



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Efeito do envelhecimento acelerado em compósitos utilizados
para recuperação de dutos na indústria petrolífera**

Mirella Lopes da Rocha

Orientador: Prof^a Dr^a Ana Paula Cysne Barbosa

Tese(Dissertação) n.º _____ /PPGCEM

Setembro de 2021

Natal – RN

MIRELLA LOPES DA ROCHA

Efeito do envelhecimento acelerado em compósitos utilizados para
recuperação de dutos na indústria petrolífera

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como pré-requisito para a obtenção de Título de Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Cysne Barbosa

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Cysne Barbosa

Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Prof^a Dr^a Mirabel Cerqueira Rezende

Prof. Dr. Evans Paiva da C. Ferreira

Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo

Natal – RN
2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Rocha, Mirella Lopes da.

Efeito do envelhecimento acelerado em compósitos utilizados para recuperação de dutos na indústria petrolífera / Mirella Lopes da Rocha. - 2021.

118f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2021.

Orientador: Dra. Ana Paula Cysne Barbosa.

1. Compósitos - Tese. 2. Fibra de vidro - Tese. 3. Oleodutos - Tese. 4. Envelhecimento acelerado - Tese. 5. Resina Epóxi - Tese. I. Barbosa, Ana Paula Cysne. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

Elaborado por Raimundo Muniz de Oliveira - CRB-15/429

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, amigos e professores por todo apoio, em especial ao meu padrinho Edilberto Soares.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento é um gesto de gratidão diante de tanto esforço e dedicação de cada amigo, professor, familiar citados aqui. Cada um ajudou da melhor maneira possível para que tudo corresse bem no fim. Agradeço a Deus, que me deu força nos momentos difíceis, que não foram poucos. Agradeço imensamente aos meus pais, que sempre acreditaram no meu potencial, com todo apoio, carinho e dedicação. Agradeço à professora Ana Paula que aceitou ser minha orientadora, sempre presente para solucionar as dúvidas. Ao professor Evans que colocou a “mão na massa” desde o processo de fabricação do material até a manutenção dos equipamentos problemáticos. Ao professor Bômio que ajudou na interpretação dos resultados da análise de FTIR. À minha amiga de laboratório e agora de vida, Maraísa, sempre presente e disposta a ajudar, principalmente no período de envelhecimento na câmara. Aos meus amigos da pós (Nivaldo, Lindolpho, Biatriz, Joyce, Morena e Leulomar), que foram essenciais durante todo o doutorado. Às minhas amigas Carol e Allene presentes nessa maratona desde a graduação. Aos técnicos, Roberto, Carla e Igor que sempre me ajudaram a realizar os ensaios. E, um agradecimento especial, mais uma vez, para Roberto, pois, sem ele nenhuma etapa do trabalho teria andamento, ele foi responsável por solucionar todos os problemas que ocorreram nos equipamentos utilizados nesses quatro anos, obrigada por todo empenho e dedicação, a UFRN precisa de mais técnicos como você. Por fim, não poderia deixar de agradecer ao CNPq pela ajuda financeira, que impulsionou bastante o andamento do trabalho.

RESUMO

Oleodutos são estruturas utilizadas em larga escala na indústria petrolífera para o transporte de fluidos, e estes, por sua vez, são corrosivos e provocam danos no duto. Além da corrosão, podem existir falhas de projeto de instalação ou fabricação. Devido aos defeitos, desgaste de oleodutos e ao elevado custo para a implementação de uma dutovia, o reparo com material compósito reforçado com fibras de vidro se torna uma alternativa viável, pois esses materiais apresentam elevada resistência química e desempenho térmico e mecânico. Entretanto, estudos sobre o efeito do envelhecimento desses reparos ainda são necessários para uma maior confiabilidade do seu uso na indústria petrolífera. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do envelhecimento acelerado em compósito utilizado no reparo de dutos, quando submetido a condições de envelhecimento acelerado em dois tipos de ambientes: ambiente com água salina e ambiente com radiação ultravioleta e umidade, por dois, quatro e seis meses. Os ensaios realizados para avaliar o material foram: variação de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ensaio de permeabilidade, *lap shear*. Os resultados mostram que ocorreram mudanças químicas no material após o envelhecimento, bem como alterações na massa, exposição da fibra, aumento na temperatura de transição vítrea, aumento na permeabilidade e descolamento mais pronunciado de compósito/metal após os testes de cisalhamento, em comparação com o material não envelhecido. Em geral, os ciclos de UV e condensação de água foram considerados mais prejudiciais ao material do que o envelhecimento em água salgada, para o mesmo período de exposição.

Palavras-chave: Compósitos, fibra de vidro, resina epóxi, oleodutos, reparo, envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

Pipelines are structures used in large scale in the oil industry for transportation of fluids which are, in turn, highly corrosive to the pipeline, leading to damages over time. Moreover, besides corrosion itself, failures can occur during the manufacturing or installation of these ducts. Due to these defects, the degradation of the pipelines and the high cost of their implementation, repairs with composite material reinforced with glass fiber become a viable alternative, considering its high chemical resistance and its thermal and mechanical performances. However, studies on the effects of aging on these repairs are still necessary for greater reliability on their usage at the oil industry. Therefore, the objective of this study is to evaluate the effects of accelerated aging on the composite used at pipelines repair by exposing them to accelerated aging in two types of environment: salt water and UV exposure with water condensation, for two, four and six months. The characterizations to evaluate the material where: mass variation, scanning electron microscopy (SEM), dynamic-mechanical analysis (DMA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), permeability test and lap shear test. Results show that chemical changes occurred in the aged repair, as well as alterations in mass, fiber exposure, increase in glass transition temperature, increase in permeability and more pronounced debonding composite/metal after the lap shear tests, as compared to unaged material. In general, cycles of UV and water condensation were found to be more harmful to the material than aging in salt water, for the same exposure period.

Keywords: *Composites, glass fiber, epoxy resin, Pipelines, repair, accelerated aging.*

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2.1- Classificação dos materiais compósitos. Fonte: Adaptado (Callister e Rethwisch, 2007).	6
Figura 2.2– Transmissão de carga da matriz para a fibra. Fonte: Adaptado (Callister e Rethwisch, 2007).	7
Figura 2.3– Estrutura química de uma resina epóxi. Fonte: (Neto et al., 2006).	8
Figura 2.4– Direção que as fibras podem ser utilizadas. Fonte: (Callister e Rethwisch, 2007). E faltaram os tecidos e estruturas sanduíche	10
Figura 2.5– Tecido de fibra de vidro. Fonte: TEXIGLASS,2021	11
Figura 2.6 – (a) Molécula de água ligada à resina através de uma ligação de hidrogênio. (b) Ligação tipo II. Molécula de água ligada à resina através de ligações de hidrogênio em multi-sítios de conexão. Fonte: Adaptado Zhou e Lucas (1999). 16	
Figura 2.7- Porcentagem de mudança de massa em função do tempo de envelhecimento por imersão em água nas temperaturas de 20 °C e 80 °C. Fonte: Adaptado de Stocchi et al, 2006.	17
Figura 2.8- Propriedades dinâmico-mecânicas em função da condição de envelhecimento. a) Tan δ . b) Módulo de armazenamento para as amostras amostras padrão e envelhecidas em 80 °C na estufa (A80), temperatura ambiente (20 °C) em água destilada (W20) e 80 °C em água destilada (W80). Fonte: Adaptadas de Stocchi et al, 2006.	18
Figura 2.9 - Valores de resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento para compósitos submetidos a diferentes condições de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Stocchi et al, 2006.	19
Figura 2.10 – Microscopia eletrônica de varredura (a) Amostra não-envelhecida. (b) Amostra envelhecida em água a 80 °C. Fonte: (Stocchi et al., 2006).	20
Figura 2.11– Comparação dos valores de ILSS dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e fibra de vidro/resina epóxi com a umidade absorvida em duas condições higrotérmicas diferentes. Fonte: Ray, 2006.	20
Figura 2.12– MEV após ensaio de ILSS de fibra de carbono/epóxi (com trinca na matriz) (a) e de fibra de vidro/epóxi (com trinca na interface) (b). Fonte: Ray, 2006.	21
Figura 2.13- (a) Sessão transversal do compósito híbrido, mostrando o núcleo de carbono com fibra de vidro ao redor. (b) Seção transversal da haste composta híbrida envelhecida termicamente no ar a 180 °C por 672 h. Fonte: Barjasteh et al., 2009.	22
Figura 2.14- Resistência à tração do compósito híbrido exposto em (a) 180 °C e (b) 200 °C em ar por 52 semanas. Fonte: Barjasteh et al,2009.	22
Figura 2.15- Influência da temperatura e tempo de tratamento na temperatura de transição vítrea. Fonte: Adaptado de Polansky et al., 2009.	23
Figura 2. 16- Resultados de DMA da amostra após tratamento térmico de 200 °C por 30 h. Fonte: Adaptado de Polansky et.al, 2009.	24
Figura 2.17- Análise do laminado envelhecido (200 °C por 30 h): (a) todo o corte, (b) borda da amostra, (c) meio da amostra. Fonte: Adaptadas de Polansky et.al, 2009.	25

Figura 2.18- Propriedades mecânicas dos compósitos: (a) módulo de elasticidade (b) resistência à tração. Fonte: Adaptado de (De Souza Rios et al., 2016).	26
Figura 2.19- Corte transversal externo dos compósitos em: (a) não-envelhecido, (b) 45, (c) 90 (d) e 135 (e) 180 dias de degradação (ampliação de 1000x). (f) Seção transversal interna de uma amostra após 180 dias de degradação (ampliação de 1000x). Fonte: Adaptadas (De Souza Rios et al., 2016).	27
Figura 2.20– Mudanças de massa média para (a) efeito da radiação UV (b) condensação de água e (c) ciclos de UV e condensação Fonte: (Lu et al., 2016).	29
Figura 2.21-. Mudanças de massa para seis compósitos testados sob alternância cíclica de UV/condensação e as somas de mudanças de massa sob condições individuais de UV e condensação com o tempo. Fonte: Adaptado de Lu et al., 2016.	30
Figura 2.22- Imagens de MEV de compósitos tipo-E após (a) radiação UV e (b) condensação UV e água. Fonte: Adaptadas de Lu et.al., 2016.	31
Figura 2.23- Absorção de umidade versus a raiz quadrada do tempo higrotermal no Caso I, Caso II e Caso III. Fonte: Adaptado de WANG et.al., 2016.	32
Figura 2.24- Os espectros de FTIR das amostras envelhecidas por 28 dias para os três casos e para a amostra não envelhecida. Fonte: Adaptado de WANG,et.al., 2016.	33
Figura 2.25 - Resultados de DMA para (a) amostras não-envelhecidas e (b) amostras envelhecidas. Fonte: (Adaptadas de Barbosa, et al., 2017).	34
Figura 2.26 - (a) Resultados ILSS para amostras não-envelhecidas e envelhecidas. (b) Resultados de resistência a compressão para amostras não-envelhecidas e envelhecidas. Fonte: Adaptadas de Barbosa,et al., 2017.	35
Figura 2.27 -Superfície da amostra. (a) não-envelhecido (b) envelhecido.	35
Figura 2.28:Imagens de MEV após os testes ILSS. (a) Vista lateral da amostra não envelhecida. (b) Vista lateral da amostra envelhecida, com delaminação evidente e fissuras na matriz do laminado. Fonte: : Adaptadas de Barbosa et al., 2017....	36
Figura 2.29: Quantidade de gás que atravessa a membrana através do tempo. Fonte: (Flaconeche et al., 2001)	38
Figura 2.30:Gráfico do Time-lag para PP-1500C. Fonte: (Deveci et al., 2016)	39
Figura 2.31– Exemplo de oleodutos. Fonte: Anp, 2018.	42
Figura 2.32– Estado de tensões em uma tubulação sob pressão interna . Fonte: Donato, 2007.....	45
Figura 2.33- Tensão circunferencial máxima e pressão interna no duto sem defeito, duto com defeito, e o duto danificado para os três compósitos. Fonte: Toutanji e Dempsey, 2001.	46
Figura 2.34- Comparativo do duto não danificado, o duto danificado e os dutos reparados, até à sua pressão interna final para os compósitos estudados. Fonte: Toutanji e Dempsey, 2001.	47
Figura 2.35– Configuração dos corpos de prova (a) junta simples. (b) junta dupla. Fonte: Goudarzi e Khedmati, 2015	48
Figura 2.36– (a) Curva de carga-deslocamento para juntas-simples; (b) Curvas de carga-deslocamento para juntas-duplas. Fonte: Goudarzi e Khedmati,2015.....	49
Figura 2.37- Esquemas de fratura em juntas simples. Fonte: Goudarzi e Khedmati,2015.	50
Figura 2.38- Esquemas de fratura em juntas duplas. Fonte: Goudarzi e Khedmati, 2015.	50
Figura 2.39– Etapas de execução de reparo. (1) duto danificado com resíduos, (2) remoção de resíduos do duto, (3) aplicação da camada de primer e (4) aplicação material compósito Fonte: Rust, 2018.	52

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 - Fluxograma do trabalho.	65
Figura 4.2– Placa de material compósito processada com resina epóxi impregnada no tecido de fibra de vidro com orientação biaxial 0/90°.	66
Figura 4.3– Câmara de envelhecimento acelerado EQUILAM.	69
Figura 4.4– Modo de funcionamento da câmara de intemperismo acelerado. Fonte: (EQUILAM, 2019).	70
Figura 4.5- Corpos de prova utilizados nos ensaios de DMA.	73
Figura 4.6– Corpos de prova utilizados no ensaio de permeabilidade com dimensões 10 cm de largura e 15 cm de comprimento e 0,7 cm de espessura.	74
Figura 4.7– Corpo de prova <i>lap shear</i> com dimensões.	76
Figura 4.8- Corpos de prova utilizados no ensaio de lap shear.	77
Figura 4.9– Modos de falhas norma ASTM D5573. Fonte: ASTM D5573.	78

CAPÍTULO V

Figura 5.1- Comparativo dos corpos de prova antes e após o envelhecimento acelerado em água salina e UV/umidade. (a) DMA, (b) <i>Lap shear</i> , (c) Permeabilidade. ...	81
Figura 5.2– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em água salina por 2 meses, com exposição das fibras (seta verde) , ampliação de defeitos já existentes (seta azul) e perda de matriz (seta vermelha).	83
Figura 5.3– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em água salina por 4 meses, com exposição das fibras (seta verde) , degradação na interface fibra/matriz (seta laranja) e perda de matriz (seta vermelha).	83
Figura 5.4 – Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em água salina por 6 meses, com exposição das fibras (seta verde) , ampliação de defeitos já existentes (seta azul) e perda de matriz (seta vermelha).	84
Figura 5.5– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em câmara UV/umidade por 2 meses, com exposição das fibras (seta verde) , degradação na interface fibra/matriz (seta laranja) e ampliação de defeitos já existentes (seta azul).	84
Figura 5.6– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em câmara UV/umidade por 4 meses, com exposição das fibras (seta verde) e degradação na interface fibra/matriz (seta laranja).	85
Figura 5.7- Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em câmara UV/umidade por 6 meses, com degradação na interface fibra/matriz (seta laranja), perda de matriz (seta vermelha) e desagregação entre fibra e resina.	85
Figura 5.8- Espectro FTIR das amostras submetidas ao envelhecimento em água salina nas diferentes condições de análise.	89

Figura 5.9 - Espectro FTIR das amostras submetidas ao envelhecimento na câmara de UV nas diferentes condições de análise.	90
Figura 5.10– Tan δ das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em água salina.	91
Figura 5.11 – Módulo de armazenamento das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em água salina.	93
Figura 5.12– Módulo de perda das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em água salina.	94
Figura 5.13 - Tan δ das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em câmara de UV/umidade.	95
Figura 5.14 – Módulo de armazenamento das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em câmara UV/umidade.	96
Figura 5.15 – Módulo de perda das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em câmara UV/umidade.	98
Figura 5.16- Análise da permeabilidade com o tempo para encontrar o tempo de ensaio.	99
Figura 5.17– (a) Amostra não-envelhecida ensaiada; (b) amostra envelhecida por 6 meses em água salina não-ensaiada; (b) amostra envelhecida por 6 meses na câmara não-ensaiada.	103
Figura 5.18– (a) Força x Deslocamento para envelhecimento em água salina. (b) Força x Deslocamento para envelhecimento em câmara.	104

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 2.1- Composições químicas aproximadas de algumas fibras de vidro (porcentagem em massa). Fonte: (Chawla, 2012).	12
Tabela 2.2– Algumas propriedades da fibra de vidro do tipo E. Fonte: Adaptado (Kaw, 2005).	13
Tabela 2.3- Resumo das temperaturas e tempos de tratamento térmico. Fonte: Polansky et al., 2009.	23
Tabela 2.4– Materiais usados para fabricação dos 6 materiais compósitos. Fonte: (Lu et al., 2016).	28
Tabela 2.5– Valores de tempo de atraso, coeficiente de difusão e taxa de transmissão de gás. Adaptado de Deveci et al., 2016.	40
Tabela 2.7– Valores da tolerância a fratura para juntas simples e dupla. Fonte: Goudarzi e Khedmati, 2015.	49
Tabela 2.7 - Classes para reparos de material compósito. Fonte: ISO/TS 24817, 2006.	55
Tabela 2.8- Documentação requerida por norma para cada classe de reparo. Fonte: ISO/TS 24817, 2006.	55
Tabela 2.9- Propriedades de testes requeridos segundo a norma ISO/TS 24817-2006 para materiais compósitos. Fonte: ISO/TS 24817, 2006.	56

CAPÍTULO IV

Tabela 4.1– Componentes e concentrações da resina Resilam EM.....	62
Tabela 4.2- Características da resina epóxi Resilam EM a 25 °C. Fonte: Rust, 2018.	63
Tabela 4.3– Componentes e concentrações do componente B. Fonte: Rust, 2018.	63
Tabela 4.4- Características do tecido fornecidas pelo fabricante.	64
Tabela 4.5– Composição da água salina utilizada.	67

CAPÍTULO V

Tabela 5.1– Variação de massa dos corpos de prova para as duas condições de envelhecimento.	86
Tabela 5.2– Bandas referentes à resina epóxi não-envelhecida. Fonte: (George et al., 1991; Mijovic e Andjelic, 1995); (González et al., 2012);(Abdollahi et al., 2019);(Sales et al., 2011).	88
Tabela 5.3– Espessura e largura média e desvio (%) das amostras envelhecidas em água salina.....	93
Tabela 5.4 - Espessura e largura média e desvio (%) das amostras envelhecidas em câmara UV/umidade	97
Tabela 5.5– Valores de taxa de transmissão de gás e desvios (%) para todas as condições.....	100
Tabela 5.6– Tolerâncias de fratura do ensaio de Lap Shear.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM – American Society for testing and materials

ATR – Reflectância Total Atenuada

D - Coeficiente de difusão

DGEBA – Diglicidil Éter de Bisfenol A

DMA – Análise dinâmico-mecânica

F- Fluxo de gás

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GTR – Taxa de transmissão de gás

ILSS – Resistência ao cisalhamento interlaminar

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

S - coeficiente de solubilidade (mol/J)

Tg – Temperatura de transição vítrea

UR - Umidade Relativa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. ASPECTOS TEÓRICOS	5
2.1 Materiais Compósitos	5
2.2 Matriz polimérica	6
2.2.1 Resina epóxi	8
2.3 Fibras	9
2.3.1 Fibras de Vidro.....	11
2.4 Efeito do envelhecimento em materiais compósitos	13
2.5 Permeabilidade	36
2.6 Oleodutos	42
2.6.1 Reparo em oleodutos	43
2.6.2 Tratamento superficial nos oleodutos para reparo com compósitos.....	51
2.6.3 Etapas para o tratamento superficial	51
2.6.4 Tipos de tratamentos superficiais	53
2.6.5 Técnicas para reparo de oleodutos.....	53
2.6.6 Norma para reparos com materiais compósitos	54
3. OBJETIVO GERAL	60
4. MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1 Materiais	62
4.1.1 Matriz polimérica.....	62
4.1.2 Reforço.....	64
4.2 Metodologia	64
4.2.1 Fabricação material compósito.....	65
4.2.2 Procedimento de Envelhecimento do material.....	66
4.3 Ensaios	70
4.3.1 Variação de massa	71
4.3.2 Inspeção Visual: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	71
4.3.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	72
4.3.5 Permeabilidade	73
4.3.6 <i>Lap shear</i>	75
RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1 Inspeção Visual	80
5.2 Variação de Massa	86
5.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	87
5.4 Análise Dinâmico-Mecânica	90
5.5 Ensaio de Permeabilidade	99
5.6 <i>Lap Shear</i>	102
6. CONCLUSÕES	107

CAPÍTULO I:
Introdução Geral

1. INTRODUÇÃO

Dutos são estruturas susceptíveis a defeitos que podem ser de projeto, fabricação, corrosão, envelhecimento, os quais são utilizados em larga escala na indústria petrolífera, desde a década de 50, como a maneira mais econômica de transportar petróleo, água e gás. Os reparos nos dutos são de fundamental importância, dado que os produtos transportados apresentam grande poder de contaminação do solo e da água no caso de falha dessas tubulações (Sampaio, 2009).

No Brasil, alguns dutos que transportam derivados de petróleo estão no limite de sua vida útil prevista no projeto original e que, devido a razões econômicas, estão operando o máximo de tempo possível. Entretanto, os riscos de falhas e acidentes podem ser inevitáveis. Com isso, devido à necessidade de se reduzir paradas de manutenção e segurança, alternativas de se ampliar a vida útil vêm sendo utilizadas (Sampaio, 2009).

Ao longo dos anos, muitas técnicas para recuperar oleodutos foram propostas, como o uso de braçadeira bipartida, dupla calha soldada e com enchimento, conectores mecânicos, remoção de defeitos por trepanação, corte e substituição; outra aplicação é o uso de materiais compósitos como material de reparo (Queiroz, 2006).

Em dutos sujeitos à corrosão, compósitos reforçados com fibras têm sido estudados a fim de serem aplicados como reparos (Greenwood, 2001). O uso de materiais compósitos usados com essa finalidade data da década de 90, na reparação de dutos de aço usados para transportar gás e óleo (Venzi, 1993).

A maioria dos polímeros reforçados com fibras é de compósitos constituídos por uma matriz à base de uma resina termorrígida e um reforço estrutural, geralmente fibra de vidro. Esse material apresenta excelentes desempenhos mecânico e térmico, com elevada resistência química e pode ser aplicado em vários setores da indústria petrolífera, principalmente no reparo estrutural de dutos danificados por corrosão (Castellares, 2002).

Na indústria petrolífera, o ambiente no qual o duto está submetido é agressivo, e a adição de reparo realizado com materiais compósitos deve apresentar alta resistência e boa durabilidade. Assim, estudos de envelhecimento acelerado de materiais

compósitos são de grande valia para avaliar os efeitos do envelhecimento nesse material no ambiente em que está inserido.

O envelhecimento de materiais compósitos refere-se ao processo de degradação sofrido pelo material, devido à ação de agentes ambientais nos quais o material está submetido. Quando a exposição ocorre por tempos prolongados, com a combinação de umidade e mudanças de temperatura, os efeitos podem ser significativos e irreversíveis, causando a degradação química da matriz e o descolamento da interface (Bradley e Grant, 1995). São vários os estudos descritos na literatura envolvendo o envelhecimento acelerado de materiais compósitos, mas uma compreensão mais ampla dos efeitos do envelhecimento causados pelos agentes ambientais e da degradação das propriedades desses materiais ao longo do tempo ainda é necessária e precisa ser estudada a fim de aumentar a confiabilidade de reparos fabricados com esses materiais.

Este documento é composto por 6 capítulos. O Capítulo I apresenta uma introdução sobre o assunto abordado. No Capítulo II, são apresentados os aspectos teóricos que caracterizam e fundamentam a compreensão do trabalho através das principais definições pertinentes ao assunto. O Capítulo III apresenta os objetivos gerais do trabalho. O Capítulo IV apresenta a metodologia do trabalho, na qual estão descritos os ensaios realizados: variação de massa, ensaio de adesão (*lap shear*), análise dinâmico-mecânica (DMA), permeabilidade e as caracterizações como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O Capítulo V apresenta os resultados obtidos no trabalho, com as respectivas discussões. E por fim, no Capítulo VI estão descritas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II: **Aspectos Teóricos**

2.ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta a fundamentação básica necessária para o entendimento do trabalho.

2.1 Materiais Compósitos

O termo “material compósito” surgiu em meados do século 20, para designar uma promissora classe de materiais. A palavra “compósito” significa “formando por duas ou mais fases distintas” (Callister e Rethwisch, 2007). Com a finalidade de melhorar a especificação desse material, (Chawla, 2012) classifica como compósito o material cuja fabricação é feita pelo homem, consistindo de duas ou mais fases distintas física e/ou quimicamente distintas, adequadamente arranjadas ou distribuídas e com uma interface de separação e que apresentam características não observadas em nenhum dos materiais isolados.

Um compósito possui dois ou mais componentes, com características químicas e formas diferentes, que são mantidas distintas após o processamento e que possuem uma interface bem definida. Para que cargas sejam transferidas de maneira eficiente para as fibras, elemento de maior resistência mecânica, é necessário que haja boa adesão entre os componentes do compósito (Ferrante, 2002).

Em sua maioria, os materiais compósitos são fabricados a partir de dois elementos: um material base, chamado matriz, e um reforço ou carga, disperso no primeiro. A matriz também é conhecida como fase contínua, e o reforço, como fase dispersa. Esses materiais são separados por uma interface, mas ainda possuem grande capacidade de adesão. Em geral, o propósito da matriz é proteger o reforço do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com meios ácidos ou corrosivos, mantendo o reforço em seu lugar e transferindo a tensão para o reforço.

Assim, para a fabricação de um compósito, faz-se necessária a combinação das duas fases (matriz e reforço) para formar um material com melhor desempenho que os seus constituintes em separado, dando origem a uma nova geração de materiais com melhores propriedades mecânicas (Ventura, 2009).

As aplicações de materiais compósitos poliméricos em estruturas têm permitido uma significativa redução de peso, contribuindo para melhorar a resistência à corrosão

e à fadiga de inúmeros componentes de foguetes, aeronaves, automóveis, plataformas marítimas de petróleo, implantes ortopédicos, entre outros (Neto *et al.*, 2006).

Os materiais compósitos estão enquadrados em três classificações, como mostra a Figura 2.1.



Figura 2.1- Classificação dos materiais compósitos. Fonte: Adaptado (Callister e Rethwisch, 2007).

2.2 Matriz polimérica

As matrizes poliméricas são produtos de uma reação de polimerização oriunda de moléculas orgânicas bifuncionais à base de carbono, contendo átomos de hidrogênio, nitrogênio, cloro, flúor, oxigênio ou enxofre, de baixa massa molar (monômeros) que, sob condições específicas, reagem para formar cadeias poliméricas lineares, ramificadas ou reticuladas de elevada massa molar (Marinucci, 2011).

A fase matriz de um compósito de fibra apresenta várias funções fundamentais para o bom desempenho do material a ser produzido. Entre elas, têm-se a capacidade de ligação com as fibras entre si, agindo como um meio para transmissão e distribuição de tensões para as fibras, entretanto, a sua resistência mecânica e o módulo da matriz é menor comparado ao das fibras. Além disso, espera-se de um material matricial deformação e que a fibra possua módulo de elasticidade muito maior do que a matriz.

Na Figura 2.2 está apresentada a transmissão de carga da matriz para a fibra.

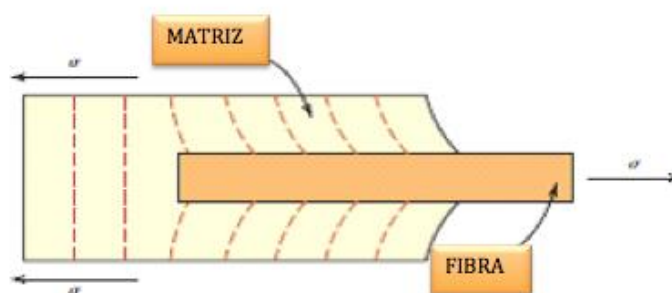


Figura 2.2– Transmissão de carga da matriz para a fibra. Fonte: Adaptado (Callister e Rethwisch, 2007).

Outra função da matriz está na proteção individual das fibras com relação aos possíveis danos superficiais, como por exemplo, resultado de uma reação química com o meio ou abrasão mecânica, bem como evitar a sua aglomeração e fricção que podem gerar defeitos. Essas interações podem introduzir falhas superficiais com a possibilidade da formação de trincas, e por consequência falhas, mesmo com redução intensidade de tensão (Callister e Rethwisch, 2007).

Separadamente, a fase matriz possui relativa plasticidade e maciez, o que proporciona uma barreira à propagação de trinca, e com isso, previne-se a propagação de trincas de uma fibra para outra fibra, o que poderia resultar em uma grande falha.

Para que haja boa escolha na combinação matriz-fibra, é necessária uma ligação resistente entre as fases, visto que o limite de resistência à ruptura do material compósito depende da magnitude desta ligação. Sendo assim, é essencial uma ligação adequada com boa afinidade para intensificar a transferência da tensão da matriz para as fibras.

Os materiais poliméricos são os mais empregados para serem utilizados como matrizes, devido à grande diversidade, quantidade, propriedades e a facilidade de ser fabricados. As matrizes poliméricas incluem os polímeros comerciais termorrígidos e termoplásticos (Callister e Rethwisch, 2007).

À temperatura ambiente, os polímeros termoplásticos amolecem quando aquecidos acima de sua temperatura de transição vítrea ou fundem quando são aquecidos acima da sua temperatura de fusão e se solidificam novamente, quando são resfriados. A maioria deles apresenta cadeias lineares ou ramificadas e, geralmente, não

possuem ligações cruzadas como nos termorrígidos. Os polímeros termoplásticos podem ser reciclados várias vezes com a aplicação de calor (Idol e Lehman, 2004).

Os polímeros termorrígidos são insolúveis e infusíveis, pois apresentam entre as cadeias ligações primárias de alta energia e não são passíveis de rompimento com a ação de solventes ou de calor. A utilização de fluidos que são compatíveis com esse tipo de polímero leva ao inchamento, dado que há a inserção do fluido entre as cadeias, sem o rompimento da ligação. A densidade das ligações cruzadas e o nível de afinidade química entre o fluido inserido e o reticulado determina o grau de inchamento do polímero termorrígido. Assim, polímeros que apresentam elevada densidade de ligações cruzadas possuem menor inchamento (Callister e Rethwisch, 2007).

2.2.1 Resina epóxi

Para a fabricação de um compósito com a utilização de resina para ser matriz, faz-se necessário considerar alguns pontos, como: interação reforços/resina, viscosidade, cinética de cura, custo e capacidade de processamento. A interação fibra/resina está relacionada com o desempenho do compósito e a viscosidade e cinética de cura são fundamentais no processamento.

Resinas epóxis são constituídas, basicamente, por um éter cíclico com dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio, que formam um anel. A incorporação do átomo de oxigênio para formar um anel (ciclo) de três membros causa séria distorção do valor do ângulo tetraédrico normal (que passa de $109,5^\circ$ para $59,2^\circ$ na ligação C-C-O e $61,5^\circ$ para a ligação C-O-C) e, portanto, eleva a tensão no anel. Essa tensão no anel torna o grupo epóxi mais reativo que os outros éteres. Os epóxis simples são nomeados a partir do composto original óxido de etileno ou oxirano. A Figura 2.3 representa a estrutura química de uma resina epóxi (Neto *et al.*, 2006).

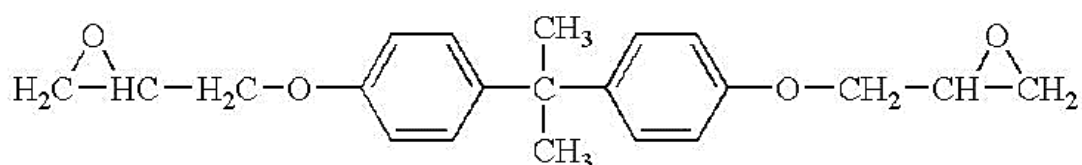


Figura 2.3– Estrutura química de uma resina epóxi. Fonte: (Neto *et al.*, 2006).

A resina epóxi, no contexto das resinas termoendurecíveis, é utilizada amplamente em aplicações industriais e compósitos híbridos devido às suas excelentes propriedades químicas e mecânicas (Chen *et al.*, 2007). Boa resistência química a solventes e elevadas resistências à tração e compressão devem-se ao processo de cura, na qual a resina, que possui baixa massa molar, se transforma em um polímero de infinita massa molar, com estrutura em rede tridimensional contendo segmentos da resina e do agente de cura (Riegel *et al.*, 1999).

Diversos agentes de cura ou endurecedores podem ser utilizados para iniciar o processo de cura, são eles: anidridos, isocianatos, resinas de amino formaldeído, aminas (alifáticas e aromáticas) (Thomas *et al.*, 2007). Entretanto, as propriedades da resina curada dependem da estrutura da resina e também do endurecedor utilizado, da extensão da cura, do tempo e temperatura utilizados na reação (Zhang e Vyazovkin, 2006).

As resinas epóxis apresentam vasta variedade de formulações químicas, a maior parte baseadas no diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Apresentam vantagens adicionais, como: elevada resistência mecânica, química, abrasão, boas propriedades de adesão à fibra, processo de cura sem libertação de voláteis, boa estabilidade dimensional resultante da sua baixa contração (2% a 3%), boa fluidez, baixa absorção de água, facilidade de processamento e temperaturas de aplicação típicas entre 100 a 220 °C.

2.3 Fibras

As fibras são reforços utilizados em compósitos para suportar carregamento mecânico e podem se apresentar na forma contínua ou curta. São responsáveis pelo grau de anisotropia, comportamento de fadiga, propriedades mecânicas longitudinais de resistência, dado que são elas que suportam os carregamentos sofridos pelo material compósito e espera-se que apresentem imunidade à corrosão galvânica (Neto *et al.*, 2006).

São consideradas um meio efetivo de reforço, pois quando fabricadas na forma de fios tem-se uma redução do número de defeitos e, assim, a resistência real tende a se aproximar da resistência teórica do material. Além disso, permitem um elevado valor na relação área superficial/volume e área interfacial fibra/matriz (razão de aspecto) disponível para transferência de carga por unidade de volume de fibra, que aumenta em

função da relação comprimento/diâmetro (Neto *et al.*, 2006).

Há uma região interfacial entre a fibra e a matriz que ocorre em um plano de espessura infinitesimal, de tal forma que, ao longo de sua extensão, a carga é transferida da matriz para a fibra. Durante o carregamento mecânico de um componente, é desenvolvida uma força na superfície da fibra, que se a fibra for suficientemente longa, essa força transmitida produzirá, no limite, a sua fratura e, sendo assim, a fibra terá contribuído plenamente para a resistência do compósito (Franco, 2003).

Define-se um comprimento crítico de fibra que é necessário para o efetivo fortalecimento e enrijecimento do material compósito. Este comprimento crítico (l_c) é dependente do diâmetro da fibra (d) e a sua resistência mecânica (ou tensão) final (σ_f) e da resistência mecânica da ligação fibra-matriz (ou limite de escoamento cisalhante da matriz) (τ_c), de acordo com Equação 2.1:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (2.1)$$

Melhores propriedades globais de compósitos são obtidas quando as fibras são orientadas na direção do esforço e a sua distribuição é uniforme. A Figura 2.4 mostra como as fibras podem estar arranjadas em um compósito (Callister e Rethwisch, 2007).

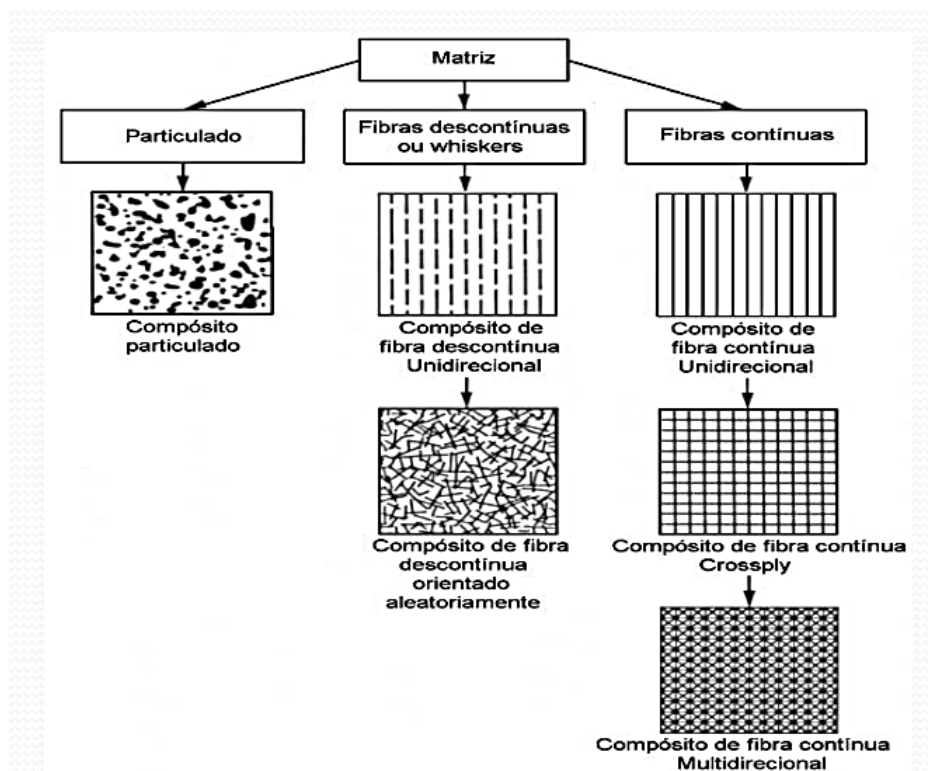


Figura 2.4– Direção que as fibras podem estar arranjadas em um compósito. Fonte: (Daniel *et al.*, 2006).

O reforço mais utilizado para compósitos poliméricos termorrígidos são os tecidos. Os tecidos são formados por fibras que se entrecruzam em posições mutuamente perpendiculares, alternadas nas posições superiores, inferiores ou transversais. O arranjo bidirecional é estabelecido entre as fibras que se estendem pelo comprimento do tecido, conhecidas como urdume, e as perpendiculares a este, denominadas de trama (Botelho, 2002). Na Figura 2.5, está representado um exemplo de um tecido de fibra de vidro com orientação 0/90°.



Figura 2.5– Tecido de fibra de vidro. Fonte: TEXIGLASS,2021.

2.3.1 Fibras de Vidro

Fibra de vidro é um nome genérico, como fibra de carbono ou aço ou alumínio. Assim como diferentes composições de aço ou ligas de alumínio estão disponíveis, existem muitas composições químicas diferentes de fibras de vidro disponíveis comercialmente. As fibras de vidro comuns são à base de sílica (~50-60% SiO₂) e contêm uma série de outros óxidos de cálcio, boro, sódio, alumínio e ferro, como mostra a Tabela 2.1 (Chawla, 2012).

Tabela 2.1- Composições químicas aproximadas de algumas fibras de vidro (porcentagem em massa). Fonte: (Chawla, 2012).

<i>Composição</i>	<i>E glass</i>	<i>C glass</i>	<i>S glass</i>
SiO₂	55,2	65,0	65,0
Al₂O₃	8,0	4	25,0
CaO	18,7	14,0	-
MgO	4,6	3	10,0
Na₂O	0,3	8,5	0,3
K₂O	0,2	-	-
B₂O₃	7,3	5	-

A fibra de vidro tipo E é assim denominada devido às suas propriedades elétricas, é a mais utilizada nas indústrias e que apresenta maior volume de produção e menor custo. A fibra de vidro tipo S possui propriedades mecânicas semelhantes à fibra de vidro tipo E, mas apresenta elevados custos e módulo de elasticidade baixo (Gibson, 2016).

As razões para a utilização da fibra de vidro E em compósitos poliméricos são atribuídas à conjugação de várias características destas fibras, tais como: boa adesão fibra-matriz; elevada resistência mecânica específica; boas propriedades dielétricas; incombustibilidade; estabilidade dimensional e boa resistência aos agentes químicos. Além disso, apresentam preços competitivos, disponibilidade, boa manipulação, facilidade de processamento, elevada relação propriedade/custo e uma elevada resistência mecânica (Silva, 2014).

A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades da fibra de vidro.

Tabela 2.2– Algumas propriedades da fibra de vidro do tipo E. Fonte: Adaptado (Kaw, 2005).

PROPRIEDADES	FIBRA DE VIDRO
Massa específica (kg/m ³)	2,5
Módulo de Young (GPa)	72,4
Coefficiente de Poison (ν)	0,2
Resistência à tração longitudinal (MPa)	3447
Elongação (%)	3,5
Coefficiente de expansão térmica 10 ⁻⁶ K ⁻¹	5,0

2.4 Efeito do envelhecimento em materiais compósitos

O envelhecimento de materiais refere-se ao seu processo de degradação, devido à ação de agentes ambientais aos quais o material está submetido. Os efeitos dos agentes ambientais podem ser pouco significativos, quando a exposição ocorre por um período de curta duração. Porém, quando a exposição ocorre por tempos prolongados com a combinação de umidade e mudanças de temperatura, os efeitos podem ser significativos, causando a degradação química da matriz e o descolamento da interface (Bradley e Grant, 1995).

O envelhecimento dos polímeros utilizados na fabricação de materiais compósitos pode ser classificado em duas categorias: envelhecimentos físico e químico. O envelhecimento físico é caracterizado por mudanças na conformação molecular, sem que haja alteração na integridade estrutural das moléculas, ou seja, um processo reversível. É a manifestação de uma lenta evolução do polímero em direção à estabilidade termodinâmica, com mudanças dependentes do tempo no volume, entalpia, entropia e propriedades mecânicas. O envelhecimento físico pode ocorrer durante longas exposições do material a temperaturas elevadas abaixo da T_g, que, para termorrígidos pode envolver a redução no volume livre e mudanças na conformação molecular. As mudanças na conformação molecular resultam em aumentos no módulo de Young, tensão de escoamento, densidade, viscosidade e reduções no relaxamento de fluência e cisalhamento (Odegard e Bandyopadhyay, 2011).

Em temperatura elevada acima da T_g , o polímero está no estado borrachoso e as conformações moleculares estão em equilíbrio. Quando o polímero é resfriado até a T_g , há uma relação direta entre redução de volume livre com a temperatura. Ao chegar na T_g , essa relação deixa de ser linear e mudanças conformacionais necessárias para manter uma estrutura de equilíbrio são restringidas pela mobilidade reduzida (aumento dos tempos de relaxamento) nas temperaturas mais baixas. As cadeias emaranhadas dos polímeros amorfos não conseguem mais reduzir um grande volume livre, como no estado borrachoso. No entanto, com o passar do tempo, a estrutura molecular irá se reconfigurar para uma estrutura de equilíbrio através do processo de envelhecimento físico. O efeito do envelhecimento físico é reduzir a mobilidade da cadeia e o volume livre do polímero, o que reduz a mobilidade e a solubilidade das moléculas difusoras (Maxwell e Roberts, 2008).

No caso do envelhecimento químico, há uma degradação irreversível da estrutura molecular causada por mecanismos como a cisão de cadeias, mudanças na densidade de ligações cruzadas, oxidação e despolimerização. Na maioria das aplicações, os dois tipos de envelhecimento (físico e químico) ocorrem simultaneamente (Barbosa *et al.*, 2017).

Quando um material compósito é submetido a um ambiente com umidade, a quantidade de água absorvida pela matriz é diferente da absorvida pelo reforço, sendo a difusão de umidade um fenômeno dominado pela matriz. Assim, campos de deformação e tensões localizadas nos compósitos fibrosos são formados, devido à incompatibilidade entre a expansão volumétrica induzida pela umidade na matriz e nas fibras, reduzindo o desempenho mecânico. A falha, em muitos casos, ocorre na região interfacial, devido às reações químicas e/ou plastificação, quando impurezas (geralmente água) penetram na interface (Ray, 2006).

A radiação ultravioleta é um dos fatores mais efetivos para a degradação de materiais orgânicos através de fotooxidação. Esse é um fator decisivo com respeito ao tempo de vida de polímeros, que são expostos às intempéries. A radiação ultravioleta causa modificações químicas irreversíveis que afetam as propriedades mecânicas de materiais orgânicos. Essa degradação pode tornar os materiais quebradiços com perda de resistência e mudança de cor (Rodrigues, 2007).

Para fins de estudos da degradação de materiais e pelo longo período de tempo para a avaliação com o envelhecimento natural, alternativas são utilizadas para simular

as condições ambientais em um curto espaço de tempo com o uso de ensaios de envelhecimento acelerado.

Os ensaios de envelhecimento acelerado facilitam os estudos, devido à vantagem da rapidez, o que fornece dados do material por um longo tempo de exposição às situações ambientais. Essas situações possuem intensidades elevadas, com a finalidade de acelerar o processo de degradação (Rodrigues, 2007).

Os dados obtidos no envelhecimento acelerado não podem ser diretamente comparados com os dados do envelhecimento natural, porém estudos já foram realizados com esse intuito, como (Tian e Hodgkin, 2010). O estudo mostrou um comparativo entre um material compósito de fibra de carbono com matriz epóxi utilizado para revestimento em uma aeronave 737-200, que esteve em serviço por um período de 20 anos com um sistema similar de resina epóxi com fibra de carbono, que foi envelhecido sob condições aceleradas. Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier mostraram que as mudanças moleculares foram pequenas e ocorreram apenas nas áreas superficiais (internas) não pintadas do compósito. As mudanças nos materiais comerciais durante o envelhecimento em serviço foram mais semelhantes às de um compósito que envelheceu de forma acelerada a 120 °C por 3.000 h, mas incluíram duas mudanças químicas não vistas anteriormente. Houve um aumento no número de moléculas de hidrocarbonetos alifáticos, bem como uma diminuição no número de moléculas contendo SO₂.

O efeito da umidade e da temperatura em materiais compósitos foi analisado por diversos autores. (Zhou e Lucas, 1999a) analisaram esse efeito através de ensaios térmicos, mecânicos e químicos. De acordo com os estudos realizados por esses autores, foi observado que a absorção de água pela resina polimérica pode ser representada por três formas, podendo ser por processos reversíveis ou irreversíveis. A primeira forma, e de fácil remoção, é a presença de água livre, na qual não se tem ligação à estrutura do polímero e esta tende a ficar armazenada em vazios e microtrincas. Na segunda forma, tem-se a ligação das moléculas de água com a cadeia polimérica, por meio de pontes de hidrogênio, denominada ligação tipo I. A ligação tipo I ocorre quando a exposição à umidade e temperatura da resina polimérica é por um curto período, apresentando energia de ativação mais baixa proporcionando fácil remoção, sendo caracterizada como um processo reversível. Na terceira forma, conhecida como ligação tipo II, também há ligação das moléculas de água com pontes

de hidrogênio, porém há a formação de multi-sítios de conexão, que formam ligações cruzadas secundárias. A ligação tipo II, diferentemente da tipo I, apresenta uma energia de ativação maior, sendo mais difícil de ser removida por dessecção, assim, é considerada um processo irreversível. Foi observado também que as três formas de absorção de água pela resina epóxi inicialmente promoveram uma redução nos valores de temperatura de transição vítrea T_g , devido à ligação tipo I, que hidrolisa algumas interações de van der Waals e pode diminuir a reticulação da resina, o que confere uma maior mobilidade à cadeia polimérica. Passado este estágio de saturação inicial, foi observado um aumento da T_g , devido às ligações tipo II com a resina, o que promoveu a formação de ligações cruzadas secundárias. A Figura 2.6 apresenta como são as ligações tipo I e tipo II.

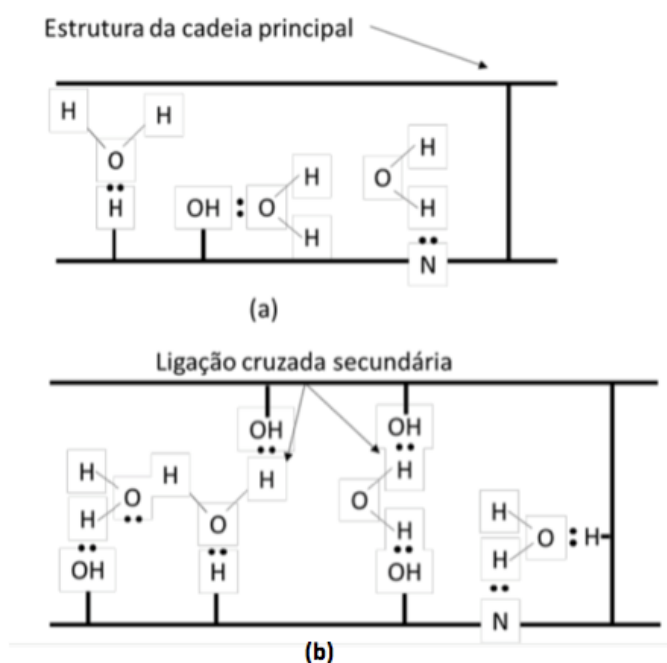


Figura 2.6 – (a) Molécula de água ligada à resina através de uma ligação de hidrogênio. (b) Ligação tipo II. Molécula de água ligada à resina através de ligações de hidrogênio em multi-sítios de conexão. Fonte: Adaptado Zhou e Lucas (1999).

Stocchi *et al.* em 2006 analisaram o envelhecimento em água de compósitos de fibra de vidro/resina epóxi usados em tubos para transporte de óleo. Foram investigados com ênfase especial sobre seu efeito no comportamento de impacto e flexão. Diferentes condições de envelhecimento foram utilizadas para simular o ambiente de trabalho do material, são elas: i) 80 °C na estufa, ii) temperatura ambiente (20 °C) em água destilada e iii) 80 °C em água destilada, por um período de 135 dias e foram comparadas às

amostras não-envelhecidas (Stocchi *et al.*, 2006). As amostras foram cortadas diretamente dos tubos na direção longitudinal. Os resultados de porcentagem de mudança de massa em função do tempo de envelhecimento estão apresentados na Figura 2.7 para as temperaturas de 20 °C e 80 °C. O aumento contínuo de massa foi claramente observado para imersão a 80 °C em água destilada, e o que poderia indicar a existência de um processo irreversível, o que induz a uma mudança significativa de massa na escala de tempo da difusão. Por outro lado, para a imersão a 20 °C, houve uma pequena absorção de água inicial, que se manteve relativamente constante no tempo experimental estudado. Assim, a junção de duas condições água destilada mais aumento de temperatura (de 20 °C para 80 °C) proporcionou maior porcentagem de água absorvida, quando comparada às amostras de referência no processo, devido, provavelmente, à uma condição de processo irreversível.

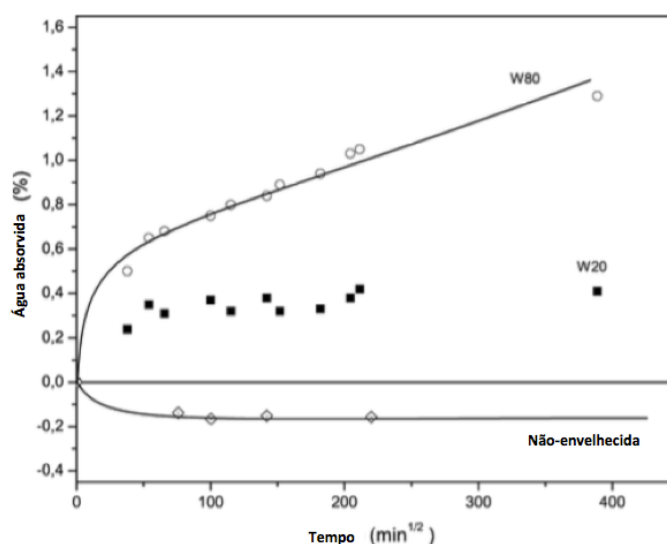


Figura 2.7- Porcentagem de mudança de massa em função do tempo de envelhecimento por imersão em água nas temperaturas de 20 °C e 80 °C. Fonte:

Adaptado de Stocchi *et al.*, 2006.

Os resultados de análises dinâmico-mecânicas obtidos por Stocchi *et al.*, 2006, são mostrados na Figura 2.8. As amostras envelhecidas por imersão em água a 80 °C apresentam um valor de temperatura de transição vítrea ligeiramente maior do que as envelhecidas a 20 °C e das amostras envelhecidas na estufa a 80 °C. Em todos os casos, houve um deslocamento de T_g para temperaturas mais elevadas para as amostras envelhecidas, mas essa alteração foi mínima a 20 °C, quando comparadas às amostras

de referência. Esse aumento da temperatura de transição vítrea está relacionado a um aumento na densidade de ligações cruzadas. Entretanto, apesar do aumento na densidade das ligações cruzadas, com o envelhecimento foi observada uma redução no módulo de armazenamento para a condição de 80°C em água, bem maior para a envelhecida a 20°C, provavelmente devido ao envelhecimento em altas temperaturas o que pode refletir na perda das propriedades elásticas do material, além disso a água destilada a altas temperaturas é considerada um ambiente agressivo devido à falta de impurezas e íons.

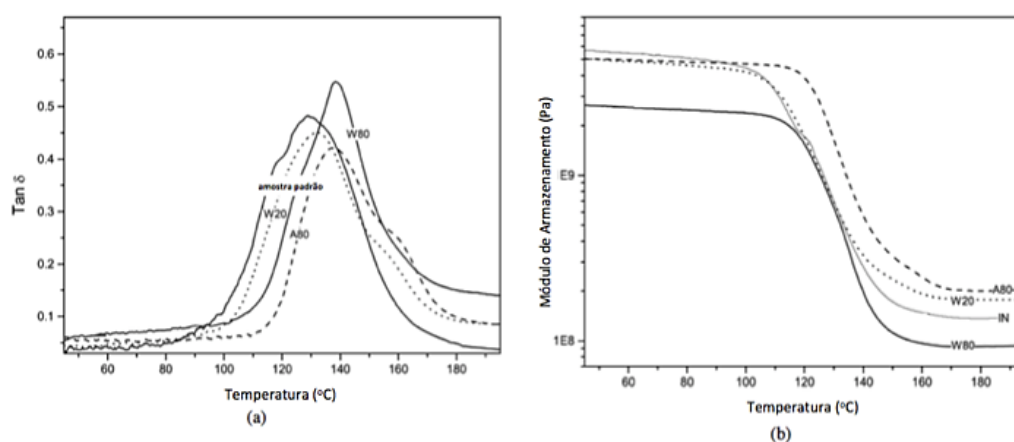


Figura 2.8- Propriedades dinâmico-mecânicas em função da condição de envelhecimento. a) $\tan \delta$. b) Módulo de armazenamento para as amostras amostras padrão e envelhecidas em 80 °C na estufa (A80), temperatura ambiente (20 °C) em água destilada (W20) e 80 °C em água destilada (W80). Fonte: Adaptadas de Stocchi et al, 2006.

As análises de impacto obtidas por Stocchi et al, 2006, mostraram que o envelhecimento na água a alta temperatura afeta, significativamente, o comportamento de impacto de tubos de plástico reforçados com fibra de vidro. De acordo com os resultados de absorção de água, as propriedades de impacto são reduzidas pelo efeito conjunto da água e da temperatura elevada. A redução de mais de 40% na resistência ao impacto pode ser consequência do processo de degradação observado nos resultados da absorção de água. A energia total absorvida durante os testes de impacto não mostrou diferenças significativas nas amostras de 20 °C em água e 80 °C no ar, em comparação com o valor de referência. A Figura 2.9 mostra o resultado obtido para o teste de

resistência ao impacto.

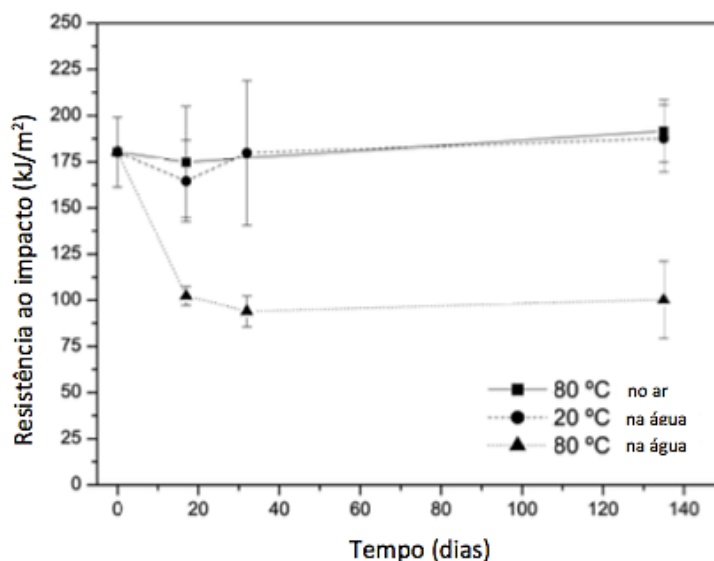


Figura 2.9 - Valores de resistência ao impacto em função do tempo de envelhecimento para compósitos submetidos a diferentes condições de envelhecimento. Fonte: Adaptado de Stocchi *et al*, 2006.

Os resultados obtidos para os testes de flexão foram bem semelhantes aos resultados do teste de impacto, caracterizado pela redução da propriedade com o envelhecimento em água na temperatura de 80 °C.

Os resultados obtidos na análise de microscopia eletrônica de varredura mostram um comparativo entre a amostra não-envelhecida e a amostra envelhecida em água a 80 °C, apresentados na Figura 2.10. Foi observado que a amostra não-envelhecida apresenta uma boa adesão interfacial entre a resina e a fibra de vidro, já na amostra envelhecida é perceptível elevada remoção da matriz após os 135 dias de envelhecimento.

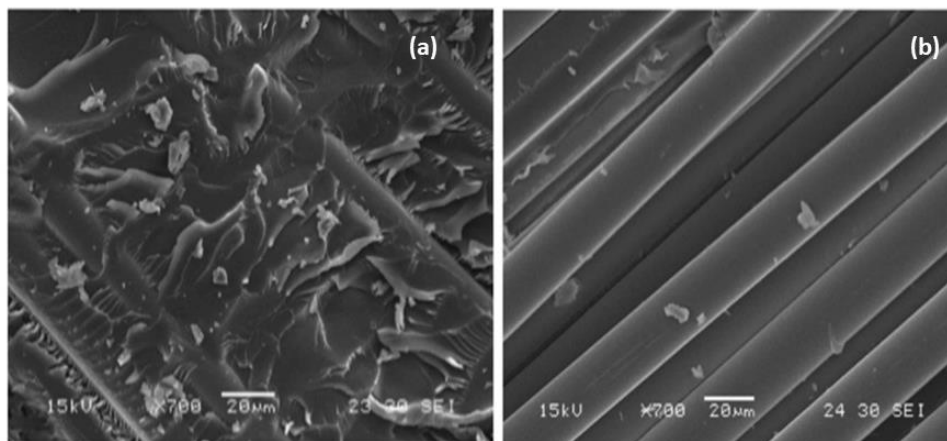


Figura 2.10 – Microscopia eletrônica de varredura (a) Amostra não-envelhecida. (b) Amostra envelhecida em água a 80 °C. Fonte: (Stocchi *et al.*, 2006).

(Ray, 2006) estudou a resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) de compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e fibra de vidro/resina epóxi em testes de absorção de água realizados nas temperaturas de 60 e 70 °C e 50 e 70 °C, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que os valores de resistência foram de no mínimo o dobro para fibra de carbono/resina epóxi durante toda a análise, como pode ser observado na Figura 2.11.

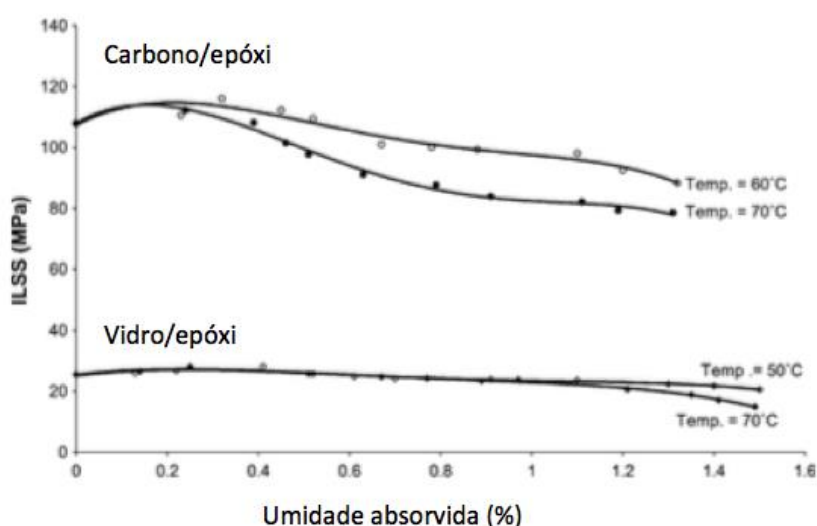


Figura 2.11– Comparação dos valores de ILSS dos compósitos de fibra de carbono/resina epóxi e fibra de vidro/resina epóxi com a umidade absorvida em duas condições higrotérmicas diferentes. Fonte: Ray, 2006.

O comportamento observado era esperado e pode ser atribuído aos seguintes fatores: a resistência das fibras de carbono é maior do que as de vidro, a espessura das fibras de carbono é menor do que as de vidro. Além disso, as análises de MEV comprovaram que há maior aderência da matriz epóxi danificada com a fibra de carbono do que com a fibra de vidro, como pode ser visto na Figura 2.12. Para a fibra de vidro/epóxi, foi observada a ausência do contato resina/fibra e a presença de trincas interfaciais na superfície fraturada, comprovando-se assim que o processo de difusão da água depende da difusividade, do arranjo e morfologia dos constituintes individuais e de suas frações volumétricas relativas.

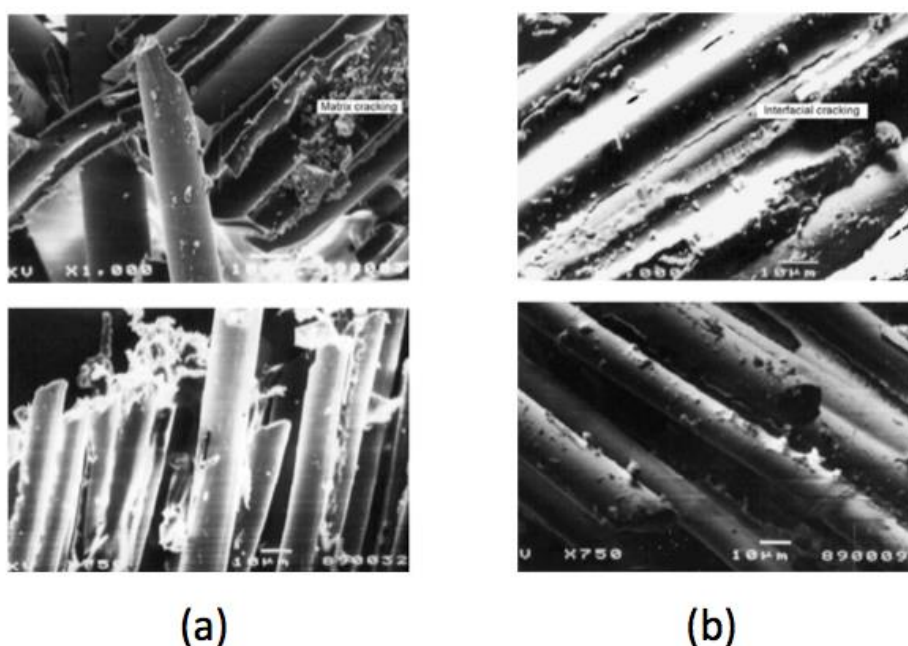


Figura 2.12– MEV após ensaio de ILSS de fibra de carbono/epóxi (com trinca na matriz) (a) e de fibra de vidro/epóxi (com trinca na interface) (b). Fonte: Ray, 2006.

(Barjasteh *et al.*, 2009) realizaram o envelhecimento térmico em um compósito híbrido reforçado com fibras unidirecionais (vidro/carbono) e resina epóxi, submetido a 180 °C e 200 °C por um período de 8736 h (364 dias). O compósito é formado por resina epóxi composta internamente por fibra de carbono e envolvidas por fibra de vidro. O objetivo foi verificar a cinética de oxidação das camadas mais internas do compósito através de um modelo de reação-difusão, com a finalidade de determinar os perfis de concentração de oxigênio e espessura da camada oxidada, bem como as propriedades mecânicas após esse período de exposição. Foi observado que a camada externa que oxidou serviu como uma camada que impediu a difusão de oxigênio para

as camadas mais internas (fibra de carbono), ou seja, protegeu a resina epóxi de uma oxidação mais profunda, como mostra a Figura 2.13.

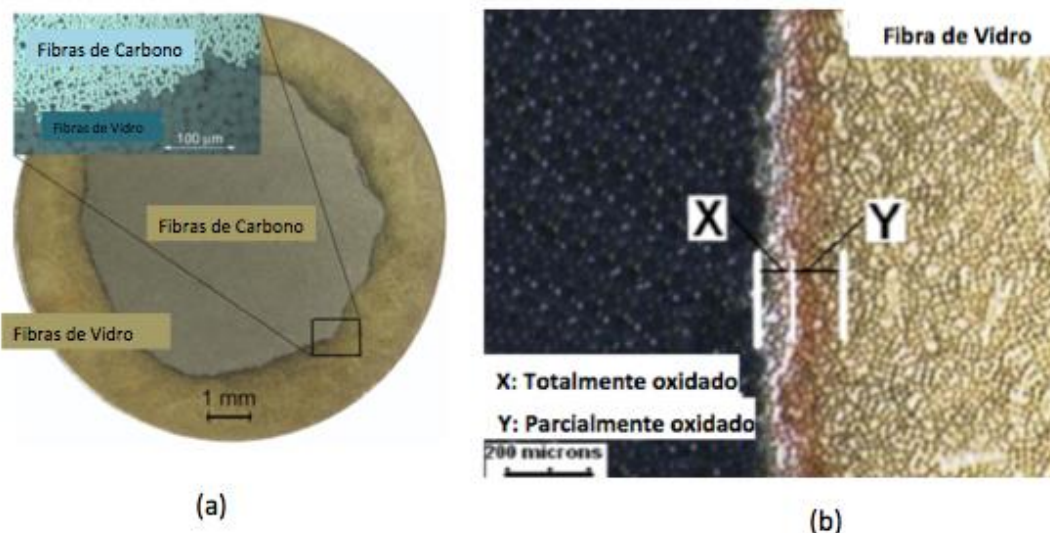


Figura 2.13- (a) Sessão transversal do compósito híbrido, mostrando o núcleo de carbono com fibra de vidro ao redor. (b) Seção transversal da haste composta híbrida envelhecida termicamente no ar a 180 °C por 672 h. Fonte: Barjasteh et al., 2009.

Também foi observado por (Barjasteh *et al.*, 2009) que a resistência à tração permaneceu essencialmente inalterada pela oxidação térmica após 52 semanas de exposição, como mostra a Figura 2.14.

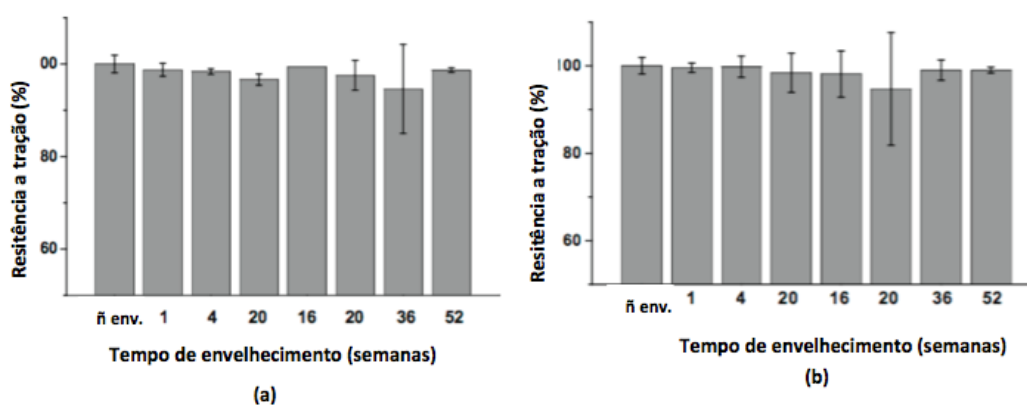


Figura 2.14- Resistência à tração do compósito híbrido exposto em (a) 180 °C e (b) 200 °C em ar por 52 semanas. Fonte: Barjasteh *et al.*, 2009.

(Polanský *et al.*, 2009) estudaram a influência do tratamento térmico acelerado do laminado termorrígido de resina epóxi reforçado com fibra de vidro Lamplex® FR-4 (usado para fabricação de placas de circuito interno) na sua temperatura de transição vítrea. O compósito foi exposto a tratamentos térmicos em temperaturas de 170 °C a 200 °C por tempos de 10 a 480 h em uma estufa, como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Resumo das temperaturas e tempos de tratamento térmico. Fonte: Polansky et al., 2009.

Temperatura (°C)	Tempo (h)
170	96,192,288,384,480
180	48,96,120,144,168
190	24,48,72,84
200	10,15,20,25,30

A alteração dos valores de Tg ao longo do envelhecimento térmico foi posteriormente utilizada para o gráfico de Arrhenius do substrato. Foi observado que a temperatura de transição do vítrea diminui rapidamente com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 2.15 (Polanský *et al.*, 2009).

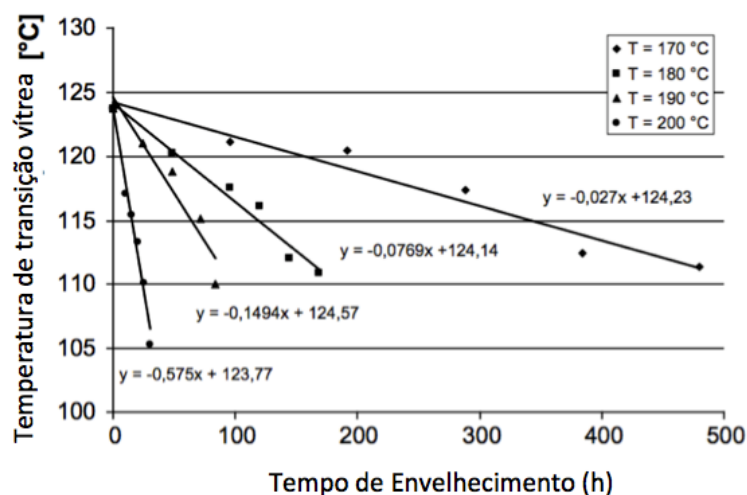


Figura 2.15- Influência da temperatura e tempo de tratamento na temperatura de transição vítrea. Fonte: Adaptado de Polansky et al., 2009.

Na análise de DMA, mostrada na Figura 2.16, observa-se que as amostras, na maioria das vezes, apresentaram um máximo (processo de relaxamento), que é a temperatura na qual o material polimérico sofre a mudança máxima na mobilidade das cadeias poliméricas, definição que corresponde à temperatura de transição vítrea. Em alguns casos (para amostras mais envelhecidas), outro processo de relaxamento menos pronunciado também foi registrado pela DMA. Este relaxamento menos pronunciado provavelmente corresponde a mudanças na estrutura interna do laminado (Polanský *et al.*, 2009).

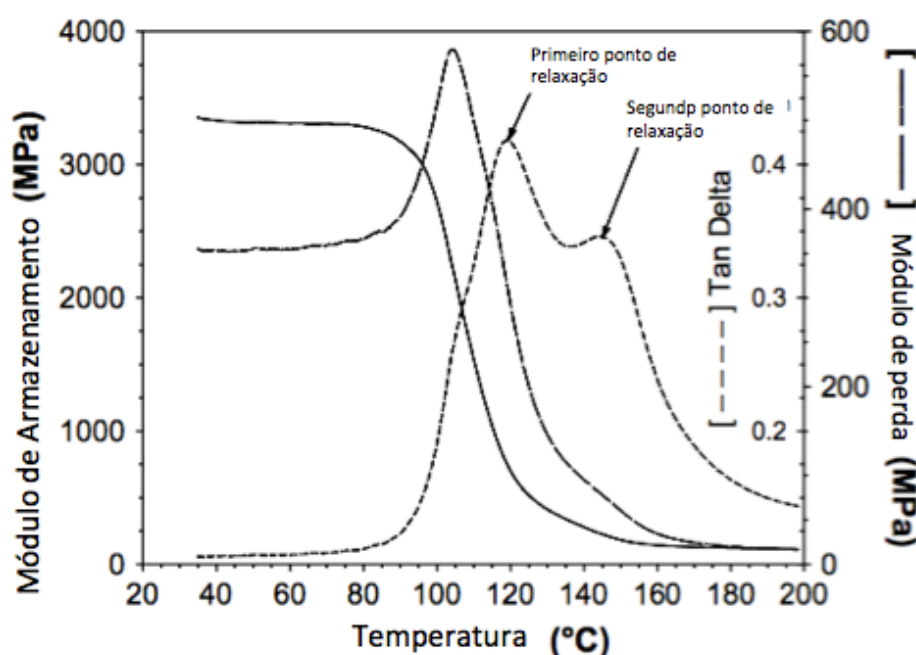


Figura 2. 16- Resultados de DMA da amostra após tratamento térmico de 200 °C por 30 h. Fonte: Adaptado de Polansky *et.al*, 2009.

Como observado anteriormente, o DMA também registrou outro processo de relaxamento (menos pronunciado) nas amostras mais envelhecidas. Para verificação deste processo, foram examinadas as estruturas superficiais e internas do laminado testado. Assim, amostras de material virgem e envelhecido tratadas a uma temperatura de 200 °C por 30 h foram analisadas, como mostra a Figura 2.16. A análise microscópica da amostra mostra a presença de pequenas regiões de pronunciada degradação, tanto na superfície quanto na estrutura interna, que são, provavelmente, as

causas da delaminação microscópica e do menor processo de relaxamento. A Figura 2.17 mostra imagens de MEV para a temperatura de 200 °C (Polanský *et al.*, 2009).

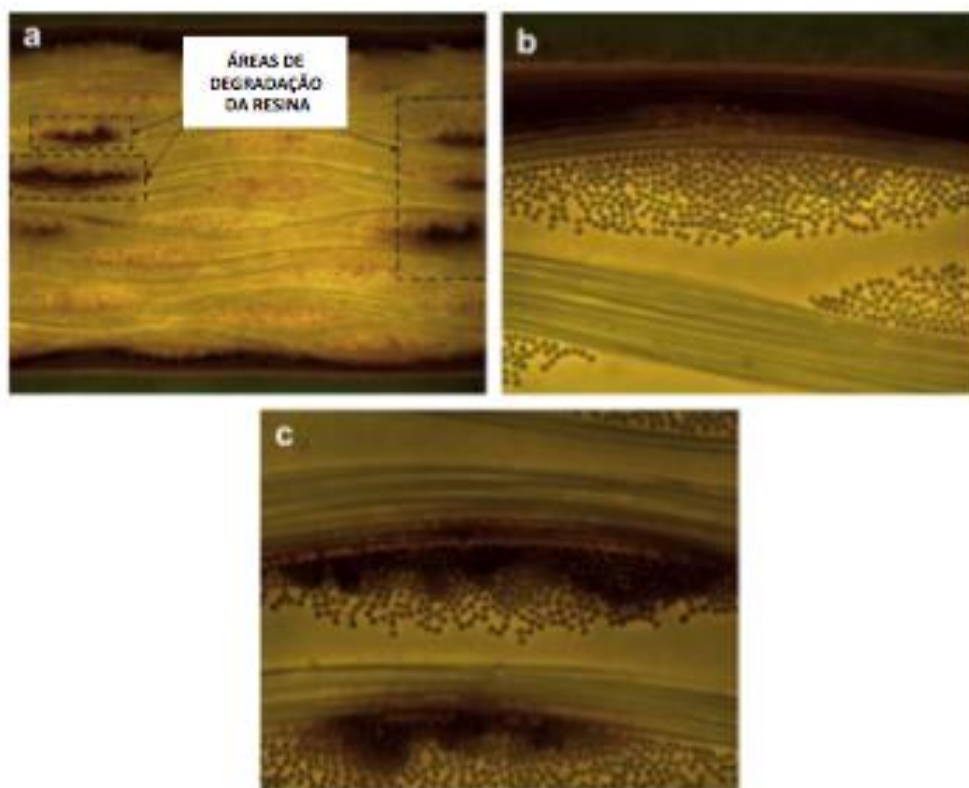


Figura 2.17- Análise do laminado envelhecido (200 °C por 30 h): (a) todo o corte, (b) borda da amostra, (c) meio da amostra. Fonte: Adaptadas de Polansky *et.al*, 2009.

Souza Rios e colaboradores 2016, estudaram o envelhecimento acelerado de materiais compósitos resina poliuretano/epóxi/fibra de vidro utilizados em pás eólicas. O objetivo foi avaliar o comportamento mecânico, térmico e morfológico durante o envelhecimento acelerado em três espessuras (1, 3 e 6 mm) de placas compósitas epóxi/fibra de vidro recobertas com poliuretano. Uma câmara de envelhecimento acelerado (Umidade/temperatura/UV) simulou mecanismos naturais de intemperismo por 45, 90, 135 e 180 dias com um ciclo de radiação UVB a 60 °C por 6 h, seguido da exposição a 6 h de vapor a 50 °C com 100% de umidade, de acordo com a norma ASTM G154-06. Os resultados exibidos Figura 2.18 apresentam os módulos de elasticidade e resistência à tração em compósitos de 1 mm, 3 mm e 6 mm de espessura nas condições avaliadas no período de 180 dias. Houve uma redução de 10% no módulo de elasticidade entre as condições das amostras padrão e após 180 dias de degradação para a amostra de 1 mm de espessura (8,39 GPa para 7,55 GPa) e uma queda de 4,8% para

3 mm de espessura (9,05 MPa para 8,62 MPa). Para os corpos de prova com 6 mm de espessura houve uma redução no módulo de elasticidade até 90 dias de degradação (6 GPa), seguido por um aumento até o estágio final de degradação de 180 dias (7 GPa). Estes resultados mostram que corpos de prova com menor espessura são mais suscetíveis à degradação acelerada imposta pela câmara, indicando uma redução mais pronunciada do módulo de elasticidade na superfície após o envelhecimento. A degradação dos polímeros é iniciada com cisão de cadeia, seguida de ramificação, reticulação e, finalmente, a formação de ligações duplas. Uma das alterações irreversíveis causadas pela fotodegradação é a perda de regiões amorfas, devido à formação de ligações cruzadas, às quais pode ser atribuída a mudança no módulo de elasticidade das amostras. As três espessuras apresentaram decréscimo na resistência à tração após 180 dias de degradação: 17,3% para o compósito de 1 mm de espessura (53,71 MPa para 44,41 MPa), 10,4% para o compósito de 3 mm de espessura (52,97 MPa para 47,44 MPa) e 14,8 % para o compósito de 6 mm de espessura (60,78 MPa para 51,78 MPa). Os compósitos de 1 mm de espessura foram mais afetados pela degradação acelerada, indicando que a diminuição na resistência à tração também foi mais pronunciada na superfície.

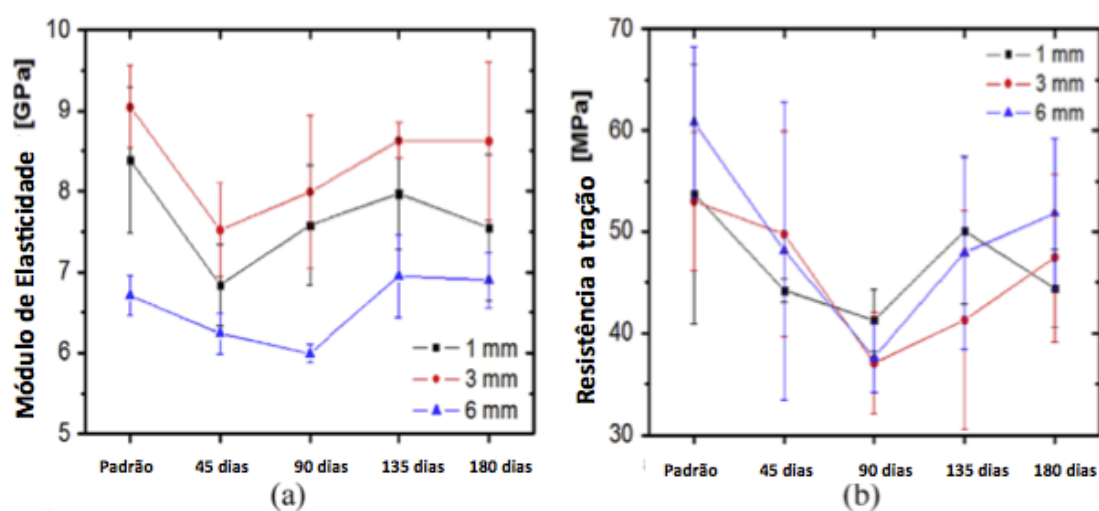


Figura 2.18- Propriedades mecânicas dos compósitos: (a) módulo de elasticidade (b) resistência à tração. Fonte: Adaptado de (De Souza Rios *et al.*, 2016).

Também foi observada a degradação na interface fibra-matriz exposta à radiação e o descolamento da matriz e fibras, como mostra a Figura 2.19. A degradação da interface fibra-matriz ocorreu na parte externa do compósito de acordo com o progresso da degradação. Os ciclos de radiação UVB e umidade afetaram a ligação fibra-matriz, resultando em perda de adesão. Isso sugere que a absorção de umidade ocorreu pela difusão volumétrica (a cinética de absorção geralmente segue a lei de Fick).

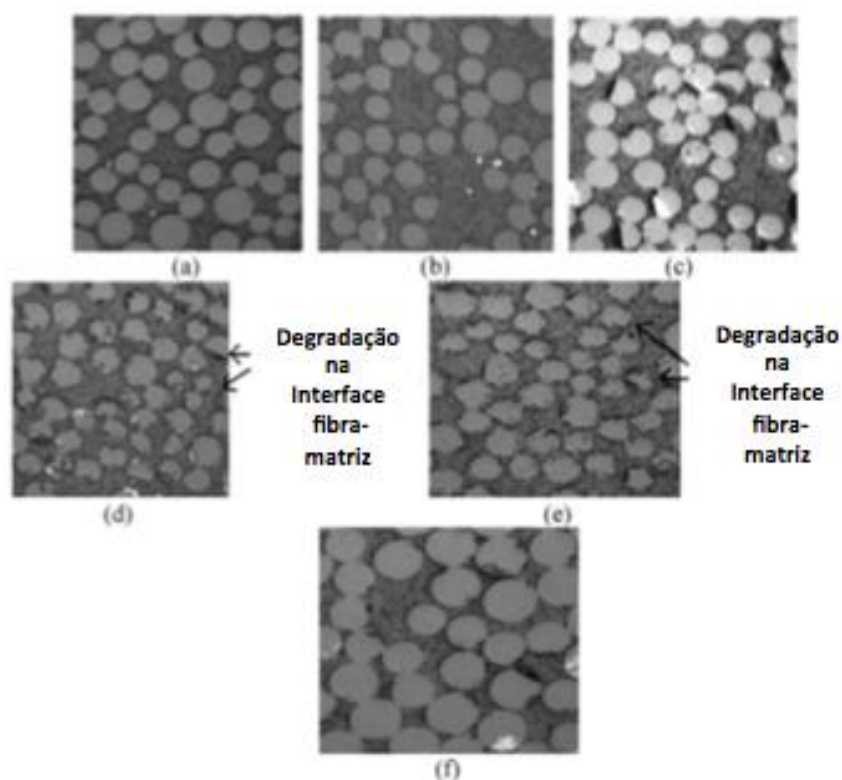


Figura 2.19- Corte transversal externo dos compósitos em: (a) não-envelhecido, (b) 45, (c) 90 (d) e 135 (e) 180 dias de degradação (ampliação de 1000x). (f) Seção transversal interna de uma amostra após 180 dias de degradação (ampliação de 1000x). Fonte: Adaptadas (De Souza Rios *et al.*, 2016).

(Lu *et al.*, 2016) estudaram os efeitos sinérgicos envolvidos na degradação ambiental de compósitos reforçados com diferentes tipos fibra de vidro, bem como resinas, como mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4– Materiais usados para fabricação dos 6 materiais compósitos. Fonte: (Lu *et al.*, 2016).

Compósito	Matriz	Fibra de Vidro	Fração (%)
A	Ester vinílico epóxi	ECR-1	75
B	Ester vinílico epóxi	E	75
C	Ester vinílico epóxi	ECR-2	80
D	Poliéster	ECR-2	80
E	Epóxi	ECR-2	80
F	Resina Padrão (não especificada)	ECR-2	80

Os compósitos foram separados em dois grupos. No primeiro grupo, três compósitos (A, B e C) com vidro E, ECR-1 e fibra de vidro ECR-2 (mais resistentes em ambientes agressivos), foram testados para avaliar o efeito da fibra na degradação de compósitos. No segundo grupo, um tipo de fibra, o vidro ECR-2 (resistente a ambiente ácido), foi usado com quatro diferentes polímeros: poliéster, éster vinílico, epóxi e uma resina padrão (não especificada pelo proprietário) para determinar o efeito da matriz nos processos de degradação nos compósitos C, D, E e F (Lu *et al.*, 2016).

O envelhecimento foi realizado em uma câmara de envelhecimento acelerado, na qual foram realizados testes individuais de UV e condensação, como também a combinação de ambos. Os testes de radiação foram realizados por um período de 1000 h a 80 °C. Nos testes de condensação de água, os corpos de prova foram continuamente expostos à condensação de vapor de água deionizada (DI) a 60 °C por 1000 h com $92 \pm 2\%$ de umidade relativa. Nos ensaios cíclicos de radiação UV e condensação de água, os compósitos foram expostos a ciclos alternados consistindo de 16 h de UV a 80 °C seguido de 8 h de condensação de água a 60 °C por 1000 h. As umidades relativas foram de $33 \pm 2\%$ e $92 \pm 2\%$, respectivamente (Lu *et al.*, 2016).

Na Figura 2.20 estão apresentadas as mudanças médias de massa obtidas a partir dos seis compósitos. Nos compósitos estudados, apesar de possuírem três diferentes tipos de fibras de vidro e quatro resinas poliméricas diferentes, as respostas individuais ao UV, condensação de água e a combinação dos envelhecimentos foram bastante semelhantes. Como esperado, todos eles perderam massa sob exposição aos raios UV (Fig. 2.20 (a)). Além disso, como esperado, todos ganharam massa, quando expostos à condensação de água (2.20 (b)). Sob a ação combinada de ambos UV e condensação, todos eles perderam massa (2.20 (c)). As mudanças nas massas dentro

das 1000 h de testes não foram grandes, mas significativas o suficiente para detectar o efeito dos três ambientes diferentes nos compósitos (Lu *et al.*, 2016).

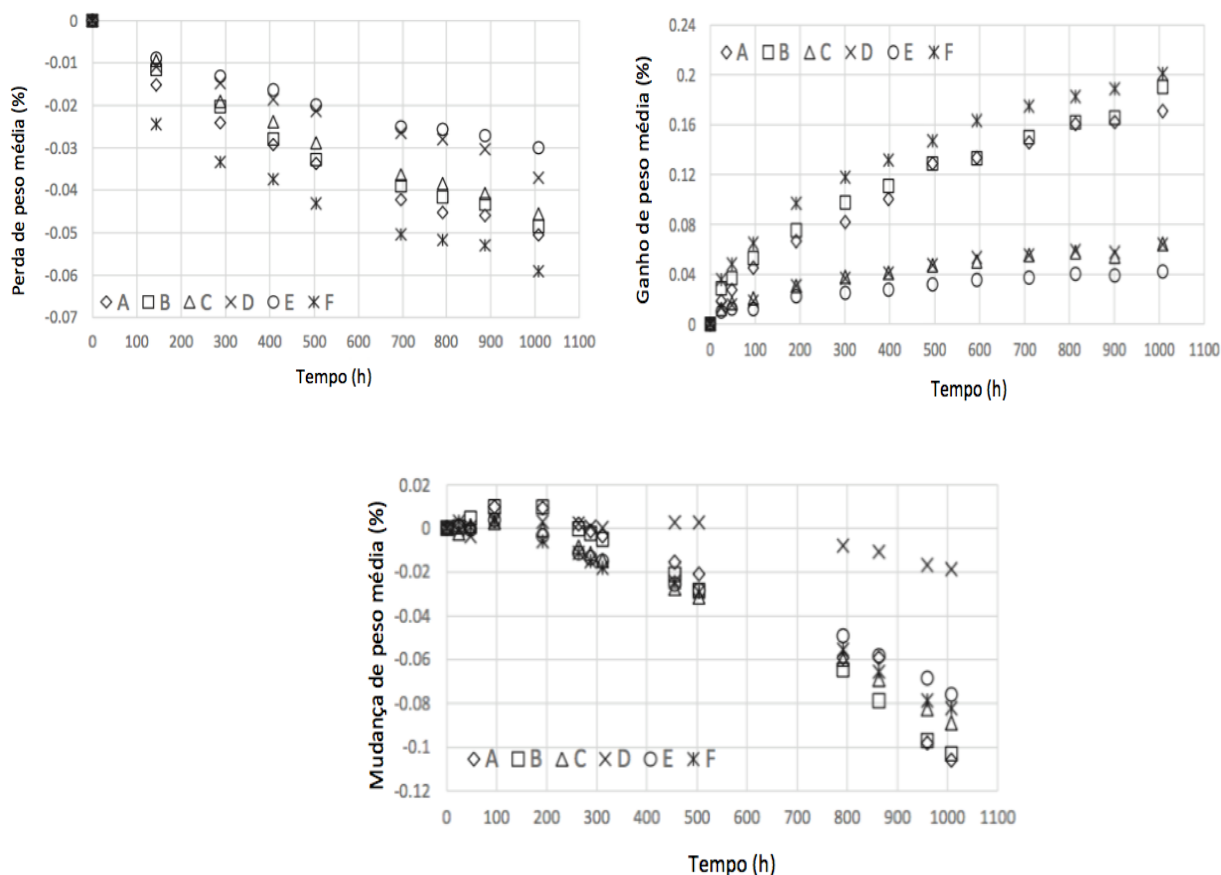


Figura 2.20– Mudanças de massa média para (a) efeito da radiação UV (b) condensação de água e (c) ciclos de UV e condensação Fonte: (Lu *et al.*, 2016).

Se as somas das variações de massa sob as exposições individuais forem comparadas com as mudanças na massa sob a condição combinada de UV/condensação, um efeito muito interessante pode ser observado imediatamente (Fig. 2.21). As somas dos efeitos individuais sobre as mudanças de massa são positivas e muito menores do que as mudanças na massa sob os ambientes combinados, que são não apenas maiores, mas também negativos. Isto demonstra claramente que os efeitos sinérgicos no envelhecimento sob UV/condensação/temperatura/tempo dos seis compósitos são bastante fortes e apresenta danos muito superiores aos efeitos individuais. As perdas médias de massa sob condições cíclicas para todos os seis compósitos foram cerca de 100% maiores que os ganhos de massa da superposição

simples dos ambientes de UV e condensação para os mesmos compósitos (Lu *et al.*, 2016).

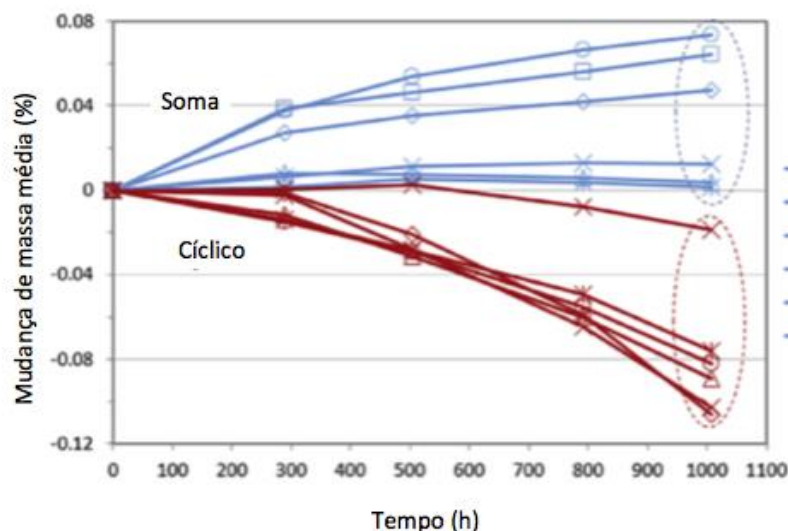


Figura 2.21- Mudanças de massa para seis compósitos testados sob alternância cíclica de UV/condensação e as somas de mudanças de massa sob condições individuais de UV e condensação com o tempo. Fonte: Adaptado de Lu *et al.*, 2016.

Para explicar o efeito sinérgico observado neste trabalho (Lu *et al.*, 2016), formulou-se uma nova hipótese de iniciação e progressão dos danos nos polímeros reforçados com fibra de vidro sujeitos a UV e condensação de água, apoiada por um novo modelo de envelhecimento sinérgico. De acordo com o modelo criado, sob a ação combinada da UV e condensação da água, na qual, pequenas partículas são formadas primeiramente nas superfícies poliméricas expostas à radiação UV. As partículas são subsequentemente removidas pela água que se move lentamente, causada pela condensação, que expõe novas superfícies poliméricas não danificadas ao ciclo de UV. Isso cria uma erosão superficial muito mais severa do que apenas UV. Usando o novo modelo ainda muito preliminar, as partículas de polímero formadas pela radiação UV encontradas nas superfícies dos compósitos testados foram avaliadas quanto à sua resposta à limpeza da água durante o ciclo de condensação. Foi determinado que a maioria das partículas formadas durante o teste de envelhecimento combinado é removida por condensação de água. Esta previsão foi verificada com sucesso por

observações de microscopia eletrônica de varredura nos compósitos envelhecidos ambientalmente, mostrados na Figura 2.22.

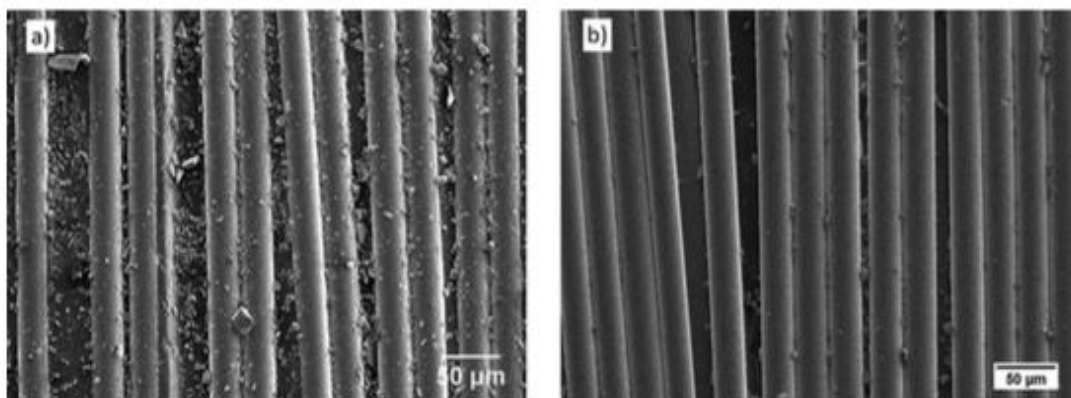


Figura 2.22- Imagens de MEV de compósitos tipo-E após (a) radiação UV e (b) condensação UV e água. Fonte: Adaptadas de Lu *et.al.*, 2016.

(Wang *et al.*, 2016) estudaram o efeito da umidade e do tempo no envelhecimento higrotérmico nas propriedades estruturais da resina epóxi novolaca. A resina curada sofreu um processo de envelhecimento de 28 dias a uma temperatura constante de 60 °C. Para investigar a influência da umidade do envelhecimento higrotérmico, foi realizado um conjunto de três experimentos, são eles: imersão de conjunto de amostras em água deionizada (Caso I), e colocação de dois conjuntos em câmara com temperatura (60 °C) e umidade relativa (UR) de 98% (Caso II) e 65% (Caso III), respectivamente. Os ensaios foram conduzidos por um período de até 4 semanas e amostras retiradas em intervalos pré-estabelecidos (0,2 h, 6 h, 1 dia, 3 dias, 1 semana, 2 semanas e 4 semanas) para estudar o impacto do tempo de envelhecimento no desempenho dessas amostras.

Os dados evidenciaram que a absorção de umidade aumentou linearmente com a raiz quadrada do tempo de envelhecimento, seguindo a segunda lei de Fick, como mostra a Figura 2.23. Além disso, mostrou que a absorção de água depende da umidade relativa presente no sistema, logo, para esse sistema, é seguida a ordem: 65% umidade relativa < 98% umidade relativa < imersão em água deionizada.

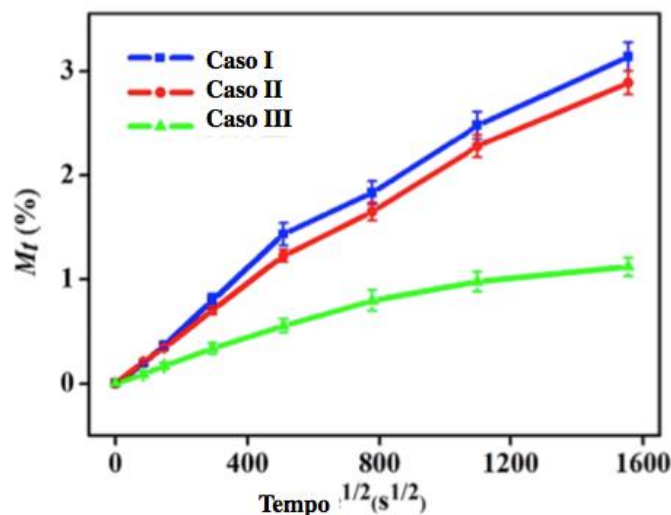


Figura 2.23- Absorção de umidade versus a raiz quadrada do tempo higrótermal no Caso I, Caso II e Caso III. Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2016.

Também foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para verificar as variações moleculares químicas das amostras envelhecidas para os três casos, após 28 dias e da amostra não-envelhecida, conforme mostrado na Figura 2.24. Após o processo de envelhecimento higrótermico de 28 dias, a banda de absorção do grupo O-H entre 3300 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} aumenta e se desloca para números de onda mais altos, indicando mais associações de bandas de hidrogênio e mais absorção de água, o que é consistente com a análise de absorção de umidade (Wang *et al.*, 2016).

Em contraste, a intensidade da banda de absorção do grupo N-H entre 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} diminui na ordem acima. A razão pode ser o processo de pós-cura, durante o qual os grupos amino secundários residuais reagem com o agente de cura. Além disso, umidade mais elevada contribui mais fortemente para a finalização da pós-cura. Enquanto isso, a intensidade da banda próxima a 2930 cm^{-1} diminui, indicando a oxidação de grupos C-H em grupos metila. A redução da absorção da banda próxima a 1040 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento simétrico da C-O- ϕ (ϕ representa anel benzeno), indica a destruição da C-O- ϕ durante o envelhecimento higrótermico. Enquanto a banda perto de 1240 cm^{-1} se amplia e se move em direção a números mais baixos de onda, verificando a formação da banda de ϕ -O- ϕ (Wang *et al.*, 2016).

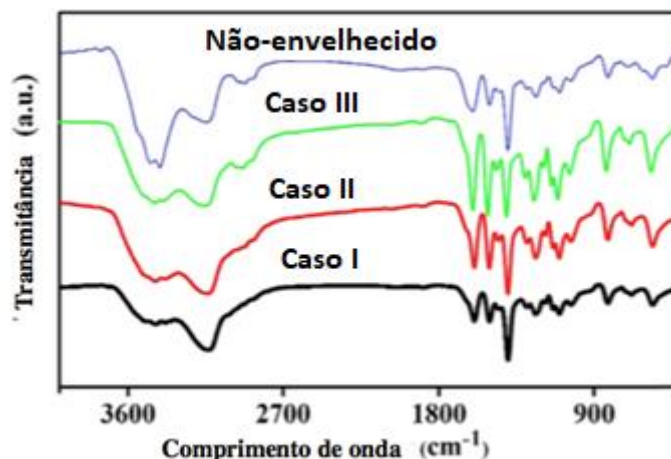


Figura 2.24- Os espectros de FTIR das amostras envelhecidas por 28 dias para os três casos e para a amostra não envelhecida. Fonte: Adaptado de WANG,et.al., 2016.

(Barbosa *et al.*, 2017) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado para compósitos de fibra de carbono com resina epóxi. O envelhecimento acelerado foi realizado em câmara de envelhecimento, na qual foram realizados ciclos alternados de radiação UVA (8 h) a 80 °C de 0,89 W/m² / nm e condensação de água (4 h) a 50 °C, por um período de 3 meses (2160 h). As alterações no material foram avaliadas por FTIR, DMA, resistência ao cisalhamento interlaminar e resistência à compressão e MEV. Os resultados de DMA obtidos para compósitos envelhecidos e não envelhecidos são mostrados na Figura 2.25. As análises mostram duas transições (E'_{onset}) para o material não envelhecido; uma a 93,0 °C e a outra a 215,8 °C (Figura 2.25. (a)). Duas transições também são observadas para a amostra envelhecida; sendo uma em 109,8 °C e outra em 208,5 °C (Figura 2.25. (b)). As transições a temperaturas mais baixas são as transições vítreas do adesivo utilizado nas abas das amostras de compressão (envelhecidas e não envelhecidas). As transições em temperaturas mais elevadas são as transições vítreas da matriz epóxi (envelhecida e não-envelhecida). Os resultados sugerem que há uma ligeira diminuição na T_g (em torno de 7 °C) do material envelhecido, em comparação com o não envelhecido. Esta ligeira diminuição deve-se, provavelmente, à cisão em cadeia, que aumenta a mobilidade da cadeia. Também é possível que alguma umidade residual ainda esteja no compósito, embora as amostras tenham sido secas e condicionadas antes do teste. É bem conhecido que a absorção de umidade por compósitos de fibra de carbono-epóxi plastifica a matriz polimérica.

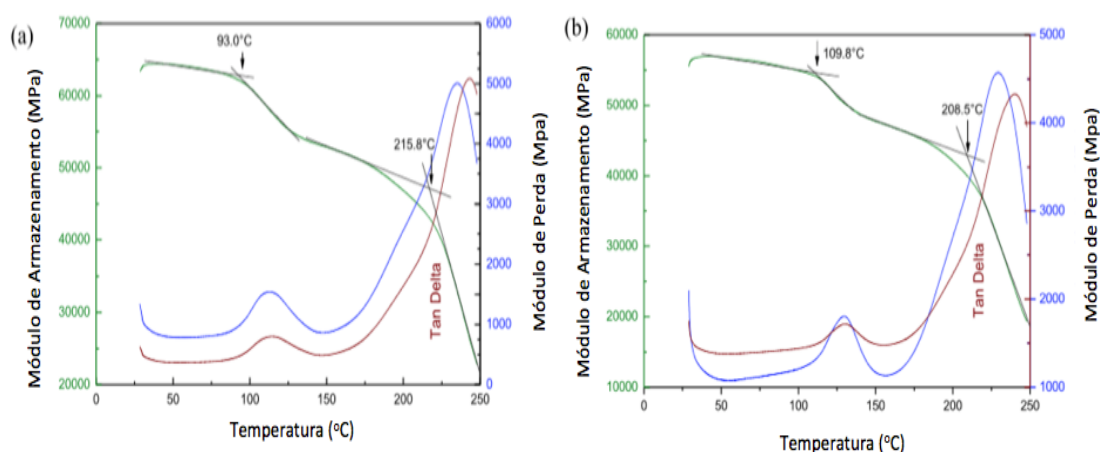


Figura 2.25 - Resultados de DMA para (a) amostras não-envelhecidas e (b) amostras envelhecidas. Fonte: (Adaptadas de Barbosa, *et al.*, 2017).

Os resultados mecânicos de ILSS e compressão mostraram um ligeiro aumento na resistência mecânica com as amostras envelhecidas em comparação com as não-envelhecidas, com mostrado na Figura 2.26(a,b). Para o ensaio de compressão, esse aumento se deu possivelmente devido à diminuição nas tensões residuais da cura. Para a resistência à compressão os modos típicos de falha das amostras envelhecidas e não envelhecidas sugerem que a ligação à interface foi provavelmente afetada pelo envelhecimento, uma vez que a flambagem é mais pronunciada em amostras envelhecidas (Barbosa, *et al.*, 2017).

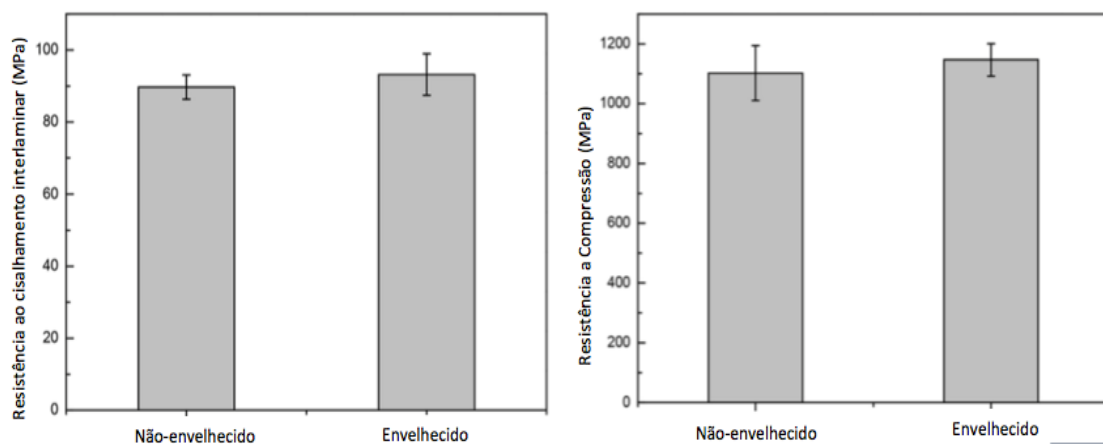


Figura 2.26 - (a) Resultados ILSS para amostras não-envelhecidas e envelhecidas. (b) Resultados de resistência a compressão para amostras não-envelhecidas e envelhecidas. Fonte: Adaptadas de Barbosa, *et al.*, 2017.

Apesar de não terem sido observadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas, os compósitos de carbono/epóxi estudados no trabalho de Barbosa *et al.* parecem ter sido alterados pelo processo de envelhecimento acelerado. As alterações no material são evidenciadas por perda de massa, exposição das fibras, alterações químicas, aumento da densidade de trincas após testes mecânicos, que podem ser observados nas Figura 2.27 e Figura 2.28 (Barbosa *et al.*, 2017).

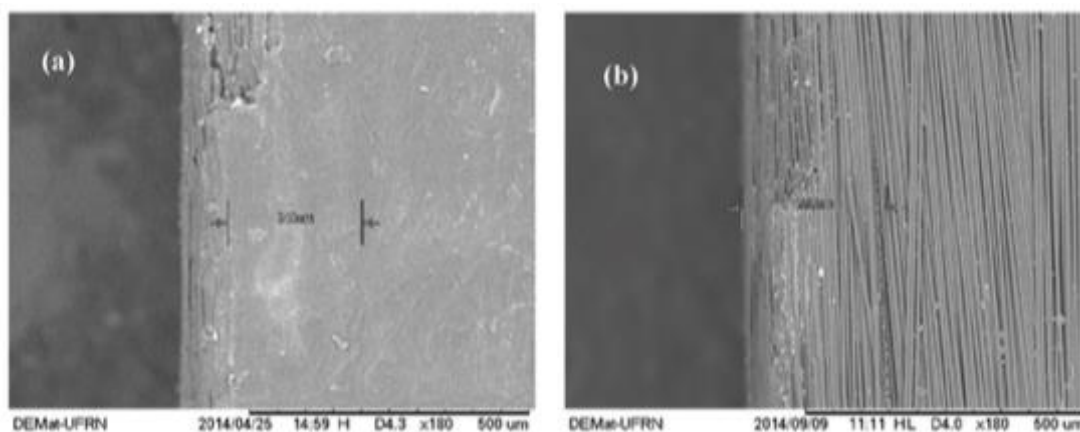


Figura 2.27 -Superfície da amostra. (a) não-envelhecido (b) envelhecido.

Fonte: Adaptadas Barbosa, *et al.*, 2017.

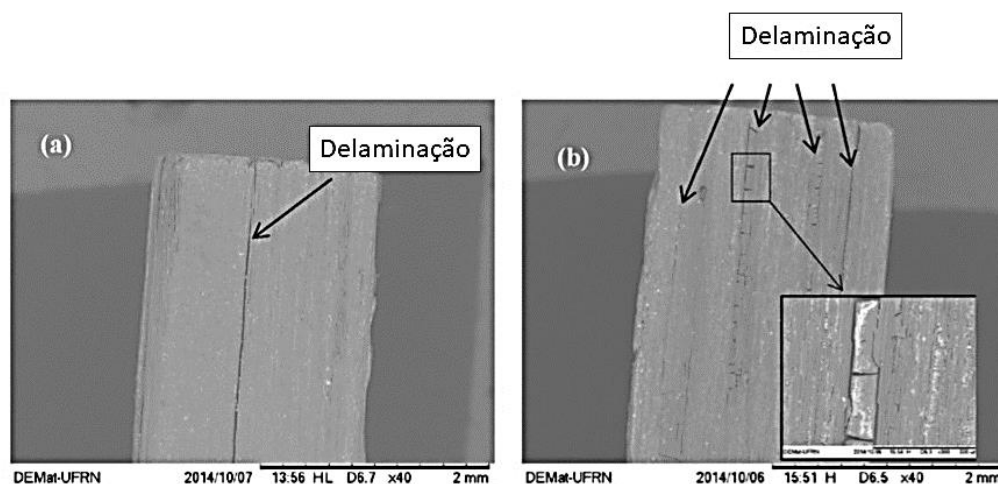


Figura 2.28:Imagens de MEV após os testes ILSS. (a) Vista lateral da amostra não envelhecida. (b) Vista lateral da amostra envelhecida, com delaminação evidente e fissuras na matriz do laminado. Fonte: : Adaptadas de Barbosa *et al.*, 2017.

2.5 Permeabilidade

Estudos de permeabilidade relacionando o envelhecimento de materiais compósitos reforçados com fibra de vidro não foram encontrados na literatura. Foram encontrados estudos do compósito não-envelhecido e para polímeros termoplásticos (com/sem envelhecimento), que são usados para filmes finos (~400 nm – 800 nm) (Huang e Paul, 2004; Rowe *et al.*, 2009; Murphy *et al.*, 2013; Tiwari *et al.*, 2015; Fraga *et al.*, 2018). O objetivo tanto para o compósito como para o termoplástico é o mesmo, verificar as taxas de permeação de gás através deles.

Para melhor compreender os mecanismos envolvidos no transporte de gás nos polímeros, a teoria matemática da difusão (Park e Crank, 1968) em um sistema isotrópico é baseada na suposição de proporcionalidade entre o fluxo difusivo de moléculas (isto é, a quantidade de espécies que atravessam uma membrana por unidade de tempo e superfície) e a concentração gradiente entre as duas faces da membrana, conhecida como primeira lei de Fick:

$$F = -D \frac{dc}{dx} \quad (1) \quad \text{e} \quad (2.2)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.3)$$

F é o fluxo de gás [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

D Coeficiente de Difusão [m^2/s]

C é a concentração independente do coeficiente de difusão (átomos/ m^4)

x é a espessura do polímero (m)

t o tempo em (s)

Para polímeros acima da temperatura de transição vítrea, descobriu-se que a sorção de gás de equilíbrio segue a Lei de Henry e:

$$C = SP \quad (2.4)$$

C é a concentração de gás [mol m^{-3}],

S é o coeficiente de solubilidade [mol J^{-1}] e

P é a pressão aplicada [Pa].

A primeira lei de Fick e a lei de Henry levam à expressão:

$$F = -k \frac{dP}{dx} \quad (2.5)$$

onde k , o coeficiente de permeabilidade, é o produto dos coeficientes de solubilidade e difusão. A permeabilidade é característica de um sistema permeante/polímero se o permeante não interagir com o polímero (Maxwell e Roberts, 2008).

Pode existir a interação do gás permeante com as cadeias poliméricas, por exemplo, durante a difusão do dióxido de carbono (CO_2) em polímeros de flúor, assim, coeficiente de difusão depende da concentração de gás no interior do material (Benjelloun-Dabaghi e Benali, 2001).

Nos experimentos de permeação de gás, após um certo período de um processo de difusão, a concentração de gás para todos os pontos no polímero não muda com o tempo. Isso é chamado de estado estacionário. Os experimentos de permeação criam uma diferença de concentração de gás desejada entre dois lados da membrana do polímero para atingir o estado estacionário. Se não houver diferença de concentração de gás entre esses dois lados, a membrana alcançará o equilíbrio, o que significa que cada ponto do polímero tem a mesma concentração constante de gás. A Figura 2.29 mostra esta condição (Lee *et al.*, 2017).

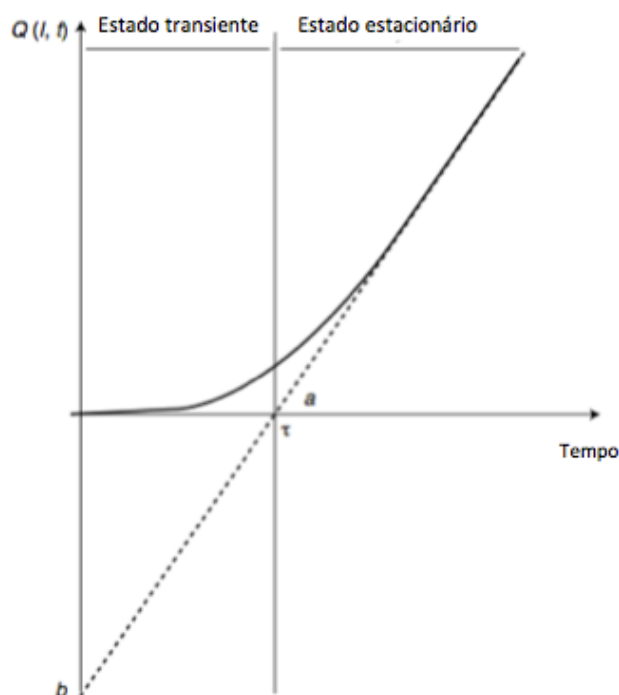


Figura 2.29: Quantidade de gás que atravessa a membrana através do tempo. Fonte: (Flaconneche *et al.*, 2001)

Quando o tempo t é grande o suficiente, a curva experimental $Q(l, t)$ (espessura, t (tempo)) que representa a quantidade de gás que atravessa a membrana com o tempo, é uma linha reta, que depende da temperatura T e a pressão p (Fig. 2.30). A intersecção desta linha com o eixo do tempo define o atraso de tempo (*time-lag*). Há um pequeno atraso na detecção de um aumento na concentração, caracterizado pela "demora temporal", referente às primeiras moléculas que se difundem através da membrana. A taxa de aumento nos níveis de pressão diminui quando a concentração na amostra atinge o equilíbrio e o gráfico de tempo de concentração se torna linear (Benjelloun-Dabaghi e Benali, 2001; Flaconneche *et al.*, 2001; Duncan *et al.*, 2005; Roilo *et al.*, 2017).

Em estudo realizado por (Deveci *et al.*, 2016), foi utilizado o método de volume constante e pressão variável baseado nas leis de difusão de Fick através de coordenadas cilíndricas, para medir o coeficiente de difusão de gás oxigênio para tubos de copolímero aleatório de polipropileno-co-etileno. Os tubos foram fabricados por extrusão em fusão com espessura de parede de 3,4 mm de um material copolímero aleatório de polipropileno comercial co-etileno. Esses tubos foram cortados em comprimentos de 1 m e mantidos à temperatura ambiente por uma semana após o processo de extrusão do tubo e rotulados como PP-R. Alguns destes tubos foram

envelhecidos através da pressão hidrostática e do ciclo de temperatura como descrito por (Deveci e Oner, 2015), e rotulados como PP_1000P e PP_1500C, respectivamente. A taxa de transmissão de gás (GTR) no estado estacionário (5 h de experimento) no volume a jusante do tubo de teste. Os valores do intervalo de tempo das amostras foram representados a partir das curvas de tempo-pressão usando uma assíntota da região de estado estacionário da curva para o eixo do tempo, como mostra a Figura 2.30.

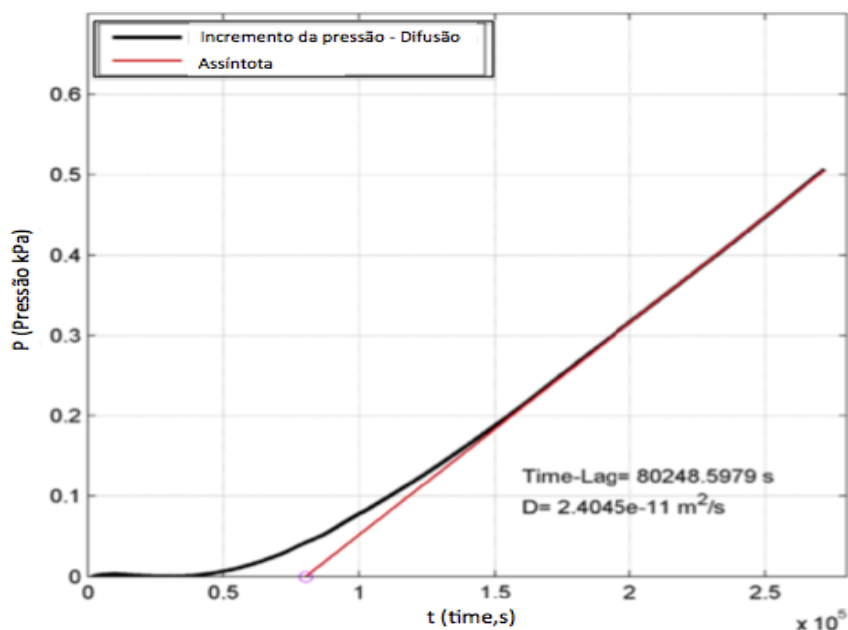


Figura 2.30: Gráfico do *Time-lag* para PP-1500C. Fonte: (Deveci *et al.*, 2016)

Os resultados do coeficiente de difusão do copolímero e a taxa de transmissão de gás estão mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5– Valores de tempo de atraso, coeficiente de difusão e taxa de transmissão de gás. Adaptado de Deveci *et al.*, 2016.

Amostras	Tempo (<i>time lag</i>) (s)	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-11} D$, m^2/s)	Taxa de transmissão de oxigênio ($g/m^3/dia$)
PP-R	90.303	1,92	2,6
PP-1500C	80.248	2,40	2,9
PP-1000P	117.002	1,62	2,4

O coeficiente de difusão do gás de oxigênio do tubo de referência foi medido em $1,92 \times 10^{-11} m^2/s$. Como mostrado em estudos anteriores relatados pelo autor (Kim *et al.*, 2001), o coeficiente de difusão do oxigênio de um tubo de 40 μm de espessura foi relatado como $0,58 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$ e $0,79 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$, respectivamente. Quando a espessura da amostra aumentou, maiores valores de coeficiente de difusão foram relatados, como $1,2 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$ para um filme de 110 μm , $1,45 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$ para uma película moldada por injeção e finalmente $1,59 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$ para filme extrudado de 640 μm . Considerando a espessura da amostra de teste (3,4 mm) do estudo atual, a baixa orientação do processo de extrusão de tubo plástico comparado com outros métodos de processamento, tais como filme e moldagem por injeção, é esperado um maior coeficiente de difusão. Enquanto os tubos de plástico envelhecidos via carga térmica (PP-1500C) mostraram um aumento no coeficiente de $2,4 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$, as amostras de tubo envelhecidas com pressão interna hidrostática mostraram uma redução para $1,62 \times 10^{-11} m^2/s^{-1}$. As alterações nos coeficientes de difusão de amostras de tubo envelhecidas estão relacionadas ao efeito do mecanismo de envelhecimento na microestrutura do polipropileno. Foi relatado em estudos anteriores que ambas as técnicas de envelhecimento acelerado aumentaram a cristalinidade do material pelo processo de recristalização e causaram degradação química das amostras. No entanto, a carga de fadiga térmica resultou em significativamente mais degradação química do que a carga de pressão hidrostática. O coeficiente de difusão do gás oxigênio foi aumentado para a amostra envelhecida com carga de fadiga, devido ao aumento da mobilidade molecular na fase amorfa e da interfase cristalino-amorfa como resultado

da degradação química, enquanto diminuiu para a amostra envelhecida com pressão hidrostática principalmente devido ao aumento da cristalinidade.

Para materiais compósitos envelhecidos, não foram encontrados na literatura estudos de permeabilidade; foi encontrado apenas para o material não-envelhecido realizado por (Khoe, 2011).

O objetivo do estudo realizado por (Khoe, 2011) foi determinar as taxas de permeação de oxigênio em laminados reforçados com fibra usados em aplicações de infraestrutura fabricadas com concreto usando técnicas de laminação manual. Fibras de carbono e vidro disponíveis comercialmente foram avaliadas, juntamente com diferentes tipos de resina epóxi. Os laminados testados eram de camada única ou dupla, unidirecionais ou bidirecionais. Além disso, laminados com fibras de orientação aleatória foram testados para determinar o efeito da arquitetura das fibras nas taxas de permeação de oxigênio. Os dados foram gravados continuamente por 24 h, porém foram necessárias apenas 5-6 h para obter a constante de permeação a partir de um modelo de estado quase estacionário. As conclusões obtidas foram:

1. As constantes de permeação de oxigênio de quatro diferentes laminados de carbono e fibra de vidro disponíveis comercialmente eram comparáveis, mas geralmente eram menores que o epóxi usado em sua fabricação.

2. Verificou-se que a constante de permeação de oxigênio dos laminados FRP é dependente da arquitetura da fibra. Os laminados de única camada eram menos permeáveis que os sistemas de duas camadas, dado que os laminados de duas camadas apresentaram vazios, devido, provavelmente ao mau acoplamento entre as camadas. Os laminados fabricados com fibras picotadas e aleatoriamente orientadas foram os mais permeáveis. Os laminados com duas camadas foram vistos em micrografia eletrônica de varredura e foram vistos vazios entre as camadas obtendo assim piores resultados quando comparados com uma camada.

3. As constantes de permeação de oxigênio têm valores positivos diferentes de zero. Por esse motivo, o FRP pode diminuir a velocidade, mas não pode impedir a corrosão do aço no concreto.

2.6 Oleodutos

A infraestrutura de transporte de petróleo e derivados inclui dutos que interligam áreas de produção, refinarias, centros consumidores e portos. Diferentes tipos de petróleo e seus derivados são transportados por eles com um custo mais baixo em comparação a outras alternativas (Hassimotto, 2007).

Oleodutos são dutos terrestres ou marítimos, de transporte ou transferência, que movimentam:

a) petróleo, líquidos de gás natural, derivados líquidos de petróleo e gás liquefeito de petróleo;

b) todos os produtos líquidos cujas operações de movimentação sejam reguladas pela ANP, exceto gases liquefeitos por baixa temperatura.

Os dutos que movimentam hidrocarbonetos líquidos e outros combustíveis, tais como biodiesel, misturam óleo diesel/biodiesel ou etanol, de forma sequencial (polidutos), são considerados oleodutos (Anp,2018). A Figura 2.31 mostra oleodutos utilizados pela Petrobras.



Figura 2.31– Exemplo de oleodutos. Fonte: Anp, 2018.

Tipicamente, os tubos (ou dutos) de petróleo são condutos de aço-carbono fechados, de seção circular e ocos, especialmente desenvolvidos e construídos segundo especificações de segurança API (*American Petroleum Institute*), para o transporte e distribuição do petróleo e seus derivados.

Na indústria petrolífera de extração de petróleo, os dutos são feitos de diversas formas, sempre seguindo os padrões de extração e transporte de fluidos. Com a descoberta do pré-sal, novos desafios foram criados, e o Brasil é pioneiro em muitos ramos tecnológicos com os avanços exploratórios, investindo cada vez mais na

otimização da extração do petróleo. A Petrobras, por meio do Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes), já vem trabalhando em novos dutos para transportar o óleo cru dos poços para a plataforma. A ideia é trocar os tubos de aço por outros à base de compósitos reforçados por fibras de vidro ou de carbono (Santos, Gomes e Nogueira, 2012).

2.6.1 Reparo em oleodutos

Os primeiros registros de uso de materiais compósitos para reparo externo de dutos datam da década de 90. O uso desses materiais surgiu a partir de atividades de pesquisa desenvolvidas por várias organizações e coordenadas pelo *U.S. Gas Research Institute (GRI)*, visando o desenvolvimento de materiais e procedimentos de aplicação para o reparo permanente de gasodutos sob elevada pressão, e sujeitos a fraturas dúcteis, o que resultou na criação do sistema Clock Spring de reparo de dutos (Patrick e Porter, 2001).

Na indústria petrolífera, os aços utilizados nos dutos são classificados segundo a API (*American Petroleum Institute*) com base em sua aplicação, composição química e resistência mecânica (Silva, 2004). Os aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para linhas de transmissão seguem a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*). Por exemplo, para o aço API 5L X80, os dois últimos dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do material igual a 80 ksi (550 MPa).

O aço-carbono é o material mais utilizado para construção das tubulações. Porém, como os dutos têm a função de transportar produtos químicos, estes apresentam algumas limitações como a redução na resistência à corrosão sob ação elevadas temperaturas, causando o desgaste e falha na operação. Esta corrosão pode ser interna, devido à química do líquido ou gás transportado, ou externa, devido ao ambiente em que a tubulação se encontra (Touça e Bastian, 2003).

A técnica comumente empregada para reparo em dutos que apresentam falhas é a soldagem, que também é utilizada para modificação e expansão da malha. A soldagem é uma das técnicas comumente empregadas na modificação, reparo ou expansão de uma malha de dutos realizada com a tubulação em operação, ou seja, permite a intervenção sem interromper o escoamento do fluido. A colocação de conexões para derivação (*hot*

tape) têm a vantagem de evitar paradas ao realizar troca de trechos e, conseqüentemente, perda de receitas pelas empresas. Porém, em algumas situações de reparo com soldagem se faz necessária a redução de vazão ou a pressão do fluido, o que retarda o processo e causa perda de receita (Pereira, 2012).

Uma situação especial a ser considerada para a soldagem de dutos refere-se às soldas executadas em dutos em operação, que sofrem resfriamento acelerado pelo escoamento do fluido e, portanto, poderão conter regiões de elevada dureza suscetíveis a trincas a frio induzidas pelo hidrogênio. Por isso, novas exigências quanto à qualidade de tubos visam aumentar a segurança e a preservação do meio ambiente, o que propicia o aparecimento de outros tipos de materiais para o reparo desses dutos, como os materiais compósitos.

O uso de materiais compósitos no reparo de dutos tem como objetivo reduzir o tempo de operação no reparo com relação à soldagem, além de proporcionar maior segurança ao operador pois, assim como a soldagem, este pode ser realizado com o duto em operação. Diferentemente do reparo com soldagem, não existe a preocupação da formação de regiões de elevada dureza susceptíveis a trincas a frio induzidas pelo hidrogênio (Fujiyama *et al.*, 2003).

Os materiais compósitos são bastantes utilizados pela indústria petroquímica na fabricação de tubulações, componentes e acessórios. Além dessas aplicações, também são usados na fabricação de componentes estruturais em plataformas de petróleo, como é o caso de *guard-rails* e pisos. Uma aplicação mais recente desses materiais e que vem sendo bastante difundida é como reparo, como forma de manutenção da integridade de estruturas e componentes garantindo segurança e vida útil do sistema reparado. Em geral, a laminação manual é utilizada para fins de reparo e reforço estrutural. Para esse tipo de reforço, podem ser utilizadas fibras de diferentes formas, como, por exemplo, os pré-impregnados (*prepregs*), os quais se referem a rolos de tecido de vidro previamente impregnados com a matriz polimérica, que são curadas à temperatura ambiente (Nixus Strongback, 2017).

O reforço mais indicado no reparo de dutos é o tecido biaxial (0/90°), dado que as falhas principais atuantes neles são as circunferenciais e longitudinais, como mostra a Figura 2.32. Essas tensões excessivas causam efeitos trativos no duto, orientando a direção transversal de falha. Já no caso de tensões longitudinais compressivas, a

combinação de efeitos pode causar efeitos de instabilidade à compressão e colapsos locais na parede do duto (Donato, 2007).

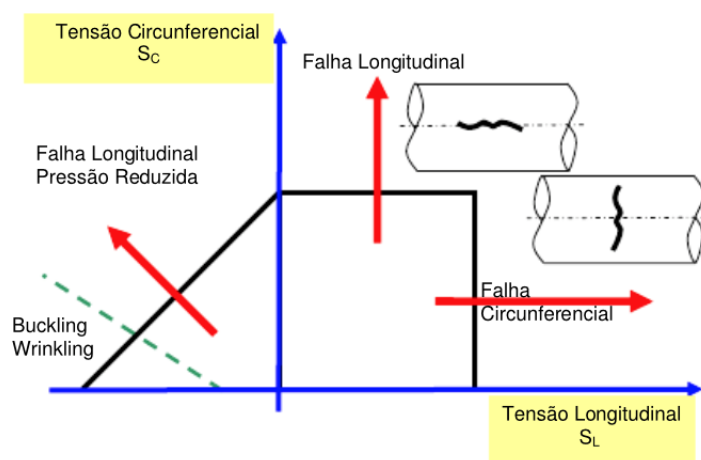


Figura 2.32– Estado de tensões em uma tubulação sob pressão interna . Fonte: Donato, 2007.

(Toutanji e Dempsey, 2001) realizaram um trabalho com a utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras para reparação de oleodutos. No trabalho foram analisados compósitos com matriz epóxi reforçados com três fibras: fibra de vidro, carbono e aramida, na qual o desempenho das fibras nas paredes do tubo foi analisado de modo analítico. Para determinar o efeito dos reparos em uma parede do duto foram desenvolvidas expressões de tensão para dutos não danificados, dutos danificados e dutos danificados reforçados com compósito, levando-se em consideração as tensões impostas pelo solo, pressão interna e também a tensão de tráfego. Aplicando as propriedades, equações e teoria existente sobre tensões de parede nos dutos danificados causadas pela pressão exercida pelo solo, as expressões foram desenvolvidas com a finalidade de incluir o uso de compósitos poliméricos reforçados com fibra para reparo e reabilitação de linhas de tubulação. A Figura 2.33 mostra uma comparação entre a tensão circunferencial máxima e a pressão interna no tubo sem defeito, duto danificado, e o duto reparado com os três compósitos. Inicialmente, é perceptível uma redução da resistência circunferencial interna, devido às tensões iniciais de tráfego e do solo possuírem valores superiores à pressão interna, e, com o passar do tempo, as tensões de solo e de tráfego são reduzidas, pois a pressão interna dentro da tubulação tende a aumentar e possuir valores superiores as essas tensões, ou seja,

consegue transpor as cargas que tendem a colapsar a tubulação. A curva mostra os benefícios que o reparo com fibras de carbono fornece para a resistência do tubo, pois esse material conseguiu suportar maior pressão interna imposta pelo duto.

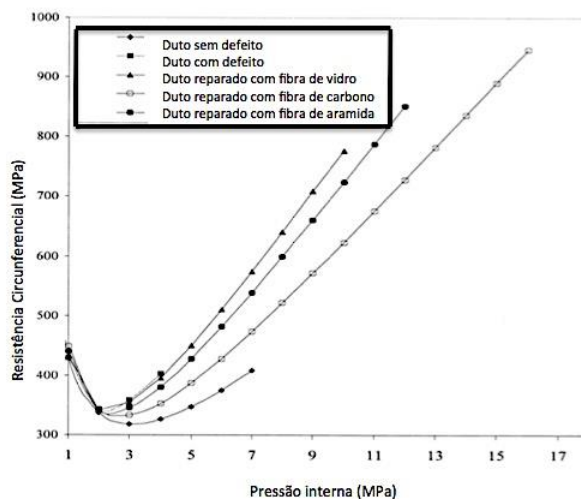


Figura 2.33- Tensão circunferencial máxima e pressão interna no duto sem defeito, duto com defeito, e o duto danificado para os três compósitos. Fonte: Toutanji e Dempsey, 2001.

A Figura 2.34 compara o duto não danificado, o duto danificado e os dutos reparados, até à sua pressão interna final (MPa). Mais uma vez, é claro que o duto reparado com fibra de carbono tem um limite de tensão maior do que aqueles reparados com fibras de vidro ou aramida.

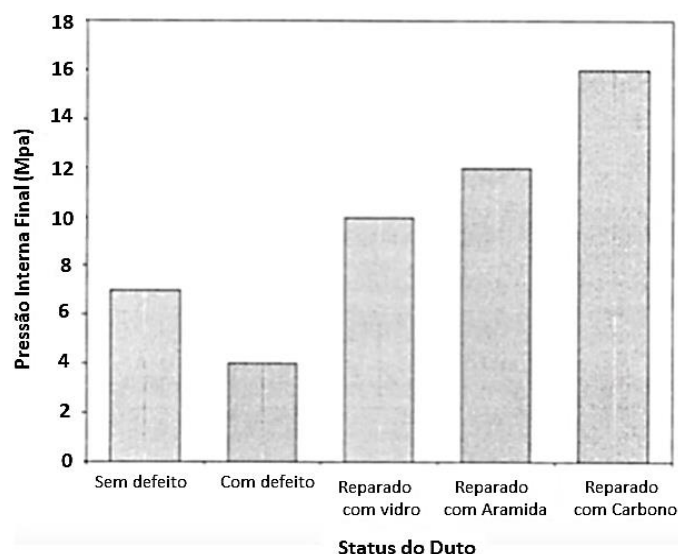


Figura 2.34- Comparativo do duto não danificado, o duto danificado e os dutos reparados, até à sua pressão interna final para os compósitos estudados. Fonte: ToutanjI e Dempsey, 2001.

(Goudarzi e Khedmati, 2015), analisaram experimentalmente o comportamento de danos progressivos em juntas coladas simples e duplas entre o alumínio e o polímero reforçado com fibra de vidro tipo E com orientação (0/90°), de acordo com a norma ASTM D-1002. As peças de alumínio foram cortadas de placas de liga de alumínio (5083-H32) com espessura de 4mm, essa liga de alumínio é conhecida por seu desempenho em ambientes extremos e altamente resistente ao ataque de água do mar e produtos químicos industriais. As peças do compósito de fibra de vidro foram fabricadas com resina epóxi e endurecedor da marca Epolam, e possuíam espessura de 4 mm. Todos os substratos foram tratados com lixa P-180, para obter rugosidade na superfície e boa aderência do adesivo. O adesivo foi o araldite A/B da Huntsman.

Foram confeccionados cinco corpos de prova para junta simples (SLJ1, SLJ2, SLJ3, SLJ4,SLJ5) e cinco corpos de prova para juntas duplas (DBLJ1, DBLJ2, DBLJ3, DBLJ4 e DBLJ5) de acordo com a ASTM 1002, para determinar a força de cisalhamento interlaminar. A junta simples é mais fácil de fabricar, entretanto, tem maior efeito de flexão devido a linha de carga não ser reta, ao contrário da de junta dupla. A Figura 2.35 ilustra o modelo dos corpos de prova, em que o comprimento do material compósito e do metal é de 224 mm (Ls), largura (bs) de 25 mm, largura da

área de colagem (L_a) de 25 mm, comprimento de aderência (l_g) de 46 mm e a espessura adesiva de 0,3 mm.

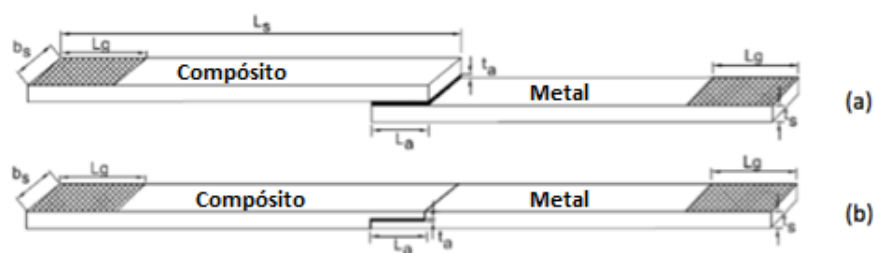


Figura 2.35– Configuração dos corpos de prova (a) junta simples. (b) junta dupla.

Fonte: Goudarzi e Khedmati, 2015.

O efeito da configuração da junta e dos aderentes na evolução do dano da ligação adesiva sob carga estática de tração foi analisado. A colagem foi feita por adesivo epóxi endurecido amplamente utilizado como adesivo estrutural nas indústrias. Devido à complexidade do comportamento estrutural dos aderentes e do adesivo, a fratura ocorre em modo misto e o mecanismo de falha é caracterizado na área de colagem.

A Figura 2.36 mostra as curvas de deslocamento de carga *versus* deslocamento para os corpos de prova investigados. Como se vê, as curvas de carga-deslocamento são lineares na maioria das peças e depois de atingir o carregamento máximo, a capacidade cai repentinamente. Como medida conservadora, a carga crítica na falha é o ponto de carga máxima de tração. A fissura começa quando a carga de fratura crítica é atingida e, em seguida, cresce de repente, de modo que uma queda na capacidade de carga é observada.

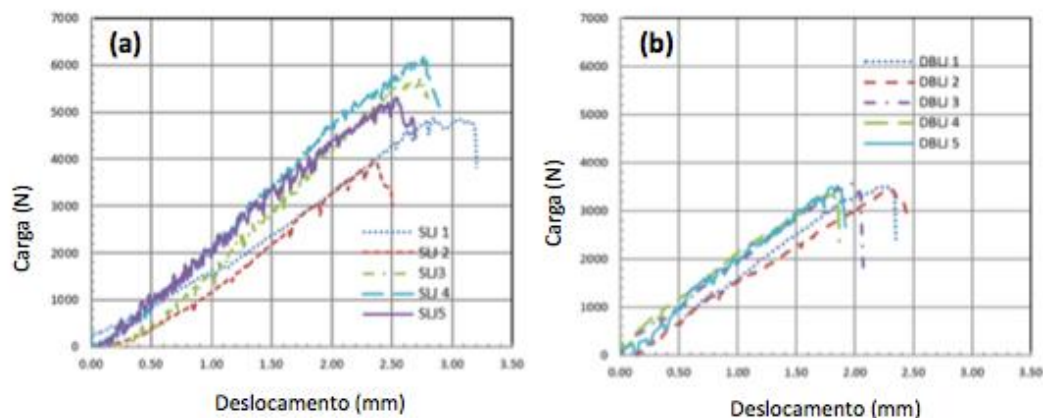


Figura 2.36– (a) Curva de carga-deslocamento para juntas-simples; (b) Curvas de carga-deslocamento para juntas-duplas. Fonte: Goudarzi e Khedmati,2015.

A Tabela 2.7 mostra os resultados dos testes nos pontos de fratura. A carga mínima de fratura entre as amostras de ligação única é 3952 N no deslocamento de 2,36 mm para SLJ2, enquanto uma carga máxima de fratura é obtida para SLJ4 com deslocamento de 6172 N a 2,76 mm. Para juntas duplas, a carga máxima de fratura é de 3571 N a 1,98 mm de deslocamento e a carga mínima de fratura é de 3342 N a 1,81 mm de deslocamento. Como visto, o valor médio da carga de fratura nas juntas únicas é 5206 N, que é 30% maior do que o valor médio das juntas duplas que é cerca de 3478 N. Isso significa que, para o mesmo material de base e adesivo, as juntas de uma volta suportam mais força do que as juntas duplas.

Tabela 2.6– Valores da tolerância a fratura para juntas simples e dupla. Fonte: Goudarzi e Khedmati, 2015.

	Amostras testes	Tolerância da Fratura		Valor médio			Desvio Padrão	
		P _f (N)	δ _f (mm)	P _f (N)	δ _f (mm)	τ (MPa)	P _f (N)	δ _f (mm)
Juntas simples	SLJ1	4876	3,85					
	SLJ2	3952	2,36					
	SLJ3	5730	2,73	5206	2,65	8,3	851	0,2
	SLJ4	6172	2,76					
	SLJ5	5303	2,54					
Juntas Duplas	DBLJ1	3505	2,25					
	DBLJ2	3459	2,3					
	DBLJ3	3571	1,98	3478	2,04	6	86	0,23
	DBLJ4	3342	1,81					
	DBLJ5	3515	1,85					

As Figuras 2.37 e 2.38 mostram os resultados observados para os tipos de falhas nas juntas simples e dupla. Foi observado que as juntas simples possuem falhas adesivas na linha de ligação na superfície de alumínio. Para juntas duplas, o mecanismo de falha dominante foi a falha coesiva (CF) do substrato e a falha do adesivo na linha de ligação na superfície (AFB) de alumínio. Isso implica que a mudança de um mecanismo de falha na linha de ligação para uma falha adesiva (AF) aumenta a capacidade de carga de junta simples.

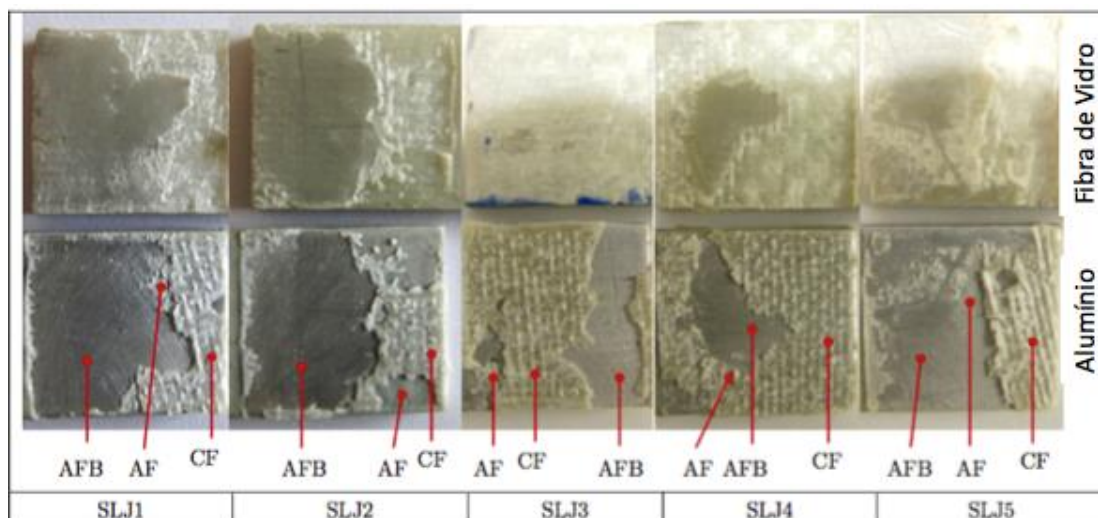


Figura 2.37- Esquemas de fratura em juntas simples. Fonte: Goudarzi e Khedmati,2015.

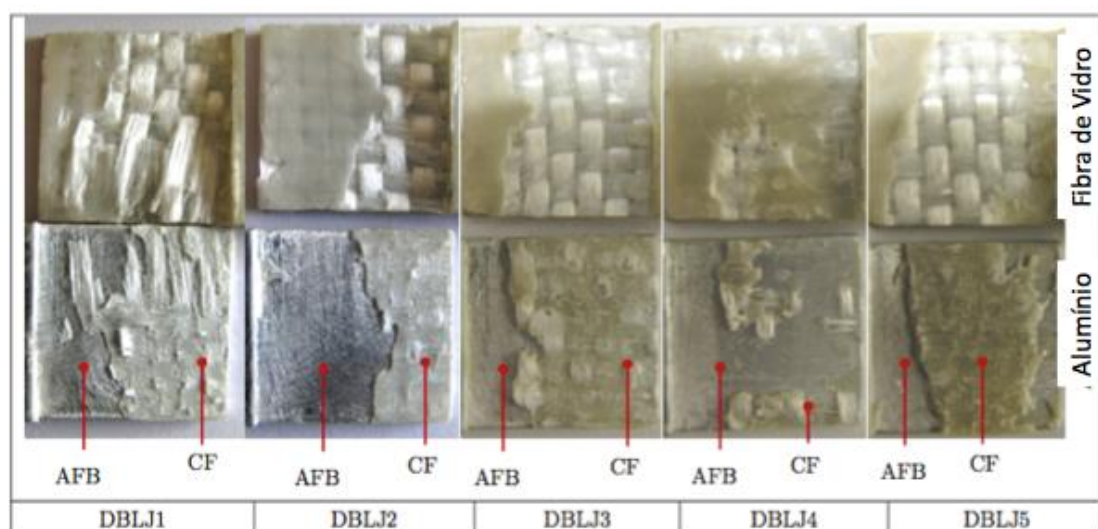


Figura 2.38- Esquemas de fratura em juntas duplas. Fonte: Goudarzi e Khedmati, 2015.

2.6.2 Tratamento superficial nos oleodutos para reparo com compósitos

No processo de reparo de dutos é fundamental que haja boa aderência entre o substrato (duto) e o compósito, como também entre as camadas do compósito. Outro ponto importante que se faz necessário é a posição das fibras na direção que haja maior tensão atuante do duto. Portanto, para melhor adesão é preciso que o duto esteja limpo e livre de contaminantes para que o adesivo consiga interagir com a superfície do substrato (Mayer *et al.*, 2003).

Para que essa adesão entre o material de reparo e o reparado seja eficaz é preciso realizar um tratamento superficial na superfície do aço para aumentar a resistência, com o aumento da tensão superficial, rugosidade ou ainda mudança química da superfície aderente (Mayer *et al.*, 2003).

Um tratamento superficial mal realizado pode acarretar em uma ruptura adesiva. A má aderência pode ocorrer por diversos fatores como depósitos soltos (corrosão, pintura pouco aderente, partículas), oleosidade e baixa energia de superfície do aderente. Esse tratamento tem a função de garantir que a melhoria da resistência inicial e permanência da junta (Zugliani, 2016).

No entanto, com o envelhecimento, pode ocorrer a formação de uma camada fraca na interface levando a uma ruptura na interface. Assim, é de vital importância realizar ensaios em juntas coladas não somente quando esta acabou de ser fabricada, mas também após um período de tempo nas condições em que ela estará exposta.

2.6.3 Etapas para o tratamento superficial

O tratamento superficial consiste em preparar a superfície para receber o reparo. Este tratamento pode ser uma limpeza com ácido, solvente ou a utilização de algum tratamento abrasivo. Os seguintes passos são recomendados para o tratamento utilizado para dutos de aço carbono (SABESP NTS-085):

1. Limpar o substrato com solvente para remoção de óleos ou graxas;
2. Utilizar um método abrasivo, com a finalidade de criar rugosidade para melhor adesão do adesivo no aço. Isto pode ser feito por jateamento de areia ou granalhas de aço, ou simplesmente um lixamento, porém os dois primeiros são os mais usuais.

3. Após, faz-se necessário a limpeza do substrato a fim de eliminar resíduos do processo mecânico. Para isso, é utilizado, álcool metil-etil, ou álcool isopropílico, ou até mesmo outro solvente em último caso. Porém, deve-se evitar solventes que contenham água na composição, pois esta pode promover a corrosão do substrato. Geralmente, após todo esse tratamento é aplicado um *primer* na superfície para proteção. Alguns *primers* formulados especialmente continuam protegendo a superfície contra a corrosão após a colagem (SABESP NTS-085).

Após realizar o tratamento superficial do duto, a aplicação do material compósito, descrita por (Fujiyama et al., 2003), consiste das seguintes etapas:

- i) Preparação da superfície para retirada de resíduo metálico, ferrugem, graxas e óleos;
- ii) Aplicação de camada de resina base (*primer*) para nivelamento da superfície;
- iii) Aplicação de camada de resina com mesma composição da matriz do material compósito para proporcionar afinidade química na interface entre o *primer* e o material compósito;
- iv) Aplicação das camadas do material compósito até atingir a espessura desejada;
- v) Aplicação de uma camada extra de material compósito para proteção contra intempéries e raios ultravioleta.

Na Figura 2.39, são apresentadas as etapas de execução de reparo com material compósito descrito acima.



Figura 2.39– Etapas de execução de reparo. (1) duto danificado com resíduos, (2) remoção de resíduos do duto, (3) aplicação da camada de *primer* e (4) aplicação material compósito Fonte: Rust, 2018.

2.6.4 Tipos de tratamentos superficiais

Os principais tipos de tratamentos superficiais envolvem o lixamento, jateamento com areia e jateamento com granalha de aço. O lixamento é o tipo mais simples e fácil de tratamento superficial que consiste em desgastar a superfície do metal com uma lixa até que desapareçam todos os buracos e riscos (Silva, 2014). No jateamento de areia, partículas de areia são projetadas em elevada velocidade no substrato metálico com a finalidade de remover contaminantes, pintura e oxidação. O jateamento de granalha de aço, consiste em projetar partículas de aço em elevada velocidade, e possui uma grande vantagem em relação à areia, pois as granalhas podem ser usadas várias vezes. Além disso, não há fragmentação com o impacto, trazendo menos risco à saúde (Zugliani, 2016).

2.6.5 Técnicas para reparo de oleodutos

Com a necessidade de reparar os dutos que transferem petróleo, ao longo dos anos, diversas técnicas de reparação foram desenvolvidas. Os tipos de reparo podem ser classificados como (Petrobras-N 2737,2014):

- Reparos de Contingência: Reparo através de instalação de peças especiais para reforço estrutural do Duto, de caráter emergencial, precedido de ações operacionais para minimizar os impactos ao meio ambiente e pessoas. Serve para conter vazamentos, permitir o deslocamento do produto e viabilizar a execução de reparos temporários ou permanentes no duto.
- Reparos temporários: Reparo estrutural para reforçar região danificada, garantindo a segurança e a continuidade operacional do duto, quando temporariamente não for possível a execução do Reparo Permanente.
- Reparos permanentes: Servem para recompor a resistência mecânica do duto como um novo. Dentre esses reparos, têm-se:
 - i. *Dupla calha soldada*: O tipo mais comum de intervenções em dutos em operação trata-se da instalação de luvas bipartidas, ou duplas calhas, ambos termos utilizados na área de instalação e manutenção de dutos, sem deixar espaço anular. Este tipo de

- reparo é de relativo baixo custo e de fácil instalação, características desejáveis em reparos por solda em operação.
- ii. *Corte e substituição*: Consiste na troca do trecho com corrosão por um duto novo. É indicado quando o duto não tenha mais estanqueidade.
 - iii. *Dupla calha com enchimento*: Consiste no envolvimento do trecho corroído com uma luva de diâmetro maior do que o do duto. No espaço anular se injeta resina epóxi ou outro material similar sob pressão.
 - iv. *Luva de material compósito*: Consiste em envolver o trecho com corrosão com material compósito formado por tecido de fibra de vidro e uma matriz de resina, que pode ser variada dependendo da aplicação, porém a mais usual é a resina epóxi (Küchler, 2009).

Dentre as técnicas citadas acima, o uso de material compósito possui a vantagem de não requerer a interrupção do fluxo de produtos nos dutos ou esvaziamento de tanques, podendo ser realizadas com o sistema em operação. Além disso, não exigem processos de soldagem, evitando geração de calor em áreas de processo, reduzindo assim o risco de acidentes. Também são isolantes térmicos, e não suscetíveis à corrosão.

2.6.6 Norma para reparos com materiais compósitos

A norma principal para o projeto de reparo com material compósito em dutos é a ISO/TS 24817, que se refere a qualquer sistema de resina termorrígida, reforçado com fibras. A norma agrega projeto, qualificação, instalação, teste e inspeção a serem aplicados nos reparos de dutos, tanques e vasos de pressão. Os principais defeitos abordados são: corrosões externa e interna e danos mecânicos (região amassada, ranhuras e desgastes).

As condições de operação e os tipos de serviços são descritos na Tabela 2.7, e são classificados por classes, como segue abaixo:

Tabela 2.7 - Classes para reparos de material compósito. Fonte: ISO/TS 24817, 2006.

Classe do Reparo	Serviço Típico	Pressão de Projeto	Temperatura de projeto
Classe 1	Aplicações sem especificação, por exemplo: drenos, resfriamento, etc	< 1 MPa	< 40 °C
Classe 2	Água para incêndio	< 2 MPa	< 100 °C
Classe 3	Produção de água e hidrocarbonetos, fluidos inflamáveis e sistemas de gás. Apropriada para sistemas de transporte, incluindo as situações mais críticas	Limite superior de operação do sistema	Limite superior de operação do sistema

Cada classe de reparo possui uma documentação necessária, como mostra a Tabela 2.8.

Tabela 2.8- Documentação requerida por norma para cada classe de reparo. Fonte: ISO/TS 24817, 2006.

Documentação requerida	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Cálculos de projeto		X	X
Dados e documentação do material	X	X	X
Documentação da preparação da superfície	X	X	X
Dados de teste de curto prazo	X	X	X
Dados de teste de longo prazo		X	X

Na norma ainda é possível encontrar os cálculos de projeto para determinar a espessura do reparo que deve ser realizado:

- (i) Conforme a tensão admissível do substrato (parede do duto);
- (ii) Segundo a deformação admissível na lâmina de reparo, e/ou ainda
- (iii) Segundo a tensão admissível do reparo, baseado no teste de desempenho (o qual determina a tensão de falha a longo prazo do reparo).

Especialmente para classe 3, a Equação 2.6 mostra o cálculo da espessura do reparo, segundo a tensão admissível do duto:

$$T_{\min} = \frac{D}{2S} \cdot \frac{E_s}{E_c} \cdot (P_{eq} - P_s) \quad (2.6)$$

E_s : módulo de elasticidade do duto

E_c : módulo de elasticidade da lâmina do reparo em direção circunferencial

D : diâmetro externo do duto

S : tensão admissível do duto

P_{eq} : pressão de projeto (no caso de não existir outros carregamentos adicionais)

P_s : pressão de defeito (máxima pressão de defeito admissível).

Alguns testes para avaliar diversas propriedades do material são informados na norma. Um tipo é o de curto prazo, com o objetivo de determinar a resistência à tração e o módulo de elasticidade do material compósito, nas direções axial e circunferencial, como também determinar a resistência ao cisalhamento da junta colada.

Para os reparos classe 3, aquela que está relacionada com a produção de água e hidrocarbonetos, fluidos inflamáveis e sistema de gás, a norma indica testes de longo prazo, que determinam a resistência da junta colada entre o material compósito e o material do duto. Opcionalmente, pode-se determinar a máxima deformação da lâmina de reparo no tempo e também, opcionalmente, se realizarão os testes de desempenho, que têm o objetivo de determinar a tensão (ou deformação) de falha a longo prazo da lâmina de reparo. Em todas as situações, a norma define para longo prazo um tempo maior ou igual a 1000 h.

A Tabela 2.9 resume as propriedades do compósito que podem ser calculadas de acordo com os testes requeridos.

Tabela 2.9- Propriedades de testes requeridos segundo a norma ISO/TS 24817-2006 para materiais compósitos. Fonte: ISO/TS 24817, 2006.

	Propriedades de Material	Teste Requerido
Propriedades Mecânicas	Módulo de Elasticidade	ASTM D3039, ISO 527-1, ISO 527-4
	Coefficiente de Poisson	ASTM D3039, ISO 527-1, ISO 527-4
	Módulo ao cisalhamento	ASTM D5379
	Coefficiente de Expansão Térmica	ASTM D696, ISO 11359-2
	Temperatura de Transição de vítrea da resina ou Temperatura de Distorção de calor da resina	ASTM D6604, ASTM E1640, ASTM E831, ISO 11357-2, ISO 75-3, ASTM E2092
	Dureza Barcol ou Dureza Shore	ASTM D2583, ISO 868, EM 59

Resistência da Adesão	Resistência ao cisalhamento	ASTM D3165, EM 1465
Dados de desempenho	Resistência Longo Prazo (opcional) Razão de liberação de energia (opcional)	ISO/TS 24817 (anexo E) ISO/TS 24817 (anexo D)
Compatibilidade ambiental	<i>Short-term pipe spool survival</i> Descolamento catódico Resistência a ambientes aquosos (segundo seja o caso)	ISO/TS 24817 (anexo C) ASTM G8 ASTM D543, ASTM C581, ASTM D3681, ISO 10952

Algumas informações apresentadas na norma são descritas abaixo:

- Para todas as classes de reparo em dutos, faz-se necessário realizar o teste de resistência ao cisalhamento de curto prazo, segundo a ASTM D3165, ou EN 1465. Esta resistência (resistência média ao cisalhamento) não deve ser menor que 5 MPa. As lâminas utilizadas devem ser as mesmas que as utilizadas no reparo. No reparo de classe 3, a durabilidade da junta colada deve ser comprovada. Isto pode ser feito mediante os testes de desempenho apresentados no anexo E da norma, caso contrário deve ser determinada a resistência ao cisalhamento a longo prazo, segundo a ASTM D3165, ou EM 1465. Esta resistência não deve ser menor que 30% do valor determinado no teste a curto prazo.
- No caso de se utilizar o reparo em aplicações nas quais as temperaturas de projeto sejam maiores que 40 °C, a temperatura de trabalho não deve ser maior que a temperatura de transição vítrea (Tg) da resina subtraída de 20 °C. Se a temperatura de projeto for menor, ou igual a 40 °C, só deve ser testada a cura do adesivo mediante a dureza final que este alcança mediante os testes de dureza Barcol, ou Shore. Esta dureza não deve ser menor que 90% da dureza obtida na qualificação do reparo.
- No caso de ser exigido testes hidrostático, depois da aplicação do reparo, este deve ser realizado a uma pressão de 1.1 vezes maior que a pressão de operação, por um período não menor a 60 min, durante o qual nenhuma mudança de pressão, ou temperatura deve acontecer e nenhum tipo de desprendimento ou dano deve acontecer no reparo. Informações detalhadas de

como realizar um teste hidrostático podem ser encontradas na API RP 1110. Em alguns casos, pode se requerer um teste hidrostático de 1,5 vezes maior que a pressão de operação.

Além da ISO 24817 outra norma utilizada em reparo de dutos pela PETROBRAS dentro do conjunto de normas da empresa é a N-2737 de manutenção de oleodutos e gasoduto terrestre. No caso do uso de luvas de materiais compósitos, os seguintes cuidados devem ser tomados:

- O reparo com material compósito não é adequado a defeitos de corrosão com perda superior a 70% ou defeitos com orientação circunferencial ou causados por cargas axiais. Em caso de reparos de mossas ou corrosão externa, faz-se necessário uso de massa epóxi.
- O executante deve estar qualificado e apresentar certificado de matéria-prima e memória de cálculo, conforme os requisitos da ISO TS 24817 ou ASME PCC-2, definindo o prazo de validade do reparo. O comprimento mínimo deve ser suficiente para envolver a região do defeito acrescido, em cada extremidade, de 50 mm ou $2 D \cdot t$ mm, o que for maior, sendo D o diâmetro nominal e t a espessura nominal. Não existe limite de comprimento máximo.

CAPÍTULO III:

Objetivos

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho é avaliar os efeitos do envelhecimento acelerado no reparo estrutural (Classe 3) utilizado em dutos de aço na indústria petrolífera, composto de resina epóxi reforçada com fibras de vidro tipo E, submetendo o compósito ao envelhecimento acelerado em dois ambientes, quais sejam, câmara de envelhecimento com ultravioleta/umidade e água salina.

CAPÍTULO IV:
Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos utilizados no trabalho, bem como os ensaios realizados antes e depois do envelhecimento acelerado em água salina e na câmara com ultravioleta. Todos os ensaios foram realizados no departamento de Engenharia de materiais da UFRN.

4.1 Materiais

Para a fabricação dos materiais compósitos foi utilizada matriz polimérica e reforço na forma de fibra de vidro, detalhados a seguir.

4.1.1 Matriz polimérica

A resina epóxi utilizada foi a Resilam EM, do grupo RUST & Resinar, utilizada para a impregnação de mantas, tecidos de fibras de vidro, véus de superfície ou outros materiais para reforço empregados nos processos de laminação de compósitos ou Plástico Reforçado com Fibras de Vidro (PRFV). É formulada a partir de uma resina epóxi modificada (DGEBA), especialmente indicada para a confecção de mangas para reforço estrutural em compósito, destinadas à reabilitação de oleodutos e gasodutos.

A resina epóxi Resilam EM é constituída pelos componentes e concentrações apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1– Componentes e concentrações da resina Resilam EM.

Fonte: Rust, 2018.

Componentes	Concentração em massa(%)
Resina epóxi multifuncional	70-90
Xileno	5-15
Metilisobutilcetona	5-10

As características da resina utilizada estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Características da resina epóxi Resilam EM a 25 °C. Fonte: Rust, 2018.

Cor acabamento	Incolor
Dureza Barcol	50 a 55
Massa específica	1,04 – 1,14 g/cm ³
Viscosidade Brookfield	800 a 1000 mPa.s
Temperatura máxima de operação	80 °C
Tempo de gel da mistura	20 a 30 minutos
Resistência a compressão	74,5 MPa
Módulo de tração	13,7 Mpa
Coefficiente de dilatação térmica	14x10 ⁻⁶ mm/mm/°C
Temperatura Distorção térmica DSC	60 °C

O endurecedor (componente B) utilizado juntamente com a resina epóxi, é um catalisador à base de poliamina alifática, na proporção de 10% em massa. Os componentes e as concentrações do endurecedor são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3– Componentes e concentrações do componente B. Fonte: Rust, 2018.

Componentes	Concentração (%)
Poliamina ciclo Alifática	50 – 70
Ciclohexanedimina	30 – 40
Etanodiamina	5 – 15

4.1.2 Reforço

Como reforço, foi utilizada fibra de vidro do tipo E na forma de tecido fornecida pela empresa Owens Corning®, com configuração de tecelagem tipo tela, de orientação biaxial das fibras nas direções [0/90°] balanceado. As características do tecido utilizado fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 4.4, a seguir.

Tabela 4.4- Características do tecido fornecidas pelo fabricante.

Fonte: Owens Corning, 2018.

Propriedade	Mínimo	Média	Máximo
Gramatura (g/cm ²)	600	609	618
Sólido (%)	0,81	0,83	0,85
% Umidade	0,00	0,01	0,02

4.2 Metodologia

A metodologia do trabalho consiste em realizar o envelhecimento acelerado do material compósito utilizado para reparos de dutos, em dois ambientes de exposição (água salina e UV/umidade) por 2, 4 e 6 meses. O material utilizado para o reparo de dutos foi confeccionado via laminação manual, com a impregnação de resina epóxi em um tecido de fibra de vidro com orientação biaxial (0/90°). Os ensaios realizados foram: variação de massa, análise dinâmico-mecânica (DMA), *Lap shear*, Permeabilidade, Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a realização dos ensaios, os resultados foram comparados e verificado qual ambiente foi mais danoso para o material fabricado.

A metodologia do trabalho é mostrada na Figura 4.1.

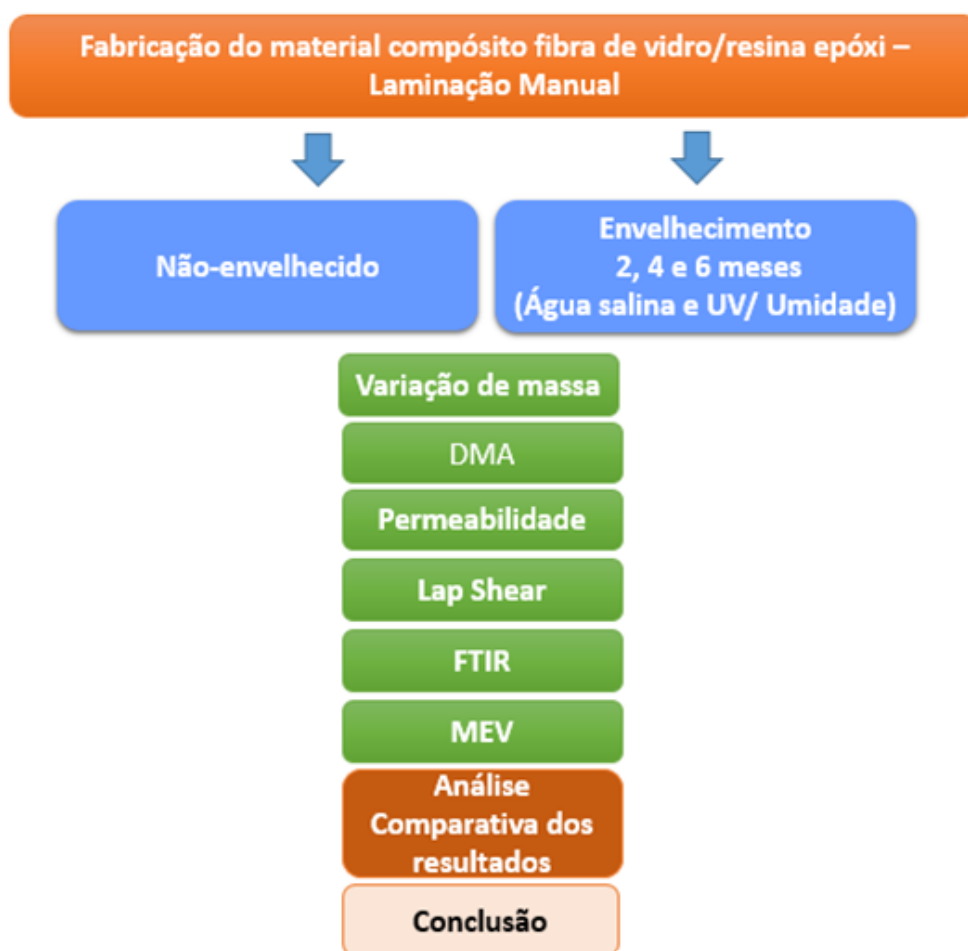


Figura 4.1 - Fluxograma do trabalho.

4.2.1 Fabricação material compósito

A fabricação do material compósito foi realizada por laminação manual em molde fechado no Laboratório de Compósitos da UFRN. Esse método consiste na aplicação camadas de tecido de fibras impregnadas com resina no estado líquido sobre um molde definido, de forma que sobre cada camada de resina aplica-se uma camada de reforço (tecido de fibra de vidro). O tecido foi cortado nas mesmas proporções do molde de vidro (30 cm x 30 cm x 0,5 cm) e, posteriormente, pesado para que fosse utilizada as proporções de resina e endurecedor de acordo com o fabricante. Após a pesagem, o cálculo da quantidade de resina mais endurecedor foi utilizada na proporção 1:1,5, em que a massa da resina foi uma vez e meia a massa do tecido. De posse da

massa da resina, foi possível calcular a porcentagem de resina e endurecedor utilizada para cada laminação manual, que de acordo com o fabricante deve ser de 90% de resina e 10% de endurecedor.

A laminação manual aconteceu em um período máximo de 30 minutos após a mistura do endurecedor com a resina. Os tecidos de fibra de vidro foram intercalados até alcançar espessura desejada para cada ensaio. A Figura 4.2 apresenta uma placa de material compósito fabricada.

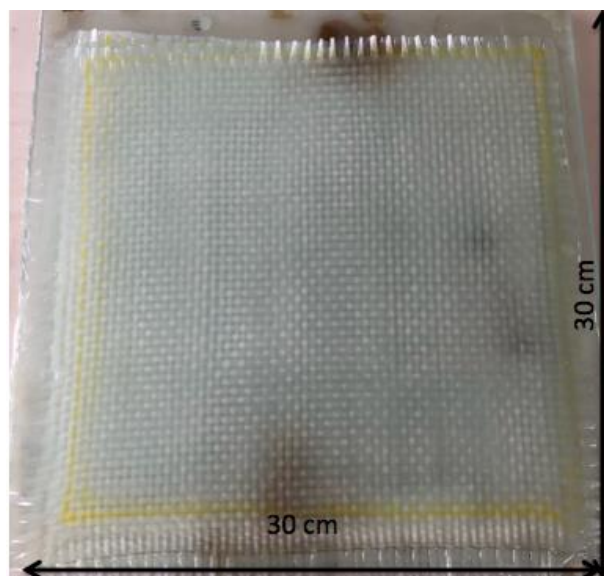


Figura 4.2– Placa de material compósito processada com resina epóxi impregnada no tecido de fibra de vidro com orientação biaxial 0/90°.

Após a fabricação, as placas foram curadas em temperatura ambiente, com uma duração 7 dias de acordo com o tempo de cura dado pelo fabricante da resina epóxi, para que pudessem ser desmoldadas e, posteriormente, serem cortadas de acordo com cada norma dos ensaios. O corte das placas foi realizado por jato d’água e as amostras cortadas foram condicionadas de acordo com a norma ASTM 695-10 (50 °C por 48 horas) antes de qualquer análise/ensaio. Após o condicionamento, as amostras foram levadas a um dessecador até a realização do respectivo ensaio.

4.2.2 Procedimento de Envelhecimento do material

O envelhecimento do material compósito foi realizado em duas condições para simular os ambientes em que os dutos ficam expostos. Assim, dois tipos de envelhecimento foram investigados: envelhecimento em água salina e envelhecimento em câmara UV.

A temperatura utilizada no envelhecimento acelerado foi escolhida com base na norma ASTM D-5229 (*Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*), que sugere que para materiais com matriz polimérica epóxi a máxima temperatura de trabalho deve ser de no máximo 70 °C, assim, por segurança foi escolhida a temperatura de 50 °C. Além disso, também foi tomado como base uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea da resina, que de acordo com as análises realizadas apresenta um valor médio de 83°C.

As amostras envelhecidas também foram condicionadas de acordo com a norma ASTM 695-10 (50 °C por 48 h) antes de qualquer análise/ensaio. Após o condicionamento, as amostras foram levadas a um dessecador até a realização do respectivo ensaio.

4.2.2.1 Água Salina

Para criação do ambiente salino com a finalidade de verificar a influência da salinidade de meios marítimos em amostras de compósitos, foi necessária a preparação de uma solução salina inorgânica ausente de metais pesados simulando a composição química da água do oceano, como descreve a norma ASTM D1141-98 (*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*).

A composição da água salina utilizada, conforme descrito na norma D1141-98, é mostrada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5– Composição da água salina utilizada.

COMPONENTES	FÓRMULAS	CONCENTRAÇÃO g/L
Cloreto de Sódio	NaCl	24,53
Cloreto de Magnésio	MgCl ₂	5,20
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	4,09
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	1,16
Cloreto de Potássio	KCl	0,695
Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	0,201
Brometo de Potássio	KBr	0,101

Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	0,027
Cloreto de Estrôncio	SrCl ₂	0,0025
Fluoreto de Sódio	NaF	0,003
Água	H ₂ O	988,968
TOTAL		1,025

Fonte: ASTM D1141-98, p.3

Antes de adicionar as amostras em imersão na água salina, foi realizada a pesagem para calcular a variação de massa após o envelhecimento. Isso foi realizado de acordo com a norma ASTM D-5229 (*Standard Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials*), que calcula a absorção de umidade de um polímero de matriz polimérica, de acordo com a seguinte Equação 6.1:

$$M, \text{umidade}\% = \left(\frac{M_a - M_i}{M_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

M_a: massa do material após absorção

M_i: massa inicial do compósito a seco.

O envelhecimento acelerado em água salina foi realizado em uma estufa a uma temperatura de 50 °C. As amostras foram colocadas em um béquer, e a solução preparada de água salina foi despejada no recipiente, que foi isolado do meio externo com papel filme, para que evitar evaporação de água. O béquer foi levado a estufa à temperatura de 50 °C, e permaneceu nessas condições até o fim do envelhecimento acelerado.

As amostras envelhecidas em água salina foram pesadas antes da imersão em água e após cada período de envelhecimento estudado, passavam diariamente pelo processo de pesagem. Cada corpo de prova era seco com papel toalha, para remover o excesso de umidade, e, pesado em seguida, após a pesagem, a amostra era devolvida ao béquer para continuar o envelhecimento. Todo esse processo foi realizado de forma muito rápida para que não prejudicasse o envelhecimento.

4.2.2.2 Câmara de Envelhecimento Acelerado

Para simular o ambiente com temperatura, umidade e radiação ultravioleta foi utilizada uma câmara de intemperismo acelerado da marca EQUILAM[®], modelo EQUV, como mostra a Figura 4.3. A câmara possui dois ciclos de operação: um com condensação de água e outro com radiação ultravioleta, os quais foram utilizados de forma alternada de acordo com os modos de operação do fabricante.



Figura 4.3– Câmara de envelhecimento acelerado EQUILAM.

No ciclo com condensação de água, um reservatório de água deionizada localizado na parte inferior da câmara é aquecido com a finalidade de produzir vapor para que haja condensação da mesma sobre os corpos de prova. No ciclo com radiação ultravioleta, 8 lâmpadas são utilizadas para emitir radiação UVA-340 com a finalidade de simular os danos causados pela luz solar. A Figura 4.4 mostra o funcionamento da câmara de intemperismo acelerado.

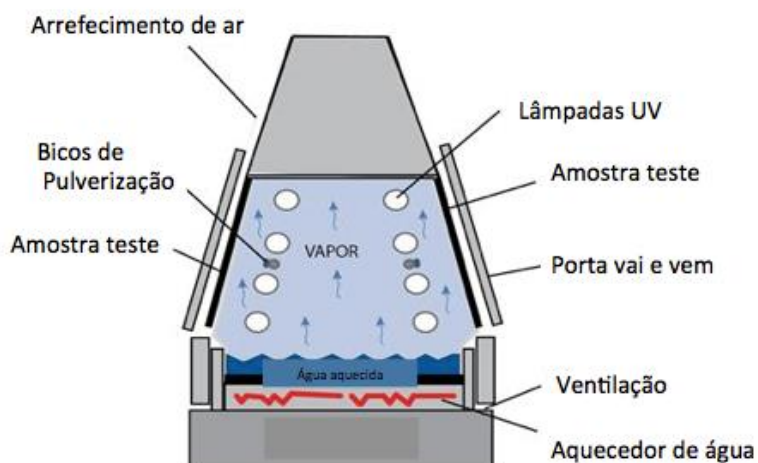


Figura 4.4– Modo de funcionamento da câmara de intemperismo acelerado. Fonte: (EQUILAM, 2019).

Os corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento acelerado em ciclos alternados de radiação UVA por um período de 8 h a 50 °C com radiação de 0,89 W/m²/nm, e umidade por 4 h a 50 °C, até atingir o tempo final de 6 meses (4.320 horas) de ensaio, de acordo com a norma ASTM G-154 – 00a (*Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials*).

A pesagem dos corpos de provas utilizados para o envelhecimento em câmara de UV/umidade, foi diferente do envelhecimento em água salina. Nesse envelhecimento, as amostras precisavam ficar presas no aparato presente no próprio equipamento, assim não foi possível removê-las para verificar a massa das amostras diariamente. Antes do envelhecimento acelerado, os corpos de provas foram pesados, e no final de cada tempo de envelhecimento, o processo de pesagem foi realizado para obter a variação de massa do processo.

4.3 Ensaio

Neste subcapítulo são mostrados os ensaios realizados nas amostras envelhecidas e não-envelhecidas.

4.3.1 Variação de massa

Na análise de variação de massa para as amostras envelhecidas na condição salina, o peso foi medido diariamente até que fosse obtido um equilíbrio. Após atingir o equilíbrio as amostras foram pesadas semanalmente até o fim do envelhecimento. Já para a condição de intemperismo (câmara), a pesagem foi realizada antes e após o envelhecimento, pois as amostras são presas no aparato da câmara. Para ambos os envelhecimentos foi utilizada a equação 4.1.

4.3.2 Inspeção Visual: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um método empregado para verificar a superfície do material, de modo que o feixe de elétrons não atravessa o material. Produz imagens de alta ampliação e resolução (Mannheimer, 2002). Na análise do material compósito não-envelhecido e envelhecido foi possível observar o mesmo ponto antes e depois do envelhecimento e verificar os danos ocorridos na superfície do material.

As análises microscópicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo *Hitachi Tabletop Microscope TM-3000* com o objetivo de observar a morfologia dos corpos-de-prova antes e depois envelhecimento acelerado.

Para melhorar a visualização dos danos causados pelos dois tipos de envelhecimento, as amostras envelhecidas passaram por um banho de ultrassom com a finalidade de remover as impurezas presentes.

A área de análise foi na seção transversal dos corpos de prova, região que permite uma melhor comparação da morfologia antes e depois do envelhecimento acelerado.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica simples e rápida utilizada para observar a presença de grupos funcionais em uma amostra. Esta técnica se baseia na interação de átomos e moléculas com a radiação eletromagnética, em que um feixe interage com a amostra, tem-se um aumento da amplitude das vibrações das ligações

covalentes entre os átomos ou grupo de átomos dos compostos orgânicos (Solomons e Fryhle, 2001).

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando-se um Espectrômetro Shimadzu IRTracer e-100, operando em modo Refletância Total Atenuada (ATR), com 32 varreduras, na faixa de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} . Os corpos de prova foram condicionados em estufa a 50 °C por 48 h e, em seguida, colocados em dessecador até o momento da análise.

4.3.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica utilizada para analisar a resposta de materiais quando submetidos a uma excitação dinâmica. Em materiais poliméricos além da temperatura de transição vítrea, pode-se avaliar o comportamento mecânico em função da temperatura (Neto, 2014).

Neste trabalho, a análise dinâmico-mecânica foi realizada com base em recomendações da norma ASTM D7028 – 07 (*Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*).

Os ensaios foram realizados utilizando-se um equipamento *TA Instruments*, modelo DMA Q800, com a submissão das amostras à uma deformação cíclica com amplitude de deformação mínima e máxima constante de 0,1%, na frequência de 1 Hz, sob a taxa de aquecimento de 2 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 200 °C, no modo de operação *dual cantilever*.

Os corpos de prova foram produzidos com dimensões de 1,5 mm de espessura, 56 mm de comprimento e 3 mm de largura. Foram ensaiados 6 corpos de prova em cada condição de análise (não-envelhecido, 2 meses, 4 meses e 6 meses) para cada tipo de envelhecimento (água salina e câmara UV/umidade). A Figura 4.5 mostra corpos de prova utilizados nos ensaios de DMA.

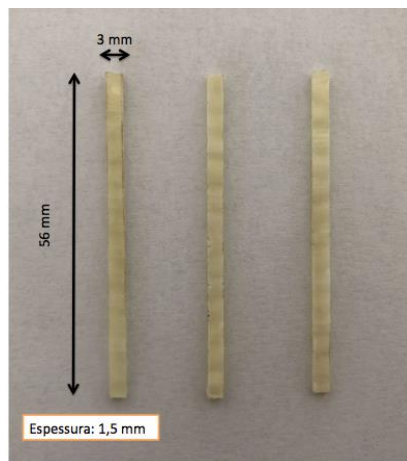


Figura 4.5- Corpos de prova utilizados nos ensaios de DMA.

4.3.5 Permeabilidade

O teste de permeabilidade tem como principal objetivo verificar se há alteração de permeação de fluxo de gás antes e após o envelhecimento acelerado, já que a formação de microtrincas é esperada no envelhecimento acelerado de compósitos com matriz epóxi. Para realizar o ensaio de permeabilidade, o equipamento utilizado foi o VERSAPERM MK VI, que mede a permeabilidade ao gás nitrogênio de materiais sob condições variáveis. Esse equipamento pode medir o fluxo difusivo em filmes e materiais sólidos.

A norma para o ensaio de permeabilidade utilizada foi a BS ISO 15105-2:2003 (*Plastics – Films and sheeting – determination of gas-transmission rate*). A norma especifica métodos para a determinação da taxa de transmissão de gás de qualquer material plástico na forma de filme, laminação, laminado, material co-extrudado ou material plástico revestido flexível. A taxa de transmissão de gás (GTR) mede o volume de gás que atravessa um material plástico, por unidade de área e por unidade de tempo, sob uma diferença de pressão parcial entre os dois lados do material. A equação 4.2 mostra como calcular essa taxa:

$$P = GTR \times d \quad (4.2)$$

Onde,

- P (coeficiente de permeabilidade do gás), que mede o volume de gás que passa através de um material plástico de espessura unitária, por unidade de área e unidade de tempo, sob diferença de unidade de pressão entre os dois lados do material. É expresso em $[\text{mol.m} / (\text{m}^2.\text{s.Pa})]$;
- GTR é expresso em $[\text{mol} / (\text{m}^2.\text{s.Pa})]$;
- d é a espessura média da amostra, expressa em metros.

Na Figura 4.6 estão apresentados os corpos de prova utilizados no ensaio de permeabilidade com as devidas dimensões.

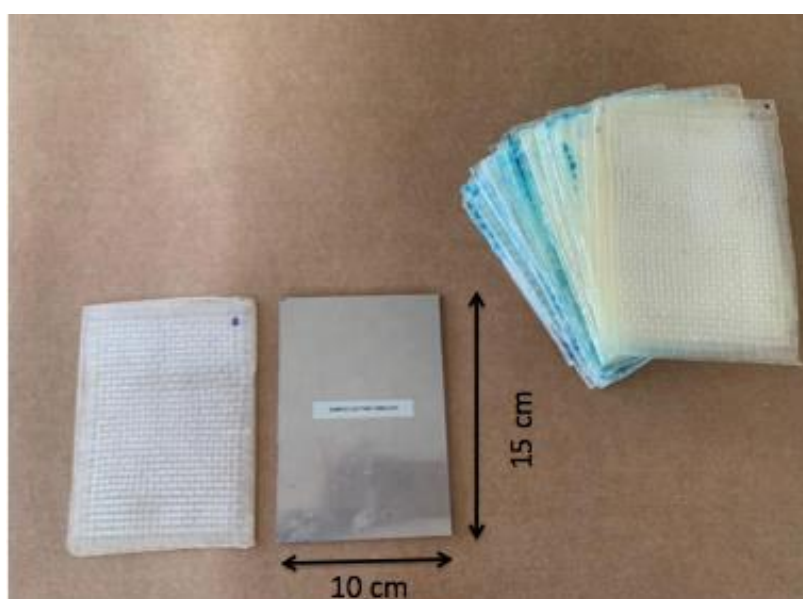


Figura 4.6– Corpos de prova utilizados no ensaio de permeabilidade com dimensões 10 cm de largura e 15 cm de comprimento e 0,7 mm de espessura.

O ensaio de permeabilidade foi realizado com 6 amostras em cada condição de análise (não-envelhecido, 2 meses, 4 meses e 6 meses) para cada tipo de envelhecimento (água salina e câmara UV/umidade) por um período de 15 horas. A pressão utilizada foi de 6 kgf/cm^2 , pressão superior à de operação de dutos API 5L que é de $3,5 \text{ kgf/cm}^2$, de acordo com a legislação da ANP (ANP, 2019).

4.3.6 *Lap shear*

O ensaio de *lap shear* é um ensaio de cisalhamento por colagem utilizado com a finalidade de medir características da ligação entre os plásticos reforçados com fibras (aleatórias ou orientadas) a si próprio e a metais. Esse ensaio é útil para gerar dados comparativos de resistência ao cisalhamento aparente para diversos tipos de materiais plásticos reforçados com fibras que são usados para colagem (ASTM D5868,2001).

A norma ASTM D-5868 (Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding) foi escolhida em detrimento à ASTM D-3165 (*Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading of Single-Lap-Joint Laminated Assemblies*), pois relaciona o material compósito/adesivo/metalo que se encaixa melhor nas características do trabalho, já a ASTM D-3165 relaciona apenas a ligação entre o adesivo e o metal.

Antes da preparação das juntas coladas, fez-se necessário realizar o preparo das superfícies do metal e do material compósito. O metal foi preparado de acordo com a norma da SABESP NTS-085 (Preparo de superfícies metálicas para pintura), e foram seguidos os seguintes passos:

1. O substrato foi limpo com solvente (acetona) para remoção de óleos ou graxas;
2. Foi utilizado método abrasivo de lixamento (lixa P-120), com a finalidade de criar rugosidade para melhor adesão do adesivo no aço nas direções +45°, -45° e 0° do corpo de prova o que promove uma limpeza mais eficiente da superfície para uma melhor interação entre o substrato e o primer.
3. Após o lixamento foi realizada a limpeza do substrato a fim de eliminar resíduos do processo mecânico. Para isso, foi utilizada a acetona que não contém água na composição para que não ocorresse corrosão no substrato metálico.
4. Após todo esse tratamento foi aplicado um *primer* na superfície para proteção. O primer utilizado foi o PRIMER EN da empresa Rust, especializada em reparo de oleodutos. É um produto bi-componente à base de resina epóxi novolaca de elevadas resistências química e térmica, específica para adesão de materiais compósitos de reforço estrutural em substratos metálicos. Exerce ação de adesividade sobre substratos de metais ferrosos, garantindo, assim, a ligação entre o metal e o reforço estrutural. O período de cura do primer é de 5 a 7 dias de acordo com o fabricante.

O procedimento de condicionamento do compósito foi de acordo com a norma ASTM D-2093 (Standard Practice for Preparation of Surfaces of Plastics Prior to Adhesive Bonding). Segundo a norma, os passos para realizar o tratamento físico do material compósito devem ser os seguintes:

1. Realizar o lixamento da parte que foi colada com a finalidade de remover o acabamento brilhante e todos os vestígios de sujeira, graxa, desmoldante ou outros contaminantes das superfícies de colagem e logo após passar acetona na superfície.
2. Passar um pano seco para limpar a área de colagem.
3. Por fim, aplicar só o solvente (acetona) e esperar secar.

Após ambas as superfícies estarem devidamente tratadas, é realizada a colagem com resina epóxi como mostra Figura 4.7. A cura da resina também foi realizada de acordo com recomendações do fabricante, que a 25°C o tempo de cura era de 5 a 7 dias. Assim, o ensaio só pode ser realizado após a cura da resina epóxi.

O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaio Shimadzu AG-I de 100kN, com a dimensão das peças poliméricas reforçadas com fibras com dimensões de 25,4 mm de largura, 101,59 mm de comprimento e espessura nominal de 2,5 mm. No caso da ligação FRP-metal, o metal deve possuir espessura nominal de 1,5 mm. A área de colagem entre ambas as partes é chamada de *overlap* e mede 12,7 mm de comprimento e 25,4 mm de largura.

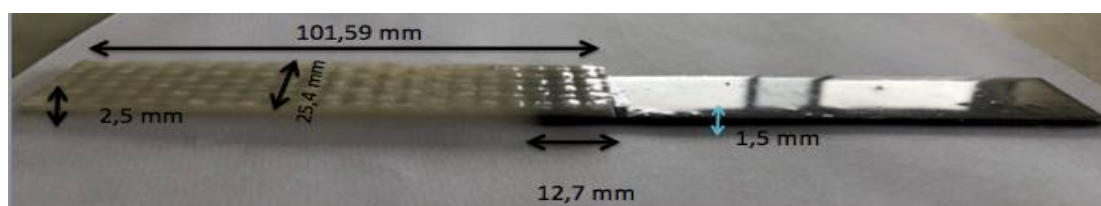


Figura 4.7– Corpo de prova *lap shear* com dimensões.

Na Figura 4.8 tem-se os corpos de prova utilizados nos ensaios de *lap shear*.

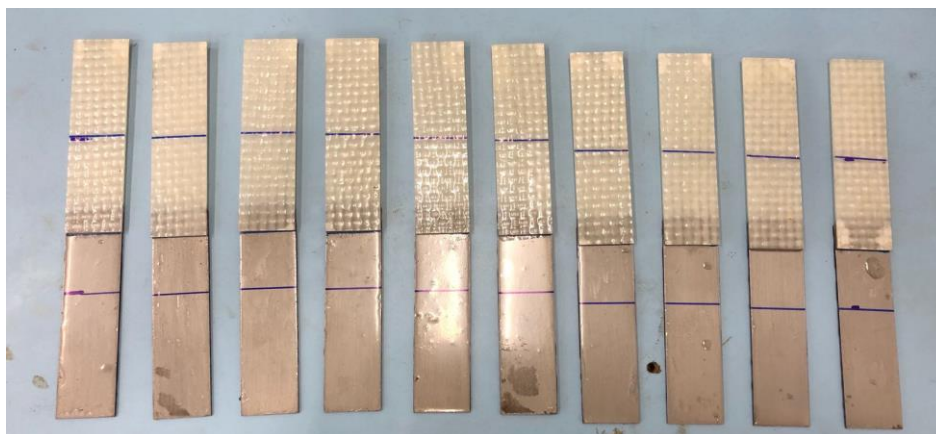


Figura 4.8- Corpos de prova utilizados no ensaio de *lap shear*.

Para calcular a resistência média ao cisalhamento, utiliza-se a seguinte equação:

$$\tau = \frac{P}{A} \quad (4.3)$$

Onde,

- P é a carga de tração (N) e,
- A é a área da junta colada (*overlap*) (m²).

As falhas de ruptura das juntas coladas foram determinadas pela área de material em cada interface, sua geometria e carregamento. De acordo com a norma ASTM D5573 (*Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic*), existem sete tipos de falhas, são elas: adesiva, coesiva, coesiva na camada-fina, descolamento de fibra, leve descolamento de fibra, substrato ou uma combinação das anteriores. As falhas mais encontradas são falhas adesivas, quando o adesivo apresenta falha ao aderir ao substrato, e coesivas, quando a junta se rompe e o adesivo se mantém.

A Figura 4.9 mostra os tipos de falhas (ASTM D5573, 2014).

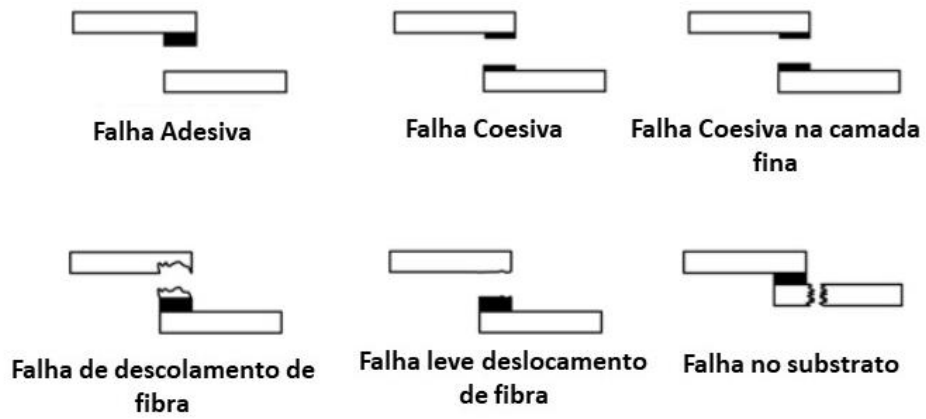


Figura 4.9– Modos de falhas norma ASTM D5573. Fonte: ASTM D5573.

CAPÍTULO V:
Resultados e discussão

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos para o material compósito fabricado para as duas condições de envelhecimento analisadas, água salina e câmara UV nos tempos 2, 4 e 6 meses, e comparadas com a condição não-envelhecida.

5.1 Inspeção Visual

Na Figura 5.1(a,b,c) são mostrados os corpos de prova antes e após a exposição aos dois ambientes de envelhecimento. Para a condição de envelhecimento em água salina, os corpos de prova envelhecidos apresentam um branqueamento com opacidade, quando comparados aos não-envelhecidos, devido à presença da água e de sais depositados. Esse clareamento está associado à presença de trincas em materiais compósitos (D'almeida *et al.*, 2008). No que se refere à análise do desgaste, devido ao envelhecimento por radiação UV e umidade, observa-se uma variação de tom das amostras, com um tom mais escuro para os corpos de prova envelhecidos, devido ao processo de fotoxidação sofrido pela resina (Woo *et al.*, 2007; Chang e Chow, 2010; Shanmugam *et al.*, 2015).



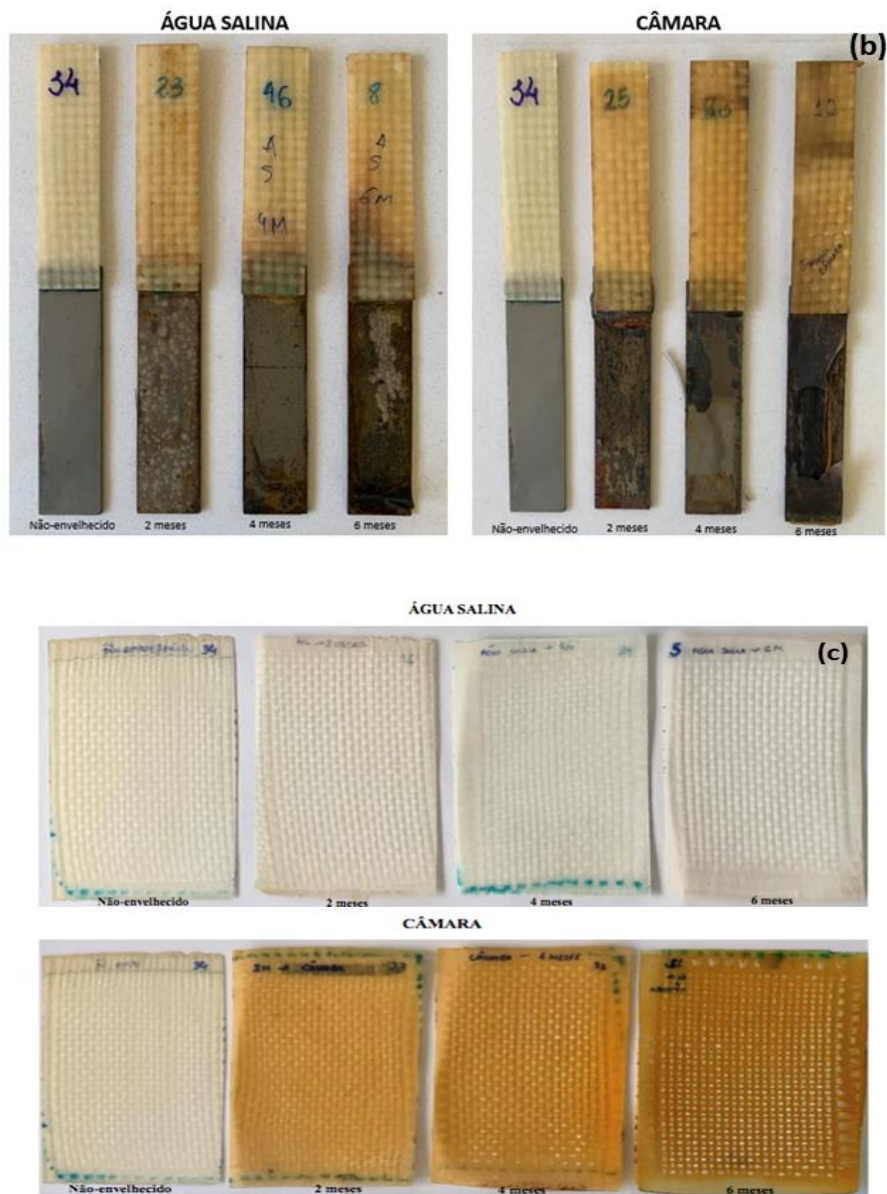


Figura 5.1- Comparativo dos corpos de prova antes e após o envelhecimento acelerado em água salina e UV/umidade. (a) DMA, (b) *Lap shear*, (c) Permeabilidade.

Na análise microscópica realizada no MEV, foi possível confirmar a perda e fissura da matriz causadas em cada ambiente de exposição com o tempo, mostrados nas Figuras 5.2, 5.3, 5.4, para envelhecimento em água salina, e as Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 para envelhecimento na câmara UV.

As imagens de MEV da seção transversal do corpos de prova para a condição salina mostram exposição das fibras de vidro com o envelhecimento, microfissuras na matriz, bem como degradação da interface fibra/matriz com 4 e 6 meses. Nas amostras envelhecidas, as imagens apresentam áreas esbranquiçadas, provavelmente relacionadas à umidade presente na amostra ou à presença de sal. A absorção da umidade causa degradação do compósito polimérico, seguida de intumescimento e plastificação da matriz polimérica. A difusão da água depende de fatores como, umidade, temperatura, tempo, geometria da amostra (Dogan e Atas, 2016).

As imagens de MEV para o envelhecimento na câmara UV/umidade da seção transversal dos corpos de prova, confirmaram, a perda de matriz (setas vermelhas), formação de trincas e degradação na interface fibra/matriz (setas laranjas), ampliação de defeitos já existentes (setas azuis) e exposição das fibras de vidro (setas verdes) de maneira mais severa, quando comparada ao envelhecimento em água salina, com total desagregação entre a fibra e a resina (seta preta) no envelhecimento de 6 meses na câmara. A exposição à radiação ultravioleta na faixa de comprimento de onda de 290-400 nm tem impacto particular na decomposição fotooxidativa de cadeias macromoleculares, o que leva a mudanças nos polímeros e em suas propriedades (De Souza Rios *et al.*, 2016).

Defeitos causados pelo processamento e que já estavam presentes em amostras não-envelhecidas foram agravados, devido ao envelhecimento. Quanto maior o tempo de envelhecimento, mais intensa foi a degradação do material, com defeitos mais visíveis. Observações semelhantes foram descritas na literatura para envelhecimento acelerado sob condições equivalentes na câmara UV/umidade (Felipe *et al.*, 2012; Khajeh *et al.*, 2015; De Souza Rios *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2016) e no envelhecimento em água salina (Ray, 2006; Kollia *et al.*, 2015; Oskouei *et al.*, 2018).

As observações do MEV indicam que as amostras envelhecidas em câmara UV degradam-se mais do que as amostras envelhecidas em água salina, para o mesmo período de envelhecimento.

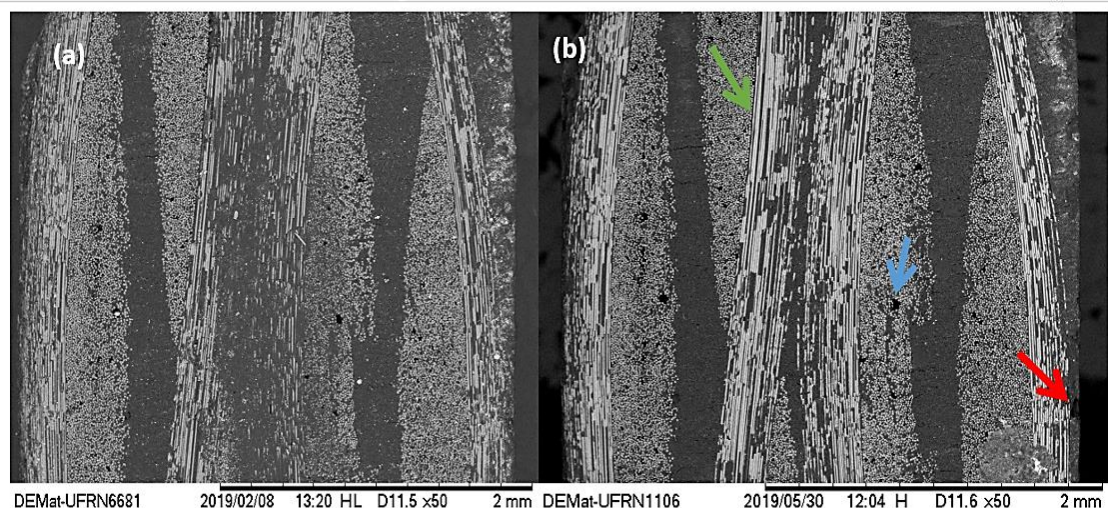


Figura 5.2– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em água salina por 2 meses, com exposição das fibras (seta verde) , ampliação de defeitos já existentes (seta azul) e perda de matriz (seta vermelha).

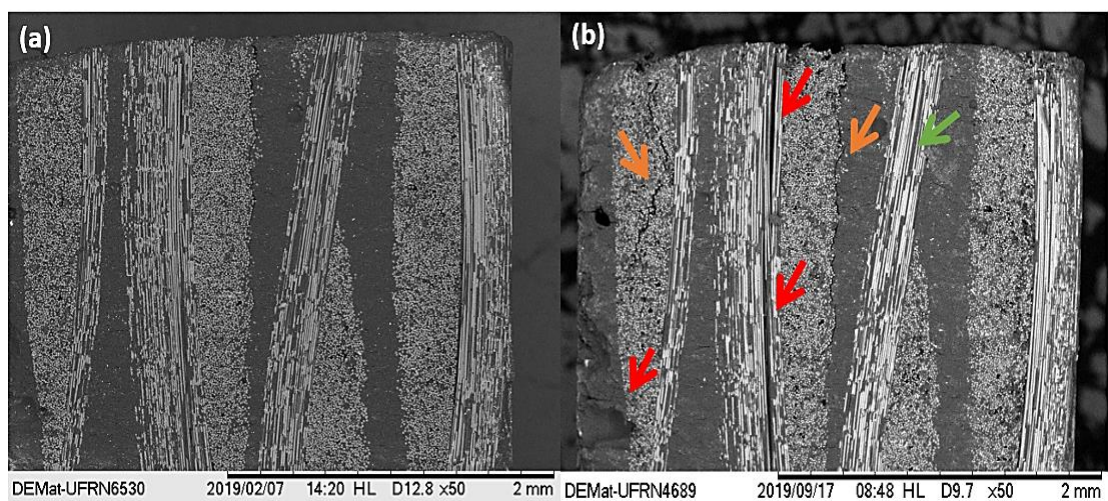


Figura 5.3– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em água salina por 4 meses, com exposição das fibras (seta verde) , degradação na interface fibra/matriz (seta laranja) e perda de matriz (seta vermelha).

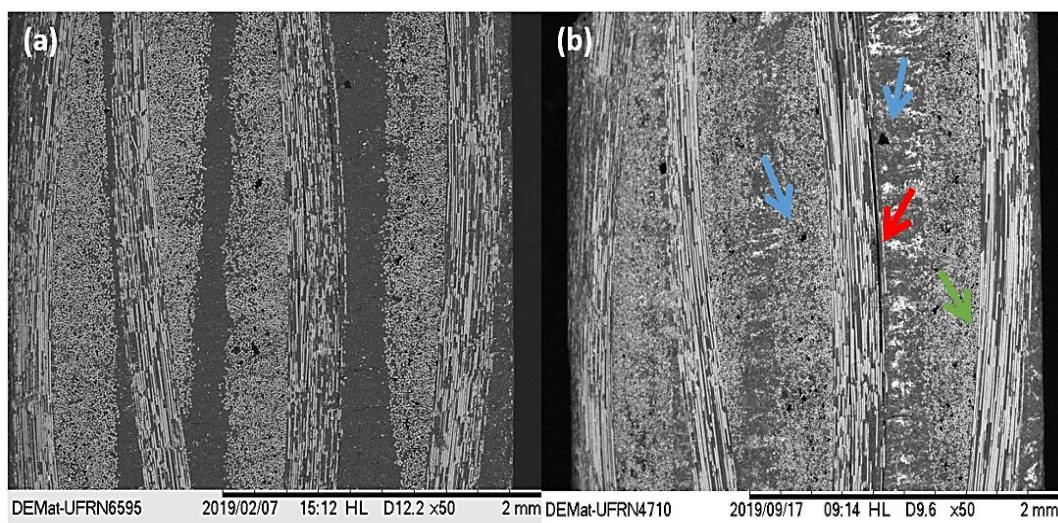


Figura 5.4 – Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em água salina por 6 meses, com exposição das fibras (seta verde) , ampliação de defeitos já existente (seta azul) e perda de matriz (seta vermelha).

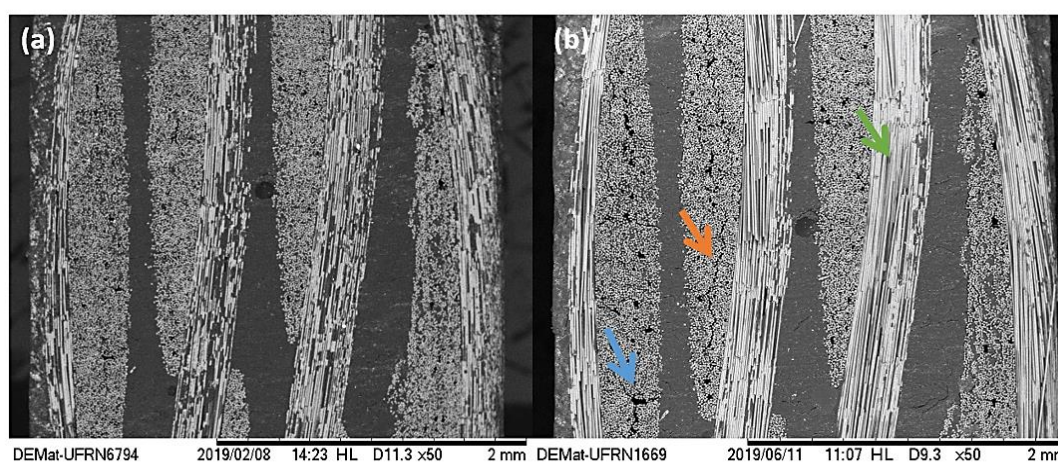


Figura 5.5– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em câmara UV/umidade por 2 meses, com exposição das fibras (seta verde) , degradação na interface fibra/matriz (seta laranja) e ampliação de defeitos já existentes (seta azul).

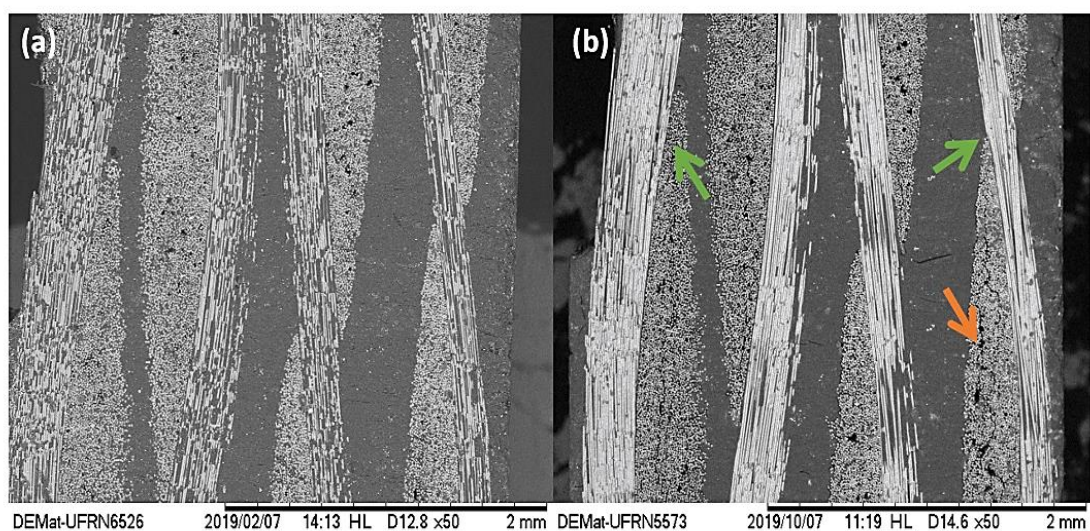


Figura 5.6– Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em câmara UV/umidade por 4 meses, com exposição das fibras (seta verde) e degradação na interface fibra/matriz (seta laranja).

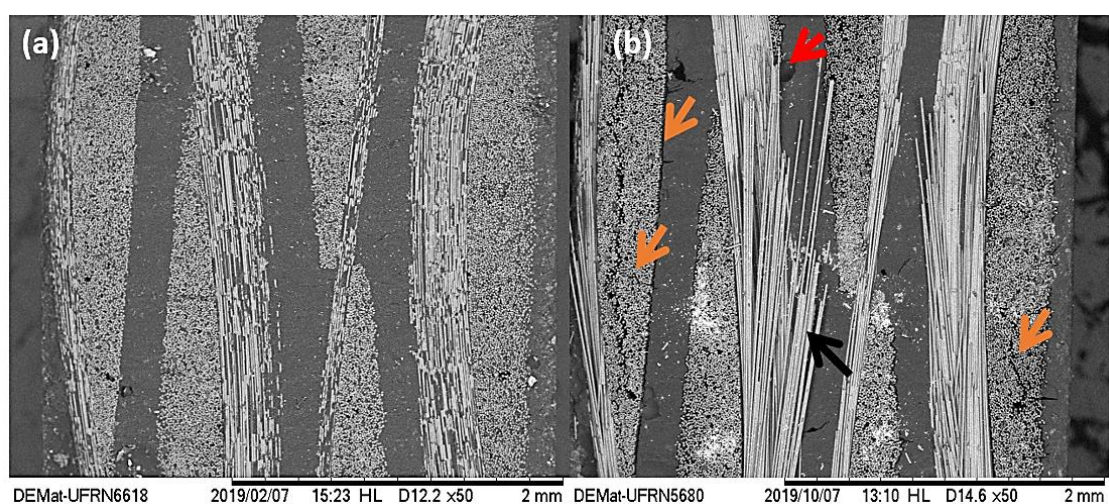


Figura 5.7- Comparativo entre o material compósito (a) não-envelhecido e o material compósito (b) envelhecido em câmara UV/umidade por 6 meses, com degradação na interface fibra/matriz (seta laranja), perda de matriz (seta vermelha) e desagregação entre fibra e resina.

5.2 Variação de Massa

Os percentuais de ganho/perda de massa dos compósitos após exposição ao envelhecimento em água salina e câmara UV são mostrados na Tabela 5.1. Os dados são uma média dos corpos de prova ensaiados. O cálculo de variação de massa de cada corpo de prova, após 2, 4 e 6 meses de cada tipo de envelhecimento foi realizado de acordo com a Equação 4.1. É importante ressaltar que para o envelhecimento na câmara UV todas as amostras foram removidas após o término do ciclo UV e, posteriormente, secas e condicionadas em dessecador.

Tabela 5.1– Variação de massa dos corpos de prova para as duas condições de envelhecimento.

ÁGUA SALINA			
	Corpos de prova de DMA Média (%) e Desvio (%)	Corpos de prova de Permeabilidade Média (%) e Desvio (%)	Corpos de prova de Lap Shear Média (%) e Desvio (%)
2 MESES	10,28 ± 25,06	3,78 ± 5,28	-0,47 ± 0,34
4 MESES	10,42 ± 4,24	1,13 ± 0,09	-0,01 ± 2,47
6 MESES	20,35 ± 16,28	0,41 ± 1,43	-0,06 ± 0,61
CÂMARA UV/UMIDADE			
	Corpos de prova de DMA Média (%) e Desvio (%)	Corpos de prova de Permeabilidade Média (%) e Desvio (%)	Corpos de prova de Lap Shear Média (%) e Desvio (%)
2 MESES	6,94 ± 7,42	0,57 ± 0,36	0,19 ± 0,10
4 MESES	-1,11 ± 5,98	-0,27 ± 0,31	-0,33 ± 0,54
6 MESES	-2,08 ± 3,24	-0,74 ± 1,57	-0,22 ± 0,95

As amostras de DMA e permeabilidade submetidas ao envelhecimento em água salina apresentaram em todos os meses ganho de massa, comportamento característico, pois este ganho pode ter ocorrido devido à migração da umidade pela interface fibra/matriz e/ou pelo próprio processo de absorção de umidade da resina epóxi como também, pelo depósito de sal na superfície do material. Esse fenômeno foi observado e encontra-se descrito na literatura (Alessi *et al.*, 2014) (Yang *et al.*, 2015) (Starkova *et al.*, 2013). No entanto, a variação de massa das amostras de DMA foi consideravelmente maior do que nas amostras de permeabilidade. Durante o

envelhecimento ocorre ganho de massa, devido à absorção de água e perda de massa devido à perda da matriz. Esses fenômenos podem produzir diferentes efeitos nos corpos-de-prova, devido às suas diferentes dimensões das amostras (DMA e permeabilidade). Os processos de envelhecimento podem ser muito complexos e a distribuição da água absorvida não é uniforme em toda a amostra (Fortner, 1999). Além disso, as microfissuras formadas durante o corte podem facilitar a absorção de água. Por outro lado, as amostras de *Lap Shear* apresentaram perda de massa, pois tem-se a junção de dois materiais distintos, ou seja, a perda de massa da parte metálica, devido à corrosão, deve ter superado o ganho de massa do compósito, apresentando essa redução final na massa do conjunto.

Para o envelhecimento com UV/umidade, as amostras com 2 meses de envelhecimento apresentaram ganho de massa, que pode ter ocorrido devido à migração de umidade pela interface fibra-matriz e absorção de água pela resina epóxi. Para materiais envelhecidos por 4 e 6 meses, foi observada uma redução de massa em todas as amostras devido, provavelmente, ao processo fotoxidativo de degradação da matriz como pôde ser visto na inspeção visual do MEV e por outros autores (Sanchez-Soto *et al.*, 2008; Rajakumar *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2012; Al-Salem *et al.*, 2015).

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia FTIR do material tem a finalidade de avaliar possíveis alterações químicas nas amostras e os grupos funcionais presentes na resina epóxi utilizada para ambos os envelhecimentos. A Tabela 5.2 apresenta os grupos funcionais referentes a cada banda para o material não-envelhecido.

Tabela 5.2– Bandas referentes à resina epóxi não-envelhecida. Fonte: (George *et al.*, 1991; Mijovic e Andjelic, 1995); (González *et al.*, 2012);(Abdollahi *et al.*, 2019);(Sales *et al.*, 2011).

Bandas (cm⁻¹)	Grupos Funcionais
3260	Formação de grupos hidroxila O-H
2920 e 2850	Alongamento C-H das unidades monoméricas
1728-1747	Estiramento do grupo carbonil
1610 – 1510 e 1458	Alongamento do anel aromático C=C
1230-1250 e 1025	C—O—C Éter com estiramento (resina epóxi) entre os anéis
1132 e 1107	Alongamento C-O-C de éteres
833	Núcleo de benzeno para-dissubstituído

Nas Figuras 5.8 e 5.9 são apresentadas as médias dos espectros obtidos nas análises de FTIR do material submetido ao envelhecimento em água salina e câmara UV, respectivamente, nos tempos: não-envelhecido, dois, quatro e seis meses. O pico **3260 cm⁻¹** refere-se, provavelmente, aos grupos hidroxilas, no qual não foram observadas mudanças com o envelhecimento. A faixa entre **2920 e 2850 cm⁻¹** está relacionada ao alongamento simétrico e assimétrico de -CH₂, que são deslocados, indicando alongamento -CH₃, o que sugere quebra das ligações -CH₂, devido à degradação (Lin *et al.*, 2006), o mesmo foi observado para o envelhecimento em câmara UV. As bandas **1610 cm⁻¹** e **1454 cm⁻¹** são atribuídas aos anéis aromáticos em que as alterações nos picos indicam degradação com o envelhecimento da ligação C=C no anel aromático para ambos os envelhecimentos. Para o envelhecimento em câmara UV, o grupo C=C pertence ao grupo dos cromofóros que tendem a absorver a luz ao excitar um elétron do estado fundamental para o estado excitado, quando expostos à radiação UV, uma vez que essas espécies químicas absorvem certos comprimentos de onda visíveis e transmitem ou refletem outras, a mudança de coloração ocorre no polímero (Zahra *et al.*, 2014; Shanmugam *et al.*, 2015). Para o espectro de água salina, o deslocamento de **1230 cm⁻¹** para **1260 cm⁻¹** do alongamento do éter aromático pode estar relacionado à degradação do anel (Fernández - García e Chiang, 2002). A banda **833 cm⁻¹** é atribuída à deformação C-H dos anéis aromáticos na posição para, que

sofreu deslocamento. Essas alterações novamente sugerem mudanças no anel aromático.

Tanto o envelhecimento sob condições de imersão em água salina quanto na câmara UV parecem modificar o material original não-envelhecido. Os grupos citados são absorvedores de UV e podem estar envolvidos em fotorreações, que resultam em microtrincas na superfície, descoloração e perda de massa de compósitos poliméricos, conforme observado durante inspeção visual e alteração de massa em estudo na literatura (Shanmugam *et al.*, 2015). Todas as alterações observadas podem estar relacionadas à absorção de água pela matriz polimérica e sua degradação (Lin *et al.*, 2006).

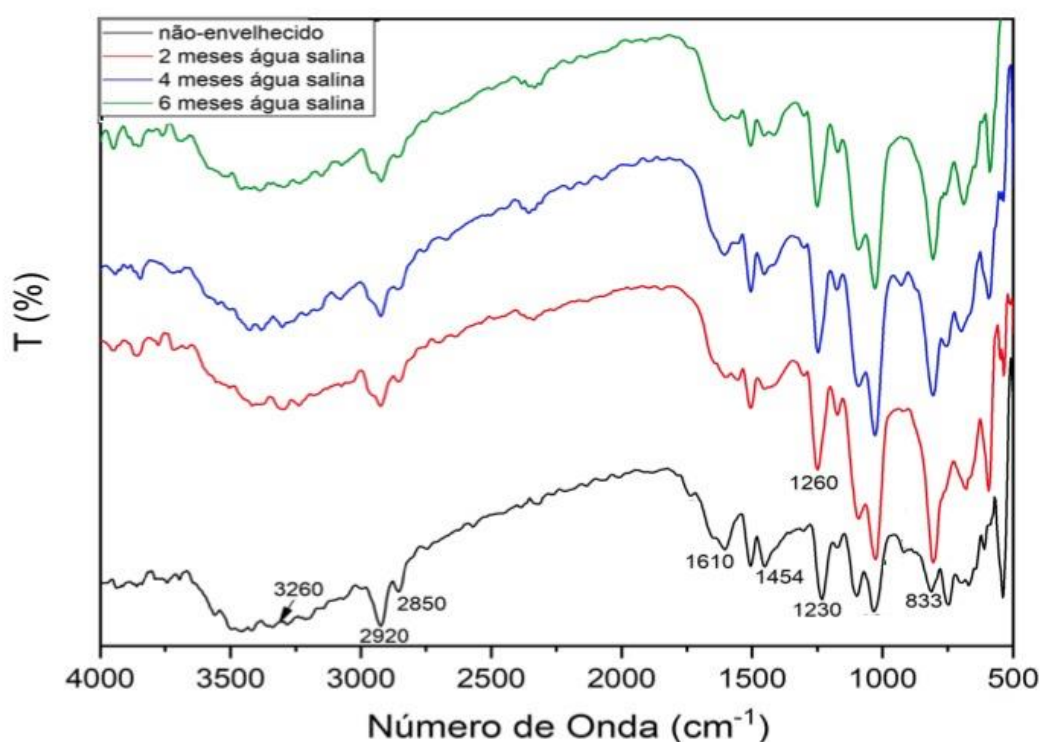


Figura 5.8- Espectro FTIR das amostras submetidas ao envelhecimento em água salina nas diferentes condições de análise.

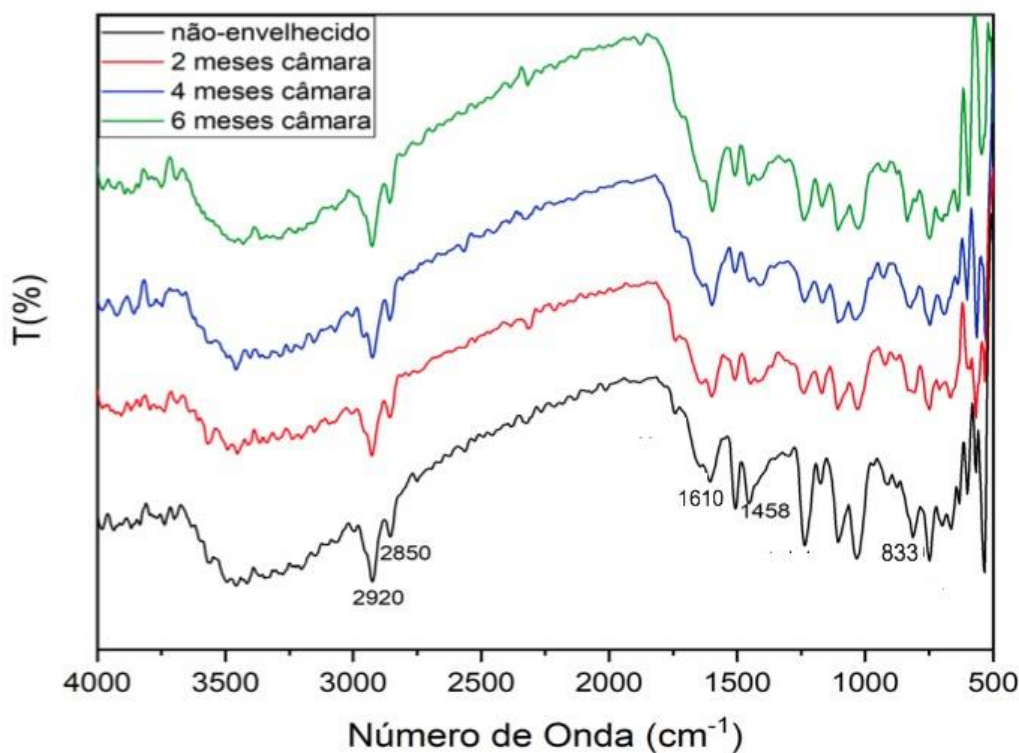


Figura 5.9 - Espectro FTIR das amostras submetidas ao envelhecimento na câmara de UV nas diferentes condições de análise.

5.4 Análise Dinâmico-Mecânica

Os resultados de DMA em termos de tangente de perda ($\tan \delta$), módulo elástico de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') para todas as condições estudadas para compósitos envelhecidos em água salina e não envelhecidos em diferentes tempos são mostrados, respectivamente, nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, através da média dos resultados. As curvas de $\tan \delta$ (Figura 5.10) apresentam um pico bem definido atribuído ao relaxamento da resina, que se refere ao valor da temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Os valores de temperatura de transição vítrea encontrados para a amostra não-envelhecida, 2 meses, 4 meses e 6 meses quando imersos em água salina são, respectivamente: 83,1 °C, 92,5 °C, 87,2 °C e 88,1 °C.

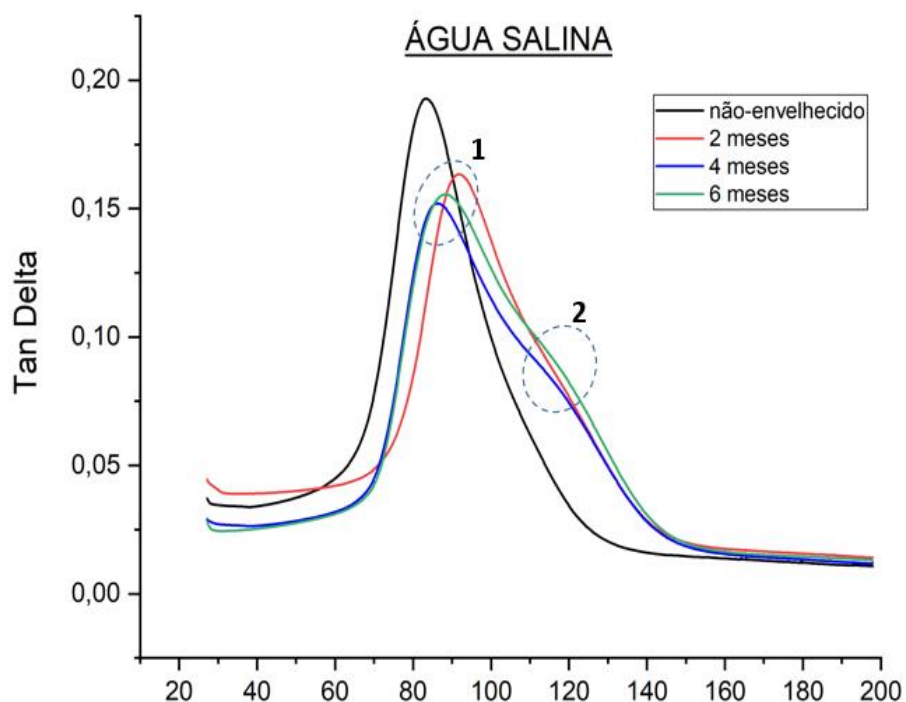


Figura 5.10– Tan δ das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em água salina.

Para a condição de envelhecimento em água salina, muitos autores relatam redução da T_g da resina epóxi, que se dá à medida que o teor de umidade aumenta, devido à redução da densidade de ligações cruzadas causadas pela hidrólise. (Zhou e Lucas, 1999b; Rodriguez *et al.*, 2013; Starkova *et al.*, 2013; Barbosa *et al.*, 2017). A umidade atua como um eficiente plastificante, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica, o que reduz a T_g , reduz o módulo e a resistência mecânica, bem como induz o inchamento do polímero. Porém, esse resultado não foi observado para os corpos de prova com 2 meses de envelhecimento. Esse aumento pode estar relacionado ao processo de pós-cura com o aumento da densidade de ligações cruzadas na rede, visto também por (Starkova *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016). Outra possibilidade para esse aumento na T_g pode ser a formação de ligação tipo II, na qual, as moléculas de água formam ligações de hidrogênio múltiplas com as cadeias poliméricas, formando ligações cruzadas secundárias. Para as amostras expostas por 4 meses observa-se a redução da T_g , quando comparada com as condicionadas por 2 meses, o que, provavelmente, pode ser atribuído ao processo de plastificação, que se dá à medida que o teor de umidade aumenta, em que se tem a redução da densidade de ligações cruzadas

causadas pela hidrólise ou devido à formação de água tipo I, como mencionado por (Zhou e Lucas, 1999b; Oskouei *et al.*, 2018).

Ao comparar as Tgs para os tempos de 4 meses e 6 meses, não há evidências estatisticamente significativas para concluir que os valores médios sejam diferentes, considerando todos os corpos de provas testados, o que indica a mesma Tg para esses dois períodos de exposição.

Um evento secundário nas amostras envelhecidas pode ser visto na Figura 5.10, próximo a 120 °C (ponto 2). Supõe-se que esse resultado é um estado diferencial de plastificação no relaxamento do estado vítreo/borrachoso relacionado à heterogeneidade do sistema, causada pela coexistência de uma região plastificada microestrutural pela umidade e outra pouco ou não plastificada. O máximo referente ao ponto 1, pode ser atribuído a um estado altamente plastificado, enquanto o máximo de referente ao ponto 2, é representativo de um estado menos plastificado (Starkova, Buschhorn *et al.* 2013).

Na Figura 5.11 são mostrados os resultados do módulo de armazenamento para o envelhecimento em água salina. Observa-se um aumento do módulo de armazenamento para as amostras envelhecidas, que pode estar relacionado a um aumento na densidade de reticulação causada pelo envelhecimento. Seu aumento nessa região indica a prevalência de efeitos de ligações cruzadas o que ocorreu em 2 meses, enquanto a sua redução para 4 e 6 meses, comparado a 2 meses, está provavelmente relacionada à degradação do material causada pela hidrólise ou formação de água tipo I, como mencionado anteriormente. Os valores do módulo de armazenamento podem ser influenciados pela diferença dimensional dos corpos de prova. Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores médios para as amostras em cada condição de envelhecido para água salina. Diante dos valores apresentados na Tabela 5.3, é perceptível que o desvio apresentado é pouco significativo, portanto, os valores do módulo de armazenamento apresentados na Figura 5.11 são confiáveis.

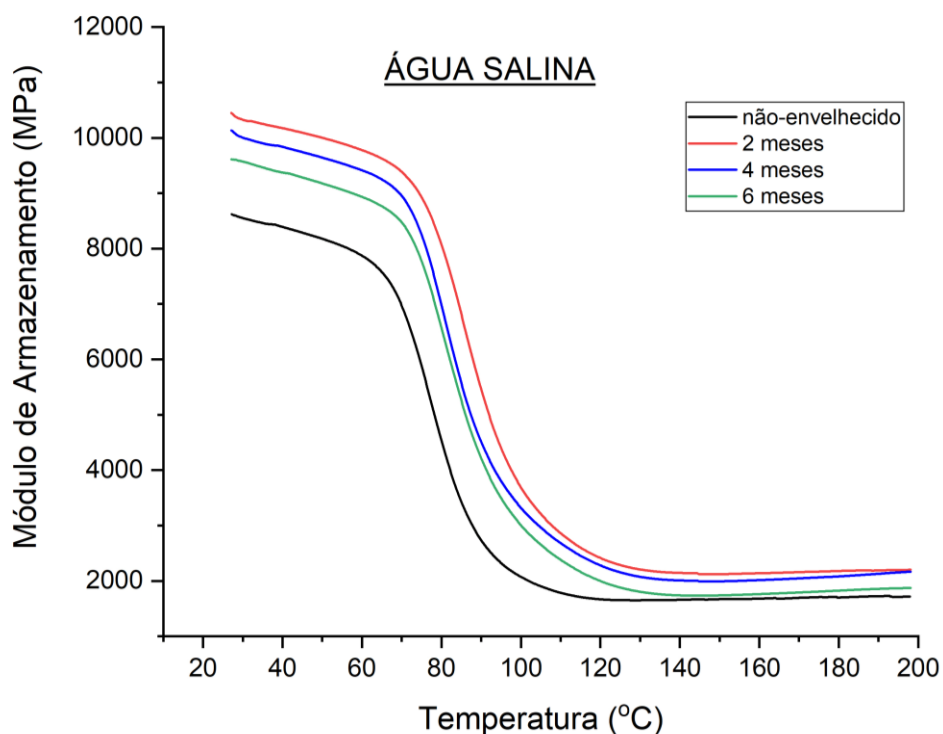


Figura 5.11 – Módulo de armazenamento das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em água salina.

Tabela 5.3– Espessura e largura média e desvio (%) das amostras envelhecidas em água salina.

Condição	Espessura (mm) e Desvio (%)	Largura (mm) e Desvio (%)
não-envelhecido	1,53 ± 2,64	2,77 ± 4,11
2 meses água salina	1,50 ± 1,94	2,91 ± 2,54
4 meses água salina	1,50 ± 4,54	2,87 ± 4,09
6 meses água salina	1,51 ± 2,35	2,82 ± 1,40

Na Figura 5.12 é apresentado o módulo de perda. Este serve para complementar as outras análises indicando a energia dissipada na forma de calor na análise. A curva do módulo de perda para cada condição apresentou um pico na região de transição vítrea, que corresponde à dissipação máxima de energia, devido à mobilidade das cadeias. As amostras envelhecidas que apresentaram um processo de pós-cura com aumento da reticulação, apresentaram maior dissipação de energia com maior valor de

E'' , quando comparadas ao material não envelhecido. Esse comportamento foi dado devido a restrição imposta pelas ligações cruzadas, fazendo com que seja necessário maior cooperação molecular, assim necessita-se de uma faixa mais ampla para que a relaxação ocorra.(Ornaghi Jr *et al.*, 2010; Júnior *et al.*, 2012).

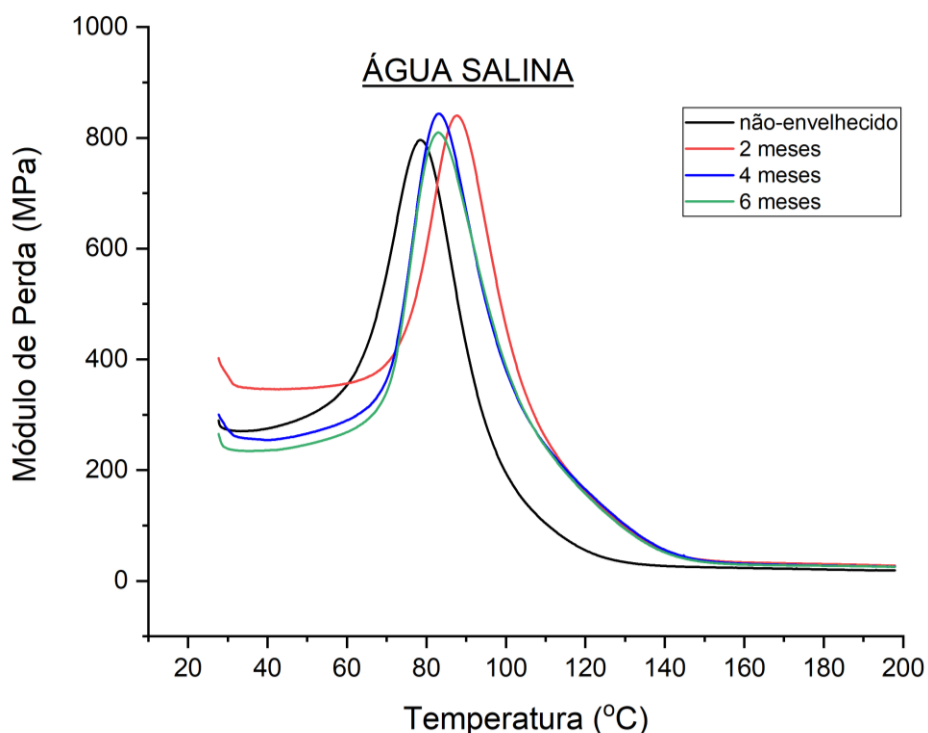


Figura 5.12– Módulo de perda das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em água salina.

Os resultados de DMA para o envelhecimento realizado na câmara UV de envelhecimento acelerado para todas as condições (não-envelhecida, 2 meses, 4 meses e 6 meses) obtidas para compósitos envelhecidos em câmara e não envelhecidos são mostrados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

Na Figura 5.13, os valores de temperatura de transição vítrea são mostrados nas curvas como pico máximo de tangente de perda, na qual os valores encontrados para não-envelhecido, 2 meses, 4 meses e 6 meses, são respectivamente: 83,1 °C, 91,1 °C, 84,8 °C e 86,3 °C.

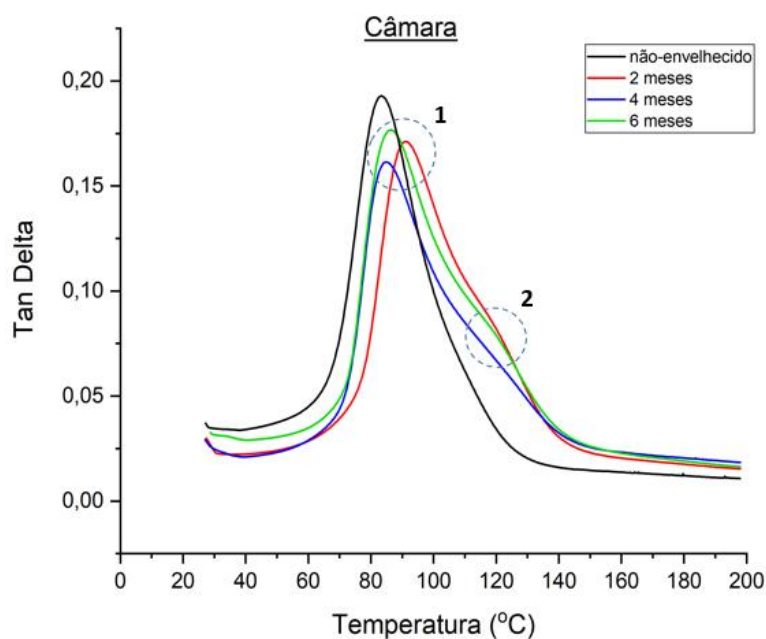


Figura 5.13 - Tan δ das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em câmara de UV/umidade.

Os resultados obtidos na câmara de envelhecimento UV foram similares com os obtidos na condição salina. Com 2 meses de envelhecimento, também foi observado um aumento na temperatura de transição vítrea, decorrente, provavelmente, de uma pós cura no material, na qual se tem um aumento da densidade das ligações cruzadas, como observado por (Khajeh *et al.*, 2015; Fulco *et al.*, 2019). Para 4 e 6 meses, houve uma redução da temperatura de transição vítrea comparado com 2 meses, devido, provavelmente, à hidrólise ou à formação de água tipo I (Zhou e Lucas, 1999a; Oskouei *et al.*, 2018).

Também foi observado também que há uma região de segundo ponto de relaxação para as amostras envelhecidas. Esse ponto de relaxação menos pronunciado (ponto 2) provavelmente corresponde às alterações na estrutura interna do laminado, como pode ser observado no MEV com o comparativo no mesmo ponto antes e após o envelhecimento, com degradação da resina e descobrimento das fibras com a exposição à radiação ultravioleta e umidade (Polanský *et al.*, 2009).

A densidade de reticulação influencia o encolhimento durante a cura e as propriedades da resina pós-curada. Uma elevada densidade de reticulação resulta em redução de retração (redução do volume livre) e maior estabilidade dimensional,

aumenta a resistência a produtos químicos e aumenta a temperatura de transição vítrea, como foi observado no DMA. No entanto, seu excesso pode levar ao enfraquecimento do material, sugerido pela presença de microfissuras, como observado no MEV (Penn e Chiao, 1982).

Na Figura 5.14 são mostrados os resultados do módulo de armazenamento para o envelhecimento na câmara UV. Observa-se um aumento do módulo de armazenamento para as amostras com 2 e 4 meses, que se deve, provavelmente, ao aumento da densidade das ligações cruzadas. Entretanto, para 6 meses o módulo de armazenamento apresentou uma redução pronunciada, relacionada à redução da rigidez (Akay, 1993), o que sugere a prevalência da degradação do material como observado nas análises por MEV.

Na Tabela 5.4 também estão apresentados os valores dimensionais médios das amostras usadas no ensaio, e, assim como visto no envelhecimento com água salina, não houve grandes diferenças nos valores que pudesse levar a valores imprecisos do módulo de armazenamento.

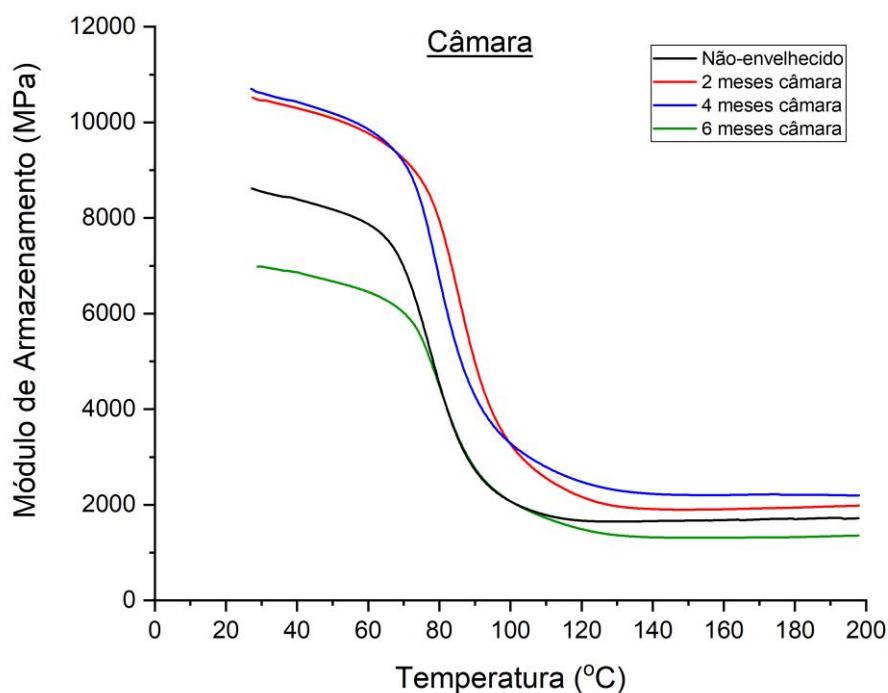


Figura 5.14 – Módulo de armazenamento das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em câmara UV/umidade.

Tabela 5.4 - Espessura e largura média e desvio (%) das amostras envelhecidas em câmara UV/umidade

Condição	Espessura (mm)	Largura (mm)
não-envelhecido	1,53 ± 2,64	2,70 ± 4,11
2 meses câmara	1,52 ± 2,47	2,90 ± 3,63
4 meses câmara	1,50 ± 1,85	2,81 ± 4,19
6 meses câmara	1,51 ± 2,80	2,82 ± 3,90

Para finalizar a análise dinâmico-mecânica, a Figura 5.15 apresenta o módulo de perda para o envelhecimento na câmara UV. O pico do E" representa o ponto de maior alteração de rigidez do material (Sawpan *et al.*, 2012). Observa-se que para 2 e 4 meses de exposição, tem-se maior dissipação de energia com os valores mais elevados do módulo de perda, provavelmente devido ao aumento de reticulação, que aumenta a rigidez da cadeia conferindo elevação no módulo de perda. Para 6 meses de envelhecimento, o módulo de perda diminuiu, pois a degradação na matriz foi intensa, como visto na análise de MEV. O material envelhecido por 6 meses apresentou um módulo de armazenamento mais baixo (Figura 5.14), que também é uma indicação de perda e degradação de matriz/interface, vista como uma diminuição da resposta viscoelástica do material compósito.

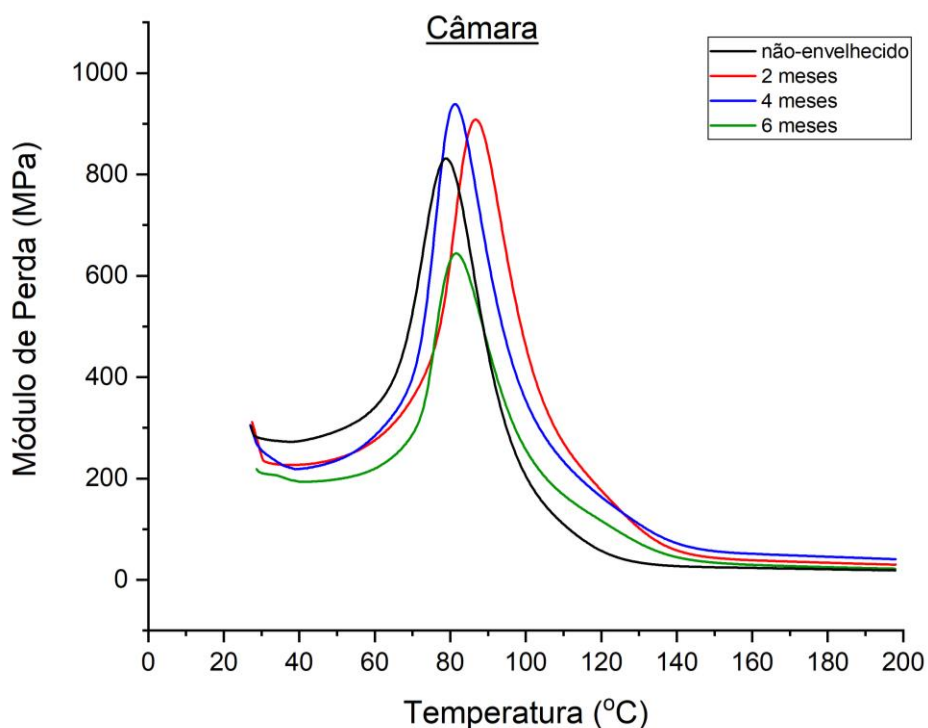


Figura 5.15 – Módulo de perda das amostras de compósitos fibra de vidro/resina epóxi expostas ao envelhecimento em câmara UV/umidade.

Portanto, o efeito do envelhecimento foi observado para ambas as análises de DMA, mostrando que com o envelhecimento houve um aumento na temperatura de transição vítrea, e aumento do módulo de armazenamento, devido ao aumento de densidade das ligações cruzadas. Para 6 meses de envelhecimento em câmara UV/umidade, o módulo de armazenamento e de perda reduziram em relação ao não-envelhecido, pois houve uma degradação mais pronunciada no material comparado ao material não-envelhecido, como foi visto no MEV, FTIR e nas análises de variações de massa.

5.5 Ensaio de Permeabilidade

Inicialmente, foi necessário realizar testes preliminares para verificar o tempo máximo de trabalho para alcançar um regime estacionário. A Figura 5.16 mostra que o tempo utilizado na análise (aproximadamente 15 horas), foi grande o suficiente para entrar em um regime estacionário, de acordo com o procedimento do *time-lag* mencionado por (Flaconneche *et al.*, 2001; Deveci *et al.*, 2016) Além disso, de acordo com o fabricante, o equipamento oferece uma maneira rápida e simples de quantificar o problema com precisão nas faixas de partes por milhão (PPM) a partes por bilhão (PPB), em alguns casos levando apenas 30 min para se obter um resultado confiável.

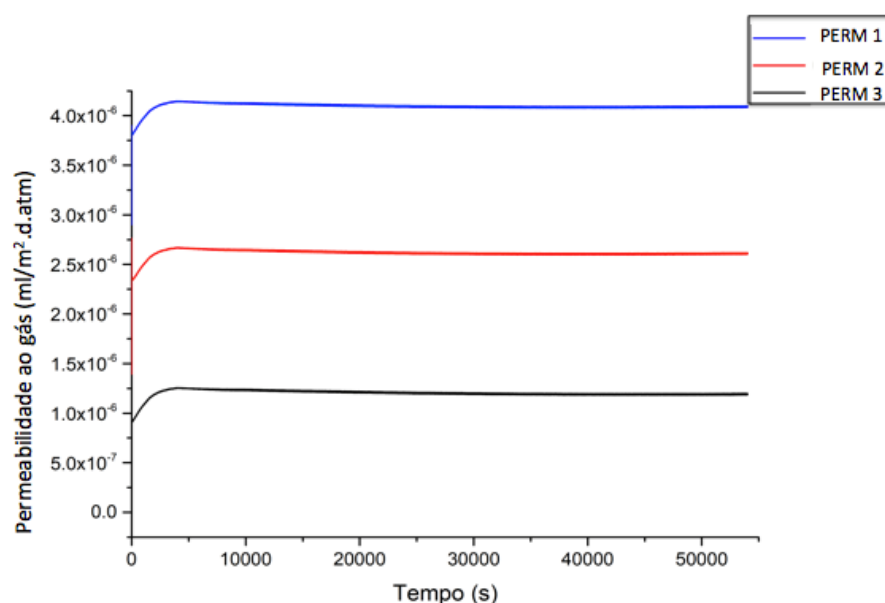


Figura 5.16- Análise da permeabilidade com o tempo para encontrar o tempo de ensaio.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores da taxa de transmissão de gás nitrogênio para cada condição de envelhecimento.

Tabela 5.5– Valores de taxa de transmissão de gás e desvios (%) para todas as condições.

Condições de envelhecimento	Taxa de transmissão de gás média nmol/(m².s.Pa) e desvio (%)
Epóxi Puro	1,57 ± 0,52
Não-envelhecido	1,11 ± 5,73
2 meses água salina	1,15 ± 10,86
4 meses água salina	1,18 ± 13,41
6 meses água salina	1,19 ± 14,19
2 meses câmara	1,31 ± 12,96
4 meses câmara	1,41 ± 6,73
6 meses câmara	1,53 ± 12,62
Pressão (bar)	6
Espessura média (mm)	0,7

Inicialmente, foram realizados os ensaios com apenas o polímero (resina epóxi). Os valores encontrados na literatura para o epóxi foram de $1,65 \times 10^{-12}$ mol/m².s.Pa (Duncan *et al.*, 2005), que divergem dos encontrados experimentalmente neste trabalho. Porém, a permeabilidade depende de muitos fatores, como a espessura utilizada, a temperatura, pressão, o tipo de endurecedor utilizado, o tempo de ensaio, presença de poros, o tipo do gás. Além disso há uma infinidade de unidades de permeação, o que torna a comparação entre os resultados relatados na literatura com o experimental muito complexa, principalmente porque os resultados às vezes são relatados sem normalização para as dimensões da amostra (Duncan *et al.*, 2005; Maxwell e Roberts, 2008).

Constatou-se, que a adição das fibras de vidro no material compósito levou a uma redução da permeabilidade, comparado ao polímero puro, pois a presença das fibras, bem como o tipo de orientação, proporciona uma barreira ao fluxo de gás através

do material, dificultando a difusão de gás, como foi observado por (Khoe, 2011). O alto teor de carga nos compósitos provavelmente levou as propriedades de permeação e diferirem nos materiais carregados ou com baixo teor de carga (Maxwell e Roberts, 2008) (Duncan *et al.*, 2005).

Quando o material compósito estudado foi submetido ao envelhecimento acelerado, a permeabilidade aumentou com o tempo de envelhecimento, isso se deve ao processo de degradação da matriz polimérica, além dos vazios já existentes no material laminado, devido à inclusão de ar durante o processamento de laminação manual. Assim, com a degradação, existem locais nos quais as moléculas podem ser transportadas mais facilmente sem oferecer barreiras ao fluxo com um alto nível de permeabilidade através do coeficiente de difusão efetivo. Se essas lacunas estiverem ligadas (poros de transporte), as taxas de difusão através desses canais levarão a uma permeação muito maior do que se os poros estiverem isolados (poros fechados) (Maxwell e Roberts, 2008).

Como observado na análise dinâmico-mecânica, para ambas condições de envelhecimento, foi visto um aumento da temperatura de transição vítrea, decorrente do processo de pós cura, que promove um aumento da densidade de ligações cruzadas e redução do volume livre do compósito. Essa redução do volume livre pode promover uma redução da permeabilidade, como afirmado por (Maxwell e Roberts, 2008). Porém, os resultados de FTIR e MEV mostraram a degradação da matriz polimérica, que provavelmente foi mais efetiva do que o aumento na densidade de ligações cruzadas, e, assim, foi obtido um aumento na permeabilidade do material compósito analisado (Kader *et al.*, 1989; Exama *et al.*, 1993; Goswami e Mangaraj, 2011).

Na Tabela 5.5 também são mostrados os valores de desvio padrão, que está diretamente relacionado ao modo de fabricação do material, bem como ao processo de envelhecimento. Como o processo de fabricação por laminação manual tende a apresentar muitas falhas no processo, esses valores no desvio podem estar relacionados à maior presença de regiões ricas em resina, vazios em algumas peças, formação de bolhas, entre outros. Além disso, o processo de envelhecimento pode estar associado a uma degradação não uniforme. Logo, em alguns pontos das diferentes amostras podem haver pontos mais degradados que outros, proporcionando maior desvio padrão apesar do ensaio ter sido realizado em duplicata (De Souza Rios *et al.*, 2016).

A permeabilidade é um problema crítico de desempenho em muitos setores, incluindo petroquímico, construção, água, gás, transporte, eletrônicos, produtos

médicos e embalagens, onde a taxa de permeação de produtos químicos para o ambiente precisa ser minimizada ou controlada. Para a indústria petroquímica, em particular, a permeação de produtos químicos ou combustíveis de hidrocarbonetos é prejudicial ao meio ambiente e os projetistas precisam selecionar materiais e espessura da parede adequados para que as emissões sejam minimizadas ao longo da vida útil, o que pode levar décadas. O hidrogênio, sendo a menor molécula, apresenta desafios particulares para armazenamento a longo prazo, devido à sua maior difusibilidade em muitos meios. Além disso, a entrada de produtos químicos em um polímero pode levar à redução das propriedades mecânicas.

5.6 Lap Shear

O ensaio de *lap shear* foi realizado de acordo com a norma ASTM D-5868-01 com a finalidade de verificar a máxima resistência ao cisalhamento no plano da colagem entre o substrato metálico e o material compósito até seu rompimento. As amostras envelhecidas por 6 meses para os dois ambientes de envelhecimento não foram ensaiadas, pois apresentaram descolamento da peça quando colocadas na máquina universal de ensaio. Esse descolamento pode estar associado à temperatura e à umidade no ambiente exposto, fazendo com que os aderentes e o adesivo passem pelo processo de inchamento/encolhimento, devido aos diferentes coeficientes térmicos e de umidade de expansão. Assim, há descompasso significativo na expansão volumétrica induzida pela umidade/temperatura entre a fibra/matriz e metal, que leva à evolução de campos de tensão e deformação e descolamento da junta (Lee e Peppas, 1993; Vaddadi *et al.*, 2003).

A Figura 5.17 (a) apresenta a condição não-envelhecida que foi ensaiada, mostrando a ruptura por tração na cola e cisalhamento na interface do compósito e no substrato, Figura 5.17 (b) para a condição em envelhecimento em água salina e a Figura 5.17 (c) condição de envelhecimento em câmara UV/umidade representa como a área de colagem estava após o descolamento com 6 meses de envelhecimento. É importante ressaltar que as amostras não-envelhecidas apresentaram essa corrosão, pois após o ensaio ficaram expostas ao ar, provocando assim, essa oxidação no metal com a remoção do *primer*.

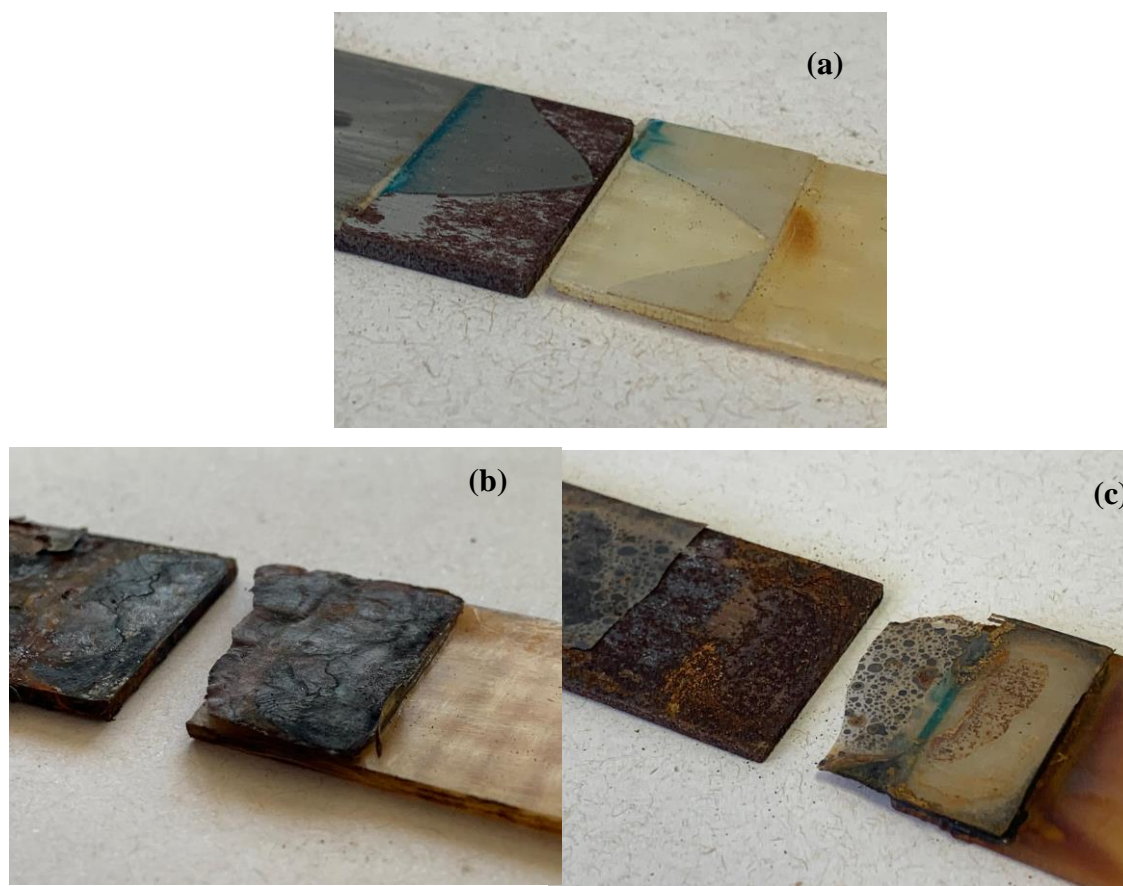


Figura 5.17– (a) Amostra não-envelhecida ensaiada; (b) amostra envelhecida por 6 meses em água salina não-ensaiada; (c) amostra envelhecida por 6 meses na câmara não-ensaiada.

Na Figura 5.18(a,b) estão apresentados os valores da força x deslocamento para o ensaio de *lap shear* para água salina e câmara na condição não-envelhecida, 2 meses e 4 meses. O comportamento dos gráficos foram semelhantes em todas as condições, apresentando um carregamento máximo com posterior escorregamento (região plástica) sem alteração de carga com queda abrupta, devido à falha adesiva entre as juntas coladas. Os aderentes geralmente são mais fortes que a junta adesiva, causando assim a falha no adesivo, como foi visto na Figura 5.17. Se o adesivo não for quebradiço, o fluxo plástico ocorre quando a tensão em um adesivo excede o limite elástico. Deformações plásticas podem ocorrer em toda a camada adesiva até a ruptura (ASTM D-4896).

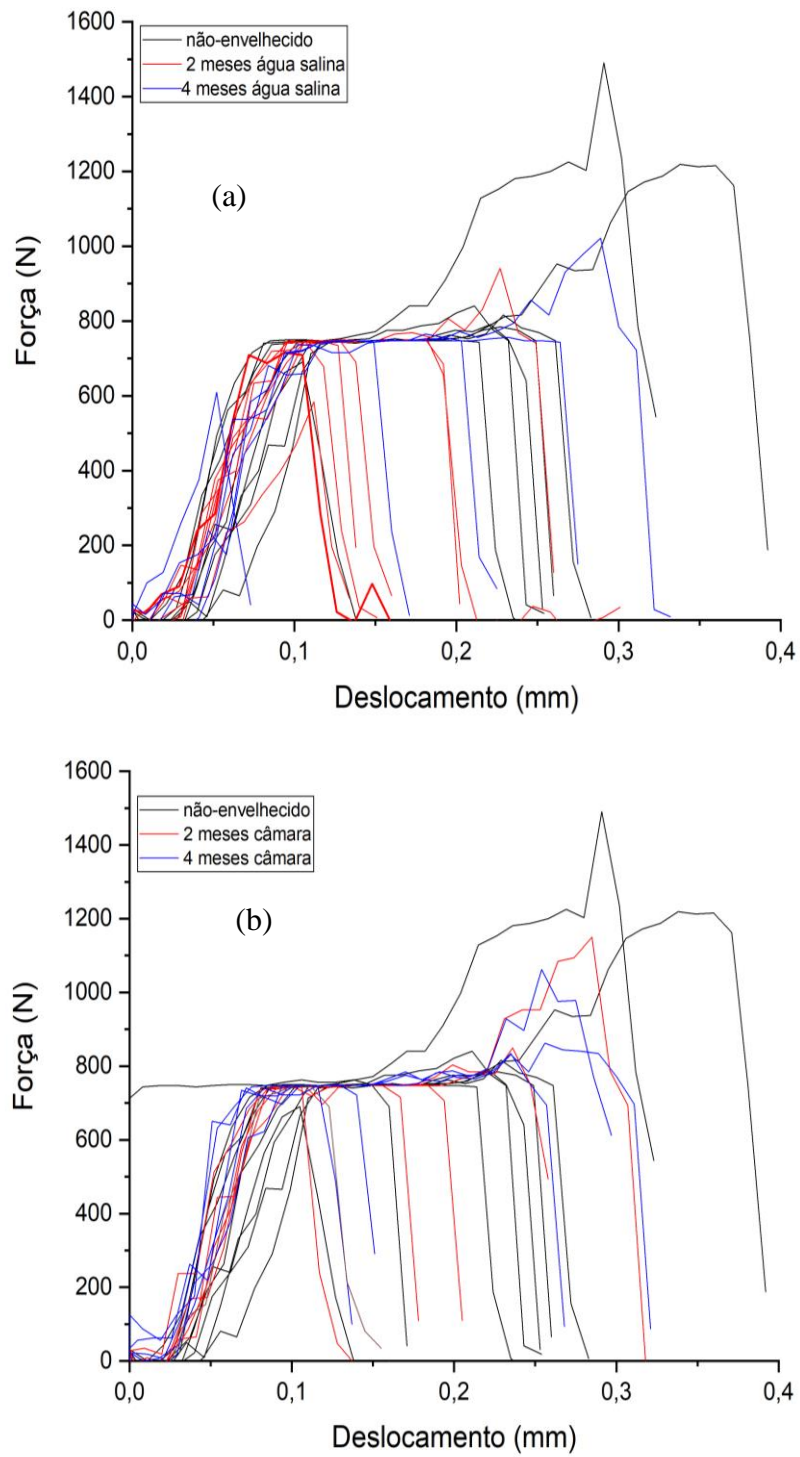


Figura 5.18– (a) Força x Deslocamento para envelhecimento em água salina. (b) Força x Deslocamento para envelhecimento em câmara.

A Tabela 5.6 mostra a força máxima média, a resistência ao cisalhamento e o desvio padrão para essa resistência para o ensaio de *lap shear*. A maior força e resistência ao cisalhamento obtidas foram para a condição não-envelhecida, o que era esperado, dado que não houve mudanças de temperatura e umidade, que poderiam afetar diretamente a resistência do adesivo. Quando o ambiente externo muda, a condutância térmica, a permeabilidade à umidade do adesivo e aderentes, a espessura dos aderentes e a largura da junta afetam a magnitude das tensões impostas ao adesivo em serviço. Assim, com o envelhecimento, foram observadas reduções na força máxima e na resistência ao cisalhamento para as condições envelhecidas.

Tabela 5.6– Tolerâncias de fratura do ensaio de *Lap Shear*.

Condição de Envelhecimento	Força Máxima (N)	Força Média (N)	Resistência ao Cisalhamento (MPa) e desvio (%)
Não-envelhecido	1490,6	921,8	2,8 ± 0,9
2 meses - água salina	940,6	747,6	2,3 ± 0,3
4 meses - água salina	1021,8	778,1	2,4 ± 0,5
2 meses – câmara	850,0	834,3	2,6 ± 0,5
4 meses – câmara	1062,5	824,5	2,6 ± 0,3
Área de Colagem (mm)	322,58		

Os modos de falha foram semelhantes para ambos envelhecimentos, com várias amostras exibindo falha coesiva. Isso indicou que para as amostras não-envelhecidas, envelhecidas por 2 meses e 4 meses, a força coesiva do adesivo foi menor que a força coesiva do compósito aderente mesmo após o envelhecimento. O mesmo não aconteceu para 6 meses de envelhecimento, no qual as amostras não foram ensaiadas, devido à absorção de água no aderente, que provavelmente causou tensões intralaminares, decorrente do inchaço/contração da matriz epóxi e da redução das forças de compressão/dilatação exercidas sobre a fibra. As microfissuras na matriz e outros mecanismos de envelhecimento resultaram em degradação irreversível do compósito comprometendo a adesão (Knight *et al.*, 2012).

CAPÍTULO VI:
Conclusões

6. CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do envelhecimento em compósitos (fibra de vidro/resina epóxi) utilizados para reparo de dutos na indústria petrolífera, submetendo o compósito ao envelhecimento acelerado em dois ambientes (ambiente UV e água salina) a 50 °C por 2, 4 e 6 meses.

Os resultados obtidos no trabalho foram importantes, pois mostraram que o ambiente com ciclos alternados de exposição à radiação ultravioleta e umidade foi mais danoso ao compósito fibra de vidro/resina epóxi, quando, comparado ao ambiente de água salina, para o mesmo período de exposição. As amostras envelhecidas em câmara com UV/umidade mostraram uma maior perda de massa relacionada à degradação da resina polimérica, uma queda mais pronunciada em módulo de armazenamento para períodos mais longos de envelhecimento, além de maior aumento em permeabilidade a gás com o envelhecimento, sugerindo uma maior formação de microtrincas devido à degradação. Os resultados de testes *lap shear* não foram conclusivos com relação à taxa de degradação para cada condição de envelhecimento avaliada, mas foi observado um descolamento do metal e compósito nas amostras envelhecidas por 4320 h, mostrando que os efeitos do envelhecimento nos dois ambientes estudados é significativo.

TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros são mostrados os seguintes pontos :

- Realizar análises do material envelhecido comparando com o não-envelhecido em intervalos menores de tempo.
- Realizar análises com outros tipos de envelhecimento que pode ser danoso para o duto reparado, como por exemplo: petróleo.
- Realizar envelhecimento do material compósito com e sem recobrimento, a fim de avaliar a eficiência da proteção ao material.
- Avaliar outros tipos de resina epóxi com o intuito de verificar se há melhores resultados quando exposta à radiação ultravioleta.
- Avaliar o desempenho mecânico do material compósito fibra de vidro/epóxi para elevadas pressões.
- Realizar ensaios de estanqueidade com o duto reparado com material compósito.
- Realizar estudo reo-cinético (reologia e calorimetria exploratória diferencial) para investigar o ciclo de cura do sistema epóxi em uso.
- Avaliar a relação fibra:resina através de digestão ácida e ensaios não destrutivos por ultrassom para verificar a presença de descontinuidades, regiões ricas e pobres em resina.
- Realizar estudo comparativo para o mesmo tipo de compósito em água salina, câmara ultravioleta e ambiente real para cruzamento dos dados.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS

- Akay, M., Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites. *Composites Science and Technology*, 1993. **47**(4): p. 419-423.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo. Oleodutos de Transporte e Transferência. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/armazenamento-e-movimentacao-de-produtos-liquidos/oleodutos-de-transporte-e-transferencia>> Acesso em: 31 de junho de 2018.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo. Oleodutos de Transporte e Transferência. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/despachos/2015/setembro&item=desp-1.305--2015>> Acesso em: 20 de Agosto de 2019.
- ASTM D-5229-04: Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, 2004,
- ASTM D-1141-98: Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water, 1998.
- ASTM D-1002-10, Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to- Metal), 2010.
- ASTM D-2344-98: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, 1998.
- ASTM D-5868-01: Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding, 2001.
- ASTM D-5573-99: Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints, 1999.
- ASTM D-2093-03: Standard Practice for Preparation of Surfaces of Plastics Prior to Adhesive Bonding, 2003.
- ASTM D7028-07: Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis, 2007.
- ASTM E 1252-07: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, United States, 2007.
- ASTM D695-10. Standard Test Methods for Compressive Properties of Rigid Plastics, 2010.
- ABDOLLAHI, H. et al. Systematic investigation of mechanical properties and fracture toughness of epoxy networks: Role of the polyetheramine structural

parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 9, p. 47121, 2019. ISSN 0021-8995.

AL-SALEM, S. et al. Investigating the effect of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of high content plastic solid waste (PSW) blends with virgin linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Testing**, v. 46, p. 116-121, 2015. ISSN 0142-9418.

ALESSI, S.; PITARRESI, G.; SPADARO, G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 67, p. 145-153, 2014. ISSN 1359-8368.

BARBOSA, A. P. C. et al. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 298-306, 2017. ISSN 1359-8368.

BARJASTEH, E. et al. Thermal aging of fiberglass/carbon-fiber hybrid composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2038-2045, 2009. ISSN 1359-835X.

BENJELLOUN-DABAGHI, Z.; BENALI, A. Mathematical modelling of the permeation of gases in polymers. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 295-303, 2001. ISSN 1294-4475.

BOTELHO, E. **Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibra de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial**. 2002. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos ...

BRADLEY, W.; GRANT, T. The effect of the moisture absorption on the interfacial strength of polymeric matrix composites. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 21, p. 5537-5542, 1995. ISSN 0022-2461.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. John Wiley & sons New York, 2007.

CASTELLARES, G. **Reparo de Dutos Danificados Utilizando Materiais Compósitos. 6ª COTEQ, Salvador**, 2002.

CHANG, L.; CHOW, W. Accelerated weathering on glass fiber/epoxy/organo-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 44, n. 12, p. 1421-1434, 2010. ISSN 0021-9983.

CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 0387743650.

CHEN, H. et al. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. **Polymer Testing**, v. 26, n. 3, p. 351-360, 2007. ISSN 0142-9418.

D'ALMEIDA, J.; DE ALMEIDA, R.; DE LIMA, W. Effect of water absorption of the mechanical behavior of fiberglass pipes used for offshore service waters. **Composite structures**, v. 83, n. 2, p. 221-225, 2008. ISSN 0263-8223.

DANIEL, I. M. et al. **Engineering mechanics of composite materials**. Oxford university press New York, 2006.

DE SOUZA RIOS, A. et al. Effects of accelerated aging on mechanical, thermal and morphological behavior of polyurethane/epoxy/fiberglass composites. **Polymer Testing**, v. 50, p. 152-163, 2016. ISSN 0142-9418.

DEVECI, S. et al. Application of constant volume–variable pressure (time-lag) method to measure oxygen gas diffusion through polypropylene pipes. **Polymer Testing**, v. 55, p. 287-296, 2016. ISSN 0142-9418.

DEVECI, S.; ONER, M. Effects of thermo - fatigue loading, hydrostatic pressure, and heat aging on the free - volume and crystalline structure of polypropylene - co - ethylene random copolymer pipes. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 3, p. 641-650, 2015. ISSN 0032-3888.

DOGAN, A.; ATAS, C. Variation of the mechanical properties of E-glass/epoxy composites subjected to hygrothermal aging. **Journal of composite materials**, v. 50, n. 5, p. 637-646, 2016. ISSN 0021-9983.

DONATO, G. Curso de Especialização de Engenharia de Dutos. **Rio de Janeiro: UFF**, 2007.

DUNCAN, B.; URQUHART, J.; ROBERTS, S. **Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers**. National Physical Laboratory Middlesex, UK, 2005.

EXAMA, A. et al. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 6, p. 1365-1370, 1993. ISSN 0022-1147.

FELIPE, R.; FELIPE, R.; AQUINO, E. Laminar composite structures: Study of environmental aging effects on structural integrity. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 21, p. 1455-1466, 2012. ISSN 0731-6844.

FERNÁNDEZ - GARCÍA, M.; CHIANG, M. Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle - filled epoxy - based adhesive. **Journal of applied polymer science**, v. 84, n. 8, p. 1581-1591, 2002. ISSN 0021-8995.

FERRANTE, M. Seleção de materiais. **Editora Edufscar, segunda edição**, 2002.

FLACONNECHE, B.; MARTIN, J.; KLOPFER, M. Transport properties of gases in polymers: experimental methods. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 245-259, 2001. ISSN 1294-4475.

FORTNER, B. Main line mending. **Civil Engineering**, v. 69, n. 7, p. 42, 1999. ISSN 0885-7024.

FRAGA, S. C. et al. Steady-state and transient transport studies of gas permeation through dense membranes using on-line mass spectrometry. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 18-26, 2018. ISSN 1383-5866.

FRANCO, L. Análise fractográfica de compósitos poliméricos estruturais. **Mestrado em Ciências–Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos**, v. 169, 2003.

FUJIYAMA, R.; SOUSA, A.; BASTIAN, F. Uso De Materiais Compósitos em Reparos de Dutos de Aço. 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.

FULCO, A. P. P. et al. Fatigue damage and fatigue life diagrams of a carbon/epoxy cross ply laminate aged by hygrothermal exposure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 127, p. 105628, 2019. ISSN 1359-835X.

GEORGE, G. et al. Real - time monitoring of the cure reaction of a TGDDM/DDS epoxy resin using fiber optic FT - IR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 3, p. 643-657, 1991. ISSN 0021-8995.

GIBSON, R. F. **Principles of composite material mechanics**. CRC press, 2016. ISBN 0429190581.

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 261-284, 2012.

GOSWAMI, T.; MANGARAJ, S. Advances in polymeric materials for modified atmosphere packaging (MAP). In: (Ed.). **Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging**: Elsevier, 2011. p.163-242.

GOUDARZI, R. H.; KHEDMATI, M. R. An experimental investigation of static load capacity of AL-GFRP adhesively bonded single lap and double butt lap joints. **Latin American Journal of Solids and Structures**, v. 12, n. 8, p. 1583-1594, 2015. ISSN 1679-7825.

GREENWOOD, C. Composite pipe repair method shows versatility, long-lasting. **PIPELINE & GAS JOURNAL**, v. 228, n. 2, p. 58-58, 2001. ISSN 0032-0188.

HASSIMOTTO, M. K. **Otimização da programação de curto prazo de duto bidirecional de derivados de petróleo**. 2007. Universidade de São Paulo

HUANG, Y.; PAUL, D. R. Experimental methods for tracking physical aging of thin glassy polymer films by gas permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 244, n. 1-2, p. 167-178, 2004. ISSN 0376-7388.

IDOL, J. D.; LEHMAN, R. L. Polymers. **The CRC Handbook of Mechanical Engineering**, 2004.

JÚNIOR, J. H. S. A. et al. Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. **Materials & Design**, v. 42, p. 111-117, 2012. ISSN 0261-3069.

KADER, A. A. et al. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, v. 28, n. 1, p. 1-30, 1989. ISSN 1040-8398.

KAW, A. K. **Mechanics of composite materials**. CRC press, 2005. ISBN 0429125399.

KHAJEH, A. et al. The effect of thermooxidative aging on the durability of glass fiber-reinforced epoxy. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 2015. ISSN 1687-8434.

KHOE, C. K. Oxygen diffusion characterization of FRP composites used in concrete repair and rehabilitation. 2011.

KIM, T.-J. et al. Simultaneous determination of oxygen transport characteristics of six membranes by hexagonal dissolved oxygen sensor system. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 72, n. 1, p. 11-20, 2001. ISSN 0925-4005.

KNIGHT, G. et al. Hygrothermal aging of composite single lap shear specimens comprised of AF-555M adhesive and T800H/3900-2 adherends. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 39, p. 1-7, 2012. ISSN 0143-7496.

KOLLIA, E. et al. Degradation behavior of glass fiber reinforced cyanate ester composites under hydrothermal ageing. **Polymer degradation and stability**, v. 121, p. 200-207, 2015. ISSN 0141-3910.

KÜCHLER, M. M. Aplicação da técnica da dupla camada na soldagem de dutos em operação. 2009.

LEE, J. K. et al. Measurement Methods for Solubility and Diffusivity of Gases and Supercritical Fluids in Polymers and Its Applications. **Polymer Reviews**, v. 57, n. 4, p. 695-747, 2017. ISSN 1558-3724.

LEE, M. C.; PEPPAS, N. A. Models of moisture transport and moisture-induced stresses in epoxy composites. **Journal of Composite Materials**, v. 27, n. 12, p. 1146-1171, 1993. ISSN 0021-9983.

LI, C.-S. et al. Degradation behavior of ultra-high molecular weight polyethylene fibers under artificial accelerated weathering. **Polymer testing**, v. 31, n. 7, p. 938-943, 2012. ISSN 0142-9418.

LIN, Y. et al. Effects of hygrothermal aging on epoxy-based anisotropic conductive film. **Materials Letters**, v. 60, n. 24, p. 2958-2963, 2006. ISSN 0167-577X.

LU, T. et al. Synergistic environmental degradation of glass reinforced polymer composites. **Polymer degradation and stability**, v. 131, p. 1-8, 2016. ISSN 0141-3910.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Editora E-papers, 2002. ISBN 8587922548.

MARINUCCI, G. Materiais compósitos poliméricos: Fundamentos e Tecnologia. **São Paulo: Artliber Editora**, 2011.

MAXWELL, A.; ROBERTS, S. Review of Data on Gas Migration through Polymer Encapsulants. **Report to NDA**, 2008.

MAYER, S.; CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C. Influência do condicionamento ambiental na resistência à tração de compósitos de carbono/epóxi reparados. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 147-153, 2003. ISSN 0104-1428.

MIJOVIC, J.; ANDJELIC, S. A study of reaction kinetics by near-infrared spectroscopy. 1. Comprehensive analysis of a model epoxy/amine system. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2787-2796, 1995. ISSN 0024-9297.

MURPHY, T. M.; FREEMAN, B.; PAUL, D. Physical aging of polystyrene films tracked by gas permeability. **Polymer**, v. 54, n. 2, p. 873-880, 2013. ISSN 0032-3861.

NETO, F.; PARDINI, L.; COMPÓSITOS, E. C. Tecnologia. **São Paulo: Editora Blucher**, 2006.

NETO, S. C. DMA-O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 3, n. 1-2, p. 26-29E, 2014. ISSN 2316-9842.

ODEGARD, G.; BANDYOPADHYAY, A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 24, p. 1695-1716, 2011. ISSN 0887-6266.

ORNAGHI JR, H. L. et al. Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 2, p. 887-896, 2010. ISSN 0021-8995.

OSKOU EI, A. V. et al. Flexural and web crippling properties of GFRP pultruded profiles subjected to wetting and drying cycles in different sea water conditions. **Polymer Testing**, v. 69, p. 417-430, 2018. ISSN 0142-9418.

- PARK, G. S.; CRANK, J. Diffusion in polymers. 1968.
- PENN, L. S.; CHIAO, T. Epoxy resins. In: (Ed.). **Handbook of composites**: Springer, 1982. p.57-88.
- PEREIRA, A. S. Soldagem em operação de tubos API de alta resistência e baixa espessura com ênfase na perfuração e trincas a frio. 2012.
- POLANSKÝ, R. et al. Influence of thermal treatment on the glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate. **Polymer Testing**, v. 28, n. 4, p. 428-436, 2009. ISSN 0142-9418.
- QUEIROZ, M. D. Modelagem Numérica de Reforço de Dutos com Emprego de Materiais Compósitos. **Rio de Janeiro**, v. 114, 2006.
- RAJAKUMAR, K. et al. Natural weathering studies of polypropylene. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, n. 3, p. 191, 2009. ISSN 1566-2543.
- RAY, B. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. **Journal of colloid and interface science**, v. 298, n. 1, p. 111-117, 2006. ISSN 0021-9797.
- RIEGEL, I. C.; FREITAS, L. L. D. L.; SAMIOS, D. Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). **Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia. São Carlos, SP. Vol. 9, n. 3 (jul./set. 1999), p. 58-64**, 1999. ISSN 0104-1428.
- RODRIGUES, L. P. S. **Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Norte
- RODRIGUEZ, E. S.; ALVAREZ, V. A.; MONTEMARTINI, P. E. Failure analysis of a GFRP pipe for oil transport. **Engineering Failure Analysis**, v. 28, p. 16-24, 2013. ISSN 1350-6307.
- ROILO, D. et al. Nano-voids in epoxy resins: Role in the transport of light gases. **Polymer**, v. 113, p. 147-155, 2017. ISSN 0032-3861.
- ROWE, B. W.; FREEMAN, B. D.; PAUL, D. R. Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. **Polymer**, v. 50, n. 23, p. 5565-5575, 2009. ISSN 0032-3861.
- SALES, R. et al. Study of curing process of glass fiber and epoxy resin composite by FT-NIR, photoacoustic spectroscopy and luminescence spectroscopy. **Journal of materials science**, v. 46, n. 6, p. 1814-1823, 2011. ISSN 0022-2461.
- SANCHEZ-SOTO, M. et al. Blends of HDPE wastes: Study of the properties. **Waste Management**, v. 28, n. 12, p. 2565-2573, 2008. ISSN 0956-053X.
- SAWPAN, M. A.; HOLDSWORTH, P. G.; RENSHAW, P. Glass transitions of hygrothermal aged pultruded glass fibre reinforced polymer rebar by dynamic

mechanical thermal analysis. **Materials & Design**, v. 42, p. 272-278, 2012. ISSN 0261-3069.

SHANMUGAM, N. et al. Evaluation of oil fly ash as a light stabilizer for epoxy composites: Accelerated weathering study. **Polymer degradation and stability**, v. 112, p. 94-103, 2015. ISSN 0141-3910.

SILVA, H. P. D. **Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados**. 2014.

SILVA, M. D. C. **Caracterização das propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço API 5L X 80 e determinação experimental de curvas JR para avaliação da tenacidade a fratura**. 2004. Universidade de São Paulo

SOLOMONS, T.; FRYHLE, C. **Química orgânica**: LTC: Rio de Janeiro, Brazil 2001.

STARKOVA, O. et al. Water transport in epoxy/MWCNT composites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 8, p. 2138-2148, 2013. ISSN 0014-3057.

STOCCHI, A. et al. Physical and water aging of glass fiber-reinforced plastic pipes. **Composite Interfaces**, v. 13, n. 8-9, p. 685-697, 2006. ISSN 0927-6440.

TEXIGLASS. Disponível em: < <http://texiglass.com.br/site/>> Acesso em: 19 de Setembro de 2021.

THOMAS, R. et al. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin—Effects of a liquid rubber inclusion. **Polymer**, v. 48, n. 6, p. 1695-1710, 2007. ISSN 0032-3861.

TIAN, W.; HODGKIN, J. Long - term aging in a commercial aerospace composite sample: Chemical and physical changes. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 5, p. 2981-2985, 2010. ISSN 0021-8995.

TIWARI, R. R. et al. Gas permeation in thin films of “high free-volume” glassy perfluoropolymers: Part II. CO₂ plasticization and sorption. **Polymer**, v. 61, p. 1-14, 2015. ISSN 0032-3861.

TOUÇA, J. M. R.; BASTIAN, F. L. Fratura de Materiais Compósitos Utilizados no Reparo de Dutos. **Petro & Química**, p. 99-102, 2003.

TOUTANJI, H.; DEMPSEY, S. Stress modeling of pipelines strengthened with advanced composites materials. **Thin-Walled Structures**, v. 39, n. 2, p. 153-165, 2001. ISSN 0263-8231.

VADDADI, P.; NAKAMURA, T.; SINGH, R. P. Transient hygrothermal stresses in fiber reinforced composites: a heterogeneous characterization approach. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 8, p. 719-730, 2003. ISSN 1359-835X.

VENTURA, A. M. F. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009. ISSN 0870-8312.

VENZI, S. Advanced Repair System for High Pressure Pipelines. Osaka Gas Forum, Osaka, 1993.

WANG, M. et al. The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin. **Composites Part B: Engineering**, v. 107, p. 1-8, 2016. ISSN 1359-8368.

WOO, R. S. et al. Environmental degradation of epoxy–organoclay nanocomposites due to UV exposure. Part I: Photo-degradation. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15-16, p. 3448-3456, 2007. ISSN 0266-3538.

YANG, B. et al. Effect of fiber surface modification on water absorption and hydrothermal aging behaviors of GF/pCBT composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 82, p. 84-91, 2015. ISSN 1359-8368.

ZAHRA, Y. et al. Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 380-387, 2014. ISSN 0300-9440.

ZHANG, Y.; VYAZOVKIN, S. Comparative cure behavior of DGEBA and DGEBP with 4-nitro-1, 2-phenylenediamine. **Polymer**, v. 47, n. 19, p. 6659-6663, 2006. ISSN 0032-3861.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5505-5512, 1999a. ISSN 0032-3861.

ZHOU, J., LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5513-5522, 1999b. ISSN 0032-3861.