessa fase podem ser produzidos por estiramento a temperaturas superiores a 120 °C. A cristalização em solução com dimetil formamida (DMF) ou dimetil acetamida (DMA) a temperaturas entre 80 e 120 °C também produzem essa fase (LAFARGE, 2004).

A fase polar  $\beta$  é responsável pelas propriedades piezoelétricas e piroelétricas. Sua célula unitária é de estrutura ortorrômbica. É normalmente produzida pelo estiramento do polímero na forma  $\alpha$  a temperaturas inferiores a 90 °C, mas pode também ser obtido por cristalização a partir do fundido a taxas de resfriamento mais altas ou a partir de soluções de DMF ou DMA a temperaturas abaixo de 70° C (LAFARGE, 2004).

A fase  $\gamma$ , também polar, possui estrutura monoclinica e sua fusão ocorre a temperaturas mais altas que das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Pode ser obtida através de cristalização com soluções de DMF ou DMA em temperaturas acima de 155 °C por longos períodos de tempo, sendo o favorecimento da fase  $\gamma$  em relação à fase  $\alpha$  quanto maior for a temperatura (MOHAJIR *et al*, 2001).

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

## 2.2.1. Propriedades

O PVDF apresenta certa solubilidade em solventes como DMF, DMA e hexametil fosforamida, entretanto, o PVDF absorve solventes altamente polares como cetonas e éteres, devida à natureza de sua cadeia. Possui também boa resistência química à temperatura ambiente, porém, suscetível ao ataque de aminas. Sob condições normais, o PVDF é considerado não tóxico, o que possibilita a utilização em contato contínuo com alimentos só que, durante o processo de degradação térmica, processo esse que ocorre rapidamente a 375°C e que pode ser catalisado na presença de aditivos como sílica, dióxido de titânio e óxido de antimônio, há liberação de ácido fluorídrico anidro (HF), que é altamente tóxico e cujo contato físico deve ser evitado a todo custo (KIRK et al, 1980).

As propriedades mecânicas do PVDF são altamente satisfatórias, possuindo boa resistência ao impacto, abrasão, além de resistência a vários solventes e produtos químicos, à radiação nuclear e ultravioleta, boa estabilidade térmica e constante dielétrica, o que não é comum em polímeros, juntando-se a isso grande atividade piezoelétrica. Este polímero apresenta ainda resistência à deformação sob carregamento e resistência à propagação de trinca por fadiga (KIRK et al, 1980).

Muitas das propriedades de um polímero dependem do peso molecular, da polidispersão, irregularidades ao longo da cadeia e forma cristalina, entretanto os três primeiros fatores podem ser controlados durante a própria polimerização.

O método mais comum de descrever o modo de falha e o comportamento de polímeros termoplásticos submetidos a condições de fluência é através de testes hidrostáticos à pressão constante e a uma temperatura fixa (GACOUGNOLLE *et al*, 2006).

Nestes testes procura-se suprimir a deformação axial do tubo, caracterizando o comportamento do polímero em função da tensão circumferencial e o tempo até a fratura. Para altas tensões o tubo apresentou falha dúctil, entretanto em intervalos de

tempo menores, para tensões baixas o tempo até a ruptura foi maior, mas o modo de falha foi frágil, devido à propagação lenta de uma pequena trinca, que emergiu da superfície interna do tubo, onde a água pressurizada penetrou, aumentando a solicitação mecânica neste local, depois disso a propagação se deu de maneira muito mais rápida.

Já as propriedades relacionadas à permeação de moléculas e íons são influenciadas pelo volume livre existente entre as cadeias do polímero. Essa permeação pode afetar as propriedades mecânicas do polímero, pois alguns materiais absorvidos podem agir como plastificantes ou então cargas entre as cadeias, podendo também danificar a interface entre o polímero e outro material (DUNCAN, 2005).

No caso de permeação de hidrocarbonetos, isso pode tornar-se perigoso, devida à possibilidade de poluição do meio ambiente, sendo necessário, portanto a escolha cautelosa da espessura do material a fim de evitar tais problemas (BOYER et al, 2005).

A natureza e a cristalinidade do PVDF o tornam um polímero mais eficaz na barreira à permeação, mesmo em temperaturas relativamente elevadas, principalmente no que diz respeito aos líquidos e gases encontrados durante a exploração do petróleo, assim como de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CH<sub>4</sub>. Como efeito disso, a resistência à descompressão rápida ou efeito de *blistering* ("empolamento") é elevada (MARION et al, 2002).

## **2.2.2. Aplicações**

Podem ser obtidos perfis lisos de PVDF de todos os tipos através de extrusão, como tarugos, placas, filmes, tubos e fios. Tanto durante a moldagem quanto durante a extrusão devem-se eliminar zonas onde a resina fundida possa sofrer degradação térmica (CAPITÃO, 2002).

Placas e filmes feitos por extrusão são cristalizados em laminadores de aço à temperatura de 65 a 150°C, enquanto pode-se temperar o PVDF em água durante a fabricação de fios isolantes e tubos (KIRK et al, 1980).

O PVDF pode ser utilizado como recobrimento em dispersões orgânicas para proteger de metais expostos a ambientes altamente corrosivos, pode-se também criar outras dispersões com micro-esferas produzidas através de polimerização por emulsão, que são “solvatadas” em solventes apolares e combinadas com pigmentos estáveis e resinas acrílicas modificadoras, formando vários revestimentos decorativos e protetores (KIRK et al, 1980).

Os comportamentos piezoelétrico e piroelétrico do PVDF constituem fonte de grande interesse na maioria das pesquisas atuais (KIRK et al, 1980).

O PVDF pode também ser empregado como saturante para fibra de vidro e de carbono, sendo os compósitos resultantes empregados então como *liners* resistentes à corrosão em dutos de aço ou de poliéster reforçado, tanques e dutos (KIRK et al, 1980).

Pode-se também empregar PVDF reticulado por radiação de alta energia para produzir fios isolantes para alta temperatura (KIRK et al, 1980).

A fase  $\alpha$  é obtida para temperaturas acima de 100°C e é a que geralmente é encontrada em tubulações, componentes de máquinas ou tanques para ambientes agressivos. Nesse caso, onde a aplicação se dá em temperaturas altas em relação à temperatura de fusão (170°C) e a aplicação requer um tempo de vida grande, torna-se necessário conhecer o comportamento do PVDF em fluência. Se ele possuir alta resistência ao envelhecimento térmico, ele pode ser empregado em situações onde o desempenho mecânico acima de 100°C é requerido (GACOUGNOLLE et al, 2006).

O PVDF tem sido amplamente empregado em sistemas de transportes de fluidos, como na fabricação de dutos, válvulas, bombas filtros e tanques (KIRK et al, 1980), além de ser empregado na extração de petróleo e gás desde a década de 90,

podendo ser aplicado como barreira de pressão para fluido com temperaturas de até 130°C e pressões de até 500bar em dutos do tipo *unbonded* (SOLVAY, 2004).

### **2.2.3. Modos de falha**

Durante a utilização de dutos flexíveis, na qual os mesmos encontram-se sob variações térmicas severas, podem ser geradas tensões residuais na camada polimérica devido às variações de volume livre que ocorrem ao longo do material que, dependendo do nível, pode levar a tubulação a falhas e comprometer a estrutura. Geralmente o nível de tensões residuais gerados pelo carregamento térmico é um ponto importante no projeto da estrutura (DEMANZE, 2003).

A literatura nos apresenta dois métodos de falha já verificados no PVDF (DEMANZE, 2003):

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

Foi verificado que o crescimento de trincas da camada de pressão através de tensões geradas por carregamentos térmicos não poderia ser a causa de falhas durante a operação dos dutos, pois esse modo de falha só foi obtido a partir de testes acelerados de ciclagem térmica, o que está muito distante do encontrado na prática. Nesse caso, as conclusões a que se chegam são (DEMANZE, 2003):

- a falha se dá apenas em circunstâncias severas de ciclagem e está associada à rugosidade de usinagem;

- a tensão térmica gerada é muito menor que a necessária para iniciar a propagação de trinca, além do fato de a usinagem na prática não apresentar tamanha rugosidade, não podendo ser encontrada, na prática, esse modo de falha durante a operação normal do *riser*.

Deste modo, a atenção deve ser voltada para outras causas de falhas, como, por exemplo, descompressão muito rápida da linha, como já foi mencionada anteriormente.

Uma aproximação teórica foi criada pela Technip-Coflexip, permitindo calcular dados como variação de temperatura, temperaturas inicial e final, assim como o teor de plastificante para dutos flexíveis que utilizam PVDF como barreira de pressão, permitindo um maior conhecimento sobre o tensionamento térmico gerado e uma melhor avaliação do crescimento de trinca na barreira de pressão (DEMANZE, 2003).

Como o polímero possui uma expansão térmica maior que o aço, devido também a uma maior fração de fase amorfa a altas temperaturas, são geradas forças compressivas na camada de PVDF a altas temperaturas. Aos poucos, essas forças vão relaxando, mas quando há diminuição na temperatura, haverá o surgimento de uma nova tensão no polímero. A migração do plastificante em junção com o mecanismo supracitado culminou no “desprendimento” (*pull-out*) da terminação no campo em Snorre, no Mar do Norte (BERGE *et al*, 2004).

O problema de “desprendimento” pode ser amenizado utilizando desplastificação acelerada nas extremidades da barreira de pressão e tem esbarrado com o projeto de novos encaixes de terminação de linha. Embora a desplastificação seja bastante eficaz, pode levar a um atraso de várias semanas na montagem do *end fitting*, dependendo da classe de PVDF empregado e das condições de operação, além de dificultar o reparo por introduzir uma terminação adicional, mais que isso, a fixação

utilizada no *end fitting* para a barreira de pressão pode causar iniciação de trinca por fadiga no polímero. Algumas dessas falhas podem ser resolvidas com a utilização de novas composições de PVDF (MARION et al, 2002).

O PVDF utilizado nas formulações para barreiras de pressão geralmente incluem 20% de plastificante para melhorar as propriedades de processamento e reduzir alguns defeitos que podem surgir durante o ciclo de uso, como o empolamento, mas, devido ao contato com o fluido a altas temperaturas, o plastificante pode ser extraído do PVDF, reduzindo o volume livre e contribuindo para a falha do material. Sendo assim, um interessante modo de se melhorar a processabilidade do PVDF sem utilização de plastificantes é a aplicação de copolímeros (MARION et al, 2002).

Geralmente esses copolímeros são de PVDF com outro polímero fluorado, sendo assim, esses copolímeros apresentam maior resistência a trincamento por tensão, menor cristalinidade e maior flexibilidade que o PVDF puro, mantendo uma boa resistência química, com isso, diminui-se a utilização de plastificante drasticamente, o que reduz a susceptibilidade ao empolamento, uma vez que a presença de plastificante facilita a permeação do polímero por gases, ao mesmo tempo em que melhora o comportamento mecânico do material, tanto em altas quanto em baixas temperaturas (SOLVAY, 2005).

A caracterização de certas marcas comerciais de copolímeros de PVDF com outros polímeros fluorados confirmou uma melhor resistência ao empolamento e à degradação química, baixa fluência e boa estabilidade dimensional, ao ponto de poder ser aplicado de acordo com as exigências de desempenho de projeto (MARION et al, 2002).

Sendo assim, a aplicação de copolímeros tem sido satisfatória, uma vez que esses materiais apresentam flexibilidade adequada aliada a um desempenho mais elevado, com tempo de entrega menor, e perde-se menos tempo com reparos, uma vez que não é necessária a desplastificação do material. Mesmo que o plastificante seja perdido durante o envelhecimento, aparentemente a perda de volume tem sido compensada pela absorção do óleo (MARION et al, 2002).

Como já vimos anteriormente, os materiais na barreira de pressão estão sujeitos a condições de trabalho muito severas, às quais é necessário que o material suporte sem que entre em colapso, entretanto, a presença de defeitos internos na camada, como inclusões e bolhas gerados durante o próprio processamento do material podem acarretar num prejuízo à estanqueidade da barreira de pressão. Com isso, é necessária que seja executada a inspeção de toda a barreira de pressão para verificar se a mesma obedece aos critérios de aceitação do material. No caso de copolímeros translúcidos a inspeção é mais simples, podendo ser feita visualmente, mas no caso de classes opacas o procedimento torna-se mais difícil já que não pode ser feita visualmente (MARION et al, 2002).

Além disso, em materiais como o Gammaflex<sup>®</sup>, a grande atenuação acústica, o tamanho dos defeitos a serem inspecionados e a necessidade de uma inspeção não-destrutiva levou ao desenvolvimento de um equipamento de inspeção ultra-sônico específico com sensores otimizados (MARION, 2002).

#### **2.4. Ensaio de Flexão a Três Pontos**

De acordo com a norma ASTM internacional D 5045-99, o ensaio de Flexão a Três Pontos pode ser utilizado para caracterizar a tenacidade de materiais poliméricos em termos do Fator de Intensidade de Tensão Crítica –  $K_{IC}$ , Energia por Unidade de Área –  $G_{IC}$  e inicio da fratura. O dimensionamento dos corpos de prova deve ser do tipo SENB (single edge notch bending). (ANONIMO, 1999)

O dimensionamento, configuração e método utilizados nesse ensaio, esta caracterizado na figura 12.

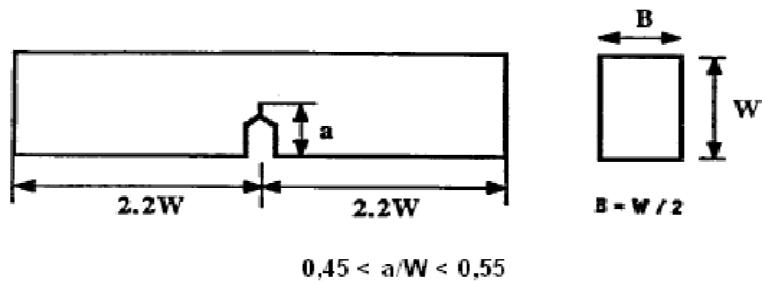
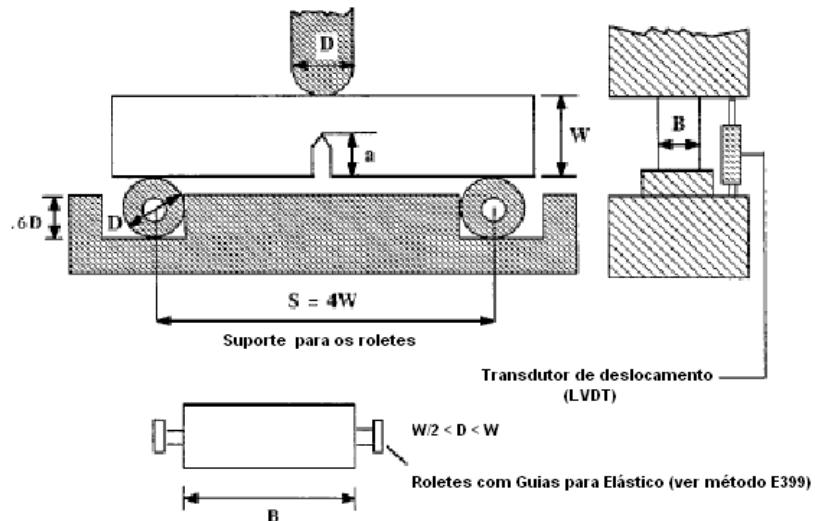


Figura 12: Método de ensaio de Flexão a Três Pontos (ANONIMO, 1999).

O tamanho da amostra deve ser adequado para que seja obtido um comportamento elástico-linear. Os valores de  $K_{IC}$  e  $G_{IC}$  caracterizam a resistência à fratura na presença de uma trinca (entalhe), afim de que se tenha deformação plana na ponta da trinca. A região plástica na ponta da trinca deve ser minimizada. A espessura (B) deve ser suficiente para assegurar tensão plana e (W-a) suficiente para evitar plasticidade excessiva nos corpos de prova. (ANONIMO, 1999).

Os parâmetros de dimensões dos corpos de prova a (comprimento do entalhe), W (largura do corpo de prova), B (comprimento do corpo de prova), dimensões dos roletes D (diâmetro dos roletes e do punção) e S (afastamento dos roletes), deverão ser seguidos de acordo com a norma. (ANONIMO, 1999).

A razão entre a largura da amostra (W) e a espessura (B), deve seguir a seguinte condição da equação 1:

$$2 \leq W/B \leq 4. \quad (1)$$

Já o comprimento da trinca (a) deve satisfazer a equação 2 :

$$0,45 < (a/W) < 0,55. \quad (2)$$

Ainda para o afastamento entre os roletes (S) segue a equação 3:

$$S \geq 4W. \quad (3)$$

Além dessas, para que o resultado do ensaio seja considerado valido, deve atender o critério de dimensionamento da equação 4 :

$$B, a, (W-a) > 2,5 (K_Q/\sigma_y)2, \quad (4)$$

onde  $K_Q$  é um valor condicional para o calculo de  $K_{IC}$ , e  $\sigma_y$  é a tensão gerada pela carga máxima no teste de tração uniaxial. (ANONIMO, 1999).

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

É sugerido para o ensaio as condições de temperatura de 23°C e velocidade de 10 mm/min. É recomendado que se faça três ensaios em cada condição. Caso o ensaio não seja válido nessas condições, é possível diminuir a temperatura de ensaio, que favoreceria a fratura linear-elástica. (ANONIMO, 1999)

Medidas mais precisas para o deslocamento são necessárias para o cálculo de  $G_{IC}$ , dessa forma é necessário o uso de um transdutor (LVDT) interno ou externo, caso o interno não exista ou não tenha precisão suficiente para a aquisição dos valores de deslocamento. A penetração do punção na amostra provoca uma não linearidade inicial que deve ser corrigida. Uma correção pode ser feita para chegar a um valor de  $G_{IC}$  mais preciso, testando algumas amostras não entalhadas com os roletes mantidos juntos ( $S=0$ ). O tempo de carregamento do teste de correção deve ser o mesmo do teste de fadiga, caso contrário deve-se baixar a velocidade de ensaio para se alcançar a mesma carga.(ANONIMO, 1999).

Para determinar a validade de  $K_{IC}$ , deve-se primeiro calcular o valor de  $K_Q$  condicional. A figura 13 caracteriza o método de obtenção de  $K_Q$ . (ANONIMO, 1999).

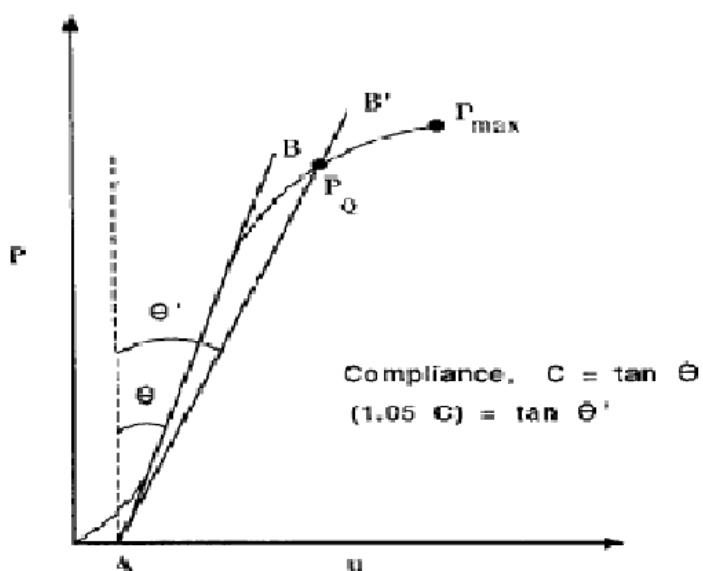


Figura 13: Gráfico para obtenção do valor de compliance e  $P_Q$ . (ANONIMO, 1999)

Primeiramente, deve-se traçar a curva de Carga (P) versus Deslocamento (u), em seguida a melhor reta AB que passa pela região linear da curva deve ser desenhada para se determinar o valor de compliance,  $C = \tan \theta$ , que na verdade é o inverso do coeficiente angular da reta AB. Feito isso, deve-se traçar uma segunda reta AB' com um valor de compliance 5% maior que o da reta AB. Se a carga máxima,  $P_{max}$ , estiver compreendida entre as linhas AB e AB', então deve-se usar o valor de  $P_{max}$  para o

cálculo de  $K_Q$ . Porém, se  $P_{max}$  cair fora dessa região, deve-se usar a interseção da reta  $AB'$  com a curva de Carga versus Deslocamento como  $P_Q$ . Além disso, se  $P_{max} / P_Q < 1,1$ , então se deve usar o  $P_Q$  para o cálculo de  $K_Q$ , e se  $P_{max} / P_Q > 1,1$ , então o teste não será válido. (ANONIMO, 1999).

Para se calcular  $K_Q$  utiliza-se a equação 5:

$$K_Q = \left( \frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) , \quad (5)$$

onde  $P_Q$  deve estar em kN e os parâmetros da amostra em cm. De acordo com a equação 6 pode-se calcular os valores de  $f(x)$ :

$$f(x) = \frac{6x^2/2}{(1+2x)(1-x^3/2)} , \quad (6)$$

onde  $x = a/W$ . (ANONIMO, 1999).

Com o valor de  $K_Q$ , pode-se verificar o critério dimensional da equação 4 e analisar se é atendido. Caso seja,  $K_Q$  terá um valor válido de  $K_{IC}$  e  $K_Q = K_{IC}$ . Caso contrário, o teste não é um teste de  $K_{IC}$  válido. (ANONIMO, 1999).

Para o cálculo de  $G_{IC}$  utiliza-se uma das equações 7:

$$G_Q = \frac{U}{BW\phi} \quad \text{or} \quad G_Q = \eta_e \frac{U}{B(W-a)} , \quad (7)$$

onde pode-se calcular  $U$  em N.mm obtido da integração da curva de Carga versus Deslocamento até o ponto  $P_Q$  ou  $P_{max}$ . Os fatores  $\eta_e$  e  $\phi$  podem ser retirados da tabela 1. O valor de  $G_Q$  deve ser em kJ/m<sup>2</sup>, portanto os valores dos parâmetros devem estar em mm. (ANONIMO, 1999).

Tabela 1 : Fatores de calibração para amostras do tipo SENB com S/W = 4.  
 (ANONIMO, 1999)

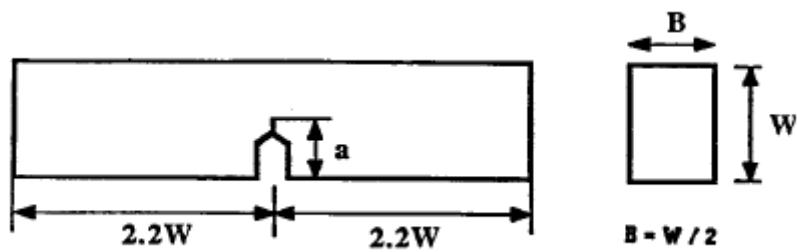
$a/W$	$f(x)$	$\phi$	$\Psi$	$\eta_e$
0.450	9.14	0.274	45.8	2.00
0.455	9.27	0.272	46.7	2.00
0.460	9.41	0.269	47.6	2.01
0.465	9.55	0.266	48.5	2.01
0.470	9.70	0.263	49.5	2.02
0.475	9.85	0.260	50.4	2.02
0.480	10.00	0.257	51.4	2.03
0.485	10.16	0.254	52.5	2.03
0.490	10.32	0.252	53.5	2.03
0.495	10.48	0.249	54.7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

## CAPITULO III

### Materiais e Métodos

Para realização desse trabalho foram utilizadas amostras de PVDF copolímero e homopolímero, comercializado pela SOLVAY Solexis como SOLEF 60512 e SOLEF 6010 respectivamente. Fornecidos em forma de placas prensadas com dimensões de aproximadamente 3 x 150 x 150 mm.

Seguindo a norma da ASTM D 5045-99 foram usinados corpos de prova do tipo SENB (single edge notch bending) conforme a Figura 14. Os corpos de prova foram usinados pela empresa INCONPLAST.



**Figura 14:** Dimensionamento do corpo de prova do tipo SENB (ANONIMO, 1999)

Os corpos de prova do tipo Solef 60512 foram rotulados como série A e série B e tipo Solef 6010 como série C e série D. Foram utilizadas duas dimensões diferentes, sempre seguindo a norma da ASTM, sendo que os corpos de prova das séries A e D com dimensões de aproximadamente 3 x 12 x 68 mm e das séries B e C com dimensões de aproximadamente 3 x 6 x 44 mm. De acordo com a norma as dimensões dos corpos de prova deveriam seguir as razões:  $2 \leq (W/B) \leq 4$ ;  $L \geq 4,4W$  e  $0,45 < (a/W) < 0,55$  (sendo  $a$  o comprimento do entalhe). Conforme a razão  $2 \leq (W/B) \leq 4$ , foram obtidos

seus limites para as duas dimensões utilizadas. Lembrando que a espessura (B) é fixa em 3 mm.

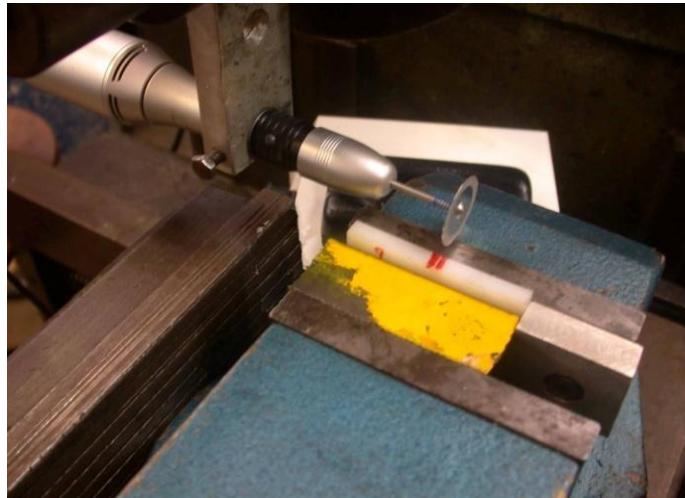
Os corpos de prova foram medidos, antes dos ensaios, com o auxilio de um paquímetro digital do tipo Mitutoyo Absolute com erro de  $\pm 0,02$  mm no Laboratório de Materiais Poliméricos. Os valores das dimensões dos corpos de prova são mostrados na Tabela 2, onde: W = altura, B = espessura e L = comprimento.

**Tabela 2:** Dimensões dos corpos de prova

Amostra	B (mm)	W (mm)	L (mm)
A1	3,15	12,14	68,02
A2	3,14	12,07	68,23
A3	3,14	12,16	67,98
A4	3,13	12,16	68,09
A5	3,13	12,13	68,07
B1	descarte	-	-
B2	3,11	6,2	44,24
B3	3,11	6,2	44,04
B4	descarte	-	-
B5	3,12	6,19	44,09

Amostra	B (mm)	W (mm)	L (mm)
D1	3,07	12,05	68,52
D2	3,11	12,21	68,53
D3	teste	-	-
D4	3,12	12,17	68,4
D5	3,1	12,27	68,34
C1	3,28	6,2	44,11
C2	3,14	6,19	44,12
C3	teste	-	-
C4	descarte	-	-
C5	3,08	6,15	44,03

Os entalhes foram realizados na oficina mecânica PEMM/UFRJ, com o auxilio de um micro motor elétrico LB-100 da BELTEC, acoplado a uma plaina GCCA-450. A Figura 15 mostra o dispositivo utilizado.



**Figura 15:** Dispositivo para realização do entalhe nos corpos de prova (SANTOS, 2008)

Encaixados ao micro motor, foram utilizados discos diamantados fabricados pela empresa Komet. Discos com 0,20 mm de espessura para entalhar os grupos de corpos de provas da série A e D e discos de 0,10 mm de espessura para os grupos da série B e C. Utilizou-se uma rotação de aproximadamente 15000 RPM do micro motor e aproximadamente 20 golpes por minutos na plaina. Inicialmente, tentou-se utilizar somente o disco de 0,10 mm, mas ao entalhar os corpos de prova com maior largura, o disco não tinha diâmetro suficiente para completar o entalhe, além de flambar no inicio por ser muito fino.

Para verificar a geometria dos entalhes, foram analisados em projetor de perfil os ângulos dos entalhes em relação às suas bases. Com a utilização de uma câmera Sony modelo DXC-107, com software Snappy Vídeo Snapshot 4.0, acoplados a um microscópio ótico Olympus modelo BX60, obteve-se imagens dos entalhes com aumento de 100 e 200 vezes, no laboratório de Microscopia Ótica e de Metalografia – PEMM – UFRJ. Analisou-se a largura e raio de curvatura do entalhe.

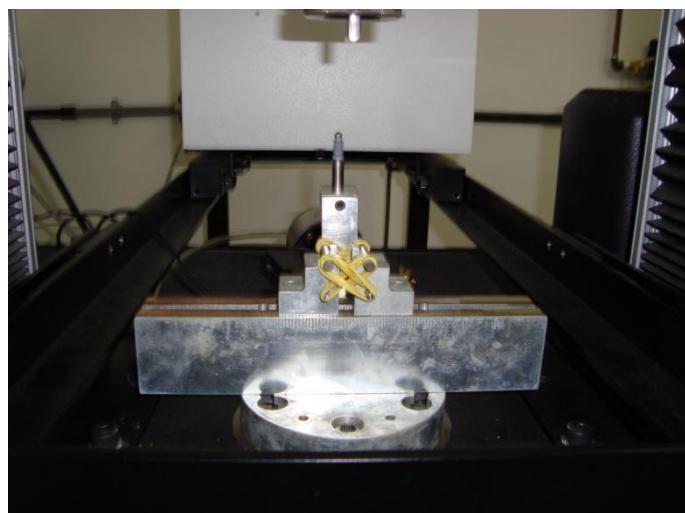
Um dos objetivos desse trabalho é avaliar a aplicabilidade da norma para a avaliação de propagação de trinca em PVDF, para tal, foram realizados ensaios de

flexão a três pontos em uma máquina universal INSTRON 5567 (Figura 16) disponível no laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE/UFRJ. Os ensaios foram realizados com velocidade de 10 mm/min a temperatura de aproximadamente 23°C.



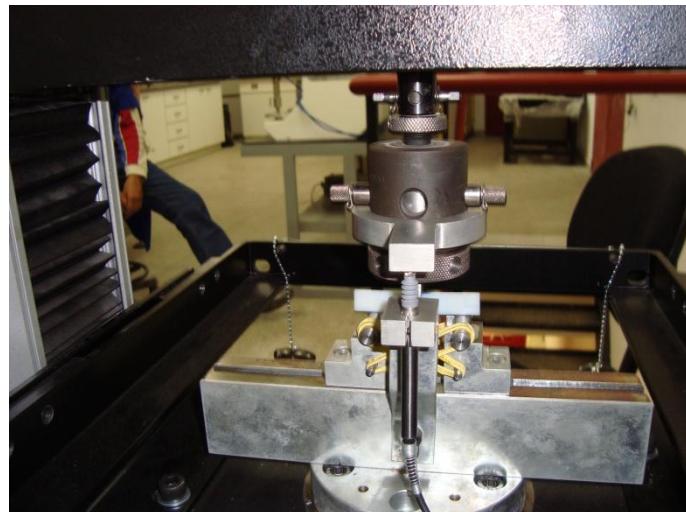
**Figura 16:** Máquina Instron 5567 com dispositivo para ensaio de flexão a três pontos

Foi utilizado um sistema para ensaio de flexão a três pontos conforme indicado pela norma ASTM D 5045-99. Esse sistema consiste em um suporte para a base onde roletes são apoiados e presos com elástico. O corpo de prova foi colocado sobre os roletes com o entalhe virado para baixo, onde a máquina, através do punção, aplica esforço transversal ao corpo de prova. Esse dispositivo pode ser visualizado na Figura 17.



**Figura 17:** Dispositivo usado no ensaio de flexão

A deformação foi medida com um transdutor (LVDT) INSTRON – modelo 2601-092, com faixa de operação de  $\pm 2,5$  mm. Na Figura 18 pode-se ver a forma com que o transdutor é encaixado ao sistema de flexão. Todos os elementos do sistema para o ensaio de flexão a três pontos foram fabricados pela empresa Aliança Brito Usinagem LTDA em aço 1045.



**Figura 18:** Suporte para o LVDT

Utilizou-se o programa INSTRON BLUEHILL para operação da maquina INSTRON 5567, calibrar do LVDT e obter os dados do ensaio.

O ensaio teve o movimento do punção vertical e para baixo na direção da amostra, porém, foi interrompido no momento em que a amostra começava a provocar o deslocamento dos roletes devido a sua flexão. Esse momento pode ser visto na Figura 19.



**Figura 19:** Momento em que o ensaio foi interrompido.

As amostras não sofreram fratura durante os ensaios de flexão, com isso, recorreu-se ao uso no nitrogênio líquido para facilitar a fratura dos corpos de prova sem ter grandes alterações na região da deformação, a fim de facilitar a visualização da superfície de fratura. Para analisar a superfície utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), disponível no PEMM/UFRJ.

## CAPITULO IV

### Resultados e Discussões

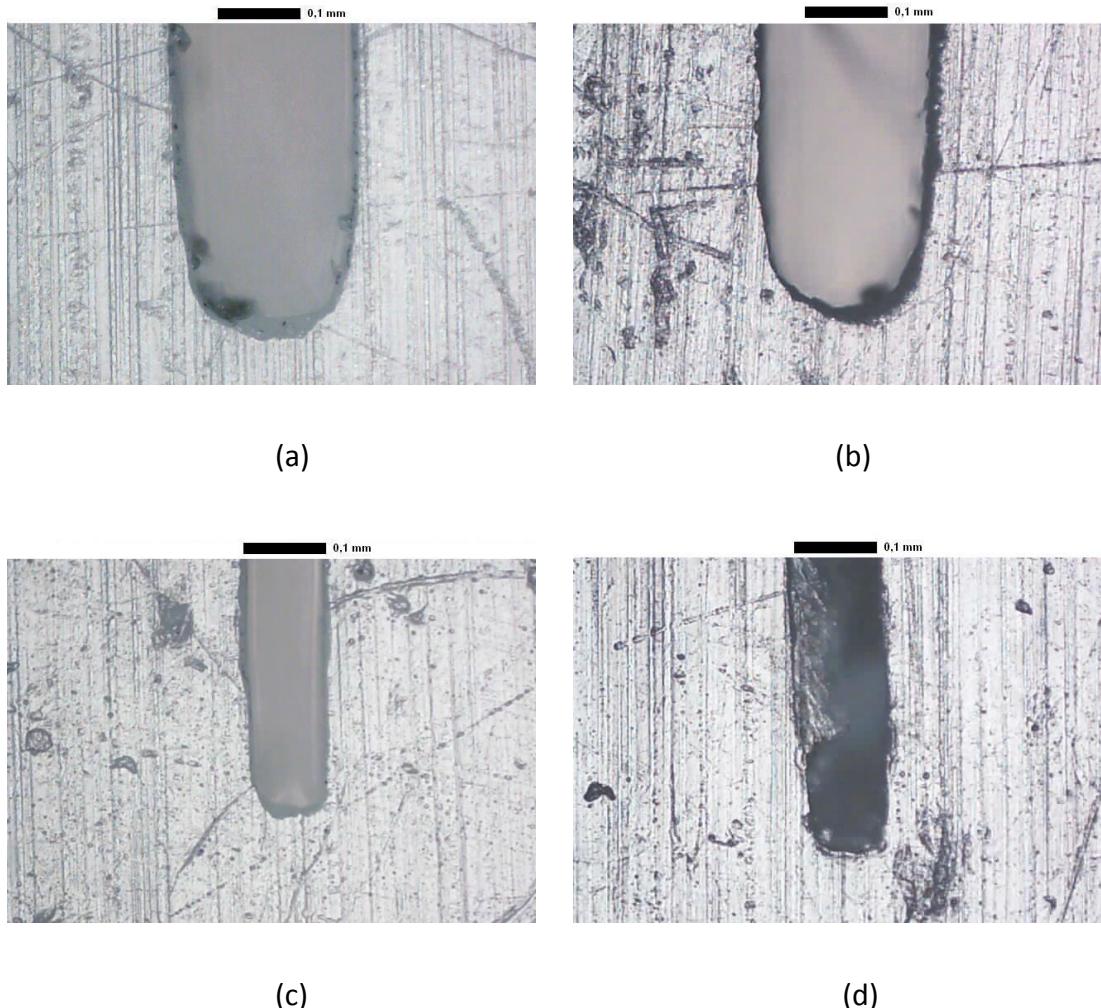
#### Flexão a Três Pontos

Antes dos ensaios de flexão a três pontos as amostras tiveram seus entalhes observados e caracterizados por Microscopia Ótica. Nas imagens, através da escala, foi possível dimensionar a largura e o raio de curvatura das amostras. Seguem na Tabela 3 as dimensões médias dos entalhes, onde  $l$  é a largura do entalhe e  $r$  o seu raio de curvatura.

**Tabela 3: Dimensões do entalhe.**

Amostras	$l$ (mm)	$r$ (mm)
A	$0, 230 \pm 0,01$	$0, 202 \pm 0,02$
B	$0, 123 \pm 0,01$	$0, 097 \pm 0,02$
C	$0, 125 \pm 0,01$	$0, 096 \pm 0,02$
D	$0, 243 \pm 0,01$	$0, 207 \pm 0,02$

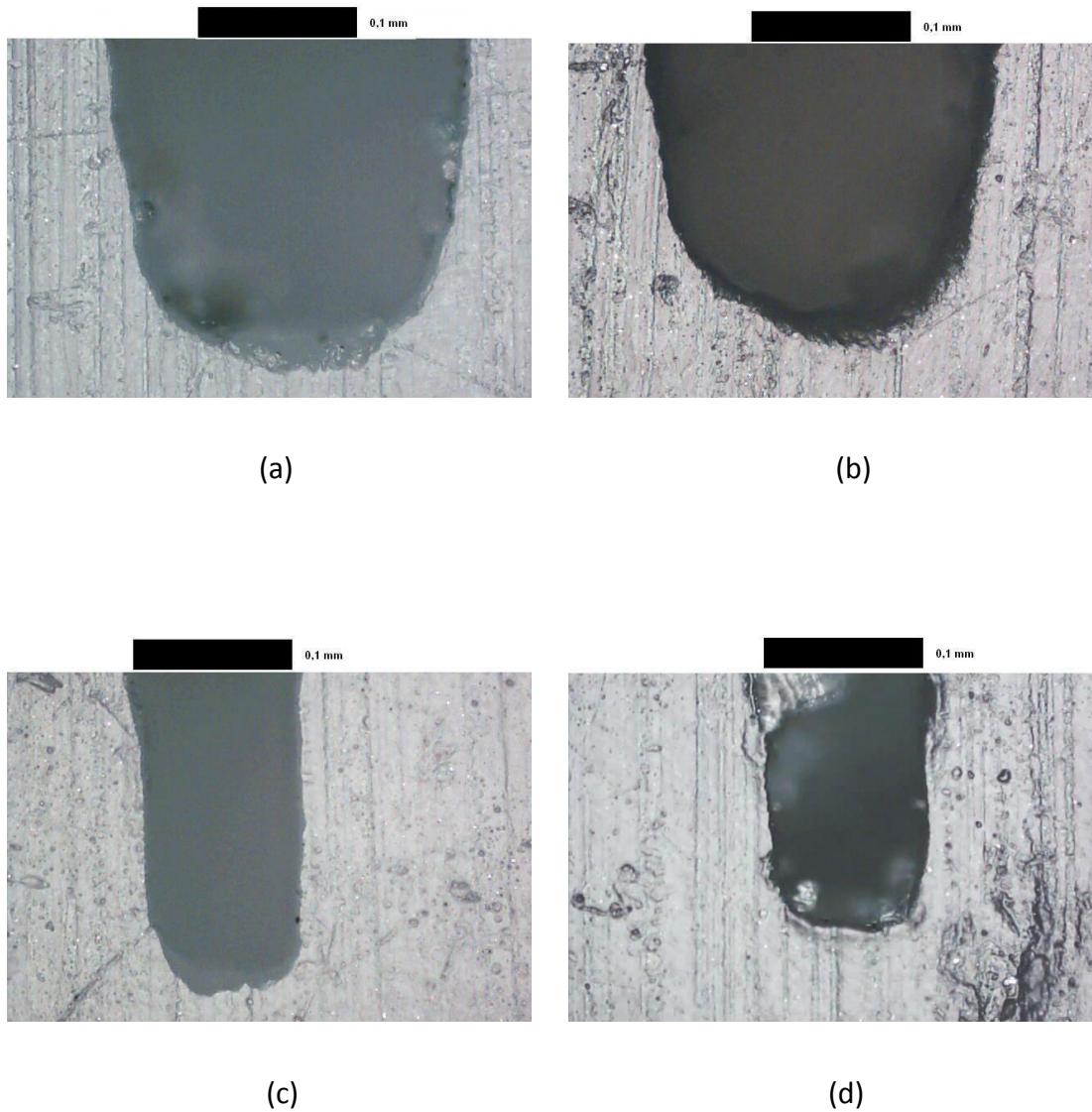
As Figuras 20 e 21 mostram micrografias de alguns entalhes obtidos por Microscopia Ótica com aumento de 100 e e200 vezes.



**Figura 20:** Micrografia dos entalhes com aumento de 100x em Microscópio Ótico, onde (a) materiais da série A, Solef 60512 com maiores dimensões, (b) série D, Solef 6010 com maiores dimensões, (c) série B, Solef 60512 com menores dimensões e (d) série C, Solef 6010 com menores dimensões.

A Figura 20 apresenta micrografias dos entalhes com aumento de 100 vezes sendo: (a) e (c) do material Solef 60512 e na (b) e (d) do material Solef 6010. Nessas figuras pode-se analisar as dimensões dos entalhes e verificar as suas diferenças com relação aos materiais e discos utilizados. Com relação às dimensões dos entalhes pode-se observar paredes bem regulares que proporcionaria largura uniforme ao longo do entalhe. Verificou-se que o material das fotos em (b) e (d) apresentaram maior tendência a formar “rebarbas” que poderia provocar imperfeições no entalhe.

Observou-se que o disco de 0,20 mm de espessura, usado em (a) e (b), apresentou maior precisão na largura do entalhe, podendo ter menor erro de orientação. Com o disco 0,10 mm têm-se paredes não muito regulares, no caso da micrografia (d), formou-se de grande quantidade de “rebarbas”. O fato do disco de 0,1 mm ser muito fino provocou em alguns corpos de prova um ângulo de entalhe diferente de 90º com a base, corpos de prova esses que foram descartados.

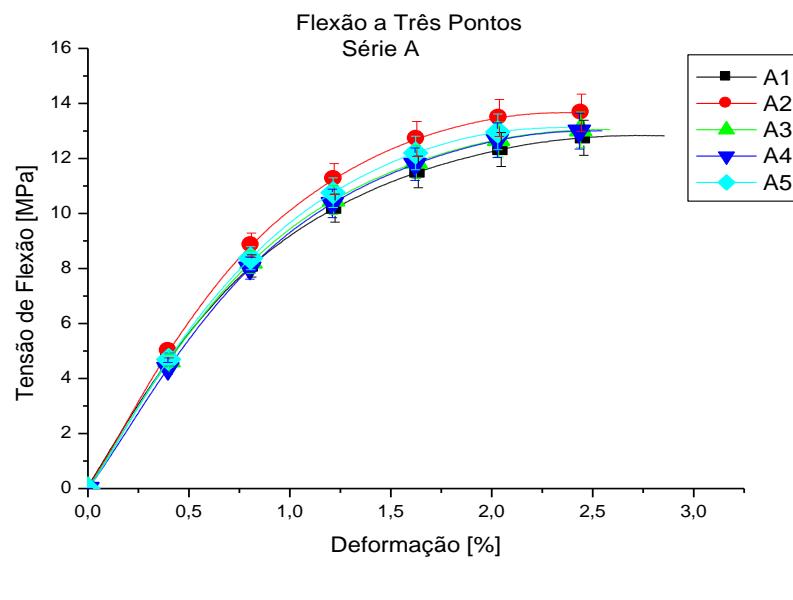


**Figura 21:** Detalhe da ponta do entalhe com aumento de 200x em Microscópio Ótico, onde (a) materiais da série A, Solef 60512 com maiores dimensões, (b) série D, Solef 6010 com maiores dimensões, (c) série B, Solef 60512 com menores dimensões e (d) série C, Solef 6010 com menores dimensões.

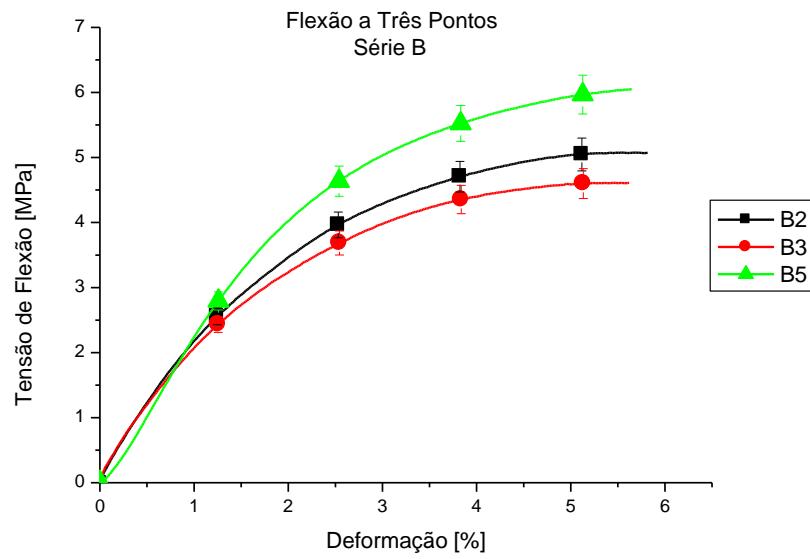
Na Figura 21 tem-se um detalhe maior da ponta dos entalhes, com o aumento de 200 vezes. Essas micrografias mostram com clareza as diferenças das pontas geradas com disco de 0,20 mm em (a) e (b) e com disco de 0,10 mm em (c) e (d). Em (a) e (b) verifica-se um bom entalhe com paredes bem regulares e raio de curvatura bem definido na ponta, enquanto em (c) e (d) observam-se entalhes com raio de curvatura pouco definido e paredes bem irregulares, isso pode provocar imprecisão nos resultados dos ensaios, esses não são considerados bons entalhes para analise.

Não foi feito o entalhe com lamina, devido a dificuldades e imperfeição do método desenvolvido. Os entalhes com disco apresentaram ângulo de 90 ° com a base, caso utilizasse o entalhe com lamina, esse ângulo não seria possível o que poderia afetar a confiabilidade dos ensaios.

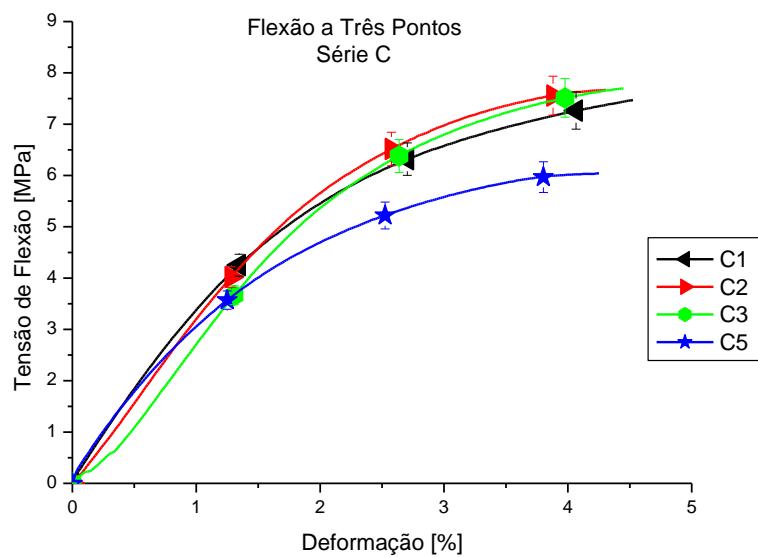
Os ensaios de flexão a três pontos foram realizados a uma velocidade de 10 mm/min a uma temperatura de aproximadamente 23 °C. A Figura 22 a, b, c e d, apresentam resultados do ensaio de flexão a três pontos para as séries de corpos de prova de PVDF. Em (a) e (b), tem-se os resultados dos ensaios do material Solef-60512 enquanto na Figura 22 (d) e (c) do material Solef-6010, sendo (a) e (d) corpos de prova com maiores dimensões e (b) e (c) corpos de prova de menores dimensões.



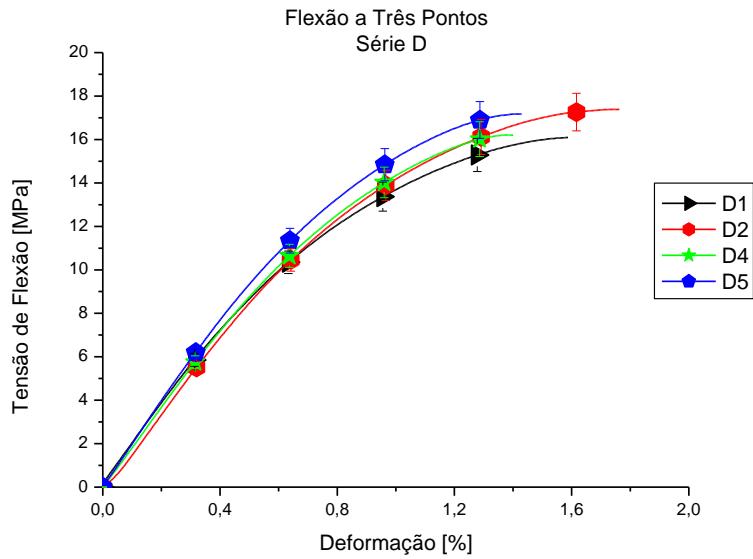
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 22** – Curva tensão versus deformação para os corpos de prova de PVDF em (a) materiais da série A, Solef 60512 com maiores dimensões, (b) série B, Solef 60512 com menores dimensões, (c) série C, Solef 6010 com menores dimensões e (d) série D, Solef 6010 com maiores dimensões.

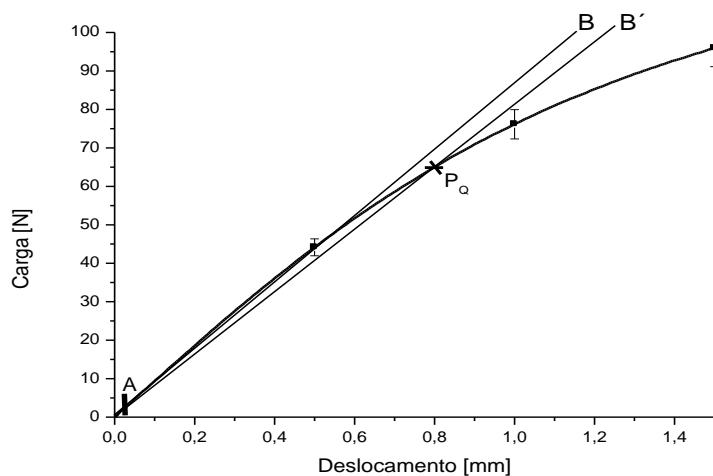
Nos resultados da figura 22, pode-se analisar a influência das dimensões dos corpos de prova nos resultados. Percebe-se que em (a) e (d) obteve resultados mais homogêneos e em (b) e (c) obteve resultados com variações bem acima do erro da curva. Os corpos de prova com maiores dimensões chegaram à carga máxima com deformações menores.

Ainda na Figura 22 pode-se analisar a influência do material nos resultados. Os corpos de prova da série A apresentaram maiores deformações e cargas menores quando chegaram à carga máxima, comparados com os da série D. O mesmo ocorreu em B comparado a C. Isso pode ter ocorrido pelo fato dos materiais da série A e B apresentarem maior plasticidade que os da série C e D.

Os resultados, em geral, apresentaram grande dispersão em relação ao erro da curva, devido à dificuldade de trabalhar com materiais poliméricos. Após a usinagem os corpos de prova apresentaram algumas imperfeições nas bases. Outro fator que pode ter influenciado nos resultados é o acabamento da ponta do entalhe, que foi caracterizada na Figura 21. No caso dos corpos de prova de menores dimensões, apresentaram consideráveis irregularidades na ponta do entalhe devido ao uso do disco de 0,10 mm e no acabamento da usinagem dos corpos de prova.

Para obtenção  $K_{IC}$  (fator de intensidade de tensão critica) e  $G_{IC}$  (energia critica por unidade de área) conforme a norma ASTM D5045, traçou-se um gráfico com a curva de Carga versus Deslocamento. Nesse gráfico traçou-se uma reta AB que melhor descreve a região linear para se determinar o compliance ( $C = \tan\theta$ ), onde  $\tan\theta$  seria o inverso no coeficiente angular da reta AB. Através do compliance obtido na reta AB, podemos traçar uma reta AB' com um compliance 5% maior. Caso o  $P_{max}$  caia fora da interseção da curva do gráfico com as retas AB e AB', o  $P_{max}$  utilizado nos cálculos seria a interseção da reta AB' com a curva que chamou-se de  $P_Q$ . Ainda de acordo com a norma, para o ensaio ser valido  $P_{max} / P_Q < 1,1$ .

A Figura 13 do capítulo II ilustra o método para a obtenção do compliance, e na figura 23 tem-se o gráfico, de um dos corpos de prova, de Carga (P) versus Deslocamento (u) para se obter o valor de  $P_Q$ .



**Figura 23:** Exemplo de gráfico utilizado para obter o valor de  $P_Q$ .

Em todos os ensaios  $P_{\max}$  caiu fora da zona entre as retas AB e AB', e a razão de validade  $P_{\max} / P_Q < 1,1$  não foi atendida, o que faz com que os ensaios sejam considerados inválidos. Isso pode ter ocorrido devido o fato de não ter feito o entalhe com lamina e a dificuldade de se caracterizar o ponto em que o material esta sofrendo deformação viscoelástica e plástica. A deformação plástica deve ser evitada e o ensaio paralisado antes que ocorra tal deformação, pois, só deverá ser analisada no gráfico a região de deformação elástica e viscoelástica.

Porém, apesar de os ensaios não serem válidos pela norma, os resultados podem ser utilizados para comparação da energia envolvida no processo entre os materiais de dimensões diferentes. Para isso utilizou-se o  $P_Q$  para obtenção de  $K_Q$ .

Tendo estabelecido o valor de  $P_Q$  das amostras, para obter o valor de  $K_Q$ , de acordo com a norma, temos a equação 8:

$$K_Q = \left( \frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) , \quad (8)$$

Na Tabela 4 tem-se listados parâmetros necessários para se calcular o valor de  $K_Q$ . Entre esses parâmetros temos  $P_Q$  e  $\sigma_y$  (tensão gerada pela carga máxima no teste de tração uniaxial) necessários para obter o valor da expressão  $2,5(K_Q / \sigma_y)$ . Percebe-se que faltam alguns corpos de prova na tabela 4, isso porque esses corpos de prova foram descartados devido à falha no entalhe ou usados para teste, o motivo exato está mostrado na tabela 2.

**Tabela 4:** Parâmetros para necessários para calculo de  $K_Q$ .

Amostra	$Pq$ (kN)	$a/W$	$F(a/W)$	$K_Q$ (Mpa.m $^{1/2}$ )	$\sigma_y$ (SANTOS,2008)	$2,5$ ( $kq/\sigma_y$ ) $^2$
<b>A1</b>	0, 054	0, 50	10, 65	1, 657	37,0	0, 005
<b>A2</b>	0, 063	0, 50	10, 65	1, 945	37,0	0, 007
<b>A3</b>	0, 056	0, 50	10, 65	1, 722	37,0	0, 005
<b>A4</b>	0, 061	0, 50	10, 65	1, 882	37,0	0, 006
<b>A5</b>	0, 059	0, 50	10, 65	1, 822	37,0	0, 006
<b>B2</b>	0, 024	0, 50	10, 65	1, 044	37,0	0, 002
<b>B3</b>	0, 017	0, 50	10, 65	0, 739	37,0	0, 001
<b>B5</b>	0, 015	0, 50	10, 65	0, 650	37,0	0, 001
<b>C1</b>	0, 057	0, 50	10, 65	2, 338	37,0	0, 010
<b>C2</b>	0, 064	0, 50	10, 65	2, 746	37,0	0, 014
<b>C5</b>	0, 030	0, 50	10, 65	1, 322	37,0	0, 003
<b>D1</b>	0, 075	0, 50	10, 65	2, 370	37,0	0, 010
<b>D2</b>	0, 106	0, 50	10, 65	3, 285	37,0	0, 019
<b>D4</b>	0, 090	0, 50	10, 65	2, 800	37,0	0, 014
<b>D5</b>	0,100	0, 50	10, 65	3, 121	37,0	0, 018

Analisando os valores da tabela 4 tem-se que os resultados apresentaram variações bem acentuadas nos valores encontrados em  $K_Q$ . Ainda sim fica claro que o material Solef 60512 representado pela série A e B, apresentou valores inferiores de  $K_Q$  comparados aos valores obtidos com o material Solef 6010 que é representado pela série C e D.

Tabela 5 tem-se os parâmetros necessários para verificação dos valores de  $K_Q$ . Entre esses parâmetros têm-se os valores de  $B$  (espessura),  $W$  (largura) e  $a$  (comprimento da trinca).

**Tabela 5:** Parâmetros necessários para verificar  $K_Q$ .

Amostra	B(cm)	a	w-a	W(cm)	$2,5 (kq/\sigma_y)^2$
<b>A1</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,614	$1,21 \pm 0,01$	0,005
<b>A2</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,607	$1,21 \pm 0,01$	0,007
<b>A3</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,616	$1,22 \pm 0,01$	0,005
<b>A4</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,616	$1,22 \pm 0,01$	0,006
<b>A5</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,613	$1,21 \pm 0,01$	0,006

<b>B2</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,3	0,320	$0,62 \pm 0,01$	0,002
<b>B3</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,3	0,320	$0,62 \pm 0,01$	0,001
<b>B5</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,3	0,319	$0,62 \pm 0,01$	0,001

<b>C1</b>	$0,33 \pm 0,01$	0,3	0,320	$0,62 \pm 0,01$	0,002
<b>C2</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,3	0,319	$0,62 \pm 0,01$	0,014
<b>C5</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,3	0,315	$0,61 \pm 0,01$	0,003

<b>D1</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,605	$1,20 \pm 0,01$	0,010
<b>D2</b>	$0,30 \pm 0,01$	0,6	0,621	$1,22 \pm 0,01$	0,021
<b>D4</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,617	$1,22 \pm 0,01$	0,014
<b>D5</b>	$0,31 \pm 0,01$	0,6	0,627	$1,23 \pm 0,01$	0,017

Através desses parâmetros listados na tabela 5 podemos avaliar o critério dimensional da norma:

$$B, a, (W - a) > 2.5 (K_Q/\sigma_y)^2 , \quad (9)$$

De acordo com os parâmetros acima, conclui-se que esse critério de validação de  $K_Q$  foi atendido.

Se  $K_Q$  é um valor válido pode-se obter o valor de  $G_Q$ . Com as equações:

$$G_Q = U/(BW\phi) \quad \text{or} \quad G_Q = \eta_e U/[B(W - a)] \quad (10)$$

Pode-se chegar a  $G_Q$ , onde  $U$  (energia elástica armazenada) é obtido através da integral da curva de Carga(N) versus Deslocamento (mm) até o ponto em que foi encontrado o valor de  $P_Q$ . Os parâmetros  $\phi$  e  $\eta_e$  podem ser encontrados na norma ASTM D 5045-99, através das tabelas 1 e 2 ou na tabela 1 desse trabalho. Os parâmetros  $B$  e  $W$  podem ser encontrados na tabela 2 desse trabalho.

Seguem na Tabela 6 os parâmetros com suas respectivas unidades e os valores de  $G_Q$  encontrado através dos dados obtidos.

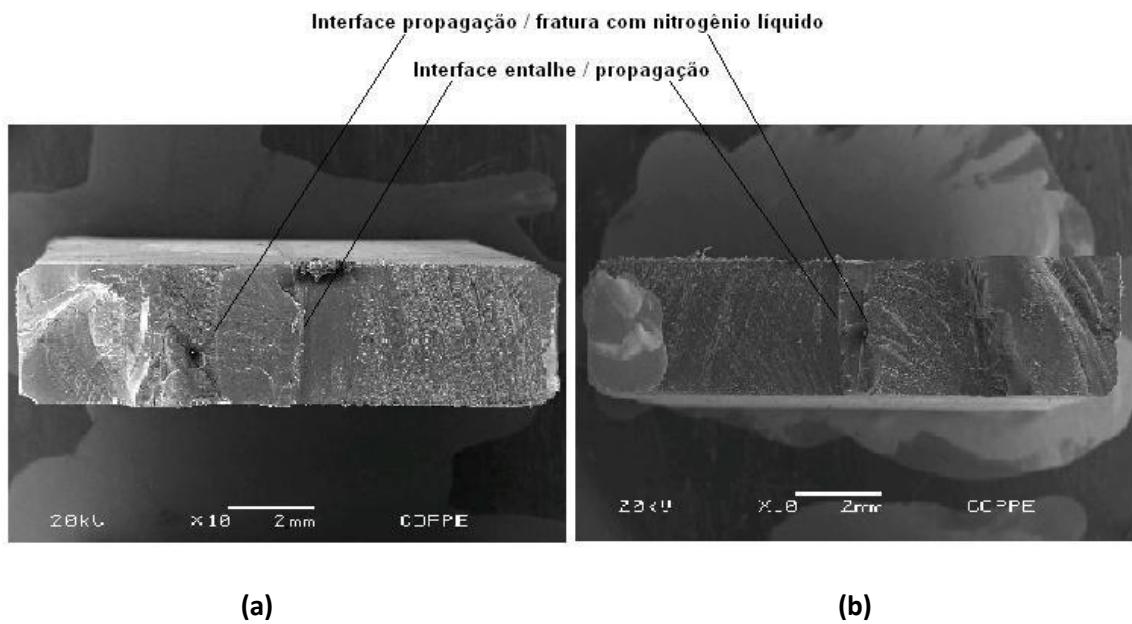
**Tabela 6: Calculo de  $G_Q$**

Amostra	$Uq$ (N/mm)	$\phi$	$\eta_e$	$G_Q$ (KJ/m <sup>2</sup> )
<b>A1</b>	17,01	0, 246	2,03	191,84
<b>A2</b>	21,74	0, 246	2,03	245,12
<b>A3</b>	18,20	0, 246	2,03	205,26
<b>A4</b>	22,88	0, 246	2,03	257,98
<b>A5</b>	20,65	0, 246	2,03	232,89
<b>B2</b>	3,36	0, 246	2,03	75,79
<b>B3</b>	1,62	0, 246	2,03	36,43
<b>B5</b>	1,43	0, 246	2,03	32,14
<b>C1</b>	11,40	0, 246	2,03	257,13
<b>C2</b>	17,92	0, 246	2,03	404,20
<b>C5</b>	4,80	0, 246	2,03	108,27
<b>D1</b>	20,31	0, 246	2,03	229,03
<b>D2</b>	42,21	0, 246	2,03	476,04
<b>D4</b>	30,07	0, 246	2,03	339,12
<b>D5</b>	31,30	0, 246	2,03	353,04

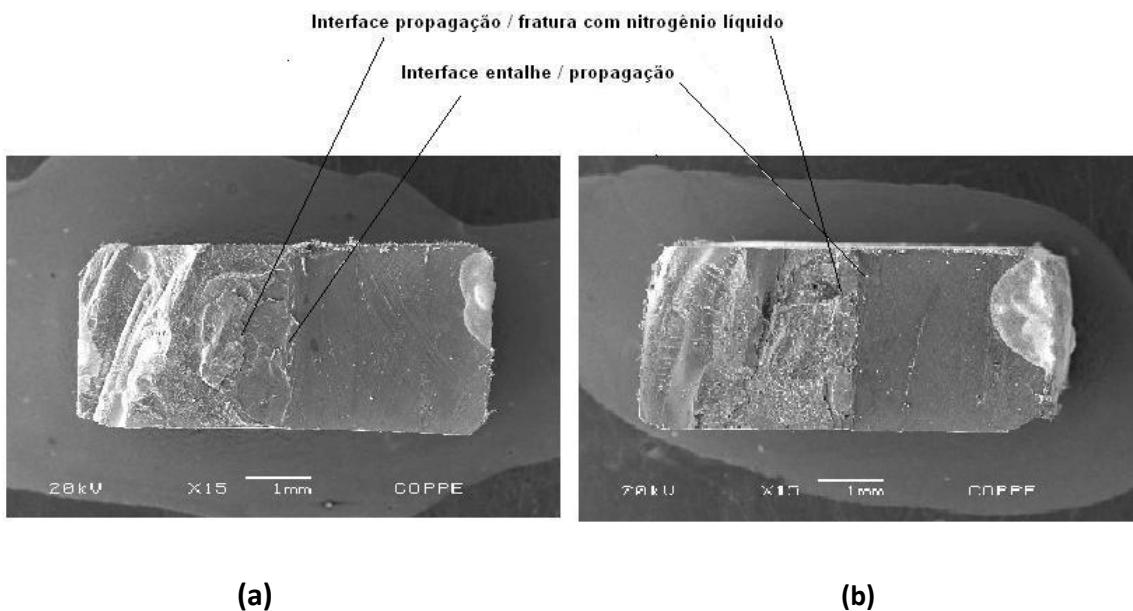
Os valores de  $G_Q$  encontrados também, como em  $K_Q$ , apresentaram grandes variações. Nesses resultados também verificou que o material Solef 60512 apresentou

valores menores ao Solef 6010. Com relação às dimensões dos corpos de prova, os valores de  $G_Q$  para dimensões menores, apresentaram valor inferior aos obtidos nos corpos de prova de dimensões maiores.

As Figuras 24 à 31 apresentam micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da seção transversal de algumas amostras que foram fraturadas por nitrogênio líquido após o ensaio de flexão a três pontos.



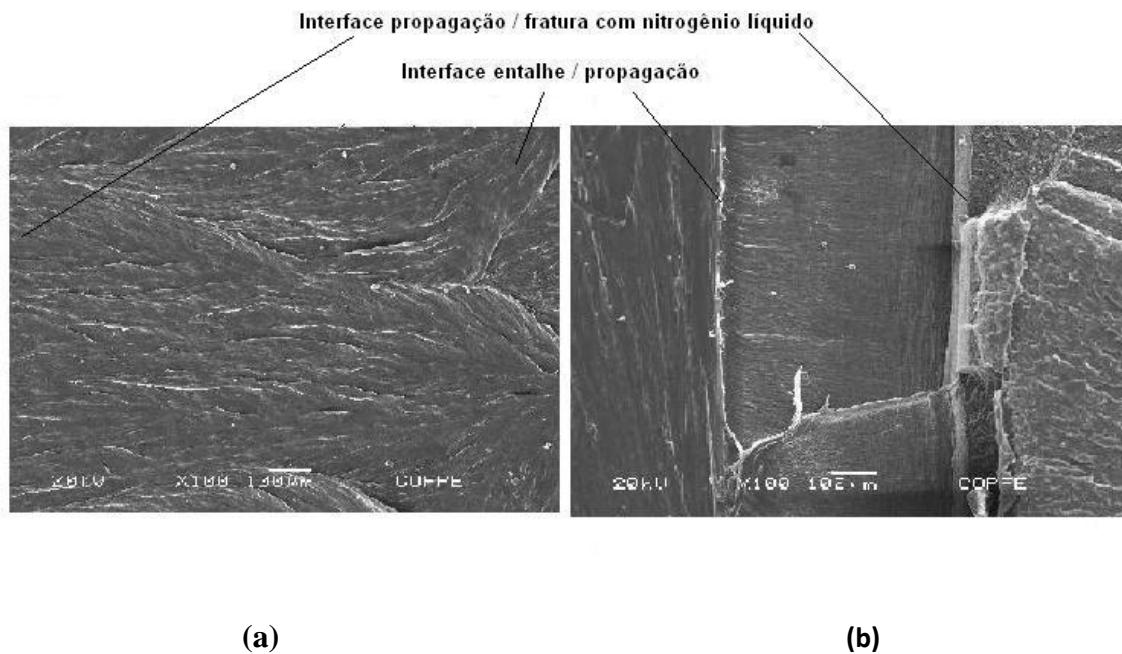
**Figura 24:** Micrografia com aumento de 10x da seção transversal em (a) corpo de prova da série D e (b) da série A.



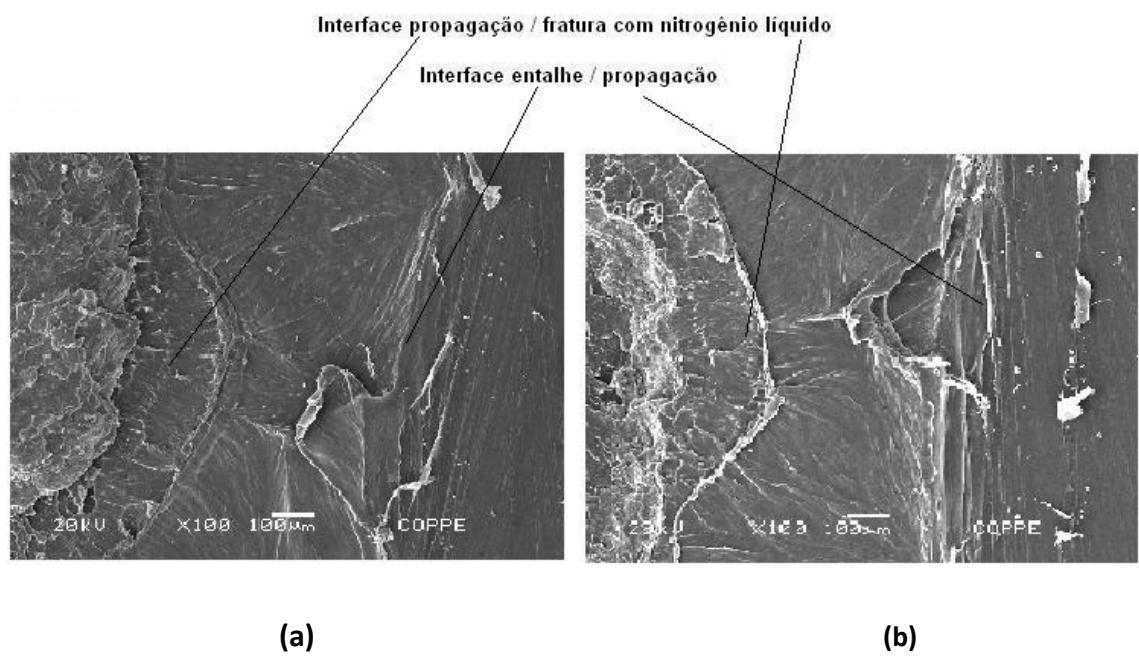
**Figura 25:** Micrografia com aumento de 15x da seção transversal em (a) corpo de prova da série C e (b) da série B.

Nas figuras 24 (a) e (b) e 25 (a) e (b) são mostradas as interfaces de entalhe / propagação / fratura por nitrogênio líquido. Pode-se observar que as séries D e C, figuras 24a e 25a, apresentaram maiores região de propagação comparada aos corpos de prova da série A e B, figuras 24b e 25b.

Nas figuras 26 (a) e (b) e 27 (a) e (b) temos micrografias com aumento de 100x detalhando a região de propagação. Observa-se que na figura 26a tem-se bem caracterizado as linhas de propagação na direção em que a carga esta sendo aplicada, já a figura 26b, observa-se que as linhas de propagação começam na direção em que a carga esta sendo aplicada e terminam com linhas no sentido horizontal.

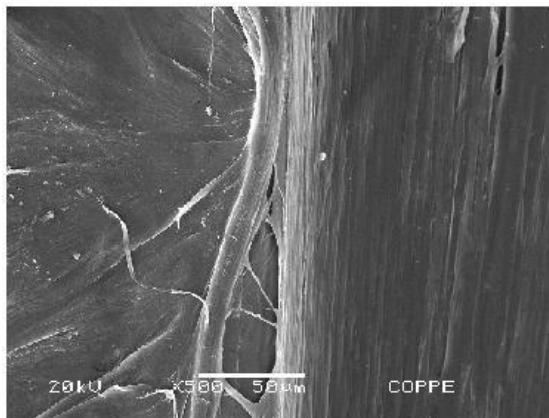


**Figura 26:** Micrografia com aumento de 100x da seção transversal em (a) corpo de prova da série D e (b) da série A.

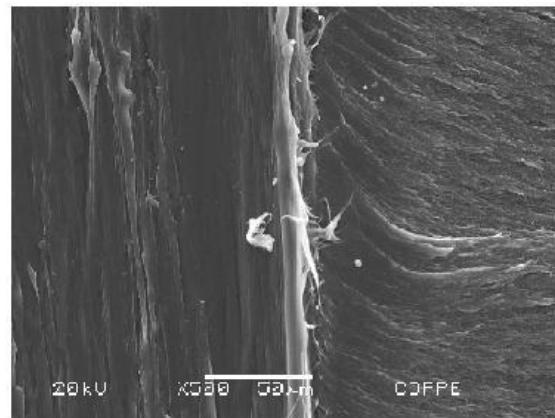


**Figura 27:** Micrografia com aumento de 100x da seção transversal em (a) corpo de prova da série C e (b) da série B.

Nas figuras 28 (a) e (b) e 29 (a) e (b) têm-se micrografias com aumento de 500x detalhando a região da interface entre o entalhe e a propagação. Os corpos de prova da série A e B, figuras 28b e 29b, apresentaram essa interface bem definida devido à característica de maior plasticidade, enquanto as micrografias das séries C e D, figuras 28<sup>a</sup> e 29<sup>a</sup>, apresentaram maior formação de “rebarbas” na interface.

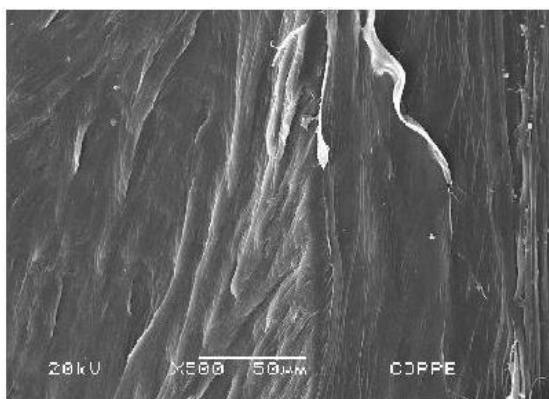


(a)

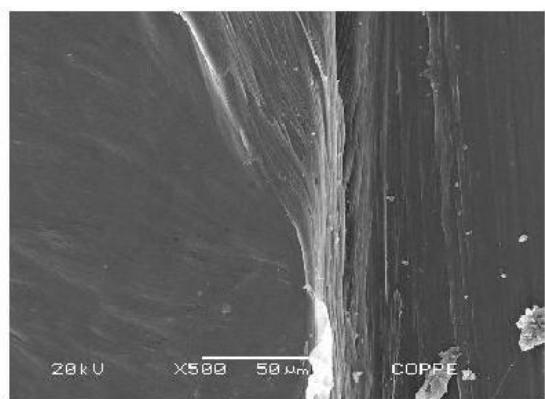


(b)

**Figura 28:** Micrografia com aumento de 500x da seção transversal em (a) corpo de prova da série D e (b) da série A.



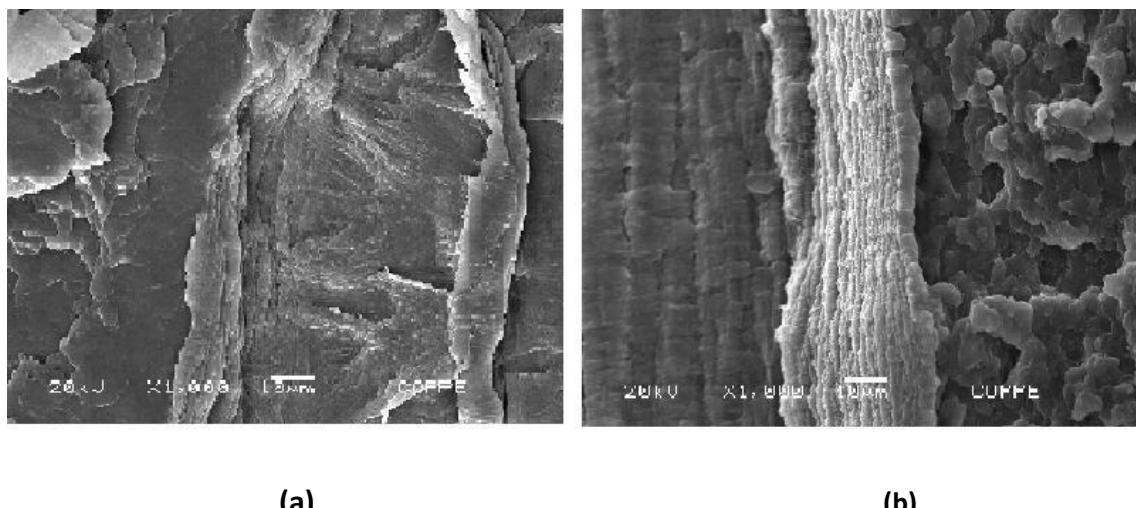
(a)



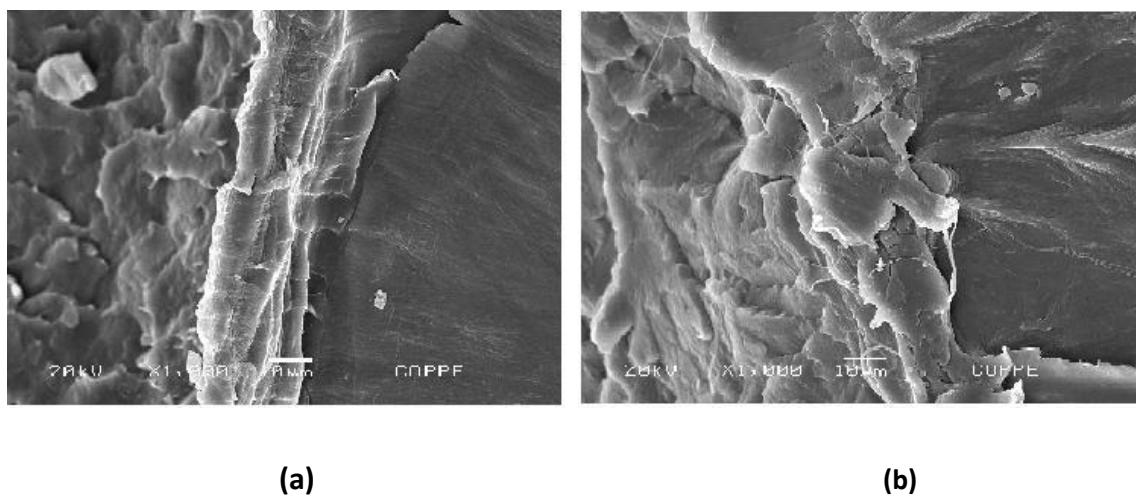
(b)

**Figura 29:** Micrografia com aumento de 500x da seção transversal em (a) corpo de prova da série C e (b) da série B.

Nas figuras 30 (a) e (b) e 31 (a) e (b), têm-se micrografias com aumento de 1000x detalhando a região da interface entre propagação e fratura por nitrogênio. Na figura 30a a região de propagação se encontra do lado direito e na figura 30b do lado esquerdo. Na figura 30b tem-se uma região mais esbranquiçada devida maior plasticidade do material.



**Figura 30:** Micrografia com aumento de 1k da seção transversal em (a) corpo de prova da série D e (b) da série A.



**Figura 31:** Micrografia com aumento de 1k da seção transversal em (a) corpo de prova da série C e (b) da série B.

Os resultados podem ter sido afetados por uma série de problemas práticos, vale à pena ressaltar as dificuldades de trabalhar com materiais poliméricos.

Uma série de fatores que podem ter influenciado nos resultados, entre eles, imperfeições na usinagem dos corpos de prova, irregularidades na ponta do entalhe que foi feito apenas com o uso do disco rotativo e o movimento de ida e volta da plaina que também pode criar imperfeições no entalhe.

As dimensões dos corpos de prova também podem ter influenciado nos resultados. Apesar das dimensões terem seguido a norma, a espessura utilizada pode não ter sido suficiente para assegurar tensão plana e a razão ( $W-a$ ) não ter sido suficiente para evitar plasticidade excessiva nos corpos de prova. Ainda que se tenha usado duas dimensões diferentes para avaliação da aplicabilidade da norma para a propagação de trinca em PVDF, o valor da espessura nas duas dimensões foi fixo em 3 mm. Variando apenas na razão  $2 \leq (W/B) \leq 4$ , onde foi usados os valores em que a razão ( $W/B$ ) seja 2 e 4.

## CAPITULO V

### Conclusões

No estudo do modulo de falha de diferentes tipos de PVDF, se mostraram pouco sensível a presença de entalhe. Embora os ensaios não tenham sido considerados válidos, foram obtidos  $K_Q$  e  $G_Q$  dentro dos parâmetros exigidos pela norma, valores esses que poderão ser usados como comparação para diferentes tipos de materiais e dimensões. O material Solef 60512 apresentou menores resultados para  $K_Q$  e  $G_Q$  em comparação ao material Solef 6010. Outro fator a ser observado é que as amostras com menores dimensões apresentaram menor valor de  $G_Q$ . Devido a dificuldades no método de entalhe, não foi possível analisar amostras entalhadas com lamina.

As micrografias obtidas por microscopia ótica revelaram resultados insatisfatórios quando utilizado disco diamantado de 0,10 mm de espessura (utilizado apenas nas amostras com menores dimensões). Obtendo entalhes com raio de curvatura pouco definido. Isso pode explicar o motivo pelo qual os corpos de prova com menores dimensões apresentaram maior dispersão nos resultados.

Já as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentaram características diferentes na região de propagação e interfaces de acordo com o tipo de material utilizado, isso pode ser explicado devido à maior plasticidade do material Solef 60512 em comparação ao Solef 6010.

## **CAPITULO VI**

### **Sugestões**

-Desenvolver método de entalhe com lamina com maior precisão para que o ensaio de sensibilidade ao entalhe por flexão a três pontos possa ser testado de forma correta, visto que nesse trabalho só foi analisado o entalhe feito com disco diamantado.

-Realizar o ensaio de flexão a três pontos a temperatura abaixo da temperatura de aproximadamente 23°C, que poderia favorecer a fratura na zona elástica. Se possível realizar essa ensaio a diferentes velocidades.

-Buscar normas alternativas para verificar a sensibilidade ao entalhe do PVDF.

-Aumentar a espessura do dimensionamento dos corpos de prova para que se tenha maior garantia de tensão plana e evitar plasticidade excessiva.

## CAPITULO VII

### Referencias Bibliográficas

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

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

BRANDRUP, J.; IMMERMUT, EH., 1999, *Polymer Handbook*. 4 ed V/48-V/52. Pp.407-411. New York, J. Wiley.

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

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

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

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

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

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

LAFARGE, M., *Modelisation Couplée Comportement Endommagement et Critères de Rupture dans le Domaine de la Transition du PVDF*. Tese de Doutorado, Ecole Supérieure des Mines de Paris, Paris, France, 2004.

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

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

MORAND, H.; HENRY, A.F.; REMERY, J., *Design and Qualification of High Pressure Flexible Pipes*. PetroMin Pipeliner, pp. 26-32, Oct-Dez 2008.

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

RODRIGUES, G.J.O., 2004, *Ferramentas computacionais para otimização e síntese de sistemas híbridos de risers baseados no conceito de bóia de subsuperfície*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, M. S., 2008, " Avaliação do PVDF como Material para Aplicação na Indústria do Petróleo" Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

SILVA, A.P., 2006, *Análise da influência da temperatura na rigidez à flexão de linhas flexíveis*. Projeto Final de Graduação, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOLVAY.[http://www.solvaysolexis.com/static//wma/pdf/7/0/2/5/solef6010\\_gb.pdf](http://www.solvaysolexis.com/static//wma/pdf/7/0/2/5/solef6010_gb.pdf) e [http://www.solvaysolexis.com/static//wma/pdf/5/6/0/3/solef60512\\_gb.pdf](http://www.solvaysolexis.com/static//wma/pdf/5/6/0/3/solef60512_gb.pdf)

Site visitado em Maio de 2009.

MBAYE, M., 2006, Implementação de Ferramentas para Análise Local de Linhas Flexíveis pelo Método dos Elementos Finitos. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.