



METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE MATERIAL  
COMPÓSITO DE PLÁSTICO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO PELA  
TÉCNICA DE ULTRASSOM

Fabiana Dias Fonseca Martins

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Rio de Janeiro

Julho de 2015

METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE MATERIAL  
COMPÓSITO DE PLÁSTICO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO PELA  
TÉCNICA DE ULTRASSOM

Fabiana Dias Fonseca Martins

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof.<sup>a</sup> Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.

---

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

---

Prof. João Marciano Laredo dos Reis, Ph.D.

---

Eng. Sergio Damasceno Soares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2015

Martins, Fabiana Dias Fonseca

Metodologia para avaliação do envelhecimento de material compósito de Plástico Reforçado com Fibra de Vidro pela técnica de ultrassom/ Fabiana Dias Fonseca Martins. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XII, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 102-107.

1. Tubulação em Plástico Reforçado com Fibra de Vidro. 2. Envelhecimento. 3. Ultrassom. I. Pereira, Gabriela Ribeiro. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Às minhas fontes de inspiração:*  
*A Deus;*  
*Ao meu amado esposo Willian;*  
*Aos meus queridos pais, Silvio e Fátima;*  
*Às minhas irmãs e amigas, Francine e Flávia.*

## **Agradecimentos**

À empresa Petrobras, pela oportunidade do programa de desenvolvimento profissional;

À UFRJ/COPPE, pelo aprendizado e desenvolvimento acadêmico;

À minha orientadora Gabriela, pelas sugestões e apoio cedidos ao longo desse mestrado;

Aos professores João Marcos e Fernando Bastian, pelas ideias e críticas de como obter resultados mais significativos;

Ao colega e mentor dentro da Companhia, Sergio Damasceno, por ter paciência em compartilhar seu conhecimento;

Ao amado esposo e engenheiro, Willian Martins, por todo apoio técnico e organização cedidos, motivando-me para conclusão dessa dissertação;

Aos colegas de materiais não metálicos, de revestimentos e de ENDS da gerência do SEQUI, pelas discussões quanto aos testes a serem realizados e no apoio na análise dos resultados obtidos;

Aos laboratórios LNDC da UFRJ, e LMTA da UFF, pelas parcerias na realização dos experimentos, os quais resultaram em sucesso graças ao apoio precioso da pesquisadora Priscila Duarte e professor João Reis, respectivamente.

Ao amigo Manfred, meu mestre e referência em END, por todo conhecimento compartilhado;

Aos colegas do CENPES/TMEC, Valber e Kasama, pelo apoio na preparação e na análise das micrografias.

À empresa NOV e seu representante Gustavo Souza, pela doação de tubos de PRFV para alguns dos ensaios dessa dissertação.

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

METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE MATERIAL  
COMPÓSITO DE PLÁSTICO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO PELA  
TÉCNICA DE ULTRASSOM

Fabiana Dias Fonseca Martins

Julho/2015

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A motivação desse trabalho se consiste na necessidade de monitorar em campo, o processo de degradação do material Plástico Reforçado com Fibra de Vidro pelo envelhecimento provocado pela passagem de fluido interno ao longo da vida em operação de tubulações e equipamentos, associados ao trabalho em alta temperatura e pressão. Foi desenvolvida metodologia de inspeção por ultrassom, para monitoramento do processo de envelhecimento do material compósito, e foram apresentados os resultados experimentais da técnica ultrassônica para análise do módulo elástico do material, após envelhecimento acelerado de trechos de tubos. Os valores encontrados pela técnica de END confirmam a queda de propriedade mecânica após processo de envelhecimento. A metodologia desenvolvida ao final do trabalho será implementada, de forma piloto, em uma indústria de petróleo. Os resultados experimentais observados corroboram as informações encontradas na literatura sobre a perda de propriedade mecânica de material compósito de matriz polimérica quando este é submetido concomitantemente a serviço com fluido aquoso e à alta temperatura.

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

METHODOLOGY FOR AGING EVALUATION OF COMPOSITE MATERIALS IN  
GLASS FIBER REINFORCED PLASTIC BY ULTRASOUND TECHNIQUE

Fabiana Dias Fonseca Martins

July/2015

Advisor: Gabriela Ribeiro Pereira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The motivation of this work is the need to monitor the process of degradation of glass fiber reinforced composite material by aging caused by internal fluid passage along the operating life of piping and equipment associated with working at high temperature and pressure. An ultrasonic inspection method has developed to monitor the aging of the composite material, and presented experimental results of ultrasonic technique for analyzing the elastic modulus of the material after accelerated aging pipe sections. The values found for NDE technique confirm the decrease of mechanical properties after aging. The methodology developed at the end of the work will be implemented, as pilot basis, in a petroleum industry. The experimental results observed corroborate the information found in literature about loss of mechanical properties of polymer matrix composite material when it is subjected to service concurrently with aqueous fluid and high temperature.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Materiais Compósitos.....	3
2.2. Matriz Polimérica .....	6
2.3 Resina Éster Vinílica.....	10
2.4 Reforço .....	13
2.5 Fibra de Vidro .....	15
2.6 Fabricação de Tubulações .....	18
2.7 Utilização tubulações em indústria de óleo e gás.....	22
2.8 Envelhecimento .....	25
2.9 Efeito da Absorção da Água.....	26
2.10 Efeito da Temperatura.....	33
2.11 Ensaio de Envelhecimento .....	33
2.12 Ultrassom .....	39
2.13 Considerações Finais.....	49
3. MATERIAIS E METODOLOGIA .....	50
3.1 Tubos fabricados pela empresa A.....	50
3.2 Tubos fabricados pela empresa B .....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1 Envelhecimento.....	67
4.2 Ensaio por Ultrassom .....	72
4.3 Ensaio Micrográfico .....	94
5. CONCLUSÃO .....	99
6. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS .....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	102
ANEXO A - Sinais A-Scan coletados .....	108
ANEXO B - Sinais FFT .....	126

## Índice de Figuras

Figura 1: Comparação entre os compósitos reforçados por fibra e os materiais metálicos, no que se refere à tensão específica (resistência/densidade) e módulo específico (rigidez ou módulo de elasticidade/densidade).....	4
Figura 2 – Comportamento do limite de resistência da fibra. ....	5
Figura 3 – Gráfico de tensão versus deformação do compósito.....	6
Figura 4 – Estrutura química da resina poliéster ortoftálica.....	9
Figura 5 – Estrutura química da resina poliéster isoftálica. ....	10
Figura 6 – Gráfico de tensão x deformação das resinas, pós-curada por 5 horas.....	10
Figura 7 – Estrutura química de uma cadeia típica éster vínica.....	11
Figura 8 – Gráfico de comparação das propriedades mecânicas das resinas. ....	13
Figura 9 – Razão entre área superficial/volume de uma partícula cilíndrica de um dado volume em função da razão de aspecto ( $a=1/d$ ). ....	14
Figura 10 – Lâminas com reforço tipo (a) unidirecional, (b) tecido bidirecional, (c) fibras picadas (manta de fibras curtas) e (d) manta contínua, submetidas a esforços de tração uniaxial longitudinal. ....	14
Figura 11 – Ilustração de mantas de fibra de vidro. ....	17
Figura 12 – Ilustração de <i>roving</i> contínuo de fibra de vidro. ....	17
Figura 13 – Esquema de um compósito fabricado pelo processo de laminação. ....	18
Figura 14 – Esquema de um compósito fabricado pelo processo filantar. ....	20
Figura 15 – Processo de fabricação por centrifugação.....	22
Figura 16 – Simulação por elementos finitos para tanques em PRFV para aplicação em plataforma marítima. ....	24
Figura 17 – Vaso especial em PRFV para aplicação em refinaria de petróleo. ....	24
Figura 18 – Tanques em PRFV, para unidade flutuante de petróleo.....	25
Figura 19 – Diagrama de absorção de água em laminados imersos.....	31
Figura 20 – Diagrama de absorção de água em laminados expostos de um lado apenas. O lado exposto satura, mas o lado oposto tem absorção igual à zero.....	31
Figura 21 – Configuração do ensaio de flexão reduzido (ILSS). ....	35
Figura 22 – Influência do envelhecimento nas propriedades de cisalhamento: (a) Módulo Cisalhante – G; (b) Tensão Cisalhante – $\tau$ . ....	37
Figura 23 – Perda de propriedades após 9 meses de envelhecimento. ....	38

Figura 24 – Curva típica de absorção, após 2 anos de envelhecimento de compósito de poliéster reforçado com fibra de vidro. ....	38
Figura 25 – Curva típica de absorção, após 2 anos de envelhecimento de compósito de éster vinílico reforçada com fibra de vidro.....	39
Figura 26 – Reflexão do som nos furos, e tela A-Scan de um aparelho de ultrassom. ..	42
Figura 27 – Curva de atenuação <i>versus</i> frequência em resina poliéster não reforçada. .	44
Figura 28 – Utilização da câmera ultrassônica em asa de aeronave militar americana..	45
Figura 29 – Sistema da câmera ultrassônica, apresentando a câmera e a unidade de controle.....	45
Figura 30 – Interface gráfica do usuário.....	46
Figura 31 – Exemplo de falha em vaso de plástico reforçado com fibra de vidro, à esquerda: vista geral; e à direita: seção retirada da boca de visita .....	47
Figura 32 – Velocidade de propagação da onda ultrassônica <i>versus</i> pressão <i>versus</i> deformação axial.....	48
Figura 33 – Imagem de tubos em que foram retiradas amostras para realização do ensaio de envelhecimento acelerado.....	51
Figura 34 – Tomografia com a presença de três camadas na espessura: 3,185 mm com fibras orientadas (processo enrolamento filamentar), 3,185 mm de manta (processo laminação manual – barreira química) e 1,246 mm de véu (liner interno). ....	51
Figura 35 – Tomografia das três camadas do compósito do tubo A. ....	52
Figura 36 – Equipamentos para realização do banho-maria.....	53
Figura 37 – Realização do envelhecimento acelerado, das amostras do tubo A em água do mar, à 95 °C. ....	53
Figura 38 – Corpos de Provas retirados dos tubos A, após envelhecimento com.....	53
Figura 39 – Corpo de prova envelhecido por um ano, com as indicações dos cinco pontos em que foi realizada a medição de velocidade sônica. ....	55
Figura 40 – Medição de velocidade longitudinal por ultrassom em trecho de tubo de compósito virgem. ....	55
Figura 41 - Corte e preparação das amostras embutidas. ....	56
Figura 42 – Preparação das amostras: lixamento, lavagem, secagem e polimento. ....	56
Figura 43 – Microscópio óptico Observer Z1m e estereoscópio Discovery .....	57
Figura 44 – Quatro trechos de tubos B, material de experimento do projeto.....	58
Figura 45 – Resistência elétrica utilizada para o aquecimento do fluido interno.....	59

Figura 46 - Sistema de pressurização e controle dos ensaios de envelhecimento.....	59
Figura 47 – Sistema de ensaio de envelhecimento conectado ao tubo de PRFV.....	60
Figura 48- Trechos de tubos de PRFV sendo envelhecidos a 80 °C de temperatura, e 10 bar de pressão .....	61
Figura 49 - Medição do diâmetro (a) interno e (b) externo.....	63
Figura 50 – Envelhecimento tubo A, com água do mar a 95 °C, à esquerda 6 meses, e à direita 12 meses .....	67
Figura 51 - Envelhecimento tubo A, com água do mar a 95 °C por 12 meses.....	67
Figura 52 – Sistema de monitoramento <i>on line</i> , temperatura e pressão.....	69
Figura 53 – Gráfico “ pressão x tempo” durante o envelhecimento de 2 meses.....	69
Figura 54 – Gráfico “ pressão x tempo” durante o envelhecimento de 4 meses.....	70
Figura 55 – Gráfico “pressão x tempo” durante o envelhecimento de 6 meses.....	70
Figura 56 – Tampos de aço, após o ensaio de envelhecimento, com danos na junta de vedação.....	71
Figura 57- Tampo de PRFV após o ensaio de envelhecimento de 2 meses.....	71
Figura 58 – Tampos de PRFV após o ensaio de envelhecimento de 4 e 6 meses.....	72
Figura 59 – Gráfico da comparação das velocidades sônicas longitudinais (m/s) entre tubo original (virgem) e amostra do tubo envelhecido após 1 ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente).....	74
Figura 60 – Gráfico do Módulo de elasticidade, do tubo original (virgem, sem envelhecimento) e de amostra do tubo envelhecido após 1 ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente).....	75
Figura 61 – (a),(b) e (c) Comparativo entre espessuras medidas antes e após envelhecimento para os 3 tubos envelhecidos.....	77
Figura 62 – (a) Equipamentos e tomada de sinal em um ponto do tubo. (b) Tela do equipamento de ultrassom em detalhe.....	78
Figura 63 – (a), (b) e (c) Comparativo entre velocidades medidas antes e após envelhecimento para os três tubos, respectivamente com 2 meses, 4 meses e 6 meses.	81
Figura 64 - Comparativo entre módulos de elasticidade medidos antes e após envelhecimento para os três tubos.....	84
Figura 65 – Fotos do interior dos tubos após envelhecimento. (a) Tubo 2, envelhecido por 120 dias. (b) Tubo 3, envelhecido por 180 dias.....	86
Figura 66 – Diferença de velocidade “original x envelhecido” normalizada pela	

espessura de cada um dos cinco pontos de monitoramento. ....	87
Figura 67 – Sinais A-scan para o ponto 4 do Tubo 2. (a) Sinal original. (b) Sinal após ensaio de envelhecimento. ....	88
Figura 68 – Variação média de ganho em relação ao tempo de envelhecimento. ....	89
Figura 69 – Exemplo da janela selecionada no eco de fundo para aplicação da Transformada de Fourier Rápida. ....	90
Figura 70 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo 2, antes do envelhecimento (condição virgem) e após o envelhecimento de 4 meses. ....	91
Figura 71 – Gráfico comparativo da “Amplitude x Frequência” da FFT, antes e após o envelhecimento do tubo CP 2 referente a 4 meses, para todos os pontos de monitoramento. ....	93
Figura 72 - Gráfico comparativo das diferenças calculadas dos valores de amplitude obtidos pela FFT, após e antes o envelhecimento nos cinco pontos de monitoramento dos tubos envelhecidos a 2 meses, 4 meses e 6 meses. ....	94
Figura 73 – Micrografia óptica com 50 X de ampliação, à esquerda tubo original A sem presença de trincas, e à direita tubo A degradado, com presença de trincas na interface fibra/matriz, após ensaio de envelhecimento de 1 ano. ....	95
Figura 74 – Micrografia com 500X de ampliação da amostra do tubo A degradada, sentido longitudinal, análise da camada interna de corrosão com presença de trinca na interface fibra/matriz, após ensaio de envelhecimento de 1 ano. ....	96
Figura 75 – Micrografia com 50X de ampliação da amostra do tubo A degradada, sentido longitudinal, análise da camada interna de corrosão após ensaio de envelhecimento de 1 ano. ....	97
Figura 76 – Análise micrográfica do tubo original (sem envelhecimento) A. Aumento de 100X na camada da barreira de corrosão ( <i>liner</i> interno) no sentido circunferencial. ....	95
Figura 77 - Análise micrográfica do tubo A envelhecido por 1 ano. Aumento de 100X na camada da barreira de corrosão ( <i>liner</i> interno) no sentido circunferencial ....	97
Figura 78 – Ampliação 8X no estereoscópio. Secção transversal no corte sentido circunferencial e longitudinal. ....	98

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais não metálicos, mais especificamente, compósitos de matriz polimérica, têm ampliado suas aplicações nas indústrias de maneira geral. Nas indústrias químicas, petroquímicas, e de óleo e gás a aplicação é basicamente voltada para mitigar o problema da corrosão, muito comum nesses setores, devido ao fluido de processo, que muitas vezes é agressivo a maior parte dos aços.

Autores, como JEYAPALAN (1990) destacam a relevância desses materiais dentre aqueles que são utilizados em dutos para o escoamento de água, petróleo, gás natural, vapor e outros fluidos sob pressão. Assim, o uso desses materiais tem se mostrado como uma ótima alternativa técnica-econômica na redução de custos a longo prazo, uma vez que os custos com manutenção vão além da simples troca do equipamento, refletindo quase sempre, em perdas de produção.

Para plataformas do tipo unidade flutuante de produção, armazenamento e transferência (em inglês *Floating Production Storage and Offloading* - FPSO) e do tipo Semi-Submersíveis (SS) da indústria de petróleo, o material compósito de resina reforçada com fibra de vidro, tem outra grande vantagem que é a baixa razão entre peso e resistência mecânica. Essa é outra característica que justifica o potencial de aplicação desses materiais em unidades flutuantes, pois a redução de peso permite otimização e possibilidade de mais equipamentos operacionais nas unidades, sem comprometer a flutuabilidade.

As normas de projeto e de especificação de tubulações de plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV), como ISO 14692, API 15LR e API 15HR, requerem um ensaio de longa duração denominado HDB (*Hydrostatic Design Basis*) onde é verificado o comportamento do material até a ruptura, com tempo de ensaio maior que 10.000 h. Esse ensaio permite realizar uma aproximação para o período de vida útil requerida, obtendo um fator de tensão ou alongamento que é utilizado junto com outros fatores ao projetar a pressão de projeto da tubulação. Com o HDB, ensaio utilizado para qualificação do produto, é possível observar a perda de propriedade mecânica, representada pela queda da tensão de ruptura com o aumento de horas de ensaio.

Atualmente, não é utilizada técnica de ensaios não destrutivos para monitorar o material em operação ou em paradas de manutenção, quanto ao nível de envelhecimento. Em materiais metálicos, é comum durante paradas de manutenção utilizar de técnicas de análise metalográfica de campo, ou réplica metalográfica, para analisar o grau de envelhecimento de materiais de reatores e vasos de pressão, por exemplo, que trabalham com altas temperaturas e altas pressões.

Nessa dissertação foi realizada inspeção por ultrassom para medição da velocidade sônica do material compósito, antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado. Com as medições de velocidade sônica foram determinados os valores de módulos de elasticidade longitudinal no eixo z (espessura), podendo-se assim verificar as variações de propriedade mecânica ocorridas após o ensaio de envelhecimento. Ao final se terá uma metodologia ultrassônica para monitoramento e avaliação da degradação de materiais compósitos em operação, com o objetivo de permitir uma estimativa de vida quanto à integridade estrutural de equipamentos e tubulações em PRFV.

O presente trabalho descreve o estudo desenvolvido e seguirá a seguinte estrutura:

- Capítulo 1: breve introdução de como o material vem sendo amplamente utilizado, e da motivação de desenvolvimento dessa metodologia de inspeção;
- Capítulo 2: revisão bibliográfica sobre os materiais compósitos de matriz polimérica, os mecanismos de envelhecimento desses materiais, e alguns resultados experimentais de artigos técnicos referentes à técnica de medição do módulo elástico, através de ensaio não destrutivo por ultrassom, em material PRFV;
- Capítulo 3: descrição dos materiais utilizados nessa dissertação e a metodologia e parâmetros utilizados nos testes;
- Capítulo 4: apresentação e discussão dos resultados obtidos nos testes;
- Capítulo 5: apresentação das conclusões do estudo;
- Capítulo 6: apresentação das sugestões para futuros trabalhos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Compósitos

A característica básica dos materiais compósitos é combinar, a nível macroscópico, pelo menos, duas fases distintas denominadas reforço e matriz (NETO *et al.*, 2006). Outra definição é dada pela *American Society for Testing and Materials* como uma mistura física de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material de engenharia com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinação de metais, cerâmicos ou polímeros (ASTM D4385, 2013). Os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a matriz (metálica, cerâmica, polimérica ou carbonosa) e pelo tipo de reforço usado (fibras ou partículas).

O compósito é projetado de modo que as cargas mecânicas a que está submetido em serviço sejam suportadas pelo reforço. Suas propriedades, de maneira geral, são influenciadas por vários fatores, entre os quais se pode citar: tipo, orientação e distribuição das fibras, sequência de empilhamento das fibras, geometria das fibras (comprimento, diâmetro, seção), fração volumétrica das fibras, características da interface entre fibra e matriz, propriedades da matriz e método de cura (JONES, 1998).

Esses materiais tem ocupado posição de destaque na área de materiais avançados, principalmente devido à elevada resistência e rigidez específicas. Os compósitos têm apresentado bons resultados para os problemas de fadiga, devido à maior flexibilidade. Além disso, os compósitos de matrizes poliméricas têm ganhado maior campo de aplicação na industrial de óleo e gás, principalmente pela boa resistência à corrosão, o que reflete em custos mais baixos ao longo da vida do produto.

No caso da indústria de óleo e gás a aplicação dos tradicionais materiais metálicos, em alguns casos como na aplicação de água como fluido, têm-se custos bastante onerosos pela manutenção e correção dos danos provocados pela corrosão. Quando se opta por aplicação de materiais metálicos mais nobres, como os aços inoxidáveis austeníticos, superduplex, e outras ligas nobres, os custos envolvidos para a fabricação do produto em si é mais alto, além de envolver custos de desenvolvimento como os necessários

para validação dos processos de soldagem previstos para união desses materiais.

Assim, os compósitos em plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV) têm tomado novas dimensões de aplicações nos sistemas de tubulações na indústria de óleo e gás. A Figura 1 mostra uma comparação das tensões e módulos específicos (resistência/densidade) para os compósitos e os metais. Como pode ser observado, os compósitos podem adquirir propriedades mecânicas superiores as dos metais.

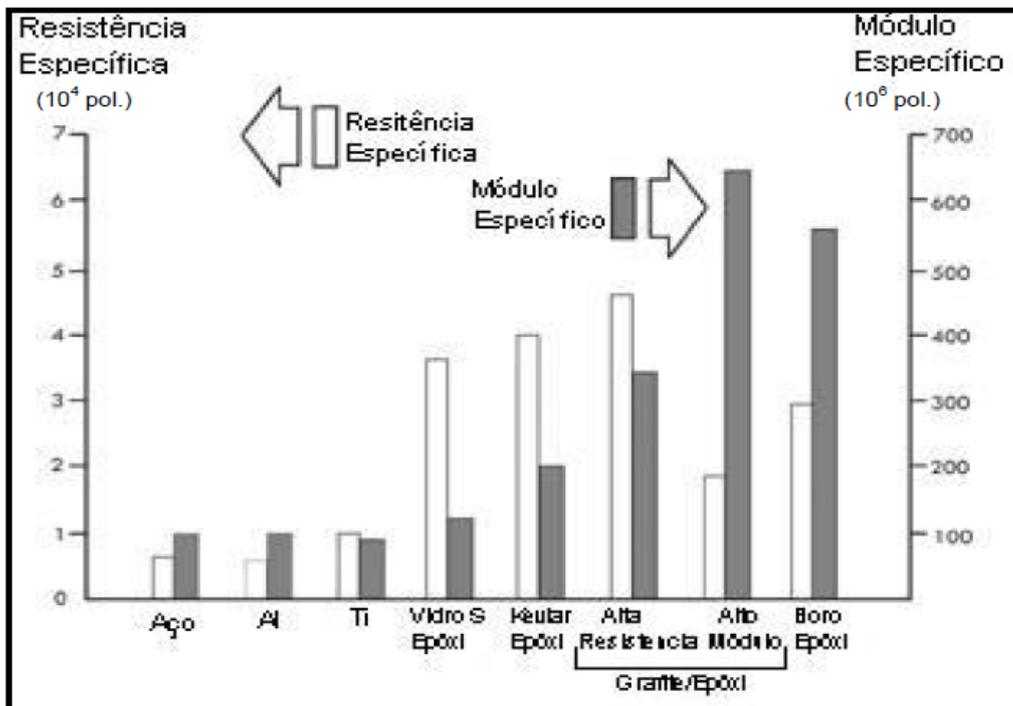


Figura 1: Comparação entre os compósitos reforçados por fibra e os materiais metálicos, no que se refere à tensão específica (resistência/densidade) e módulo específico (rigidez ou módulo de elasticidade/densidade). Fonte: Modificado de Margolis (1985)

Foram desenvolvidas equações de análises micromecânicas que representam o comportamento do material, a depender da proporção relativa entre as fases. A partir dessas equações podem-se inferir sobre algumas propriedades do material, tais como módulo de elasticidade, razão de Poisson, módulo de cisalhamento e comportamento higrótérmico, de cada fase e do produto final (VIZINHA, 2004).

As denominadas equações da regra das misturas direta e inversa determinam, por exemplo, o comportamento do módulo de elasticidade longitudinal e do módulo de

cisalhamento, conforme Equações 1 e 2, respectivamente, onde  $v_f$  e  $v_m$  são as frações volumétricas de fibra e matriz respectivamente. Tal modelo micromecânico já se mostrou suficientemente preciso através de comparação com dados experimentais (GIBSON, 1994).

$$E_1 = E_{f1} v_f + E_m v_m \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{v_f}{G_{f12}} + \frac{v_m}{G_m} \quad \text{Equação 2}$$

Conforme Gibson (1994) os compósitos, na maioria dos casos são reforçados por fibras, na verdade, por inúmeros filamentos, pois essa configuração tornam os materiais mais resistentes. Um exemplo disso é o gráfico da Figura 2 onde se observa que à medida que barras de vidro com diâmetros diferentes são submetidas à tração, estas apresentam maior resistência com a diminuição do diâmetro (CHAWLA, 1998). Este aumento de resistência se deve ao fato de que quanto menor o diâmetro da fibra, menor é a probabilidade desta apresentar discordâncias ou defeitos indutores de falhas, devido à fabricação ou manuseio.

Outra vantagem dos compósitos em relação aos materiais convencionais é que estes podem ser fabricados para oferecer propriedades específicas em direções preferenciais. Conforme Ochola *et al.* (2004), na prática, a maioria das estruturas estão sujeitas a cargas complexas, necessitando de fibras orientadas em diversos sentidos.

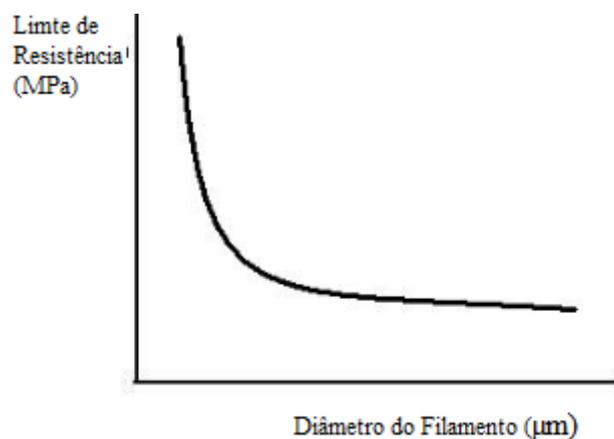


Figura 2 – Comportamento do limite de resistência da fibra.

Fonte: Gibson (1994)

O material compósito é mais resistente quando a força aplicada é paralela ao sentido longitudinal das fibras, assim as fibras conferem um caráter direcional (anisotropia) às propriedades dos compósitos. Há muitas variáveis a considerar ao se projetar um compósito, e desta forma, essas variáveis devem ser cuidadosamente controladas a fim de produzir um material estrutural otimizado para as circunstâncias sob as quais este material será utilizado (GIBSON, 1994). Na Figura 3 é demonstrada a comparação das curvas tensão x deformação para o compósito e seus constituintes, fibra e matriz.

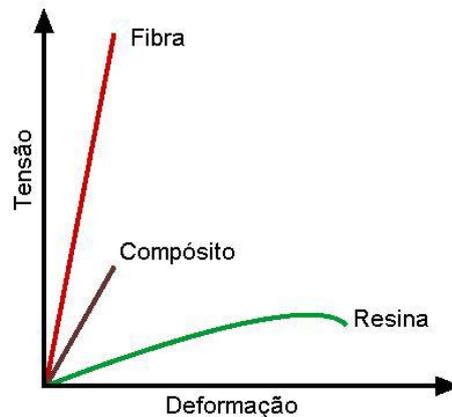


Figura 3 – Gráfico de tensão versus deformação do compósito.

Fonte: modificado de Gurit (2014).

Nos próximos parágrafos são apresentados maiores detalhes das matrizes poliméricas e das fibras de vidro, pois esses foram os materiais utilizados no composto que será analisado nesse trabalho de dissertação.

## 2.2 Matriz Polimérica

Os plásticos reforçados, como também são conhecidos os compósitos poliméricos na indústria, são constituídos de uma matriz polimérica e um reforço. As matrizes são classificadas em termorrígidas ou termoplásticas. As termorrígidas são as mais utilizadas na indústria de modo geral, e conforme Neto *et al.* (2006) no processo de cura desses polímeros ocorre a polimerização, com o aumento no peso molecular médio do polímero, o qual desenvolve uma rede interconectada tridimensional molecular de ligações cruzadas. Isso faz com que o material termorrígido tenha as principais características: não é fundível e tem-se a degradação do material, quando a temperatura aplicada é excessivamente maior que a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea).

Estes polímeros são muito empregados como matriz em compósitos, porém apresentam algumas deficiências, como baixa tenacidade, vida útil reduzida e sensibilidade a umidade (CHAN *et al.*, 1993). Já os compósitos de matrizes poliméricas termoplásticas, conforme Pilato *et al.* (1994) amolecem com o aquecimento e se fundem, e quando há o resfriamento o compósito retorna-se a endurecer, tornando o processo reversível.

Embora os polímeros termorrígidos sejam responsáveis pela maior demanda de matrizes para compósitos estruturais e possam quando necessários ser tenacificados, os polímeros termoplástico têm continuamente se mantido como uma alternativa de aplicação em estruturas, devido à maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos em relação aos termorrígidos (NETO *et al.*, 2006). Entretanto, os termoplásticos possuem custo elevado, além de apresentarem grandes variações quanto à resistência e limitações quando aplicados como matriz em compósitos (CHAN *et al.*, 1993).

Segundo Gibson (1994), a função do polímero como matriz, é transferir o carregamento aplicado ao material para o reforço, a fim de mantê-lo ancorado e agrupado. Além disso, o polímero tem o papel de proteger a superfície do compósito de danos provocados por abrasão mecânica ou reações químicas com o ambiente ou fluido. Quando as resinas, como são chamados os polímeros, são reforçadas por fibras, recebem a denominação de plásticos reforçados por fibra ou compósitos reforçados por fibra. A maior parte das resinas reforçadas com fibras de vidro tem propriedades, como resistência à corrosão e resistência térmica, variando em função de cada tipo de resina.

Outras características importantes das resinas são absorver energia e reduzir a concentração de tensões, aumentando a tenacidade à fratura ou a ductilidade dos compósitos, maximizando a tolerância a danos e a durabilidade (PILATO *et al.*, 1994). Conforme Pilato *et al.* (1994) para a seleção do sistema de resina a ser utilizado, devem ser obtidas informações a respeito da aplicação, temperatura de serviço e ambiente, método de fabricação, condições de cura e nível de propriedades requerido. Na Tabela 1 é apresentada uma comparação das principais vantagens e desvantagens dos compósitos com os diferentes sistemas de resina para auxiliar a escolha da resina.

Tabela 1 – Vantagens e Desvantagens dos sistemas de resinas em compósitos.

Fonte: modificado de Pilato *et al.* (1994).

<b>Componente</b>	<b>Características</b>	<b>Termorrígidas</b>	<b>Termoplásticas</b>
<b>Compósito</b>	Processamento (tempo, temperatura, pressão)	Reduzido à moderado	Elevado
	Propriedades estruturais	Satisfatório à bom	Satisfatório à bom
	Resistência ambiental e a solventes	Boas à excelente	Ruins à excelentes
	Tolerância ao dano	Ruins à excelentes	Satisfatório à bom
	Tenacidade à fratura	Baixa	Alta

Considerando-se, ainda, a seleção de resinas poliméricas para utilização em compósitos estruturais, as principais características requeridas, geralmente, são boas propriedades mecânicas, como resistência e rigidez, boas propriedades adesivas, boas propriedades de tenacidade e boa resistência à degradação ambiental (CLARKE, 1996). Outro aspecto relevante para a seleção de um sistema de resina é o custo. Dados comerciais mostram que dentre três resinas mais utilizadas em compósitos para indústria, a resina epóxi apresenta maior valor, aproximadamente 1,5 vezes maior que o custo da resina vinil éster e 3,5 vezes maior que o da resina poliéster.

Polímeros de baixa viscosidade devem ser utilizados para assegurar a molhabilidade das fibras e completa impregnação para obtenção de compósitos com baixa concentração de vazios (CLARKE, 1996). Na Tabela 2 são apresentadas as características das principais resinas termorrígidas utilizadas em componentes estruturais (ASTROM, 2000). Essas mesmas resinas são também as mais utilizadas em tubulações e equipamentos de compósitos na indústria de óleo e gás.

Tabela 2 – Características de matrizes termorrígidas.

Fonte: Astrom (2000).

Sistema	Poliéster	Vinil Éster	Epóxi
Tipo de Resina	Ortoftálica, isoftálica, halogenada	Epóxi novolac, resinas epóxi éster de bisfenol	Epicloridrina/bisfenol-A
Tipo de Indicador	Peróxido orgânico	Peróxido orgânico	Aminas e ácidos anidrido
Volume de Concentração	7-9 %	7-9 %	1-4 %
Adesão Interfacial	Baixa	Média	Alta
Propriedades Mecânicas	Baixa	Média	Alta
Resistência à Fadiga	Média	Média	Alta
Resistência Química	Média	Alta	Média

Os tipos mais comuns de resinas termorrígidas são: resina poliéster ortoftálica (mais comum e de uso generalizado); resina poliéster isoftálica (aplicada em moldes feitos de fibras de vidro, em tubulações e piscinas); resina poliéster tereftálica – (alto grau de transparência, flexibilidade de aplicações, resistência à água e manchas); resina éster vinílico (alta resistência química e mecânica, especialmente contra impactos) e resina epóxi amina (utilizada para peças estruturais e em revestimentos para proteção química e de intempéries). A seguir, são apresentadas na Figura 4 e Figura 5 as estruturas químicas das resinas poliéster insaturadas ortoftálica e isoftálica, respectivamente.

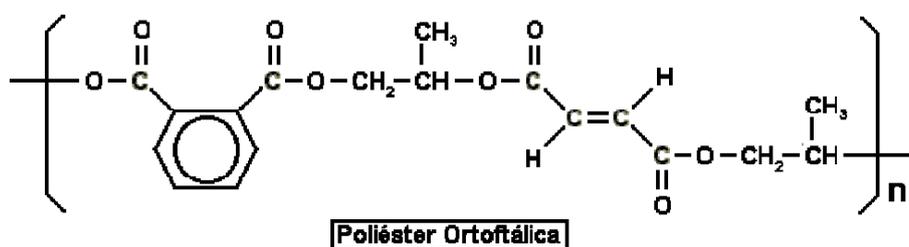


Figura 4 – Estrutura química da resina poliéster ortoftálica.

Fonte: Vieira (2008).

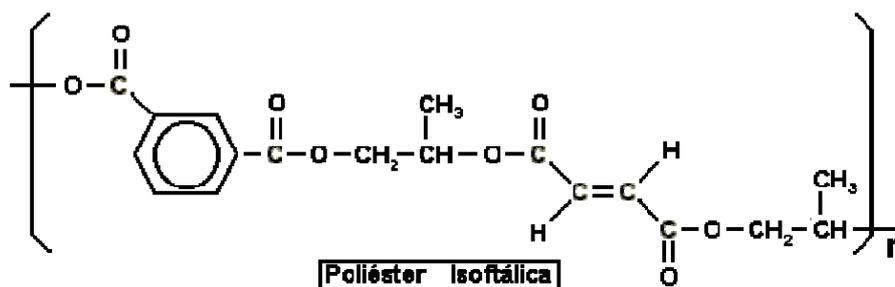


Figura 5 – Estrutura química da resina poliéster isoftálica.

Fonte: Vieira (2008).

Na Figura 6 é apresentado gráfico tensão x deformação de comparação das resinas termorrígidas. Pode ser observado o comportamento das diferentes resinas.

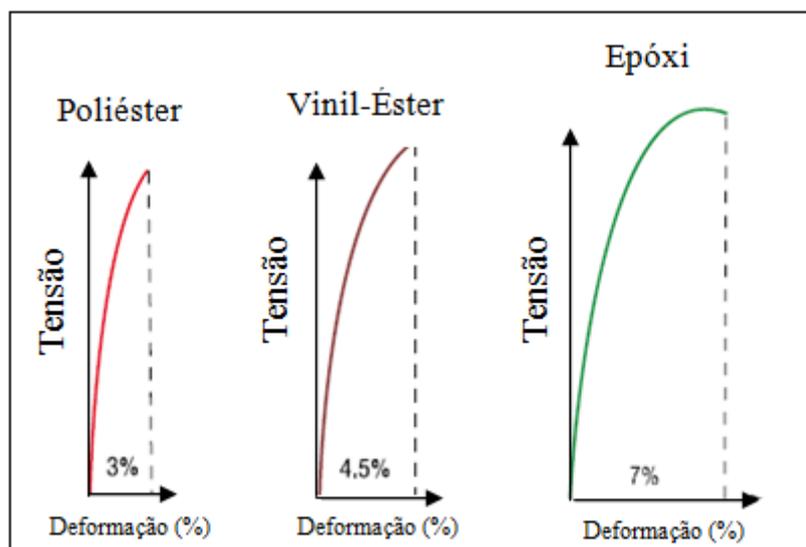


Figura 6 – Gráfico de tensão x deformação das resinas, pós-curada por 5 horas à 80 °C.

Fonte: modificado de Gurit (2014).

Em seguida, é apresentada com mais detalhes a resina vinil-éster ou éster vinílica, que foi a matriz utilizada nos tubos dessa dissertação.

### 2.3 Resina Éster Vinílica

A maioria das partes estruturais dos compósitos é fabricada, principalmente, com resinas termorrígidas, embora existam outros tipos. Dentre essas resinas, a poliéster, epóxi e vinil-éster são as mais utilizadas.



apresentam um conteúdo de grupos éster, susceptíveis a degradação devido à absorção de água, relativamente menor do que a resina poliéster (HOLLIDAY, 1966).

Segundo Laney (2002), resina vinil éster, com a redução do número de grupos éster, é menos propensa a danos por hidrólise e por muitos outros produtos químicos do que a resina poliéster. Assim, são frequentemente encontradas essas resinas em aplicações, tais como na fabricação de tubulações e tanques de armazenamento.

As resinas éster vinílica são versáteis e são processadas da mesma forma que os poliésteres, na fabricação de compósitos. Entre outras características, destacam-se a excelente resistência química, as altas propriedades mecânicas e a resistência às elevadas temperaturas (LANEY, 2002). Algumas das propriedades da resina éster vinílica são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores teóricos da propriedade mecânicas da resina éster vinílica.

Fonte: modificado de Lubin (1969).

Propriedades	Valor
Resistência (MPa)	82,7
Módulo de Elasticidade (GPa)	4,07
Alongamento (%)	2,0

A principal característica desse tipo de resina é a resistência química, que é boa tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, possibilitando seu uso na fabricação de equipamentos e estruturas onde seja requerida alta resistência à corrosão, alta resistência mecânica (GIBSON, 1994).

Na Figura 8, são apresentados os dados após um período de cura de sete dias à temperatura ambiente, em que pode ser visto que o epóxi tem propriedades mais elevadas do que o poliéster e a éster vinílica. O efeito benéfico de uma pós cura a 80 °C durante cinco horas, também pode ser visto. É importante que o projetista considere o grau de contração que ocorre em uma resina durante e após o período de cura. A contração é devido às moléculas da resina que se rearranjam e se reorientam na fase líquida e na fase semi-gel.

As resinas poliéster e éster vinílica exigem rearranjo molecular considerável para chegar ao seu estado curado e pode mostrar contração de até 8%. A natureza de reação diferente do epóxi, no entanto, gera pouco rearranjo sem produção de voláteis, assim a contração é menor, cerca de 2%. A redução da contração é, em parte, responsável pelas melhores propriedades mecânicas. Assim as resinas poliéster, que sofrem grande contração podem estar associadas a tensões internas que podem tornar o material menos resistente mecanicamente. Além disso, a contração no eixo da espessura de um laminado gera defeitos superficiais que são difíceis e caros de se eliminar.

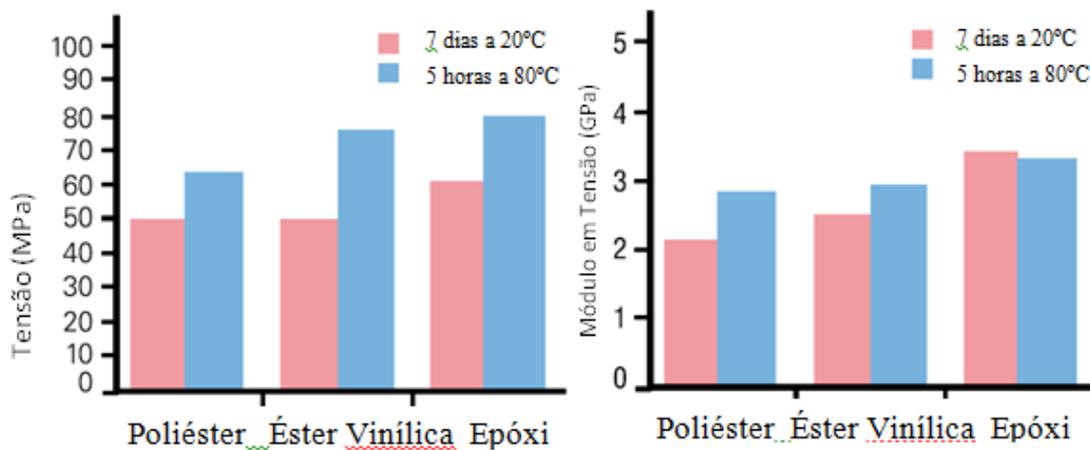


Figura 8 – Gráfico de comparação das propriedades mecânicas das resinas.

Fonte: modificado de Gurit (2014).

## 2.4 Reforço

Os reforços para compósitos se apresentam na forma de fibras contínuas, picadas e na forma de partículas. As fibras ou filamentos são o elemento de reforço dos compósitos estruturais que suportam o carregamento mecânico (NETO *et al.*, 2006). As fibras se constituem em um meio efetivo de reforço porque apresentam menor número de defeitos que em sua forma mássica. Acredita-se que foi Griffith que primeiro demonstrou esse fato na prática em 1920.

As fibras, entretanto, só tem utilidade estrutural em um compósito se forem aglutinadas por uma matriz. A configuração geométrica das mesmas, ou seja, pequeno diâmetro e grande comprimento permitem um alto valor na relação área superficial/volume e, por

consequência, a área interfacial fibra/matriz disponíveis para transferência por unidade de volume da fibra aumenta em função da relação comprimento/diâmetro, como pode ser verificado na Figura 9. A Figura 9 mostra ainda que a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência de tensões por unidade de volume da fibra aumenta proporcionalmente ao aumento da relação comprimento/diâmetro, passando por um mínimo equivalente a uma partícula de formato esférico.

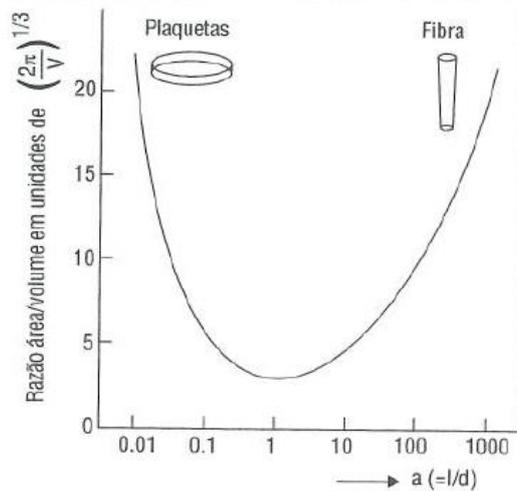


Figura 9 – Razão entre área superficial/volume de uma partícula cilíndrica de um dado volume em função da razão de aspecto ( $a=l/d$ ). Fonte: Gibson (1994)

Os compósitos obtidos com fibras contínuas se apresentam, geralmente, com reforço unidirecional ou bidirecional. Nestes casos, o material é moldado de forma que, em cada camada de compósito, a fase de reforço contínua é dotada de uma orientação preferencial. Casos de lâminas compósitas são ilustrados esquematicamente na Figura 10.

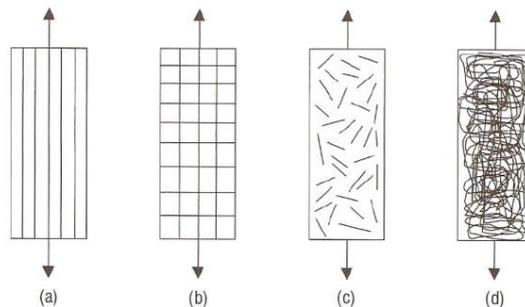


Figura 10 – Lâminas com reforço tipo (a) unidirecional, (b) tecido bidirecional, (c) fibras picadas (manta de fibras curtas) e (d) manta contínua, submetidas a esforços de tração uniaxial longitudinal. Fonte: NETO *et al.* (2006).

## 2.5 Fibra de vidro

As fibras de vidro apresentam propriedades superiores aos materiais tradicionais, como: alta resistência, baixo coeficiente de dilatação térmica; boas propriedades mecânicas; retenção destas em altas temperaturas; facilidade de processamento e baixo custo. E conforme Chan *et al.* (1993) essas características tornam as fibras de vidro um excelente reforço para matrizes poliméricas. Segundo Carvalho (1992) as fibras de vidro são obtidas pela fusão e pelo processo de geração de filamentos de óxidos metálicos (óxidos de silício, sódio, cálcio, alumínio, potássio, entre outros). Esses óxidos são analisados, moídos, dosados, misturados e alimentados em fornos de fusão para posterior transformação em fibras.

A fibra de vidro é o reforço mais utilizado em compósitos de matriz polimérica por diversas razões, a saber: é facilmente produzida, pode ser utilizada através do emprego de diversas técnicas de fabricação, produz materiais com alta resistência específica, e quando associada com diferentes resinas, possui inércia química que torna o compósito útil para aplicações em meio a uma variedade de ambientes agressivos (MARGOLIS, 1985). Conforme Chan *et al.* (1993) as fibras de vidro podem ser classificadas, de acordo com a composição química dos vidros, a partir dos quais são fabricadas em fibras do tipo A, C, D, M, S, Z e E, cada qual com características próprias.

O vidro do tipo A é tipicamente usado para a fabricação de vidrarias (GIBSON, 1994), e as fibras de vidro C possui resistência química satisfatória, porém não são usadas como reforço de materiais compósitos (CHAN *et al.*, 1993). A designação S deve-se ao alto índice de sílica que permite ao vidro do tipo S suportar temperaturas superiores a outros tipos de vidros (CHAWLA, 1998). A fibra do tipo D possui baixas densidade e resistência à água, apesar de apresentar boas propriedades elétricas, e a do tipo M tem módulo de elasticidade superior ao tipo E, e resistência mecânica similar (CHAN *et al.*, 1993). A designação E, a mais difundida em aplicações na fabricação de materiais compósitos, se caracteriza por aliar propriedades mecânicas com resistência a vários tipos de ambientes. Propriedades, como baixa densidade e baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica garantem aos materiais compósitos feitos com essas fibras maior estabilidade dimensional e baixa densidade (GIBSON, 1994).

Conforme Alves (2006), além de não absorver água, não sofrer dilatação, não alongar e não sofrer desintegração na presença de ambientes úmidos, a fibra de vidro do tipo E é inerte e resistente a materiais orgânicos e ácidos, com exceção do ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e ácido fluorídrico (HF). Outros tipos de fibras de vidro têm sido desenvolvidos, como a do tipo E-CR que apresenta propriedades elétricas e mecânicas semelhantes à fibra de vidro do tipo E, aliada a boa resistência aos ácidos. As principais características da fibra de vidro tipo E é apresentada na Tabela 4. As propriedades das fibras são afetadas não somente pela composição, mas também pelas condições de processo e dimensões da fibra.

Tabela 4 – Propriedades da fibra de vidro tipo E.

Fonte: Chawla (1998) e Lubin (1969).

Fibras	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coefficiente de Poisson	Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> )
Tipo E	2,54-2,55	72,4-76	0,20-0,22	49-60

Apesar de possuírem propriedades mecânicas inferiores a outras fibras, como kevlar e carbono, o uso inquestionável da fibra de vidro do tipo E em grande quantidade de aplicações em compósitos, deve-se ao reduzido custo dessas fibras, como mostrado na Tabela 5. Propriedades como resistência à corrosão, baixa densidade, resistência ao calor e ao fogo, resistência à oxidação e resistência a soluções químicas são características que exercem grande influência na escolha das fibras de vidro para a fabricação dos materiais compósitos (GIBSON, 1994).

Tabela 5 – Características de diferentes fibras.

Fonte: modificado de Margolis (1985).

Fibra	Resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento (%)	Custo (\$/kg)
Tipo E	2400	73	3,4	1,21
Tipo S	3450	89,6	4,0	5,07
Kevlar	2750	124	2,2	19,84
Carbono	2750	220	1,2	70,55

Os compósitos reforçados com fibras picadas apresentam propriedades mecânicas e físicas que variam pouco em função da direção estudada no material. Já os compósitos de fibras longas, normalmente apresentam anisotropia, havendo, por exemplo, direções de maior e menor resistência à tração. As fibras picadas se caracterizam pelo corte dos fios de fibra em dimensões de 3 a 40 mm de comprimento. Estas são sobrepostas umas sobre as outras com uma distribuição aleatória, formando a manta conforme apresentado na Figura 11.

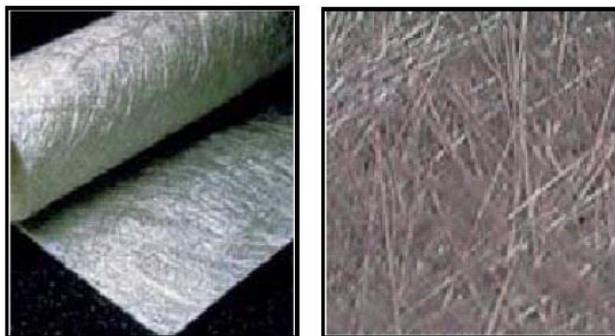


Figura 11 – Ilustração de mantas de fibra de vidro.

Fonte: Owenscorning (2014)

Os filamentos ou *rovings* referem-se a um conjunto de fios de fibras de vidro contínuos e enrolados em carretéis, conforme apresentado na Figura 12. Os *rovings* podem ser utilizados na fabricação de compósitos pelo método de *filament winding* (enrolamento filamental), utilizados, por exemplo, em tanques, dutos, ou em uma variedade de outros processos de fabricação. Estes são utilizados quando se deseja privilegiar alguma direção com determinada propriedade.

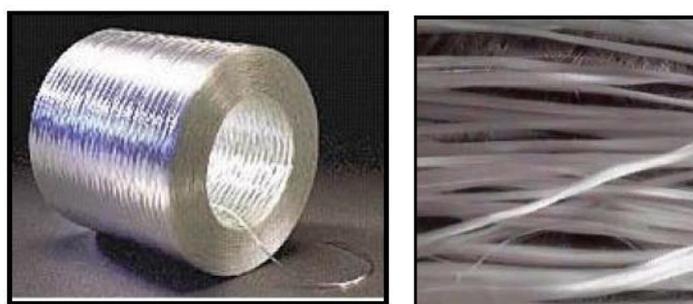


Figura 12 – Ilustração de *roving*, filamento contínuo de fibra de vidro.

Fonte: Owenscorning (2014)

## 2.6 Fabricação de tubulações e acessórios em compósitos de matriz polimérica

### 2.6.1 Laminação Manual (*hand lay-up*)

Os tubos e acessórios confeccionados por esse processo são fabricados em várias camadas de reforço de fibra de vidro, intercalando-se mantas e tecidos impregnados com resinas Poliéster, Éster Vinílica ou Epóxi. São laminados manualmente sobre moldes ou mandris espelhados, e os mesmos são desenhados sob medida. Conforme apresentado na Figura 13 as camadas são devidamente compactadas até que a espessura final do laminado seja atingida. Os tubos laminados expostos a ambientes corrosivos são constituídos de quatro partes: laminado interno, laminado intermediário, laminado estrutural e laminado externo.

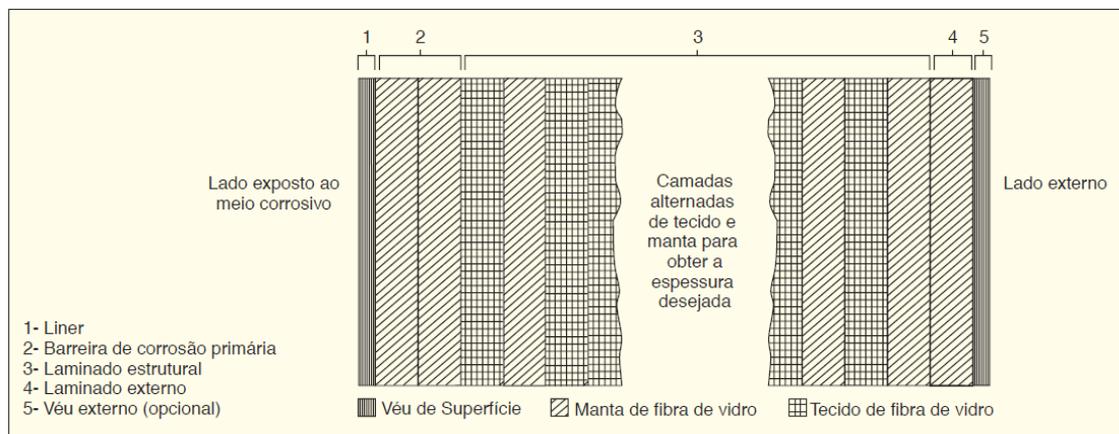


Figura 13 – Esquema de um compósito fabricado pelo processo de laminação.

Fonte: TGFIBERGLASS (2014)

#### 2.6.1.1 Laminado Interno

Também conhecido como *liner* é a parte do laminado que suporta o ataque químico direto do ambiente corrosivo, construído com uma ou duas camadas de véu de superfície de vidro tipo “C” ou véu sintético com gramatura de 35 g/m<sup>2</sup> por camada e resina adequada ao ambiente agressivo, na proporção média de 90% de resina e 10% de vidro. O véu assegura uniformidade de espessura e melhor resistência ao impacto e a abrasão. O laminado interno evita que as fibras de vidro tenham contato direto com o ambiente agressivo.

### 2.6.1.2 Laminado Intermediário

Também conhecido como “barreira química”, é a parte do laminado responsável pela proteção do laminado estrutural, construído com duas camadas de mantas de fibras de vidro ou fio picado de fibra de vidro com gramatura de 450 g/m<sup>2</sup> por camada e a mesma resina usada no *liner*. A proporção é na média de 30% manta de fibra de vidro e 70% de resina.

### 2.6.1.3 Laminado Estrutural

É a parte do laminado que assegura a capacidade de resistência aos esforços externos e internos atuantes no laminado. Este processo de laminação manual é construído por camadas alternadas de mantas de fibras de vidro e ou fio picado de fibra de vidro com gramatura de 450 g/m<sup>2</sup> e tecidos de fibras de vidro de 600 g/m<sup>2</sup> (média de 30 a 40%) impregnados com Resina (média de 60 a 70%) aplicados manualmente. A quantidade de mantas e tecidos é dimensionada em função da resistência mecânica desejada.

### 2.6.1.4 Laminado Externo

É a parte do laminado responsável pela proteção do laminado estrutural contra as intempéries e raios solares. É construída normalmente com a aplicação de uma camada de 0,10 a 0,5 mm de espessura de resina contendo aditivo inibidor à absorção de raios ultravioleta. Se a superfície externa estiver exposta a ambientes quimicamente corrosivos, a mesma deve ser construída com véu de superfície, como o interno. A cura se processa a temperatura ambiente ou em estufas apropriadas, a depender da resina utilizada. Os laminados, na maioria dos fabricantes de tubos, são fabricados e projetados em conformidade com os padrões da norma NBS *Voluntary Product Standards, US Department of Commerce, National Bureau of Standards, november 15, 1969* (NBS PS-15/69 ).

## 2.6.2 Enrolamento Filamentar (*Filament Winding*)

O processo conhecido como enrolamento filamentar, atendido pela norma ASTM D-

3299, é mecanizado e mais sofisticado que o processo manual (*Hand Lay Up*). A laminação por enrolamento, conforme apresentado na Figura 14, é usada principalmente para fabricação de estruturas cilíndricas, como costados de tanques, tubos ou dutos. No processo de enrolamento as fibras de fios contínuas “Roving” são impregnadas em resina de Poliéster, Éster Vinílica ou Epóxi e enroladas helicoidalmente sobre o molde rotatório (mandril) no ângulo exato proporcionando assim o máximo de resistência do produto.

Com a estrutura enrolada devido a uma maior resistência obtida pelos filamentos contínuos, é possível uma menor espessura de parede e a redução da mão de obra direta na laminação, reduzindo o custo dos produtos sem alterar as características mecânicas e de resistência química. Os tubos expostos a ambientes corrosivos são constituídos normalmente de quatro partes: laminado interno, laminado intermediário, laminado estrutural e laminado externo.

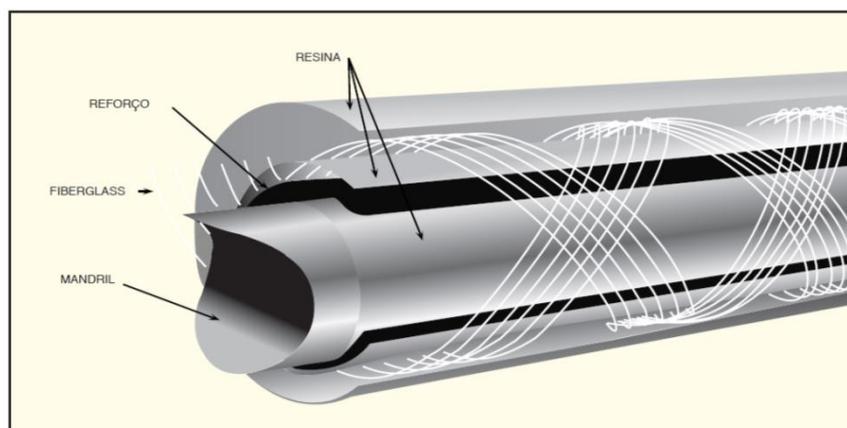


Figura 14 – Esquema de um compósito fabricado pelo processo enrolamento filamentar.

Fonte: TGFIBERGLASS (2014)

#### 2.6.2.1 Laminado Interno

Também conhecido como *liner* é a parte do laminado que suporta o ataque químico direto do ambiente corrosivo, construído com uma ou duas camadas de véu de superfície de vidro tipo “C” ou véu sintético com gramatura de 35 g/m<sup>2</sup> por camada e resina adequada ao ambiente agressivo, na proporção média de 90% de resina e 10% de vidro. O véu assegura uniformidade de espessura e melhor resistência ao impacto e a

abrasão. O laminado interno evita que as fibras de vidro tenham contato direto com o ambiente agressivo. Essa camada pode ser manual, ou semi-automática.

#### 2.6.2.2 Laminado Intermediário

Também conhecido como “barreira química”, é a parte do laminado responsável pela proteção do laminado estrutural, construído com duas camadas de mantas de fibras de vidro ou fio picado de fibra de vidro com gramatura de 450 g/m<sup>2</sup> por camada e a mesma resina usada no *liner*. A proporção média é de 30% manta de fibra de vidro e 70% de resina. Essa camada pode ser manual, ou semi-automática.

#### 2.6.2.3 Laminado Estrutural

É a parte do laminado que assegura a capacidade de resistência aos esforços externos e internos atuantes no laminado. Neste processo de laminação por enrolamento são usadas fibras de vidro contínuas enroladas helicoidalmente com um ângulo exato, permitindo assim uma adequada resistência mecânica circunferencial e aos esforços axiais. Neste processo de enrolamento, as fibras de vidro devem ser impregnadas com resina. A proporção média é de 65% de fios contínuos e 35% de resina.

#### 2.6.2.4 Laminado Externo

É a parte do laminado responsável pela cura superficial adequada e pela proteção do laminado estrutural contra intempéries e raios solares. É construída com a aplicação de uma camada média de 0,10 a 0,5 mm de espessura de resina contendo aditivo inibidor a absorção de raios ultravioleta. Se a superfície externa estiver exposta a ambientes quimicamente corrosivos, a mesma deve ser construída com véu de superfície, como o interno. A cura se processa a temperatura ambiente ou em estufas apropriadas, a depender da resina utilizada.

### 2.6.3 Centrifugação

Este processo é utilizado na produção de peças de revolução e pode ser entendido como sendo o oposto do processo de enrolamento filamental. Neste caso o mandril é preparado para ser moldado por dentro. Resina, fibras picadas e demais componentes são introduzidos por um tubo no interior do mandril por um dos pólos do conjunto, como ilustrado na Figura 15. A força centrífuga força os componentes contra a parede durante o processo de cura. A cura pode ser acelerada através da circulação de ar quente pelo interior do mandril.

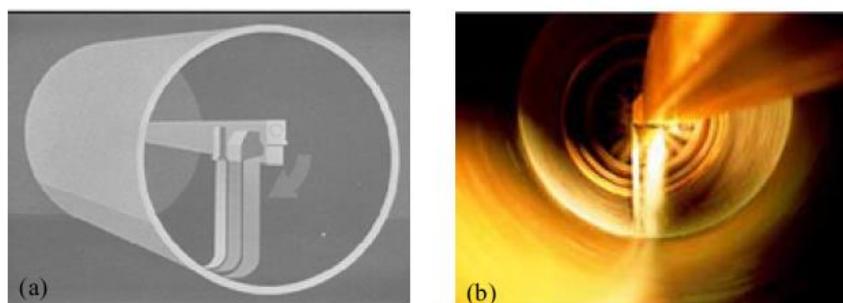


Figura 15 – Processo de fabricação por centrifugação.

Fonte: AWWA (1999)

### 2.7 Utilização de tubulações e equipamentos em compósitos na indústria de óleo e gás

A indústria de óleo e gás é um dos grandes mercados para tubulações e dutos de PRFV, que são utilizados, por exemplo, submersos em ambiente oceânico para transporte de água sob pressão e nos sistemas de água de resfriamento de plataformas e refinarias. (BARROS, 2007). Conforme Contant (2004) a indústria petrolífera nacional importa uma grande quantidade de tubulações, o que representa milhões de dólares por ano, uma vez que muitos dos dutos nacionais não são qualificados pelos órgãos responsáveis, ou não atendem às especificações exigidas e necessárias para uso. Existe assim, uma necessidade e uma importância grande de ser desenvolver industriais nacionais para fornecimento de tubulações de PRFV para aplicação no setor de óleo e gás.

A utilização de materiais compósitos em tubulações, dutos e equipamentos para a indústria do petróleo e gás natural tem sido uma alternativa aos materiais convencionais, levando a uma melhoria na segurança e confiabilidade, e redução de custos

(KITCHING, 1997). Conforme Southam (2000), a maior parte das tubulações em PRFV utilizadas na indústria de petróleo é fabricada pelo processo de enrolamento filantar, e resultados com sucesso foram apresentados em uma planta de tratamento de rejeitos em Adelaide, Sul da Austrália, operada em condições corrosiva e sob pressão.

Na indústria de óleo e gás, ainda se observa o grande emprego da técnica de laminação manual, na fabricação de equipamentos, como tanques e vasos de geometrias retangulares e complexas, além de acessórios para as tubulações, como flanges, curvas, tês. Bannister (2002) citou o potencial do processo de enrolamento filantar para produção de componentes para a indústria de exploração em águas profundas. Conforme Kulakov *et al.* (1999) a exploração de óleo e gás natural em profundidades superiores a 1500 m, através de plataformas flutuantes ou semi-submersíveis, é impossível sem a utilização de materiais compósitos, especialmente em *risers* que podem ser fabricados pelo processo de enrolamento filantar.

Uma das grandes áreas de utilização de tubulações em compósito na indústria de óleo e gás está na utilização de tubulações em sistemas de águas produzidas, sistema de escoamento de efluentes das plataformas, e em refinarias e indústrias de fertilizantes, onde o uso é elevado na condução de produtos químicos, muitas vezes altamente corrosivo aos aços. Em 2002, foi gerada a primeira edição da norma ISO 14692, para tubulações em PRFV aplicadas à indústria de petróleo e gás natural, a qual abrange metodologias de projeto, qualificação e fabricação do produto, instalação e operação. Um grande avanço em relação às normas anteriores, pois contempla etapas de montagem e qualificação de pessoal.

Para Taheri *et al.* (2004) no que diz respeito aos sistemas de transmissão de gás natural com altas pressões, muitas questões ainda devem ser examinadas para que os tubos em PRFV se tornem uma opção realmente disponível para o mercado, principalmente em grandes diâmetros. Conforme Schmidt (2014), vasos e tanques têm sido fabricados em PRFV, para unidades marítimas, na busca por redução de peso, e no combate a corrosão de alguns fluidos. A Figura 16 ilustra o uso de ferramentas por elementos finitos para análise de tensões.

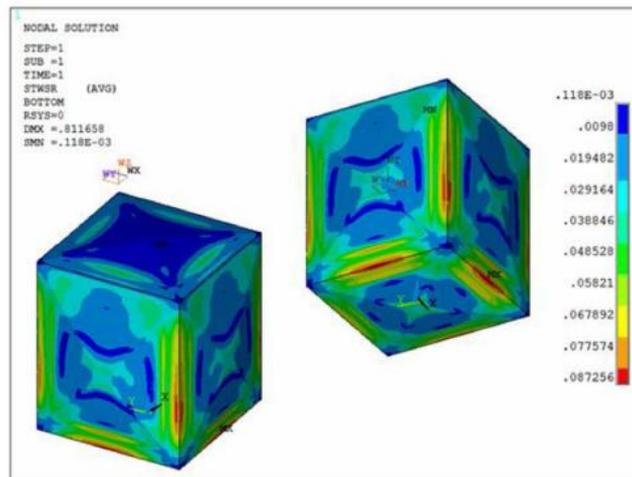


Figura 16 – Simulação por elementos finitos para tanques em PRFV para aplicação em plataforma marítima. Fonte: Schmidt (2014)

Na Figura 17 e Figura 18 são apresentadas imagens durante a fabricação de equipamentos em PRFV, pelo processo de laminação manual, para indústria de óleo e gás. Na Figura 17 trata-se de um equipamento para uma refinaria de petróleo, onde o fluido de processo é altamente corrosivo ao aço. Na Figura 18 é apresentado tanques em PRFV que irão operar com água à temperatura acima da ambiente até 90 °C para unidade marítima de óleo e gás.



Figura 17 – Vaso especial em PRFV para aplicação em refinaria de petróleo.



Figura 18 – Tanques em PRFV, para unidade flutuante de petróleo.

## 2.8 Envelhecimento

Envelhecimento para materiais compósitos tem como definição operacional, a redução do desempenho de um componente ou equipamento em função das condições operacionais. Considerando a indústria de óleo e gás, as duas principais causas de envelhecimento são o ingresso de espécies químicas no material compósito e temperatura de operação elevada (BERRY, 2014). Conforme Berry (2014) os dois principais tipos de envelhecimento são o químico e o físico. O químico acarreta em variações irreversíveis na cadeia polimérica através de mecanismos de ligações cruzadas ou de quebra de ligações. Dentre os principais envelhecimentos químicos existentes, podemos citar: térmico, termo-oxidativo, hidrólise e absorção de espécies químicas.

O envelhecimento físico por definição é um fenômeno relacionado a temperaturas abaixo da  $T_g$  (estado vítreo). Acarreta em alterações de propriedades elétricas, na entalpia, na entropia, no volume e em outras propriedades físicas dos polímeros. Essas variações são reversíveis (BERRY, 2014). De acordo com Cândido *et al.* (2000), os processos de degradação sob ação simultânea de temperatura e umidade estão associados à diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), devido ao efeito plastificante da umidade absorvida, e da resistência da interface fibra/matriz.

Conforme Rodrigues (2007) esses efeitos podem ser reversíveis quando a exposição ocorre por um período de curta duração, entretanto, se por tempos prolongados, a combinação de umidade e mudanças de temperatura podem ser irreversíveis, causando a degradação química da matriz e o deslocamento da interface.

## 2.9 Efeito da Absorção de Água

Uma importante propriedade de um sistema com resina é a resistência à degradação pelo ingresso de água. Quando se tem o envelhecimento de matrizes orgânicas de materiais compósitos em atmosfera úmida ou em meio aquoso, várias consequências podem ocorrer com o material, entre as quais se pode citar:

- plastificação da matriz,
- inchamento do material devido à absorção,
- fragilização devido à degradação por hidrólise da estrutura macromolecular,
- trincamento, e
- danos localizados na interface fibra/matriz.

Esses mecanismos levam a uma gradual perda nas propriedades mecânicas (SHENOI *et al.*, 1993). Conforme Perreux *et al.* (1997), tendo em vista a redução de custos com manutenção, foi estudada a substituição de dutos de aço por dutos compósitos usados para o transporte de água. Em seu trabalho, verificaram que tanto as tensões mecânicas como tensões originadas a partir de alterações ambientais são responsáveis pela degradação da estrutura física e química do material, causada pelo efeito higrotérmico e por danos mecânicos devidos as variações de temperatura e pressão. O fluxo de solventes nos compósitos ocorre por difusão no espaço intermolecular da resina. Se a solubilidade do solvente na resina for pequena, as leis de Fick são aplicáveis.

A lei de Fick é uma lei quantitativa na forma de equação diferencial que descreve diversos casos de difusão de matéria ou energia em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico ou térmico. Em situações nas quais existem gradientes de concentração de uma substância, ou de temperatura, se produz um fluxo de partículas ou de calor que tende a homogenizar a dissolução e uniformizar a concentração ou a temperatura (CALLISTER Jr, 1991). O fluxo homogenizador é uma consequência

estatística do movimento aleatório das partículas que dá lugar ao segundo princípio da termodinâmica, conhecido também como movimento térmico casual das partículas. Assim, os processos físicos de difusão podem ser vistos como processos físicos ou termodinâmicos irreversíveis. Callister Jr. (1991) apresenta uma série de equações que ajudam a entender os mecanismos como, por exemplo, a Equação 3, que demonstra que o fluxo vai no sentido oposto do gradiente e, se este é débil, poderá aproximar-se pelo primeiro termo da série de Taylor, resultando a lei de Fick:

$$\vec{J} = -D\nabla c \quad \text{Equação 3}$$

sendo  $D$  o coeficiente de difusão da espécie de concentração  $c$ .

No caso particular do calor, a lei de Fick se conhece como lei de Fourier e se escreve como apresentado na Equação 4:

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad \text{Equação 4}$$

sendo  $k$  a condutividade térmica.

Combinando a lei de Fick com a lei de conservação para a espécie  $c$  resulta a Equação 5 e Equação 6, que corresponde a equação de difusão ou segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D\nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial t} - D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = 0 \quad \text{Equação 6}$$

Se existe produção ou destruição da espécie (por uma reação química), a esta equação deve adicionar-se um termo de fonte no primeiro membro. Para o caso particular da

temperatura, se aplica se a energia interna é proporcional à temperatura, o resultado é a equação do calor, conforme Equação 7.

$$C \frac{\partial T}{\partial t} - k \nabla^2 T = 0$$

Equação 7

sendo  $C$  a capacidade calorífica.

Se a solubilidade for grande – caso da maioria dos solventes – as leis de Fick não são válidas. Porém, para os solventes não reativos, valem para eles o conceito de permeabilidade, conforme Equação 8.

$$P = DS$$

Equação 8

Onde:

$P$  é a permeabilidade do sistema;

$D$  é o coeficiente de difusão do solvente no compósito (varia com a temperatura).

$S$  é a solubilidade do solvente na resina (varia com a temperatura).

O coeficiente de difusão do solvente no compósito ( $D$ ) varia com o teor e com a geometria das cargas no compósito. Depende do solvente e também do grau de cura e do empacotamento molecular das resinas. A solubilidade do solvente na resina ( $S$ ) é a máxima quantidade de solvente que a resina pode absorver. Ela é geralmente expressa em gramas de solvente solubilizadas em 100 gramas de resina. A solubilidade é citada do ponto de vista do solvente. A absorção é citada do ponto de vista da resina, mas os dois conceitos são idênticos.

Se a absorção de solvente for alta, a resina incha e os espaços intermoleculares aumentam o que causa variação no coeficiente de difusão do solvente no compósito ( $D$ ). A permeabilidade é importante para quantificar o fluxo e o perfil de concentração da água e dos solventes na parede dos laminados. Para a água, que tem pequena solubilidade nas resinas, assume-se  $D$  constante e o perfil de concentração pode ser facilmente calculado. Contudo, este não é o caso dos solventes em geral. A profundidade de penetração dos produtos químicos reativos é decisiva para o estudo da

vida funcional dos compósitos. O inchaço causado por solventes não reativos absorvidos pela resina reduz a máxima temperatura de uso e a capacidade estrutural dos laminados. Portanto, o estudo do efeito dos solventes não reativos, e também da água, deve levar em conta a solubilidade deles na resina (CARVALHO, 2014).

Segundo Carvalho (2014) as moléculas de água, ou de solventes não reativos, ao penetrar nos laminados, são forçados a contornar as partículas sólidas (cargas minerais, fibras etc) presentes nos compósitos e percorrer um caminho mais longo. Por outro lado, a penetração dos produtos químicos reativos ocorre preferencialmente pela interface entre a resina e as partículas sólidas. Portanto, nesse caso, a velocidade de penetração dos produtos químicos aumenta com o teor de partículas sólidas. Este efeito explica como os laminados contendo partículas sólidas facilitam a penetração dos produtos químicos reativos e por isso sofrem deterioração mais rápida do que suas respectivas resinas puras. Na Tabela 6 é apresentada a absorção de água em diferentes resinas e para seus laminados de fibras picadas. Conforme Carvalho (2014) existe uma crença generalizada que a água ataca as resinas sem afetar as fibras de vidro, entretanto o mesmo defende a teoria de que as fibras são atacadas através do processo de hidrólise o que causa a falha estrutural dos laminados em longo prazo.

Tabela 6 – Absorção máxima de água para algumas resinas e para seus laminados de fibras picadas na temperatura ambiente. Fonte: Carvalho (2014)

Água absorvida	(Bisfenólica Fumarato)	(Bisfenólica Epóxi Vinil Éster)	(Epóxi Novolac Vinil Éster)
Pela resina a 25 °C	0,40%	0,80%	1,20%
Pelo laminado a 25 °C	0,28%	0,56%	0,84%

Conforme Carvalho (2014) a água absorvida pela resina tem os seguintes efeitos nos compósitos reforçados com fibra de vidro:

1. Hidrólise das fibras de vidro, que determina a vida estrutural dos compósitos;
2. Redução da Temperatura de Termodistorção (HDT - *Heat Distortion Temperature*). Temperatura na qual uma barra padronizada sofre deflexão de 0,25 mm quando submetida a uma carga padrão de 0,46MPa ou 1,8MPa (ASTM D648);
3. A resina absorve água e incha.

Conforme Martin (2008) a dissolução de vidro é um fenômeno bem conhecido na indústria nuclear. Os mecanismos envolvidos são os seguintes:

- hidratação que corresponde à penetração de moléculas de água no vidro;
- troca iônica, onde cátions incluídos no vidro (por exemplo,  $\text{Na}^+$ ) são substituídos pelos prótons da água;
- hidrólise das ligações cátion-oxigênio-cátion do vidro para criar ligações hidroxilas (fenômenos reversíveis).

A cinética e a natureza da degradação do vidro são fortemente reguladas pela composição do vidro. Para melhorar a resistência química, a indústria do vidro usa vidro de borossilicato, e na indústria do vidro para compósitos a fibra de vidro E é geralmente o mais utilizado. Algumas fibras, por exemplo, Advantex®, tem sido especialmente desenvolvida para melhorar a resistência em longo prazo no contato com a água. As composições de vidro típico são mostradas na

Tabela 7 a seguir. Os efeitos da umidade e água no crescimento subcrítico de trincas em fibras de vidro têm sido estudados.

Tabela 7 – Composição típica de vidro (% em peso)

Fonte: Martin (2008)

	Fibra de vidro tipo E	Microesfera de Vidro	Borosilicato	Garrafa de vidro	Advantex
$\text{SiO}_2$	54	77.6	81	73.3	59–62
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15	1.15	2	1.5	12–15
$\text{B}_2\text{O}_3$	8	1.15	11.4		<0.2
$\text{As}_2\text{O}_3$			0.3		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$			0.15	0.04	
$\text{SO}_3$		0.7		0.4	
$\text{TiO}_2$			0.05	0.02	
$\text{MgO}$	5	0.25	0.2	0.1	1–4
$\text{CaO}$	17	6.25	0.3	9.8	20–24
$\text{Na}_2\text{O}_3$		9.65	4.5	14.2	
$\text{ZnO}$		2.55			
$\text{K}_2\text{O}$			0.1	0.6	

A solubilidade da água varia com o tipo e com o grau de cura da resina, mas, geralmente, não excede 2,0% à temperatura ambiente. Quando a solubilidade é baixa, o coeficiente de difusão pode ser considerado constante e o sistema compósito - água

obedece às leis de Fick (CARVALHO, 2014). Na Figura 19 e Figura 20 são apresentados os diagramas de absorção de água em laminados imersos.

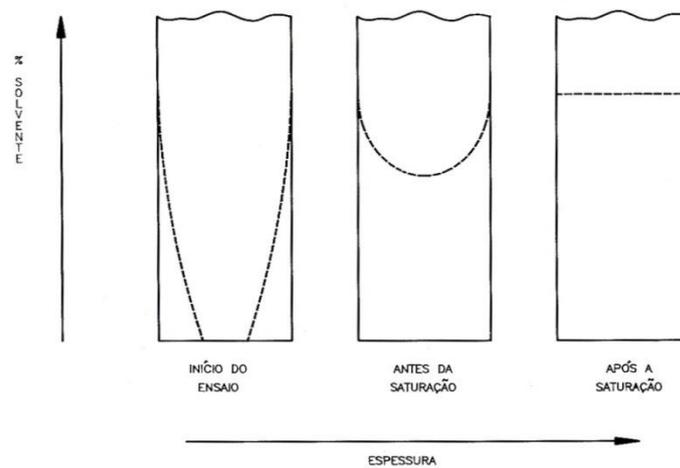


Figura 19 – Diagrama de absorção de água em laminados imersos. A água penetra os dois lados e o laminado satura. Fonte: Carvalho (2014)

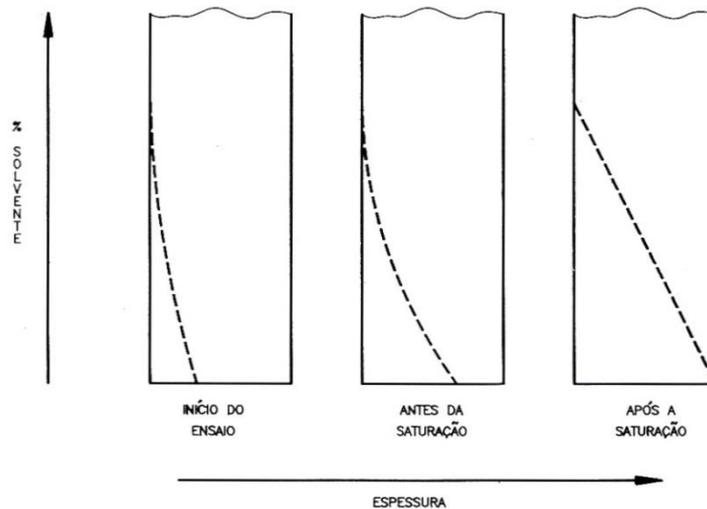


Figura 20 – Diagrama de absorção de água em laminados expostos de um lado apenas. O lado exposto satura, mas o lado oposto tem absorção igual à zero.

Fonte: Carvalho (2014)

A suscetibilidade da matriz à absorção de água e a redução do próprio desempenho em ambiente hostil é uma preocupação inerente ao uso de compósitos de matriz polimérica. O ciclo contínuo de exposição a ambiente seco e úmido pode causar um ligeiro aumento do volume da resina, que é denominado inchamento. O processo de expansão/contração

reversível, decorrente da absorção e adsorção de umidade, pode estimular a formação de micro trincas fragilizando o material compósito, afetando a cinética e afastando da Lei de Fick. A presença de micro trincas na matriz polimérica de um material compósito reduz as propriedades finais da resina, e conseqüentemente do compósito (GURIT, 2014). ZHOU *et al.* (1995) mostraram que em um ambiente agressivo tal como água, a resina micro trincada absorverá consideravelmente mais água do que uma resina não trincada.

PIRES *et al.* (2001) estudaram o efeito higrotérmico nas propriedades mecânicas de compósitos de matrizes poliméricas reforçados com fibra de vidro. Os resultados mostraram decréscimo de 50% a 90% na tensão máxima de ruptura e na resistência ao impacto com o envelhecimento, de acordo com a natureza da matriz. Em relação aos efeitos de substâncias químicas como os ácidos oxidantes e certos solventes, SHENOI *et al.* (1993) mostraram o decréscimo de aproximadamente 32% de alguns plásticos reforçados por fibras quando submetidos a envelhecimento por imersão no solvente tricloroetileno por 24 horas. Na Tabela 8 é apresentada uma comparação do comportamento de diferentes resinas poliéster e éster vinílicas submetidas à exposição em diferentes agentes químicos por um período de um ano. É importante ressaltar que as resinas epóxi e éster vinílica são mais resistentes que os poliésteres.

Tabela 8 – Comportamento de diferentes resinas poliéster e éster vinílica submetidas à exposição em diferentes agentes químicos por período de um ano.

Fonte: Shenoi *et al.* (1993)

Agente Químico	Tipo de Resina					
	Isopoliéster Comercial		Poliéster Bisfenol A Atlac 382		Vinil Éster Derakane 411-45	
	Tensão de Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)	Tensão de Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)	Tensão de Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)
Inicial	115	5800	95	5000	160	5800
Água destilada	90	4600	75	4100	100	5000
Ácido Nítrico - 5%	75	4200	85	4500	95	4000
Ácido Clorídrico - 5%	92	4800	68	4200	115	5000
Ácido Sulfúrico - 25%	70	5400	70	4800	125	5300
Óleo Combustível	98	5400	95	4800	140	4500
Gasolina	90	5100	92	5000	145	5000
Benzeno	90	3500	58	1800	40	900

## 2.10 Efeito da Temperatura

Se a matriz e as fibras apresentarem diferentes coeficientes de expansão térmica, o resfriamento proveniente de altas temperaturas durante o processo de fabricação pode causar contração térmica diferencial entre a matriz e a fibra, resultando em tensões térmicas na região de interface. Esse problema pode ser minimizado combinando-se os coeficientes de expansão térmica da fibra e da matriz. Entretanto, alguma expansão diferencial irá sempre existir e a interface fibra-matriz deve apresentar resistência suficiente para suportar as mudanças de temperatura. Sob certas condições, a expansão térmica diferencial pode contribuir na formação de ligação mecânica entre a fibra e a matriz. Como a maior parte das matrizes possui um coeficiente de expansão térmica maior do que as fibras, resfriamentos oriundos de altas temperaturas de processo resultam em ligação compressiva ou de fricção através da interface fibra-matriz.

As resinas termorrígidas, por exemplo, apresentam coeficiente de expansão térmica alto quando comparado com as fibras de vidro e carbono, as quais se constituem em reforços bastante comuns. Assim, esse tipo de ligação pode facilmente ocorrer nesses compósitos. A resistência da ligação mecânica pode crescer aumentando-se a rugosidade superficial da fibra, o que deve ser feito cautelosamente a fim de que a resistência da fibra não fique comprometida. Entretanto, na maioria das vezes, apenas ligação mecânica não é o suficiente, uma resistência complementar pode ser adquirida a partir de interações químicas (ABADIE *et al.*, 2001).

## 2.11 Ensaio de envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento acelerado ou natural são técnicas utilizadas para avaliar a degradação do material polimérico e compósito, quando submetidas à determinada condição de serviço (fluido e temperatura). Os ensaios de envelhecimento natural representam de forma muito próxima, a real condição de uso do material compósito, entretanto, o ensaio é extremamente lento, o que muitas vezes inviabiliza sua utilização em um projeto. Já os ensaios de envelhecimento acelerado, possuem grande vantagem

de simular as condições de exposição do material, porém com intensidades elevadas, de modo a acelerar o processo de degradação, fornecendo dados sobre o provável desempenho do compósito ao longo de sua vida útil.

É comum, nos ensaios acelerados, estudar os dois principais processos de degradação, a termo oxidação, provocada pelo uso contínuo em elevadas temperaturas, e a foto oxidação, provocada pela exposição à radiação ultravioleta. Nessa dissertação, será estudado apenas o processo termo oxidação, provocado pela aplicação de temperaturas elevadas por um determinado fluido.

A degradação do material pode ser monitorada através das mudanças no estado físico e propriedades mecânicas do material. É muito usual, utilizar de ensaios mecânicos convencionais como tração e flexão, e de técnicas de ensaios térmicos, como DMTA e DSC. Entretanto, o objetivo dessa dissertação, é apresentar uma metodologia de ensaio não destrutivo para monitoramento da degradação do material, sem ser necessário remoção de amostras e partes do material.

No estudo de ensaio de envelhecimento acelerado para avaliação da resistência mecânica de barras de Plástico Reforçado com Fibra realizado por Chen *et al.* (2005), foi possível observar que houve perda de resistência à tração e de resistência cisalhante interlaminar nas barras de PRFV após os ciclos de envelhecimento de amostras em cinco diferentes soluções: água, duas soluções alcalinas, solução salina e combinação de solução alcalina com íons de cloreto, conforme Tabela 9. O objetivo do estudo de Chen *et al.* (2005) foi avaliar o desempenho de estruturas de concreto reforçadas com barras de plástico reforçado com fibra. Assim, foram ensaiados amostras de PRFV com resina éster-vinílica e PRFC (Plástico Reforçado com Fibra de Carbono) com resina epóxi. Os resultados mostraram que para as amostras de PRFV nas soluções à temperatura de 60 °C, houve perda de resistência mecânica quando comparada a propriedade antes e após o envelhecimento. Já as amostras de PRFC apresentaram melhor desempenho.

Tabela 9 – Composição das soluções do ensaio de envelhecimento.

Fonte: Chen *et al.* (2005)

Solução Nº	Quantidade em g/L (mol/L)				
	NaOH	KOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Solução 2	2.4 (0.06)	19.6 (0.35)	2 (0.027)	–	–
Solução 3	0.6 (0.015)	1.4 (0.025)	0.037 (0.005)	–	–
Solução 4	–	–	–	30	5
Solução 5	–	5.6 (0.1)	–	71.66 (1.23)	–

Na Figura 21 é apresentado o ensaio de flexão reduzido (razão “*span*/diâmetro”= 4) para análise da resistência cisalhante interlaminar ILSS (*Interlaminar Shear Strength Fixture*), velocidade de ensaio de 1,3 mm/min, conforme ASTM D-3916-94 e ASTM D-4475-85.

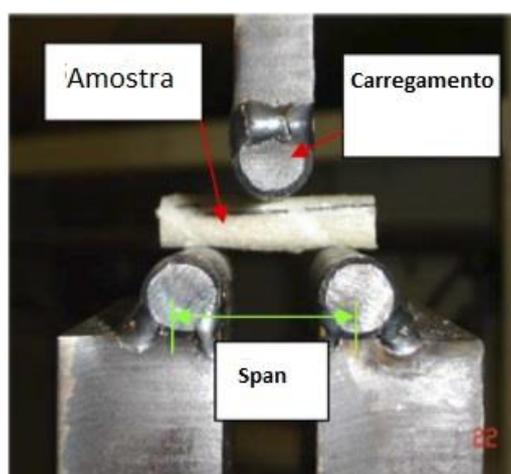


Figura 21 – Configuração do ensaio de flexão reduzido (ILSS).

Fonte: Chen *et al.* (2005)

Na Tabela 10 são apresentados os resultados dos valores de tensão de tração, antes e após cada tipo de envelhecimento, e podem ser observadas quedas mais bruscas na propriedade mecânica nos ciclos de envelhecimento com maior temperatura.

A aplicação do material do estudo de Chen *et al.* (2005) foi para área de construção civil, e assim trata-se de barras pultrudadas, processo de fabricação diferente do utilizado na fabricação de tubos objeto dessa dissertação. Embora seja de conhecimento que os teores e disposição de fibras na matriz sejam diferentes nesses dois processos de fabricação, ainda assim os resultados obtidos podem gerar informações preliminares dos resultados esperados no envelhecimento a ser realizado nessa dissertação.

Tabela 10 – Resultado dos testes de tração, nos variados meios de exposição.

Fonte: Chen *et al.* (2005)

Tipo da Barra	Exposição ambiental	Ciclo (dias)	Nº de Amostras	Valor médio de tensão de Tração (MPa)	COV (%)	Retenção	
GFRPI bars	Sem condição		6	771	2	1.00	
	Solução 1	60 °C	70	6	544	7	0.71
		40 °C	70	6	748	4	0.97
		RT	120	3	732	2	0.95
		WD	72	6	651	6	0.84
	Solução 2	60 °C	70	6	493	4	0.64
		40 °C	70	4	688	10	0.89
		RT	120	4	664	7	0.86
		WD	72	6	561	8	0.73
	Solução 3	60 °C	70	5	564	6	0.73
		40 °C	70	4	711	8	0.92
		RT	120	4	713	10	0.92
		WD	72	5	618	11	0.80
	Solução 4	60 °C	70	6	572	2	0.74
		40 °C	70	6	754	4	0.98
		RT	120	4	751	4	0.97
		WD	72	5	666	5	0.86
	Solução 5	FT	300 cycles	4	798	6	1.04

Notas: RT=Temperatura Ambiente a 20°C; FT= Temperatura de Congelamento; WD= Úmido e Seco; COV= Coeficiente de Variação

Outra combinação apresentada na literatura por Martin (2008) foi de água com carga mecânica, encontrado em aplicações no fundo do mar quando o carregamento com pressão hidrostática é diretamente proporcional à profundidade de imersão na água. A pressão pode afetar o ganho de peso, mas existe pouca evidência de aceleração significativa na degradação com a pressão. Na Tabela 12 são mostrados alguns resultados de um estudo sobre compósitos de carbono/epóxi, onde ensaios de cisalhamento foram usados para medir a resistência cisalhante interlaminar aparente após a exposição em diferentes tempos e temperaturas. As amostras foram colocadas em água a 60 °C sem e com pressão de 100 bar (equivalentes a 1000 m de profundidade), e em ambos houve aumento de peso independente da pressão.

Tabela 11 – Porcentagem de perda da resistência cisalhante interlaminar após a imersão em água destilada por 3,5 anos (amostra de tubo) e 4 anos (amostra de chapa).

Fonte: Martin (2008).

Material	20 °C	60 °C	60 °C + P
Tubo [±55°]	-7%	-16%	-14%
Chapa [±45°]	-1%	-11%	-10%

P, Pressão

Martin (2008) apresenta as alterações de propriedades mecânicas ao cisalhamento (módulo e tensão), comparando diferentes resinas: poliéster isoftálica, éster vinílico e epóxi. As amostras foram fabricadas a partir de placas e imersas em água do mar a 20 e 50 °C e em água destilada a 50 °C. As amostras foram produzidas de resinas reforçadas com fibra de vidro 0/90°, com espessura de quatro milímetros e teor de fibra variando entre 53-59% em peso. Na Figura 22 são apresentadas as perdas de propriedades de cisalhamento após dois anos de envelhecimento. Poucos dados de cisalhamento estão disponíveis para comparação. Na Figura 23 são apresentadas as perdas de propriedades mecânicas, de um compósito de resina poliéster isoftálica reforçado com fibra de vidro, após nove meses de envelhecimento.

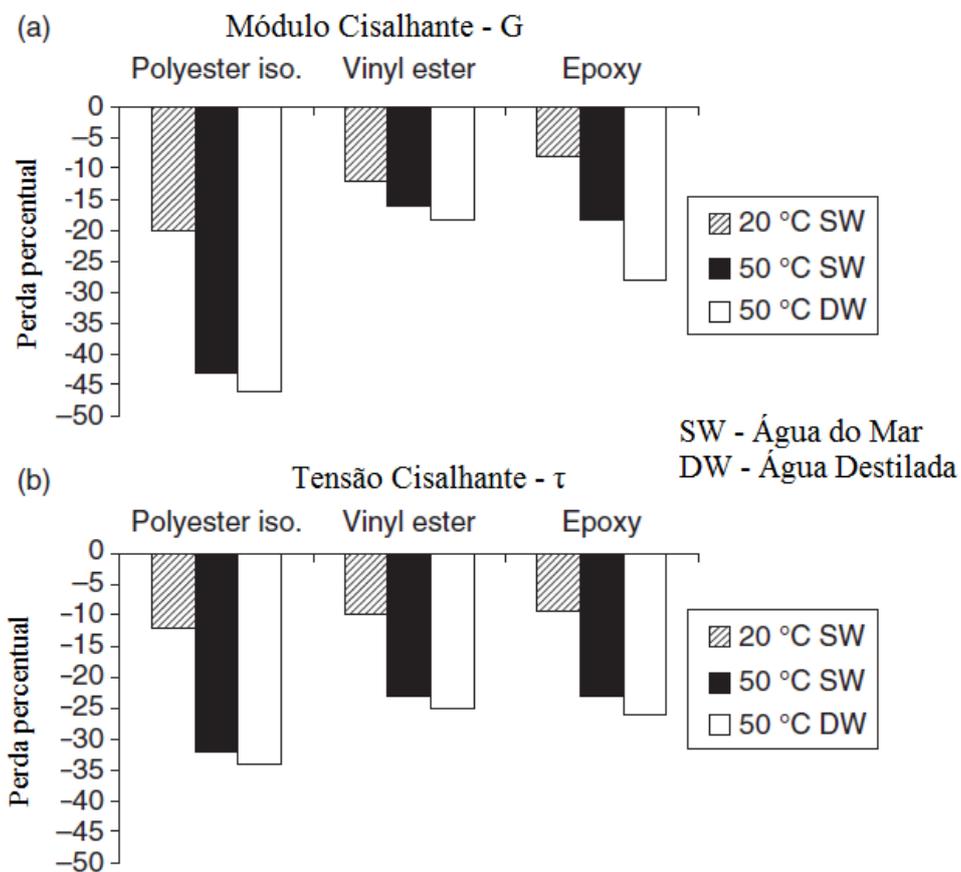


Figura 22 – Influência do envelhecimento nas propriedades de cisalhamento: (a) Módulo Cisalhante – G; (b) Tensão Cisalhante –  $\tau$ . Fonte: Martin (2008)

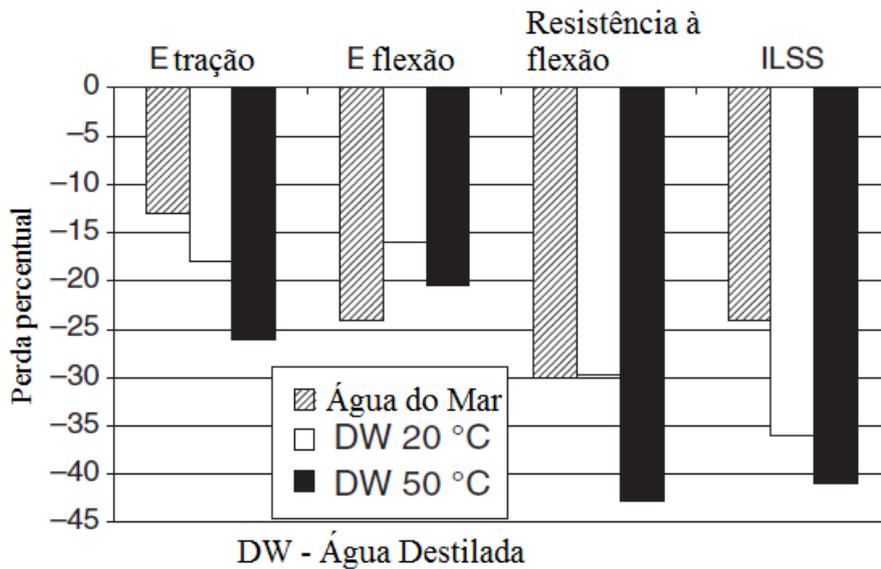


Figura 23 – Perda de propriedades após 9 meses de envelhecimento.

Fonte: Martin (2008)

São apresentados também por Martin (2008), os níveis de absorção de água deionizada nas diferentes resinas de compósito laminado com 3 mm de espessura. Pode ser observado na Figura 24 e na Figura 25 que a resina vinil éster apresenta menor absorção, em percentual, que a poliéster. É notável também o aumento da absorção com o aumento da temperatura.

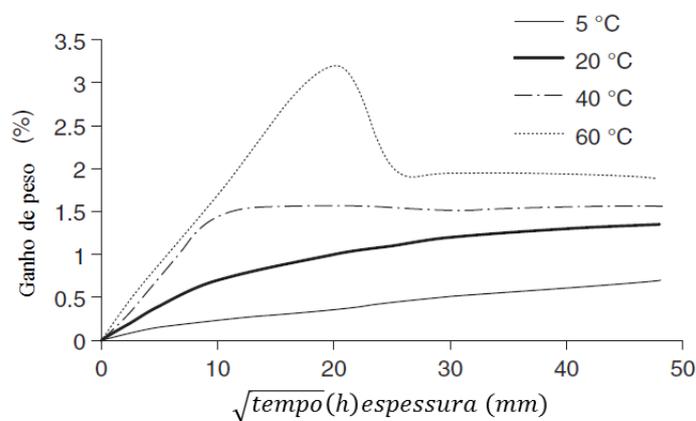


Figura 24 – Curva típica de absorção, após 2 anos de envelhecimento de compósito de poliéster reforçado com fibra de vidro. Fonte: Martin (2008)

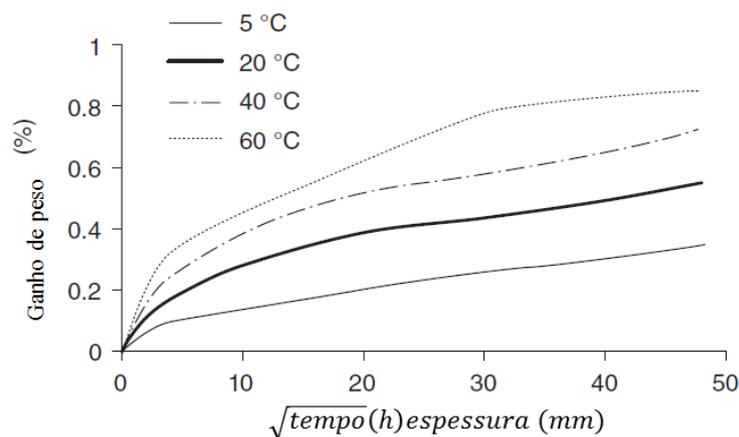


Figura 25 – Curva típica de absorção, após 2 anos de envelhecimento de compósito de éster vinílico reforçada com fibra de vidro. Fonte: Martin (2008).

## 2.12 Ultrassom

O termo ultrassom aplica-se às ondas mecânicas cuja frequência excede ao valor máximo perceptível pelo ouvido humano. Assim, como a faixa de audição do homem varia aproximadamente de 20 Hz até 20 kHz, pode-se classificar as ondas mecânicas em infrassom (abaixo de 20 Hz), som audível (20 Hz a 20 kHz) e ultrassom (acima de 20 kHz). Conforme Scruby *et al.* (1990), do ponto de vista prático, a terminologia tem sido empregada até frequências da ordem de GHz, pois acima destes valores começam a surgir vibrações quantizadas na rede cristalina, cuja descrição requer uma abordagem quântica. Para os fins de engenharia relacionados aos ensaios tradicionais de ultrassom, a região de interesse concentra-se entre as frequências de 0,5 a 20 MHz.

Quando a direção de propagação da onda coincide com a de oscilação do meio diz-se que a onda é longitudinal, ou compressiva. Este modo de propagação é comum a todos os materiais. Já o modo no qual as direções de propagação e oscilação são perpendiculares só ocorre nos materiais que apresentam tensões cisalhantes, como os sólidos ou fluidos de alta viscosidade. As ondas neste modo são chamadas de transversais, ou cisalhantes. Combinações destes dois modos são também possíveis, especialmente próximos à superfície, gerando um padrão elíptico de oscilação do meio (PIRES, 2014).

A velocidade das ondas ultrassônicas está relacionada aos parâmetros constitutivos do material, e é diferente para cada modo de propagação. Conforme Moore (2007) e Shemerr (1998), as Equações 9, 10 e 11 abaixo expressam respectivamente essas relações para as ondas longitudinal, transversal e superficial, sendo as duas primeiras mais utilizadas nas inspeções de END por serem volumétricas.

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad \text{Equação 9}$$

$$v_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\mu)}} = \sqrt{\frac{(1-2\mu)}{2(1-\mu)}} \cdot v_L \quad \text{Equação 10}$$

$$v_S = \left( \frac{0,87 + 1,12\mu}{1 + \mu} \right) \cdot v_T \quad \text{Equação 11}$$

onde:

$v_L$  = velocidade da onda longitudinal [m/s];

$v_T$  = velocidade da onda transversal [m/s];

$v_S$  = velocidade da onda superficial [m/s];

$E$  = módulo de elasticidade [N/m<sup>2</sup>];

$\mu$  = coeficiente de Poisson, definido pela relação adimensional:  $[(E - 2G) / 2G]$ ;

$G$  = módulo de cisalhamento [N/m<sup>2</sup>];

$\rho$  = massa específica [kg/m<sup>3</sup>].

Em cada modo de propagação a velocidade relaciona-se com a frequência e o comprimento de onda, conforme Equação 12 abaixo:

$$v = f \cdot \lambda \quad \text{Equação 12}$$

onde:

$v$  = velocidade de fase da onda [m/s];

$\lambda$  = comprimento de onda [m];

$f$  = frequência de oscilação da onda [Hz].

Quando as ondas elásticas que percorrem um material atingem a interface com um segundo material, parte da energia acústica incidente é refletida de volta para o primeiro meio e a energia restante é transmitida ao segundo meio (SANTIN, 2003). Para incidência normal, a grandeza que determina a proporção entre energia refletida e transmitida é a diferença das impedâncias acústicas características dos materiais da interface. Quanto maior seu valor, maior será a parcela da energia refletida. Embora o conceito de impedância acústica característica esteja associado à razão entre a pressão sônica e a velocidade da partícula, uma pequena manipulação das grandezas envolvidas permite reescrevê-la de modo mais prático, conforme Equação 13 abaixo:

$$Z = \rho \cdot v \quad \text{Equação 13}$$

onde:

$Z$  = impedância acústica característica do meio [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ];

$\rho$  = massa específica [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];

$v$  = velocidade de fase da onda [ $\text{m}/\text{s}$ ].

Para incidência normal, os coeficientes de reflexão ( $R$ ) e transmissão ( $T$ ) para as pressões são expressas pelas Equações 14 e 15 abaixo:

$$R = \frac{P_r}{P_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad \text{Equação 14}$$

$$T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} \quad \text{Equação 15}$$

onde:

$R$  = coeficiente de reflexão para pressão;

$T$  = coeficiente de transmissão para pressão;

$P_i$  = amplitude da onda de pressão do feixe incidente [ $\text{Pa}$ ];

$P_r$  = amplitude da onda de pressão do feixe refletido [ $\text{Pa}$ ];

$P_t$  = amplitude da onda de pressão do feixe transmitido [ $\text{Pa}$ ];

$Z_1$  = impedância acústica característica do meio 1 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ];

$Z_2$  = impedância acústica característica do meio 2 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ];

Os ângulos das direções de propagação das ondas são medidos em relação à direção normal à superfície de incidência, e seus valores são dados pela lei de Snell, que os relaciona com a velocidade de cada onda em seu meio através da Equação 16 abaixo:

$$\frac{\text{sen}(\alpha)}{v_i} = \frac{\text{sen}(\beta)}{v_r} \quad \text{Equação 16}$$

onde:

$\alpha$  = ângulo do feixe incidente [radianos];

$\beta$  = ângulo do feixe refletido ou refratado [radianos];

$v_i$  = velocidade da onda no meio de incidência [m/s];

$v_r$  = velocidade da onda no meio de referência, no qual foi refletida ou refratada [m/s].

A técnica de pulso-eco, na qual o mesmo transdutor é responsável pela emissão e recepção do sinal é a principal técnica usada nas inspeções de equipamentos em serviço. Possui a vantagem de necessitar de acesso em apenas uma das superfícies. Na Figura 26 é apresentada uma imagem das reflexões provocadas por furos. Para a inspeção de materiais metálicos, é comum utilizar de tal técnica para a detecção de falhas como trincas ou vazios internos, bem como impurezas internas no metal ou em soldas, além de ser largamente usado na avaliação de perda de espessura, muitas vezes provocadas pela corrosão (FONSECA, 2014). O sucesso deste método é grandemente influenciado pela posição do refletor em relação ao feixe sônico aplicado, e essa técnica pode ser usada em materiais metálicos ou não metálicos nas mais variadas espessuras (entre 2,5 e 250 mm em aço), para valores fora dessa faixa, ou em outros materiais podem ser necessárias metodologias de inspeção específicas.

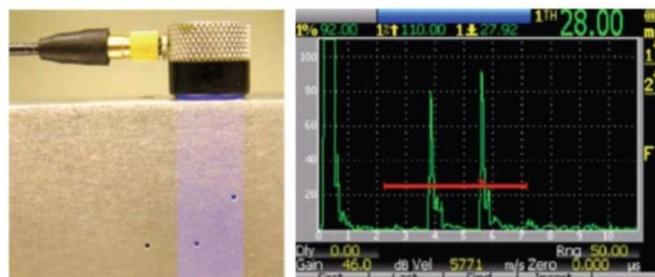


Figura 26 – Reflexão do som nos furos, e tela A-Scan de um aparelho de ultrassom. Fonte: SSC-463 (2012).

A preparação da superfície é um item importante para o sucesso do ensaio, uma vez que é necessário um acoplamento entre o cabeçote e/ou sapata à peça, removendo a camada de ar existente nessa interface. O método convencional de inspeção ultrassônica pode ser aplicado aos materiais compósitos, utilizando cabeçotes normais ou duplo-cristais, para detecção de descontinuidades planares paralelas a superfície de inspeção. Esta metodologia de inspeção baseia-se principalmente na medição do percurso sônico e na amplitude do sinal de reflexão. A amplitude do sinal é alterada de acordo com o nível de reflexão, e quando a mesma estiver relacionada à presença de descontinuidades, devem-se conhecer os critérios específicos aplicáveis como sensibilidade e critério de aceitação/rejeição.

A técnica de espectroscopia ultrassônica consiste em coletar sinais de ultrassom no domínio do tempo e converte-los para o domínio da frequência, utilizando, por exemplo, a Transformada Rápida de Fourier. Esta análise é particularmente importante quando não é possível obter resolução do sinal ultrassônico no domínio do tempo (SOARES, 2010). Esta técnica pode ser utilizada para determinar a profundidade da delaminação em função do efeito na frequência de ressonância. Se a espessura for estável e bem definida, mudanças na velocidade de propagação ultrassônica podem ser utilizadas para monitorar uma possível cura pobre da matriz. Regiões de porosidade também podem ser detectadas com esta técnica. O espectro de frequência do sinal coletado será afetado pela atenuação no material em teste e, portanto, comparações entre diferentes corpos de prova são possíveis somente quando a atenuação for bem conhecida em ambos.

A técnica de ultrassom acústico utiliza o método de emissão/recepção do método ultrassônico convencional e a análise de parâmetros dos sinais de emissão acústica de forma combinada. Esta técnica ainda não apresenta relatórios publicados em quantidade que permita a sua utilização fora de laboratórios ou em condições específicas de trabalho. Conforme Decourcelle (2007), ondas Rayleigh são utilizadas em função de sua sensibilidade para defeitos superficiais e pela capacidade de continuar na superfície em curvas. As ondas superficiais de Rayleigh são ondas ultrassônicas que viajam na superfície de materiais sólidos penetrando na profundidade de um comprimento de onda, as mesmas se apresentam nos modos longitudinal e transversal. As partículas na

superfície de propagação movimentam-se elipticamente na direção anti-horária em comparação a direção de propagação. Outra propriedade refere-se a não dependência da velocidade de propagação em relação à frequência.

A atenuação acústica é determinada por dois componentes: absorção e espalhamento. Em materiais compósitos tem-se alta absorção e alto espalhamento, acarretando em alta atenuação acústica (SOARES, 2010). Em plásticos não reforçados a atenuação acústica é o resultado da absorção de energia no polímero (parte elástica). A absorção em plásticos não reforçados depende fortemente do comprimento da onda ultrassônica e, portanto, da frequência utilizada para a inspeção ultrassônica. Na Figura 27 apresenta-se um gráfico relacionando a frequência e a atenuação para uma resina poliéster não reforçada.

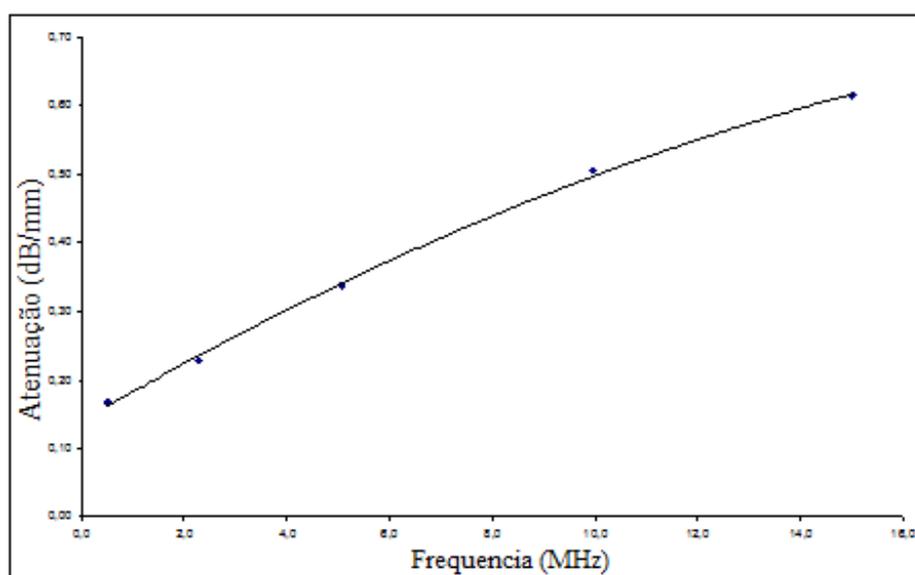


Figura 27 – Curva de atenuação *versus* frequência em resina poliéster não reforçada.

Fonte: Soares (2010)

Lasser (2009) apresentou um sistema portátil que utiliza sinais ultrassônicos para a construção de uma imagem em tempo real para a identificação de danos internos em materiais compósitos da indústria aeronáutica. Na Figura 28, Figura 29 e Figura 30 são apresentadas a câmera, a unidade de controle e o programa de computador para interface do sistema.



Figura 28 – Utilização da câmera ultrassônica em asa de aeronave militar americana.

Fonte: Lasser (2009).



Figura 29 – Sistema da câmera ultrassônica, apresentando a câmera e a unidade de controle.

Fonte: Lasser (2009).

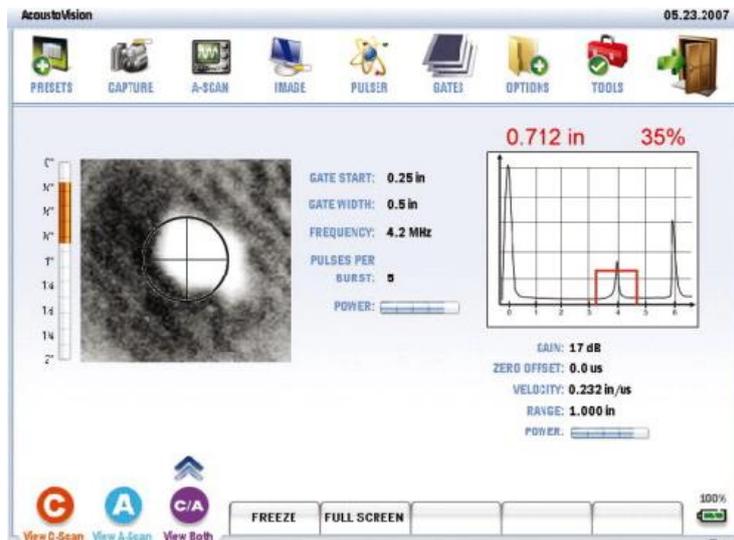


Figura 30 – Interface gráfica do usuário.

Fonte: Lasser (2009).

A inspeção ultrassônica convencional requer que o cabeçote esteja acoplado à estrutura utilizando um fluido. Isto é geralmente obtido pela imersão da estrutura em um tanque equipado com manipuladores nas três coordenadas. Contudo, este procedimento é impraticável para grandes estruturas, tais como vasos, tanques e tubulações. Na indústria aeronáutica, em função das dimensões de fuselagens e asas, sensores com jatos de água foram desenvolvidos onde o feixe ultrassônico propaga-se dentro da coluna de água. Sensores de contato, utilizando acoplamento com gel também podem ser utilizados, porém são extremamente lentos para inspeção de grandes áreas.

Ultrassom baseado em laser (*laser based ultrasound* - LBU) não tem estes problemas por ser uma técnica sem contato. A necessidade de manter o cabeçote perpendicular à superfície de inspeção também não é necessária, pois, a propagação da onda ultrassônica não é afetada pela orientação do feixe de laser utilizado para geração do ultrassom. Isto permite a utilização da técnica de ultrassom baseado em laser para geometrias curvas e complexas (SOARES, 2010). A geração e detecção de ultrassom baseado em laser são diferentes das utilizadas no método convencional com sensores piezoelétricos. Contudo, após a geração da onda, o princípio físico da propagação na estrutura e interação com descontinuidades é idêntico ao método convencional e pode detectar as mesmas descontinuidades.

A avaliação da integridade de equipamentos em serviço construídos de materiais compósitos apresenta como grande desafio a definição da resistência mecânica dos componentes depois de prolongada exposição ao ambiente de trabalho. Futatsugi (2005) estudou a medição da velocidade de propagação das ondas de chapa em vasos de pressão construídos em plástico reforçado com fibra de vidro após a falha de um dos equipamentos, conforme apresentado na Figura 31.



Figura 31 – Exemplo de falha em vaso de plástico reforçado com fibra de vidro, à esquerda: vista geral; e à direita: seção retirada da boca de visita. Fonte: Futatsugi (2005)

Conforme Futatsugi (2005), o procedimento experimental consistiu, resumidamente, em medir o tempo de propagação do sinal gerado pela quebra de uma barra de grafite 2H diâmetro 0,3 mm em uma distancia 130 mm com sensores PAC de 450 kHz (nome comercial PICO). Foi determinado, experimentalmente e comprovado em ensaios de campo, que a velocidade de propagação apresentava um valor 1 km/s menor em equipamentos que apresentavam danos.

Outro resultado da alteração de velocidade com a variação do material é apresentado por Martin (2008). Na Figura 32 pode-se observar a redução da velocidade de propagação da onda ultrassônica com o incremento da pressão interna. O incremento da pressão provoca deformação que foi medida e correlacionada com a velocidade. Pode-se notar a divergência do comportamento da velocidade. Martin (2008) também apresenta uma técnica não-destrutiva, com base em medições de velocidade de onda ultrassônica, que foi usada experimentalmente e parece ser muito promissora, em particular a avaliar através da velocidade sônica na espessura, a degradação do material. Resultados obtidos em amostras de 2,5 mm de espessura, com medições no estado inicial e após 6 meses de envelhecimento a 60°C são apresentados na Tabela 12.

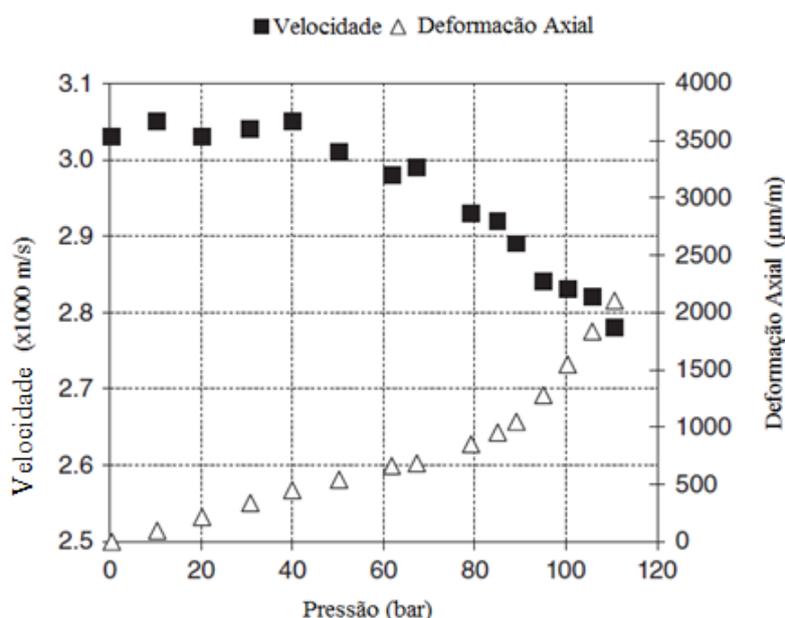


Figura 32 – Velocidade de propagação da onda ultrassônica versus pressão versus deformação axial. Fonte: Martin (2008).

Embora nenhuma evolução significativa das propriedades da resina pura tenha sido detectada, as propriedades elásticas dos compósitos demonstram visível queda após a degradação. Estes resultados destacam a natureza anisotrópica de danos induzidos pela imersão dos compósitos em água, e confirmam a dificuldade na extrapolação das propriedades de compósitos após envelhecimento a partir dos resultados obtidos na resina pura.

Tabela 12 – Resultados da medição de propriedades mecânicas de maneira indireta, pela técnica de ultrassom, após 6 meses de envelhecimento. Fonte: Martin (2008)

	Resina Epoxi	Resina Poliester	Resina Éster-Vinílica	Vidro/epoxi	Vidro/poliester	Vidro/Éster-Vinílica
$E_1$ (GPa)						
Inicial	4.9	4.5	4.2	26.7	28.8	29.1
Envelhecido	4.9	4.5	4.1	25.1	29.3	28.9
$E_2$ (GPa)						
Inicial				12.7	14.1	13.9
Envelhecido				11.4	12	13.2
$E_3$ (GPa)						
Inicial				8.8	9.0	9.6
Envelhecido				7.6	7.0	9.2
$G_{12}$ (GPa)						
Inicial	1.8	1.7	1.6	5.2	4.9	4.9
Envelhecido	1.8	1.7	1.5	5.2	4.5	4.7
$G_{13}$ (GPa)						
Inicial				2.7	2.7	3.1
Envelhecido				2.2	2.5	3.0

## 2.13 Considerações Finais

Foram apresentados vários autores que vêm utilizando a técnica de ultrassom para inspeção de compósitos, nas mais variadas metodologias como: ultrassom baseado em laser, câmera acústica e análise de espectro com aplicação da Transformada Rápida de Fourier no sinal. Como destaque das metodologias apresentadas, foi explorado nessa dissertação o uso da técnica de medição da velocidade sônica do material, para avaliar a presença e nível de degradação do material, após processo de envelhecimento acelerado. Em um dos artigos de análise de falha de um vaso em compósito que falhou durante vida em operação, foi possível identificar que o material da parte que apresentava dano possuía uma velocidade sônica de aproximadamente 1 km/s menor que a velocidade do material de uma região sã (3870 m/s na região com dano e 4870 m/s na região sã).

Artigos técnicos de aplicação de ultrassom no setor de construção civil têm demonstrado grande potencial de aplicação da técnica, principalmente para avaliar o Módulo de Elasticidade do perfil pultrudado de compósito utilizado como armadura em estruturas de concreto. Embora o processo de fabricação do perfil de construção civil seja pultrusão, ou seja, diferente do utilizado na fabricação de tubulações e equipamentos, ainda sim, é deslumbrada a aplicação de metodologias semelhantes para aplicações na indústria de óleo e gás.

O objetivo dessa dissertação foi desenvolver uma metodologia capaz de realizar o acompanhamento da vida em operação da tubulação quanto à degradação, sem precisar remover corpos de provas para realização de ensaios destrutivos para verificação do desempenho do material. Foram apresentados na revisão bibliográfica, por Martin (2008), resultados da queda do módulo elástico do material, medido de forma indireta pela técnica de ultrassom. A priori, as reduções de velocidades foram pequenas, mas se confirmada a capacidade dessa técnica em identificar a degradação do material, essa será uma possibilidade de inspeção a ser requerida ao longo da vida em serviço de tubulações e equipamentos. Até o momento há poucos resultados práticos da aplicação da técnica de ultrassom para esse fim, e poucas publicações sobre o tema.

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da metodologia de inspeção dessa dissertação foram utilizados tubos fornecidos pela empresa A (EDRA), envelhecidos pela Escola de Química da UFRJ em projeto com a Petrobras que serão abordados no item 3.1, e tubos fornecidos pela empresa B (NOV) que serão abordados no item 3.2, os quais foram envelhecidos pela UFF em projeto com a Petrobras, durante o desenvolvimento dessa dissertação.

#### 3.1 Tubos fabricados pela empresa A

Os tubos fabricados pela empresa A são em material compósito PRFV com resina éster vinílica (Derakane 411-350 com catálise MEKP- Peróxido de metil etil cetona/NafCo-Naftenato de Cobalto) fabricados pela combinação do processo de laminação manual e enrolamento filamentar. O diâmetro nominal dos tubos utilizados é de 4", conforme apresentado na Figura 33 e as espessuras variam de acordo com as medições informadas na Tabela 13.

Destes tubos, foram retiradas amostras para realização de ensaio de envelhecimento acelerado com fluido de água do mar da Baía de Guanabara, à temperatura de 95 °C e na pressão atmosférica. Esse estudo ocorreu em projeto da Petrobras com a UFRJ com escopo mais amplo para avaliar o envelhecimento de tubos de compósitos em imersão a diversos fluidos (água do mar, água oleosa, biodiesel, solução ácida e solução básica). Com o objetivo de obter subsídios quanto a possível variação da velocidade sônica no material virgem e envelhecido, e confirmar a viabilidade do desenvolvimento do projeto dessa dissertação, foram realizados testes experimentais por ultrassom em amostras virgens, e amostras envelhecidas por um ano em ciclos intermitentes, sendo que o ciclo era composto de cinco dias com 8 horas ao dia com água do mar à temperatura de 95 °C e as demais horas do dia (16 horas) as amostras ficaram imersas em água do mar à temperatura ambiente, após isso as amostras ficavam mais dois dias (48 horas) imersas em água do mar à temperatura ambiente e após isso iniciava se o ciclo novamente (ciclo intermitente no total com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente). Foi possível visualizar as características da espessura do compósito desses tubos, através do ensaio de tomografia computadorizada antes do envelhecimento, para avaliar

a distribuição das fibras em cada uma das camadas, conforme apresentado na Figura 34 e na Figura 35, nas quais podem ser observadas a combinação dos processos de laminação manual e enrolamento filamental.

Tabela 13 – Dimensões dos tubos do fabricante A, destinados ao projeto de envelhecimento acelerado em fluidos com temperatura de 95 °C.

Fonte: Jarreta *et al.* (2014).

Tubos	Espessura (mm)		Diâmetro interno (mm)		Diâmetro externo (mm)	
	Lados		Lados		Lados	
	1	2	1	2	1	2
1	6,89 ± 0,44	7,06 ± 0,29	101,39 ± 0,85	101,34 ± 0,60	115,48 ± 0,53	115,67 ± 0,85
2	7,51 ± 0,47	6,82 ± 0,30	101,51 ± 0,61	101,43 ± 0,95	117,13 ± 0,84	115,17 ± 1,08
3	7,24 ± 0,52	6,79 ± 0,18	101,37 ± 0,76	101,56 ± 0,72	115,65 ± 0,58	115,22 ± 0,92
4	7,06 ± 0,56	7,32 ± 1,09	101,33 ± 0,62	101,16 ± 0,09	115,90 ± 1,04	116,45 ± 0,63
5	7,08 ± 0,23	7,10 ± 0,52	101,01 ± 1,05	101,39 ± 0,79	115,99 ± 0,95	115,98 ± 1,43
6	7,29 ± 0,38	6,89 ± 0,28	101,32 ± 0,58	101,55 ± 0,39	115,58 ± 1,34	115,23 ± 0,29
7	6,67 ± 0,20	7,19 ± 0,45	101,25 ± 0,30	101,79 ± 0,50	114,65 ± 0,52	115,70 ± 0,70
8	6,80 ± 0,34	10,19 ± 0,24	101,32 ± 0,45	101,15 ± 0,25	115,20 ± 0,69	122,02 ± 0,40
9	6,93 ± 0,35	7,13 ± 0,40	101,24 ± 1,19	101,81 ± 0,67	115,06 ± 0,80	115,08 ± 0,67



Figura 33 – Imagem de tubos em que foram retiradas amostras para realização do ensaio de envelhecimento acelerado. Fonte: Jarreta *et al.* (2014).

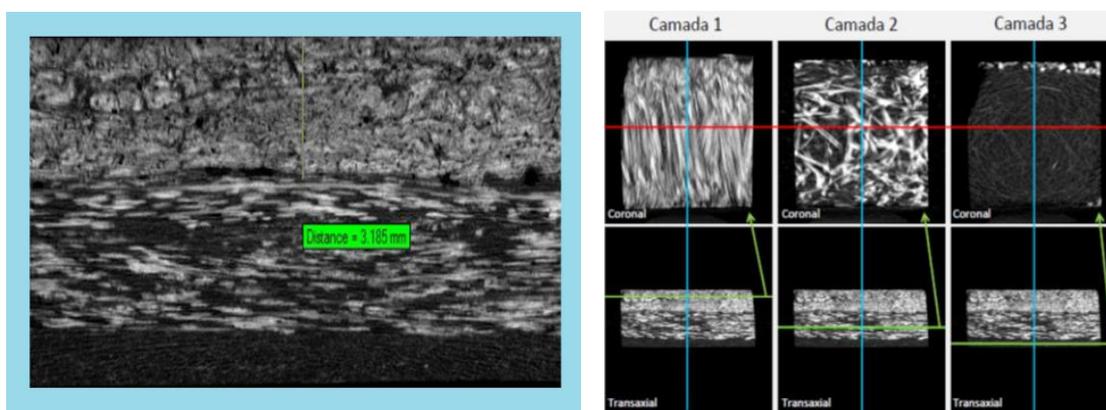


Figura 34 – Tomografia com a presença de três camadas na espessura: 3,185 mm com fibras orientadas (processo enrolamento filamental), 3,185 mm de manta (processo laminação manual – barreira química) e 1,246 mm de véu (liner interno). Fonte: Jarreta *et al.* (2014).

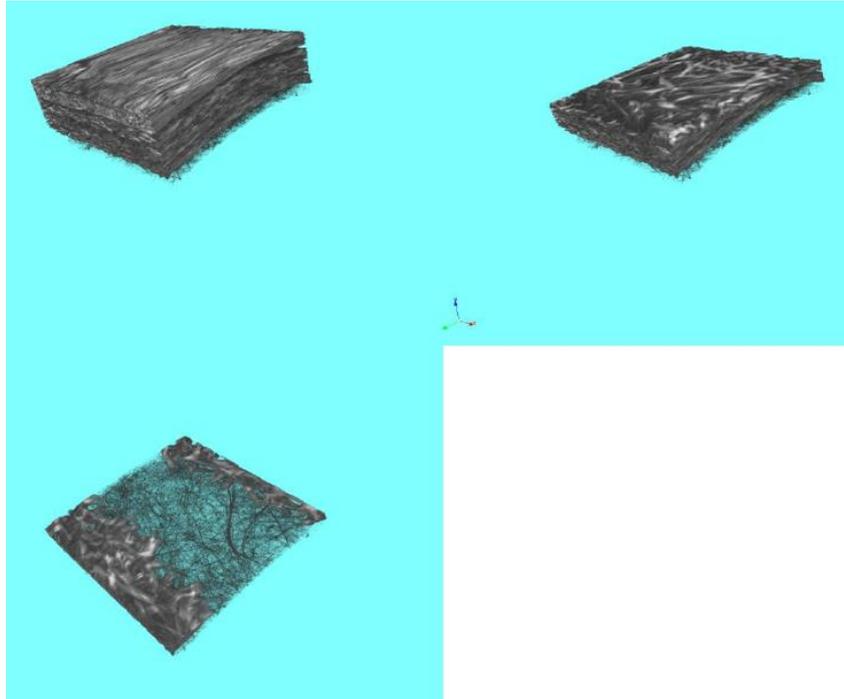


Figura 35 – Tomografia das três camadas do compósito do tubo A.

Fonte: Jarreta *et al.* (2014).

### 3.1.1 Envelhecimento das amostras dos tubos da empresa A

O envelhecimento acelerado dos tubos da empresa A foi realizado através de banho-maria de corpos de prova dos tubos em equipamentos da marca MS Mistura, capacidades de 60 e 68 litros e 60 litros, da marca Haake, modelo DC-10, capacidade de 17 litros, e outro da marca Quimis com capacidade de 28 litros, conforme apresentadas na Figura 36 e na Figura 37. Os banhos foram preenchidos com água destilada ou filtrada e as temperaturas foram estabelecidas em 100 °C para garantir que as temperaturas dos fluidos permanecessem a 95 °C ao longo de todo o processo de envelhecimento. As temperaturas dos fluidos foram medidas por meio de termômetro de mercúrio, com precisão de 0,1 °C. Os recipientes utilizados para os envelhecimentos das amostras dos tubos de resina éster vinílica foram frascos de polipropileno.

Foram retirados corpos de prova dos tubos da empresa A, para realização do envelhecimento conforme apresentado na Figura 38 e nesse caso, como não houve proteção nas extremidades da amostra, acabou ocorrendo a permeação do fluido pelas laterais dos corpos de prova, o que favorece maior degradação do material quando

comparado com o envelhecimento apenas com fluido pela parede interna do tubo, já que o mesmo possui camadas mais ricas em resina na camada interna (liner).



Figura 36 – Equipamentos para realização do banho-maria. Fonte: Jarreta *et al.* (2014).



Figura 37 – Realização do envelhecimento acelerado, das amostras do tubo A em água do mar, à 95 °C. Fonte: Jarreta *et al.* (2014).



Figura 38 – Corpos de Provas retirados dos tubos A, após envelhecimento com água do mar, a 95°C. Fonte: Jarreta *et al.* (2014).

### 3.1.2 Medições da velocidade por ultrassom dos tubos A

Foram realizadas medições de velocidade sônica, em cinco pontos do tubo virgem (sem envelhecimento), e cinco pontos do corpo de prova envelhecido após um ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura

ambiente). Para realização da medição da velocidade sônica do material, foi utilizado o cabeçote de onda longitudinal de 1,6 MHz, e aparelho ISONIC 2005 da SONOTRON, com saída de sinal RF para permitir leitura de tempos de onda no osciloscópio Tektronix MSO 4034. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 14. Primeiro passo, mediu-se o zero (*delay*) do cabeçote, em espessura conhecida (15 mm) de um bloco em aço carbono. O zero do cabeçote encontrado foi de 1,24  $\mu$ s. Com o ajuste do zero no aparelho de ultrassom e a inserção da velocidade, a ser calculada nos próximos passos, o aparelho de ultrassom estará calibrado para o compósito. Segundo passo, mediu-se o intervalo de tempo entre a 1ª e 2ª reflexão do eco de fundo do corpo de prova em compósito no osciloscópio. Assim foi medido o tempo absoluto do som na espessura da amostra. Terceiro passo mediu-se com o paquímetro (s/n 500-144-10 – 15 cm Mitutoyo) a espessura do ponto medido por ultrassom. Com a medição do intervalo de tempo e espessura foi possível calcular a velocidade sônica longitudinal. Na Figura 39 são apresentados os pontos medidos no corpo de prova envelhecido, e na Figura 40 é demonstrada a execução de medição por ultrassom no trecho de tubo virgem.

A velocidade de cisalhamento não pôde ser avaliada devido ao alto nível de ruído, e baixa relação sinal/ruído, o que impossibilitou identificar o eco de fundo do material compósito. O acoplamento do cabeçote de onda cisalhante 0° foi realizado com mel, mas ainda assim, não se obteve êxito nessa inspeção.

Tabela 14 – Parâmetros utilizados.

Fonte: PETROBRAS e UFRJ (2014)

Ganho:	27 a 45 dB
Filtro:	Banda Larga 0,35 a 5,2 MHz
PRF:	350 Hz
Damping:	25 $\Omega$
Largura do pulso:	100 ns
Zero do cabeçote:	1,24 $\mu$ s
Cabeçote Imasonic	1,6 MHz - s/n 17791648
Aparelho ultrassom:	Isonic 2005 - SONOTRON s/n 804501206082



Figura 39 – Corpo de prova envelhecido por um ano, com as indicações dos cinco pontos em que foi realizada a medição de velocidade sônica.

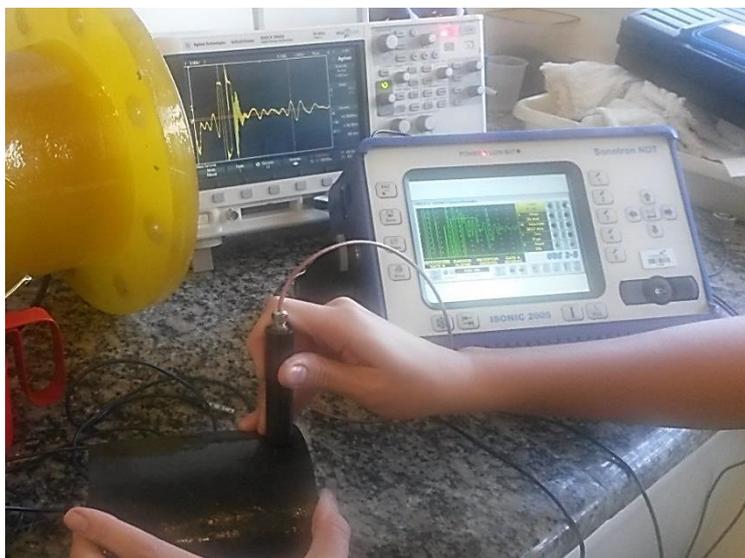


Figura 40 – Medição de velocidade longitudinal por ultrassom em trecho de tubo de compósito virgem.

### 3.1.3 Análise Micrográfica do tubo A

Foram preparadas amostras do tubo A, com cortes da secção transversal nos sentidos longitudinal e circunferencial, nas condições: virgem (sem envelhecimento) e envelhecido após um ano (ciclo intermitente com 1533 horas em água do mar a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente). Na Figura 41 é ilustrado o procedimento de corte a frio, para evitar danos no material. As superfícies das amostras foram preparadas individualmente e também foram posteriormente embutidas em resina epóxi curadas a frio, para evitar qualquer dano nas amostras. A limpeza inicial foi realizada com água e detergente, para remoção da gordura, e após isso foi realizada limpeza ultrassônica com água. Na Figura 42 é ilustrado o processo de preparação das amostras, lixamentos e polimentos, com lavagem a água e secagem a ar comprimido entre intervalos de

diferentes granulometrias. As lixas utilizadas foram das seguintes granulometrias #80, #220, #500, #800 e #1000. O polimento foi realizado com pasta de diamante de  $3\mu\text{m}$  e pasta de alumina de  $0,3\mu\text{m}$ .



Figura 41 - Corte e preparação das amostras embutidas.



Figura 42 – Preparação das amostras: lixamento, lavagem, secagem e polimento.

Para análise microscópica óptica, foram utilizados microscópio Observer Z1m e estereoscópio Discovery V20 da Zeiss, e para análise das imagens utilizou-se o software axiovision SE64, conforme apresentado na Figura 43.

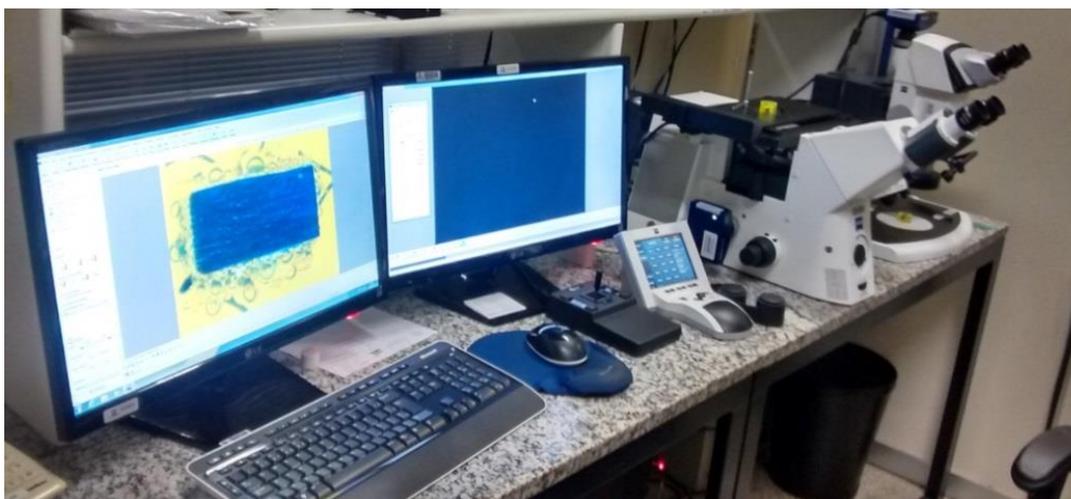


Figura 43 – Microscópio óptico Observer Z1m e estereoscópio Discovery V20 da Zeiss.

### 3.2 Tubos fabricados pela empresa B

Os tubos fabricados pela empresa B são em material PRFV com resina éster vinílica (Derakane 411-350, com catálise BPO - Peróxido de Benzoila/DMA- Dimetilanilina), os mesmos foram fabricados pelo processo de laminação manual. Nessa dissertação serão ensaiados por ultrassom pontos de 4 trechos de tubos com diâmetro nominal de 6" e comprimento de 0,6m, conforme Figura 44, sendo a composição da espessura do compósito com 2 camadas de véu (liner interno), mais 2 camadas de manta de fibra de vidro 450g/m<sup>2</sup>, acrescidas de mais 3 camadas de manta 600g/m<sup>2</sup>.

O percentual teórico em fração volumétrica dos tubos da empresa B é de 70% de resina e 30% de fibra de vidro, e os mesmos seguem a especificação de projeto da NBS PS 15/69, com pressão nominal de 50psi (3,5bar) com espessura estrutural do tubo teórica de 4,8 mm. Foi informado pelo fabricante que na prática houve variação da espessura estrutural de 5,3 mm a 6,5 mm. Os flanges cegos em PRFV tem espessura estrutural variando de 22 mm a 24 mm.



Figura 44 – Quatro trechos de tubos B, material de experimento do projeto.

### 3.2.1 Envelhecimento dos trechos de tubos B

Foi realizado na UFF o envelhecimento acelerado interno em três trechos de tubos de 0,6m de comprimento e 6” de diâmetro através da pressurização individual por água à temperatura de 80 °C. Um trecho de tubo não foi envelhecido, o mesmo será utilizado como referência para futuros ensaios mecânicos e térmicos, os quais não serão escopo dessa dissertação de mestrado.

O sistema de ensaio para envelhecimento foi composto por um sistema de aquecimento, um sistema de controle de dados e um sistema de pressão hidrostática. O sistema de aquecimento é composto por uma resistência elétrica de *Boiler*, a qual é inserida no tubo e aquece o fluido conforme apresentado na Figura 45.



Figura 45 – Resistência elétrica utilizada para o aquecimento do fluido interno.

Fonte: UFF e Petrobras (2015)

O sistema de controle de dados foi composto por um transmissor de pressão conectado a um sistema de aquisição de dados e uma válvula de alívio para evitar picos de pressão devidos à pequenas variações de temperatura. O sistema de pressão hidrostática é composto por um sistema de bombas hidro-pneumáticas que controlam a pressão do sistema. A Figura 46 apresenta o sistema de pressão hidrostática em vermelho, e os controles de temperatura, pressão e aquisição de dados. Para assegurar a operação da resistência nos ensaios de longo prazo, foi utilizado um gerador elétrico com chave magnética que é acionado automaticamente no caso de queda de energia.



Figura 46 - Sistema de pressurização e controle dos ensaios de envelhecimento.

Fonte: UFF e Petrobras (2015)

O ensaio de envelhecimento ocorreu com água a 80 °C de temperatura e 10bar de pressão. Uma vez conectado todo o sistema, iniciou-se primeiramente o processo de aquecimento do fluido de ensaio até a temperatura desejada, neste caso 80 °C. A Figura 47 apresenta o sistema de ensaios conectado ao tubo de PRFV.

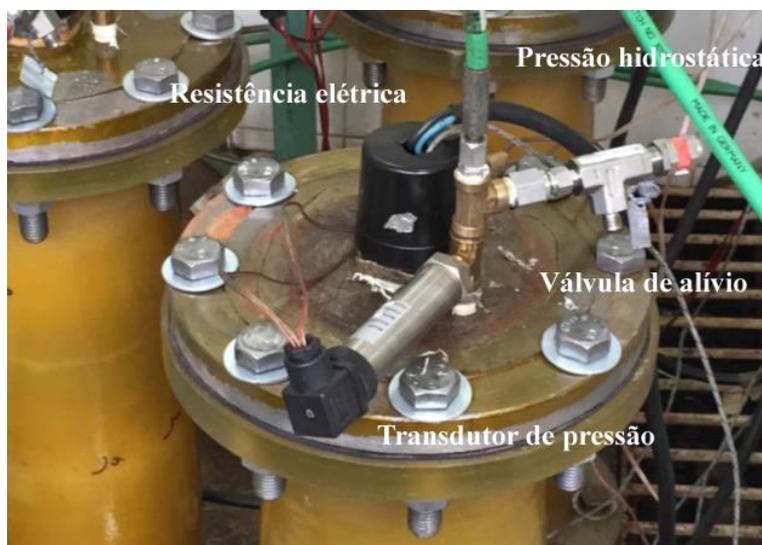


Figura 47 – Sistema de ensaio de envelhecimento conectado ao tubo de PRFV.

Fonte: UFF e Petrobras (2015)

Uma vez atingida e estabilizada a temperatura de ensaio inicia-se o processo de pressurização hidrostática até a pressão de ensaio, 10 bar aproximadamente. A válvula de pressão é aberta lentamente aumentando a pressão do sistema até atingir a pressão desejada. Esse processo leva aproximadamente 1 minuto. Após temperatura e pressão de ensaio terem atingido os valores pretendidos e estarem estabilizados, começou-se a contar o tempo de envelhecimento.

Foram realizados ensaios em 3 trechos de Tubos de 0,6m de comprimento e 6” de diâmetro, compondo três envelhecimentos distintos, sendo respectivamente com tempos de envelhecimento contínuo de 2 meses (60 dias) no corpo de prova nº 4, 4 meses (120 dias) no corpo de prova nº 2 e 6 meses (180 dias) no corpo de prova nº 3. O ensaio de 2 meses no CP nº 4 começou no dia 2/12/2014 e terminou dia 31/1/2015, compondo 60 dias com total de 1440 horas de ensaio. O ensaio de 4 meses no CP nº 2 começou dia 28/10/2014 e terminou dia 25/02/2015, correspondendo a 2880 horas de envelhecimento. O ensaio de 6 meses realizado no CP nº 3 correspondeu a 4320 horas e

foi iniciado no dia 26/08/2014 e finalizado no dia 22/02/2015. A Figura 48 apresenta os três trechos de tubo sendo ensaiados simultaneamente.



Figura 48- Trechos de tubos de PRFV sendo envelhecidos a 80 °C de temperatura, e 10 bar de pressão. Fonte: UFF e Petrobras (2015)

### 3.2.2 Inspeção para medição da velocidade sônica dos trechos de tubos B

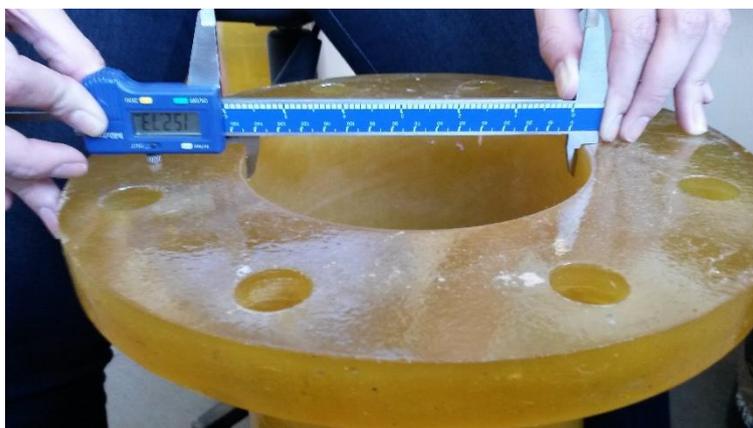
A inspeção por ultrassom, realizada no LNDC/COPPE, mediu a velocidade sônica de cinco pontos em cada um dos trechos de tubos da empresa B antes de iniciar o envelhecimento. Após o envelhecimento os respectivos pontos foram reinspecionados para medição da velocidade sônica. Os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 15. A metodologia utilizada foi semelhante à utilizada na medição dos tubos A. Primeiro passo, mediu-se o zero (*delay*) do cabeçote, na espessura de 15 mm de um bloco de aço carbono. Posteriormente, mediu-se o intervalo de tempo entre a 1ª e 2ª reflexão do eco de fundo do corpo de prova em compósito com o osciloscópio. Foi realizada a medição do tempo absoluto da propagação do som na espessura em cinco pontos de cada trecho de tubo do fabricante B.

Tabela 15 – Parâmetros utilizados para medição da velocidade sônica longitudinal nos tubos B.

Fonte: PETROBRAS e UFRJ (2014)

Ganho:	33,5 a 43,5 dB
Filtro:	Banda Larga 0,35 a 5,2 MHz
PRF:	65 Hz
Damping:	25 $\Omega$
Largura do pulso:	220 ns
Zero do cabeçote:	1,24 $\mu$ s
Cabeçote Imasonic	1,6 MHz - s/n 17791648
Aparelho Ultrassom:	Isonic 2005 - SONOTRON s/n 804501206082

Diante da impossibilidade da medição direta da espessura, a obtenção deste parâmetro foi realizada indiretamente, através da medição dos diâmetros interno e externo do tubo. O diâmetro interno foi considerado constante e o seu valor foi determinado através da média aritmética obtida a partir da medição de 4 valores em posições diferentes. Esta medição foi realizada com um paquímetro digital da fabricante Mitutoyo, série 500, de 150 mm de comprimento, resolução de 0,01 mm e exatidão de  $\pm 0,02$  mm. A Figura 49(a) apresenta uma das medições realizadas para o diâmetro interno. O diâmetro externo foi medido em cada ponto que foi monitorado. Assim, o valor de espessura para cada ponto foi individual. Esta medição foi realizada com um paquímetro da fabricante Mitutoyo, série 534, de 500 mm de comprimento, resolução de 0,02 mm e exatidão de  $\pm 0,06$  mm. A Figura 49(b) apresenta uma das medições realizadas para o diâmetro externo.



(a)



(b)

Figura 49 - Medição do diâmetro (a) interno e (b) externo.

Diante do exposto, para cada ponto ‘p’ monitorado, a espessura foi calculada segundo a Equação 17.

$$e_p = \frac{(D_{EXTp} - D_{INT})}{2} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

$e_p$  é a espessura no ponto p,  $D_{INT}$  é o diâmetro interno e  $D_{EXTp}$  é o diâmetro externo no ponto p.

A obtenção da incerteza de medição da espessura foi realizada seguindo os seguintes passos:

*i.* Determinação da incerteza da medida do diâmetro externo: cada um dos 5 pontos monitorados teve o respectivo diâmetro externo medido 5 vezes. A partir destas medidas, foi calculado o desvio padrão para cada ponto monitorado. A Tabela 16, a seguir, resume o procedimento replicado para todos os 5 pontos monitorados.

Tabela 16 – Metodologia para cálculo da incerteza de medição do diâmetro externo.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Diâmetro Externo	Desvio Padrão
Ponto p	u	v	x	y	z	$D_{EXTp} = \text{média}(u,v,x,y,z)$	$\sigma_{EXTp} = \text{desvpad}(u,v,x,y,z)$

ii. Determinação da incerteza da medida do diâmetro interno: para cada tubo, foram determinados 4 pontos de referência para a medição do diâmetro interno. Cada ponto de referência teve o respectivo diâmetro interno medido 5 vezes. A partir destas medidas, foi calculado o desvio padrão para cada ponto de referência. O valor de diâmetro interno de cada tubo foi fixado para os cálculos de espessura. Seu valor foi obtido a partir da média dos valores medidos em cada um dos 4 pontos de referência. Conseqüentemente, o desvio padrão para a medida de diâmetro interno de cada tubo também será único. O valor do desvio padrão de cada tubo foi calculado a partir da média dos desvios de cada ponto. A Tabela 17 a seguir ilustra o procedimento adotado para cada um dos tubos.

Tabela 17 - Metodologia para cálculo da incerteza de medição do diâmetro interno.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Média	Desvio Padrão
Ponto 1	a	b	c	d	e	m1 = média(a,b,c,d,e)	d1 = desvpad(a,b,c,d,e)
Ponto 2	f	g	h	i	j	m2 = média(f,g,h,i,j)	d2 = desvpad(f,g,h,i,j)
Ponto 3	k	l	m	n	o	m3 = média(k,l,m,n,o)	d3 = desvpad(k,l,m,n,o)
Ponto 4	p	q	r	s	t	m4 = média(p,q,r,s,t)	d4 = desvpad(p,q,r,s,t)

Portanto o diâmetro interno será fixo para cada tubo e calculado segundo a Equação 18.

$$D_{INT} \pm \sigma_{INT} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

$$D_{INT} = \text{média} (m1,m2,m3,m4)$$

$$\sigma_{INT} = \text{média} (d1,d2,d3,d4)$$

Tendo em vista uma análise estatística dos dados coletados, foi considerada a propagação de erros proveniente das incertezas das medições realizadas. A incerteza padrão  $\sigma_M$ , de uma dada medição  $M$ , obtida indiretamente a partir de medidas de duas grandezas primárias  $a$  e  $b$ , cujas incertezas são, respectivamente,  $\sigma_a$  e  $\sigma_b$ , assumirá os valores apresentados nas Equações 19 a 21, a depender do cálculo a ser realizado.

$$M = a \pm b \quad \rightarrow \quad \sigma_M = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2} \quad \text{Equação 19}$$

$$M = a \cdot b \quad \text{ou} \quad M = \frac{a}{b} \quad \rightarrow \quad \sigma_M = M \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} \quad \text{Equação 20}$$

$$M = a^x \quad \rightarrow \quad \sigma_M = M \cdot x \cdot \left(\frac{\sigma_a}{a}\right) \quad \text{Equação 21}$$

iii. Determinação da incerteza da medida da espessura: conforme explicitado nas equações 19 a 21, o valor de espessura e a respectiva incerteza de cada ponto p monitorado de cada tubo será conforme apresentado nas Equações 22, 23 e 24.

$$e_p \pm \sigma_p \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

$$e_p = \frac{(D_{EXTp} - D_{INT})}{2} \quad \text{Equação 23}$$

$$\sigma_p = \sqrt{(\sigma_{EXTp})^2 + (\sigma_{INT})^2} \quad \text{Equação 24}$$

Os sinais ultrassônicos foram obtidos com um transdutor Imasonic, série 1626, com frequência de 1,6 MHz, incidência normal e onda longitudinal. Testes com transdutores de onda transversal foram realizados, entretanto os mesmos apresentaram uma relação baixa sinal-ruído não possibilitando a interpretação do sinal ultrassônico. Assim, o seu uso foi descartado e apenas os resultados provenientes de ondas longitudinais foram considerados nesta dissertação.

O equipamento de ultrassom empregado foi da fabricante Sonotron, modelo ISONIC 2005. A saída RF deste equipamento foi conectada a um osciloscópio Tektronix MSO4034 para a obtenção dos valores de tempo de voo do sinal ultrassônico. Assim, o

valor da velocidade ultrassônica, para cada ponto p, foi obtida a partir da Equação 25.

$$v_p = \frac{2e_p}{t_p} \quad \text{Equação 25}$$

Onde:

$v_p$  é a velocidade ultrassônica no ponto p,  $e_p$  é a espessura do tubo no ponto p e  $t_p$  é o tempo necessário para a onda ultrassônica atravessar a espessura do tubo no ponto p e retornar ao transdutor.

A relação matemática entre o módulo de elasticidade e a velocidade ultrassônica de um material está apresentada na Equação 26.

$$E_p = \frac{v_{Lp}^2(\rho(1+\mu)(1-2\mu))}{(1-\mu)} \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

$E_p$  é o módulo elástico no ponto p em [Pa],  $v_{Lp}$  é a velocidade longitudinal no ponto p em [m/s],  $\rho$  é a densidade do material em [kg/m<sup>3</sup>] e  $\mu$  é o coeficiente de Poisson do material.

Os valores de  $\rho$  e  $\mu$  foram utilizados dos *data sheets* dos tubos respectivamente de cada fabricante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Ensaio de envelhecimento

Serão apresentados os resultados do teste de envelhecimento do tubo A nos itens 4.1.1, e os resultados do teste de envelhecimento dos tubos da empresa B no item 4.1.2.

#### 4.1.1 Envelhecimento Tubo A

O ensaio de degradação realizado na Escola de Química da UFRJ foi de aproximadamente um ano em água do mar (ciclo intermitente no total com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente) e apresentou camadas de sedimentos de sais, conforme Figura 50 e Figura 51, indicando a saturação da água do mar devido à evaporação. Eventualmente o fluido era trocado integralmente. O ciclo intermitente foi composto de cinco dias com 8 horas ao dia com água do mar à temperatura de 95 °C e as demais horas do dia (16 horas) as amostras ficaram imersas em água do mar à temperatura ambiente, após isso as amostras ficavam mais dois dias (48 horas) imersas em água do mar à temperatura ambiente e após isso iniciava se o ciclo novamente.



Figura 50 – Envelhecimento tubo A, com água do mar a 95°C, à esquerda 6 meses, e à direita 12 meses. Fonte: Jarreta *et al.* (2014).



Figura 51 - Envelhecimento tubo A, com água do mar a 95°C por 12 meses.  
Fonte: Jarreta *et al.* (2014).

O controle da temperatura era realizado por termostato, e diariamente o banho era desligado no final do turno, bem como aos finais de semana. Assim, o envelhecimento com água do mar de duração de um ano, foi intermitente entre temperaturas de 95 °C e ambiente (aproximadamente 25 °C). Além disso, como o ensaio foi por imersão de corpos de prova, houve a permeação pelas laterais do laminado, o que é um fator acelerador da degradação.

#### 4.1.2 Envelhecimentos Tubo B

Os ensaios de degradação dos tubos da empresa B a aproximadamente 10 bar (145 psi) e a 80 °C foram realizados, e foi possível o registro da pressão ao longo do tempo para os ensaios contínuos de 2 meses, 4 meses e 6 meses respectivamente. A temperatura foi controlada por termostato e a leitura era realizada por termopares, cuja temperatura era apresentada no visor do sistema para monitoramento. A variação de temperatura foi de  $\pm 2$  °C, e não foi previsto registro sistemático das temperaturas. Havia sistema de monitoramento por câmera *on line*, que permitiu acompanhar o ensaio a qualquer momento, bem como aos finais de semana e no período noturno. O sistema era composto de um gerador que era acionado automaticamente, contingência para casos de queda de energia. Na Figura 52 é apresentado o sistema de monitoramento *on line*, visualizado pelo autor às 00:33h no dia 14/01/2015, onde foi possível acompanhar a temperatura e pressão em cada um dos tubos. O registro de pressão era realizado a cada 10 minutos e as temperaturas estavam em conformidade com o requerido, com variações de até  $\pm 2$  °C.

Após os respectivos prazos de envelhecimento terem expirado, de 2 meses (60 dias), 4 meses (120 dias) e 6 meses (180 dias), o sistema de ensaio foi desligado e os dados adquiridos foram tratados. Na Figura 53, Figura 54 e Figura 55 são apresentados os registros de pressão, para os três tubos, respectivamente, sendo corpo de prova nº 4 com 2 meses, corpo de prova nº 2 com 4 meses e corpo de prova nº 3 com 6 meses de envelhecimento a 80 °C.

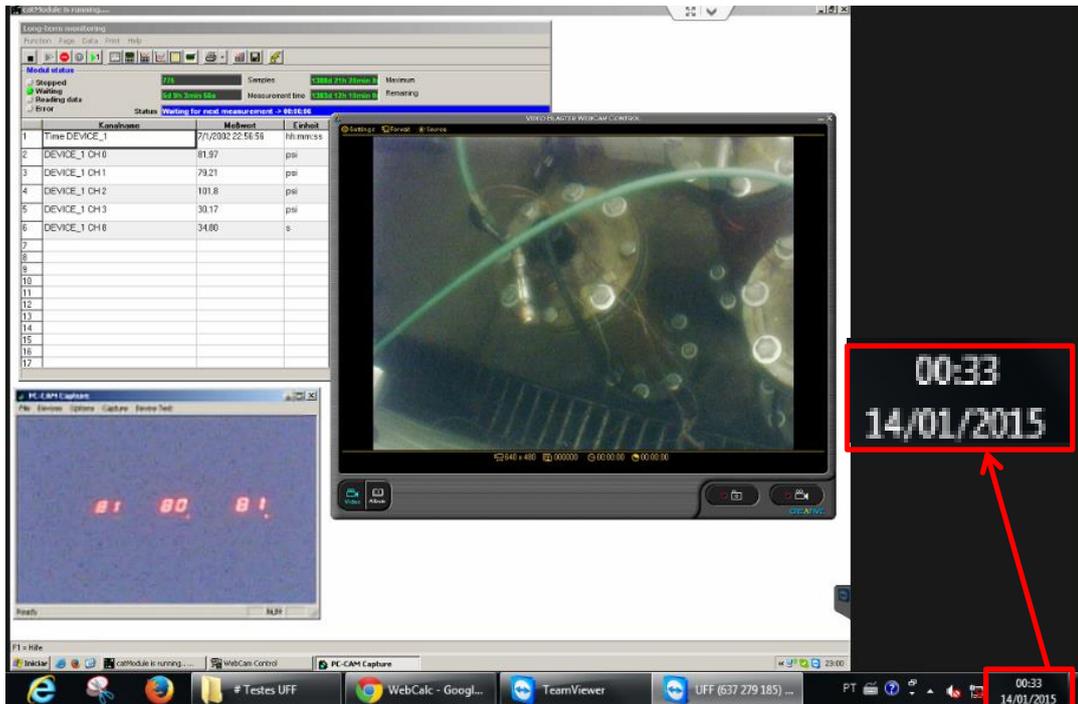


Figura 52 – Sistema de monitoramento *on line*, temperatura e pressão.

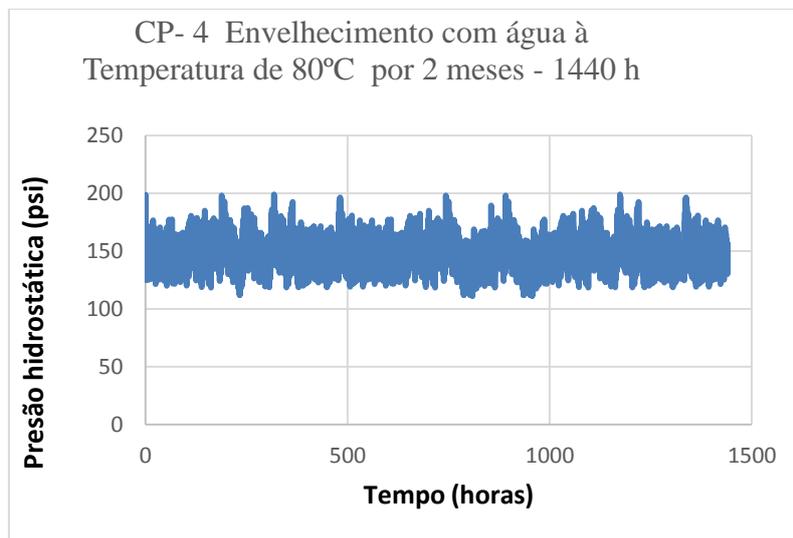


Figura 53 – Gráfico “pressão x tempo” durante o envelhecimento de 2 meses.

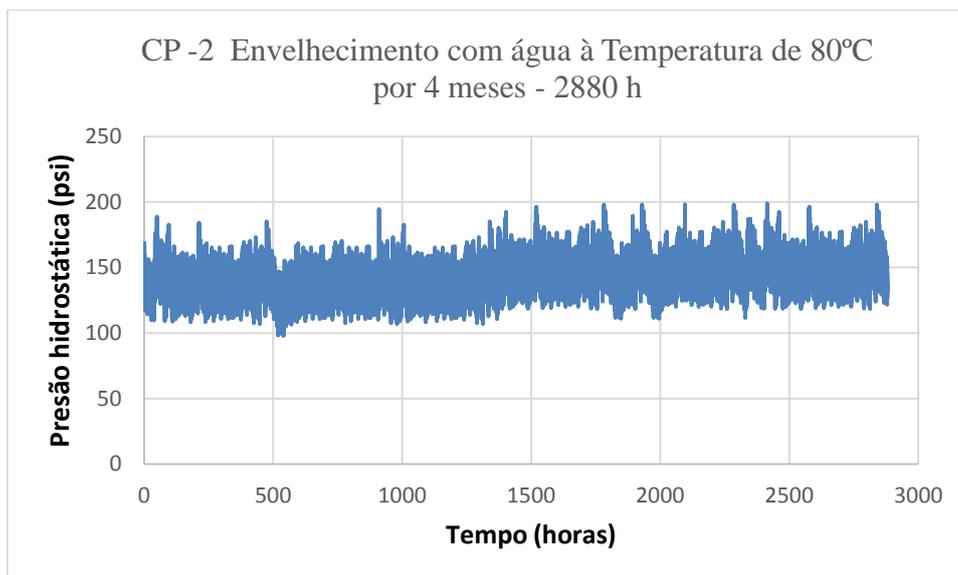


Figura 54 – Gráfico “pressão x tempo” durante o envelhecimento de 4 meses.

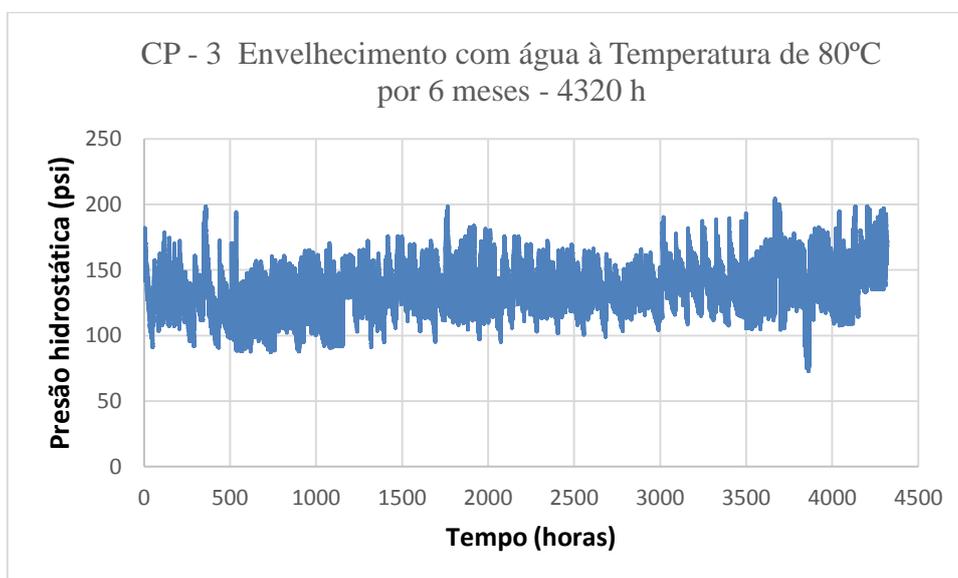


Figura 55 – Gráfico “pressão x tempo” durante o envelhecimento de 6 meses.

A oscilação observada na medição da “pressão x tempo” é referente ao acionamento do controle de temperatura. O sistema de controle de temperatura é acionado quando a variação medida é de 1 °C, ou seja, quando a temperatura cai para 79 °C a resistência é acionada e o fluido começa a ser aquecido com o intuito de manter a temperatura constante. Ao atingir 80 °C o controle é desligado. Como o tubo possui um volume constante e a água é um fluido incompressível, a água tenta expandir, não consegue e

então a pressão sobe até atingir o limite estabelecido pela válvula de alívio (200 psi). Após o desligamento do sistema e resfriamento dos trechos de tubo de PRFV foram retirados os tampos de aço e de PRFV. Os tampos de aço, após resfriamento, danificaram as juntas de vedações de EPDM (borracha de etileno-propileno-dieno), conforme apresentado na Figura 56. Os tampos e os tubos de PRFV apresentaram visível degradação, e conforme apresentado na Figura 57 é possível observar produto de degradação no tampo de PRFV após os ensaios de envelhecimento de 2 meses. Na Figura 58 são apresentados os produtos de degradação para os ensaios de 4 meses e 6 meses, além disso é possível observar o bom desempenho da junta de vedação EPDM, quando em contato com o material PRFV.



Figura 56 – Tampos de aço, após o ensaio de envelhecimento, com danos na junta de vedação.



Figura 57- Tampo de PRFV após o ensaio de envelhecimento de 2 meses.

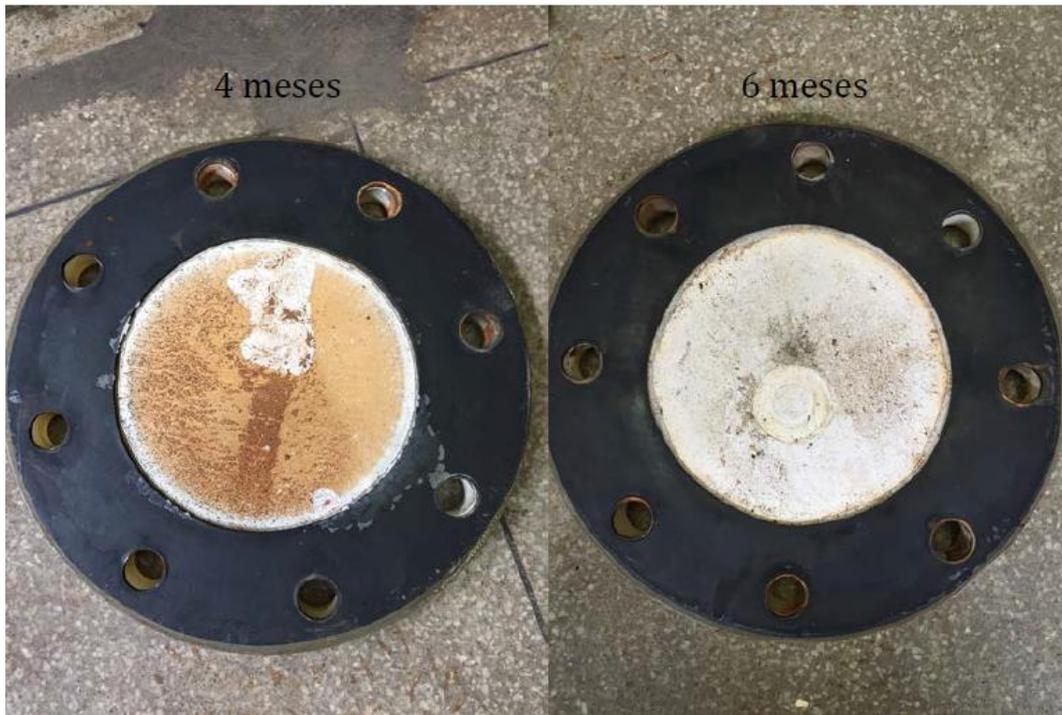


Figura 58 – Tampos de PRFV após o ensaio de envelhecimento de 4 e 6 meses.

#### 4.2 Ensaio por ultrassom

Os resultados do ensaio por ultrassom do tubo A serão apresentados nos itens 4.2.1, e os resultados do teste dos tubos da empresa B serão apresentados no item 4.2.2.

##### 4.2.1 Medições por ultrassom do tubo A

São apresentados na Tabela 18 e Tabela 19 os resultados de velocidade sônica longitudinal dos corpos de prova dos tubos A, na condição virgem, e na condição envelhecido por um ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente). Na Figura 59 foram traçados os pontos de velocidade sônica nas duas condições (virgem e envelhecido), demonstrando considerável queda da velocidade sônica na condição envelhecida, influenciada fortemente pela degradação do material.

Tabela 18 – Velocidade longitudinal do Tubo A – Virgem.

Nº Medição	Tempo Percorrido ( $\mu$ s)	Espessura (mm)	Velocidade (m/s)	Ganho Utilizado (dB)
1	4,70	6,93	2949	27
2	4,92	7,47	3037	37
3	5,26	7,59	2886	39
4	4,72	7,13	3021	41
5	5,08	7,37	2901	45
		Média	2958,80	
		Desvio Padrão	68,41	

Tabela 19 – Velocidade longitudinal do CP do Tubo A - Envelhecido um ano (1533 horas) em água do mar a 95 °C.

Nº Medição	Tempo Percorrido ( $\mu$ s)	Espessura (mm)	Velocidade (m/s)
1	6,50	7,00	2154
2	6,80	6,78	1994
3	7,08	7,19	2031
4	6,36	6,55	2059
5	6,78	7,12	2100
		Média	2067,60
		Desvio Padrão	61,94

É possível observar na Figura 59, que a velocidade longitudinal do som no tubo original (virgem, sem envelhecimento) foi praticamente constante nos cinco pontos medidos, com a média próxima aos 3000 m/s. Já na amostra de tubo envelhecido em água do mar por 1 ano (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente) à pressão atmosférica, observa-se significativa queda da velocidade sônica longitudinal quase que constante nos cinco pontos medidos. Como os tubos foram fabricados pelo mesmo fabricante, com o mesmo processo de fabricação, e num mesmo

lote de fornecimento, pode-se concluir que a degradação do material provocada por esse envelhecimento das amostras foi responsável por uma queda de velocidade aproximada de 1000 m/s, o que reflete em significativa perda do módulo elástico do material, provocada pela degradação do compósito.

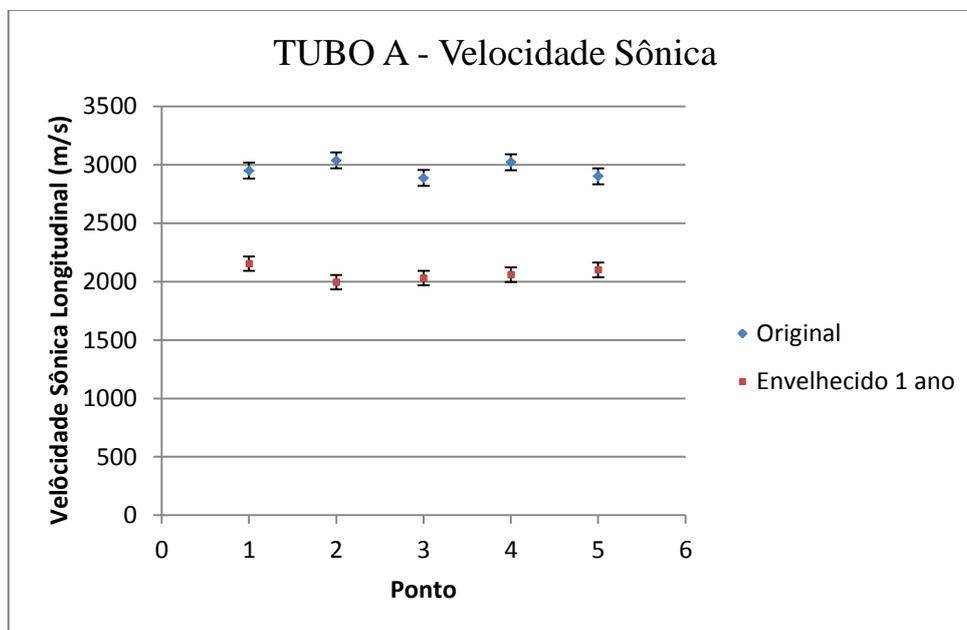


Figura 59 – Gráfico da comparação das velocidades sônicas longitudinais (m/s) entre tubo original (virgem) e amostra do tubo envelhecido após 1 ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente).

Foi possível também calcular o módulo de elasticidade em cinco pontos do tubo, através da Equação 26, e a Figura 60 demonstra a variação do módulo antes e após o envelhecimento. Para este material, o valor fornecido pelo fabricante para a densidade foi de 1750 kg/m<sup>3</sup> e o coeficiente de Poisson foi considerado como 0,2958. Embora os cinco pontos monitorados não sejam os mesmos pontos antes e após o envelhecimento, é possível observar uma tendência de queda do módulo de elasticidade quase que a 50% da grandeza. Assim, a queda de velocidade sônica, refletiu diretamente na queda do módulo de elasticidade do material.

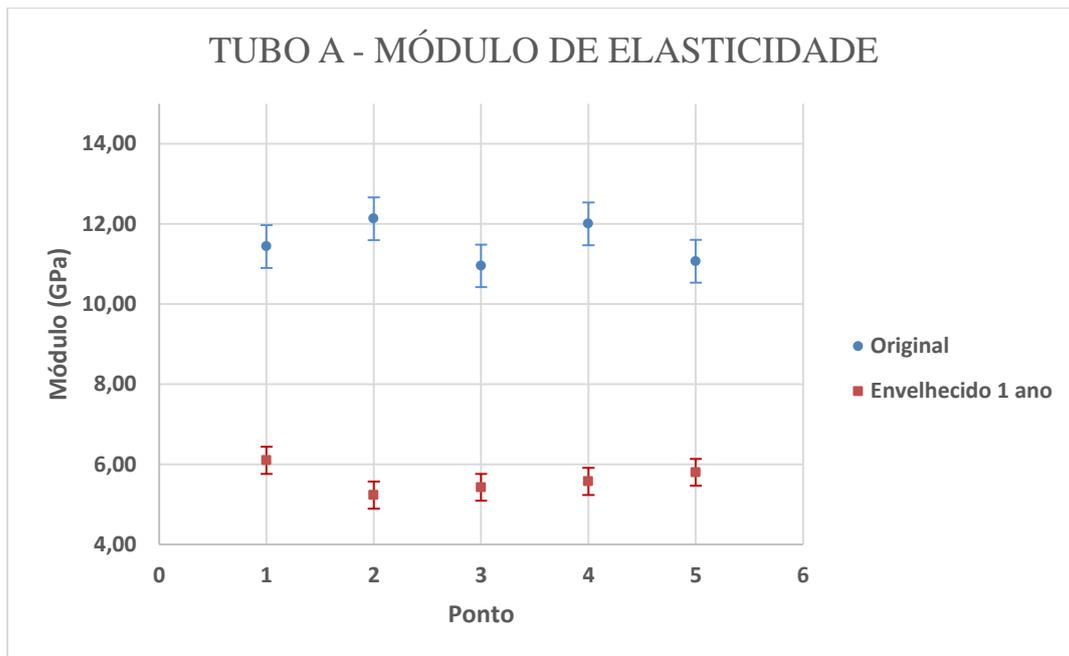


Figura 60 – Gráfico do Módulo de elasticidade, do tubo original (virgem, sem envelhecimento) e de amostra do tubo envelhecido após 1 ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente).

#### 4.2.2. Medições por ultrassom dos tubos B

A Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22 apresentam um comparativo entre as medidas de espessura dos tubos antes e após os ensaios de envelhecimento. As espessuras foram calculadas de acordo com a fórmula apresentada na Equação 17. Cinco medidas de diâmetro externo foram realizadas em cada ponto para a obtenção da incerteza deste parâmetro. Adicionalmente, cinco medidas de diâmetro interno foram realizadas em quatro pontos aleatórios de cada tubulação para a obtenção da incerteza deste parâmetro. A Figura 61 apresenta graficamente os valores de espessura obtidos para uma melhor visualização dos dados. Observa-se na Figura 61 que não houve comportamento padrão nas medições de espessura realizadas antes e após os envelhecimentos. Todas as medidas encontram-se dentro da região de incerteza, representada pela barra de erro nos gráficos. Não foi identificado inchamento do material, e considerando as incertezas dos instrumentos de medição não houve diferença antes e após o envelhecimento para cada ponto de monitoramento dos diâmetros externos, internos e espessuras.

Tabela 20 - Comparativo entre espessuras medidas antes e após envelhecimento de 60 dias para o tubo 4 do fabricante B.

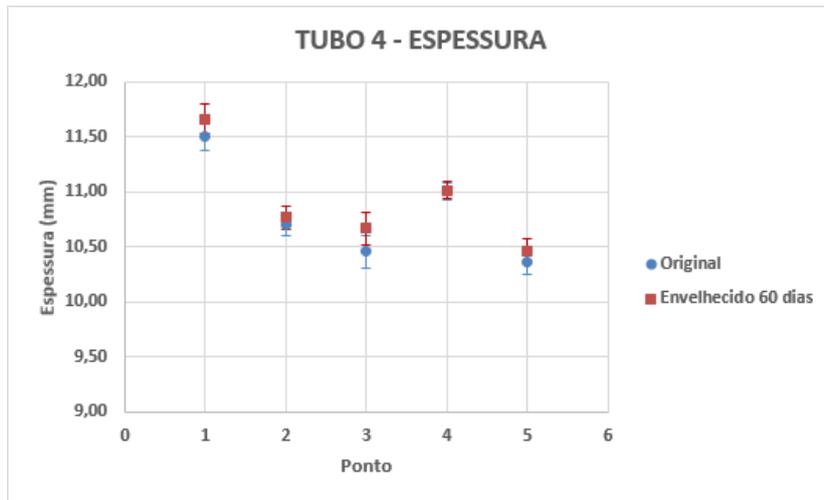
Ponto	Espessura original (mm)	Espessura envelhecido 60 dias (mm)
1	11,51 ± 0,13	11,67 ± 0,13
2	10,71 ± 0,11	10,77 ± 0,11
3	10,46 ± 0,14	10,67 ± 0,14
4	11,01 ± 0,07	11,02 ± 0,07
5	10,36 ± 0,10	10,47 ± 0,10

Tabela 21 - Comparativo entre espessuras medidas antes e após envelhecimento de 120 dias para o tubo 2 do fabricante B.

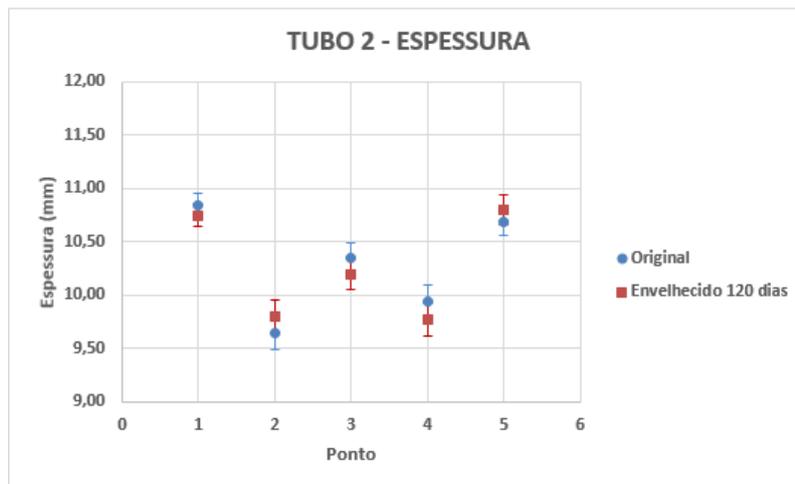
Ponto	Espessura original (mm)	Espessura envelhecido 120 dias (mm)
1	10,84 ± 0,11	10,75 ± 0,11
2	9,64 ± 0,16	9,80 ± 0,16
3	10,34 ± 0,14	10,20 ± 0,14
4	9,94 ± 0,16	9,77 ± 0,16
5	10,69 ± 0,14	10,80 ± 0,14

Tabela 22 - Comparativo entre espessuras medidas antes e após envelhecimento de 180 dias para o tubo 3 do fabricante B.

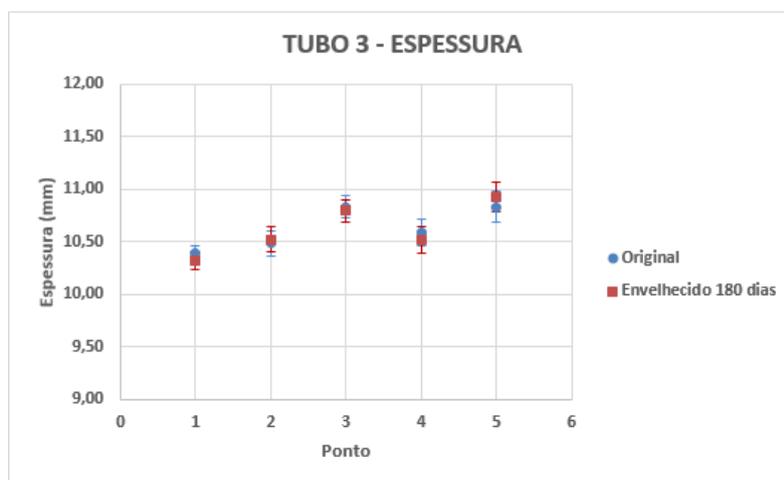
Ponto	Espessura original (mm)	Espessura envelhecido 180 dias (mm)
1	10,38 ± 0,08	10,32 ± 0,08
2	10,48 ± 0,12	10,52 ± 0,12
3	10,83 ± 0,11	10,80 ± 0,11
4	10,58 ± 0,12	10,52 ± 0,12
5	10,83 ± 0,14	10,92 ± 0,14



(a)



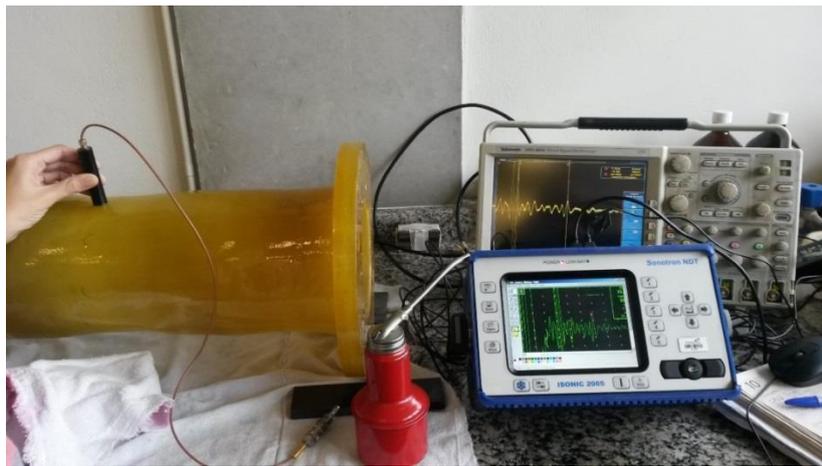
(b)



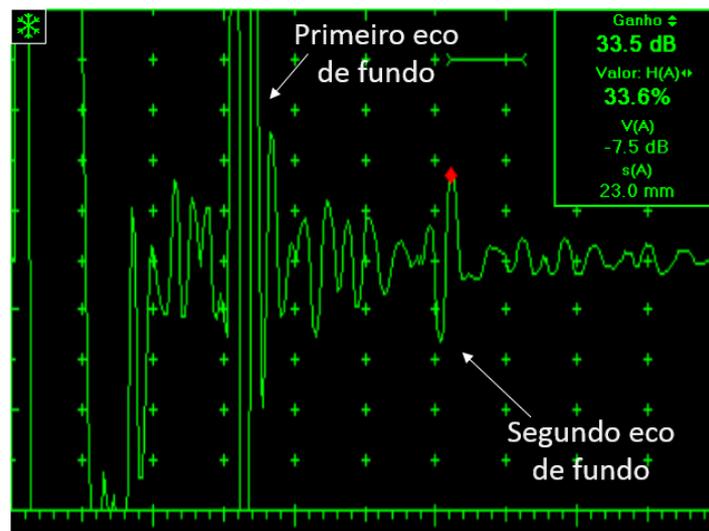
(c)

Figura 61 – (a),(b) e (c) Comparativo entre espessuras medidas antes e após envelhecimento para os 3 tubos envelhecidos.

Na tela do equipamento de ultrassom, foi possível identificar apenas dois sinais provenientes da superfície interna dos tubos, conforme apresentado na Figura 62. Estes dois sinais já são suficientes para a determinação da velocidade ultrassônica em cada ponto. A medição do tempo de voo entre estes dois sinais foi realizada com o auxílio do osciloscópio. A Tabela 23, Tabela 24 e Tabela 25 apresentam os resultados para o cálculo das velocidades ultrassônicas iniciais e após os ensaios de envelhecimento para os três tubos, para cada ponto monitorado, de acordo com a fórmula apresentada na Equação 25. Para facilitar a visualização, a Figura 63 apresenta os dados graficamente.



(a)



(b)

Figura 62 – (a) Equipamentos e tomada de sinal em um ponto do tubo. (b) Tela do equipamento de ultrassom em detalhe.

Observa-se na Figura 63 que no tubo 4, envelhecido por 60 dias, a medida de velocidade antes e após o envelhecimento não apresentou padrão de aumento ou diminuição, estando todas as medidas muito próximas e dentro da incerteza dos dados coletados. Assim, é possível afirmar que este tempo de ensaio não foi suficiente para produzir efeito significativo nesta propriedade no material.

Já os tubos 2 e 3, envelhecidos por 120 e 180 dias, respectivamente, apresentaram tendência à diminuição dos valores de velocidade após o envelhecimento. O tubo 2 apresentou, em média, uma queda de velocidade de 5,37% após os ensaios de envelhecimento. O tubo 3 apresentou, em média, uma queda de velocidade de 3,29% após os ensaios de envelhecimento. A queda mais pronunciada do tubo 2 em comparação ao tubo 3 não era esperada, uma vez que o último permaneceu por mais tempo sob as condições do ensaio de envelhecimento e, portanto, deveria apresentar degradação maior.

Tabela 23 – Comparativo entre velocidades medidas antes e após envelhecimento de 60 dias para o tubo 4.

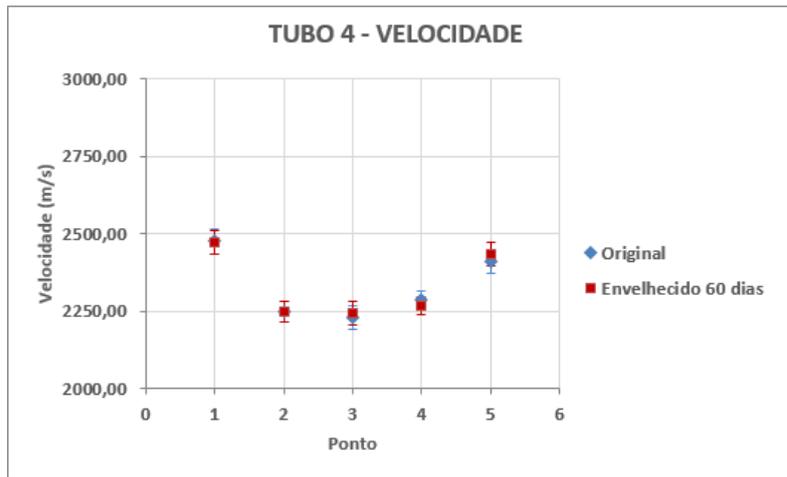
Nº Medição	Velocidade Original (m/s)	Velocidade Envelhecido 60 dias (m/s)
1	2474,46 ± 38,41	2471,93 ± 37,83
2	2249,21 ± 32,71	2247,91 ± 32,50
3	2229,48 ± 38,75	2241,07 ± 38,25
4	2288,20 ± 28,42	2266,98 ± 27,95
5	2408,43 ± 36,85	2434,30 ± 37,07
Média do tubo	2329,96	2332,44
Desvio Padrão	106,54	111,37

Tabela 24 – Comparativo entre velocidades medidas antes e após envelhecimento de 120 dias para o tubo 2.

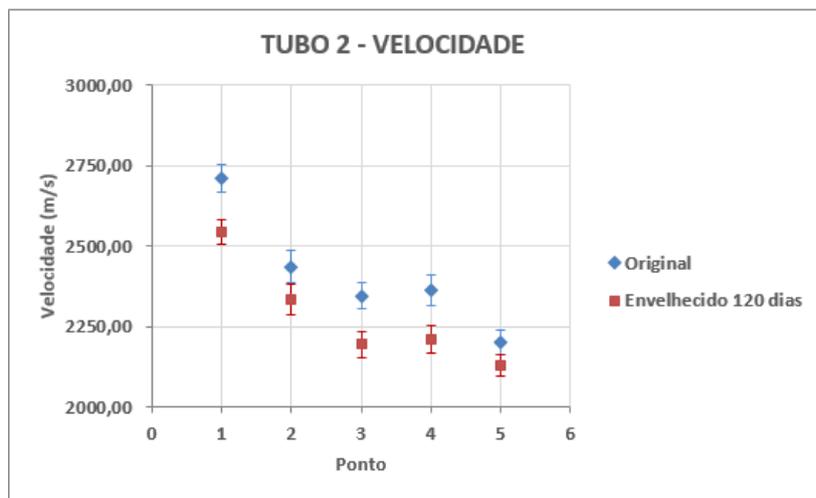
Nº Medição	Velocidade Original (m/s)	Velocidade Envelhecido 120 dias (m/s)
1	2710,94 ± 43,28	2544,08 ± 39,45
2	2435,29 ± 50,77	2333,04 ± 47,15
3	2345,52 ± 42,03	2193,28 ± 38,84
4	2361,94 ± 46,33	2208,76 ± 43,05
5	2200,36 ± 36,05	2127,83 ± 34,08
Média do tubo	2410,81	2281,40
Desvio Padrão	188,16	164,54

Tabela 25 – Comparativo entre velocidades medidas antes e após envelhecimento de 180 dias para o tubo 3.

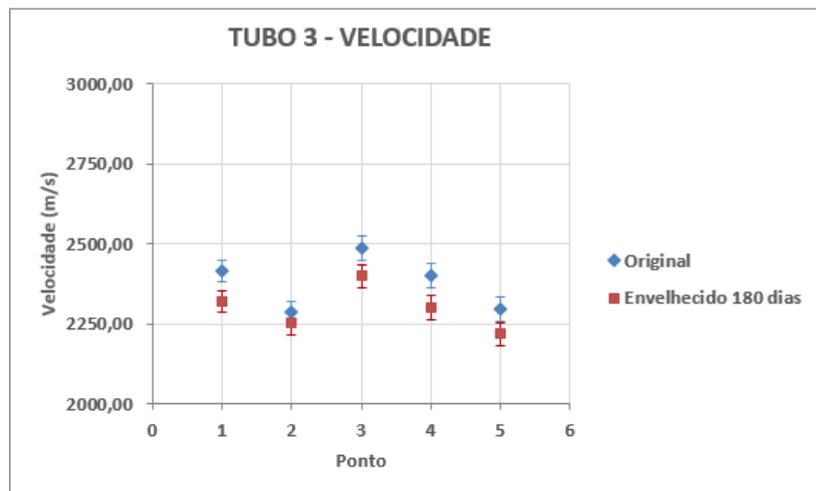
Nº Medição	Velocidade Original (m/s)	Velocidade Envelhecido 180 dias (m/s)
1	2414,83 ± 33,84	2319,66 ± 31,82
2	2284,04 ± 35,56	2250,80 ± 34,67
3	2484,81 ± 37,71	2399,44 ± 35,83
4	2399,94 ± 39,28	2300,00 ± 37,11
5	2295,29 ± 38,93	2217,77 ± 36,83
Média do tubo	2375,78	2297,54
Desvio Padrão	84,99	69,69



(a)



(b)



(c)

Figura 63 – (a), (b) e (c) Comparativo entre velocidades medidas antes e após envelhecimento para os três tubos, respectivamente com 2 meses, 4 meses e 6 meses.

O módulo de elasticidade foi calculado para o tubo 4 a partir da Equação 26. Para este material, o valor fornecido pelo fabricante para a densidade foi de 1442 kg/m<sup>3</sup> e o coeficiente de Poisson foi considerado como 0,28. A Tabela 26, Tabela 27 e Tabela 28 apresentam os valores obtidos para todos os tubos.

Tabela 26 – Comparativo entre módulos de elasticidade medidos antes e após envelhecimento de 60 dias para o tubo 4.

Ponto	Módulo de Elasticidade Original (GPa)	Módulo de Elasticidade Envelhecido 60 dias (GPa)
1	6,91 ± 0,21	6,89 ± 0,21
2	5,71 ± 0,17	5,70 ± 0,16
3	5,61 ± 0,19	5,67 ± 0,19
4	5,91 ± 0,15	5,80 ± 0,14
5	6,54 ± 0,20	6,68 ± 0,20
Média	6,13	6,15
Desvio Padrão	0,57	0,59

Tabela 27 – Comparativo entre módulos de elasticidade medidos antes e após envelhecimento de 120 dias para o tubo 2.

Ponto	Módulo de Elasticidade Original (GPa)	Módulo de Elasticidade Envelhecido 120 dias (GPa)
1	8,29 ± 0,26	7,30 ± 0,23
2	6,69 ± 0,28	6,14 ± 0,25
3	6,21 ± 0,22	5,43 ± 0,19
4	6,29 ± 0,25	5,50 ± 0,21
5	5,46 ± 0,18	5,11 ± 0,16
Média	6,59	5,90
Desvio Padrão	1,05	0,87

Tabela 28 – Comparativo entre módulos de elasticidade medidos antes e após envelhecimento de 180 dias para o tubo 3.

Ponto	Módulo de Elasticidade Original (GPa)	Módulo de Elasticidade Envelhecido 180 dias (GPa)
1	6,58 ± 0,18	6,07 ± 0,17
2	5,88 ± 0,18	5,71 ± 0,18
3	6,96 ± 0,21	6,49 ± 0,19
4	6,50 ± 0,21	5,97 ± 0,19
5	5,94 ± 0,20	5,55 ± 0,18
Média	6,37	5,96
Desvio Padrão	0,46	0,36

A Figura 64 sintetiza os dados graficamente para melhor visualização, na mesma pode-se observar que o comportamento do módulo de elasticidade acompanhou o já observado para a velocidade do material, uma vez que há uma relação quadrática entre ambas as grandezas. O tubo 4, envelhecido por 60 dias, não apresentou padrão de aumento ou diminuição do módulo após os ensaios, estando todas as medidas muito próximas e dentro da incerteza dos dados coletados. Assim, é possível afirmar que este tempo de ensaio não foi suficiente para produzir efeito significativo nesta propriedade do material.

Já os tubos 2 e 3, envelhecidos por 120 e 180 dias, respectivamente, apresentaram tendência à diminuição dos valores de módulo após o envelhecimento. O tubo 2 apresentou, em média, uma queda de módulo elástico de 10,47% após os ensaios de envelhecimento. O tubo 3 apresentou, em média, uma queda de módulo elástico de 6,43% após os ensaios de envelhecimento. A queda mais pronunciada do tubo 2 em comparação ao tubo 3 não era esperada, uma vez que o último permaneceu por mais tempo sob as condições do ensaio de envelhecimento e, portanto, deveria apresentar degradação maior.

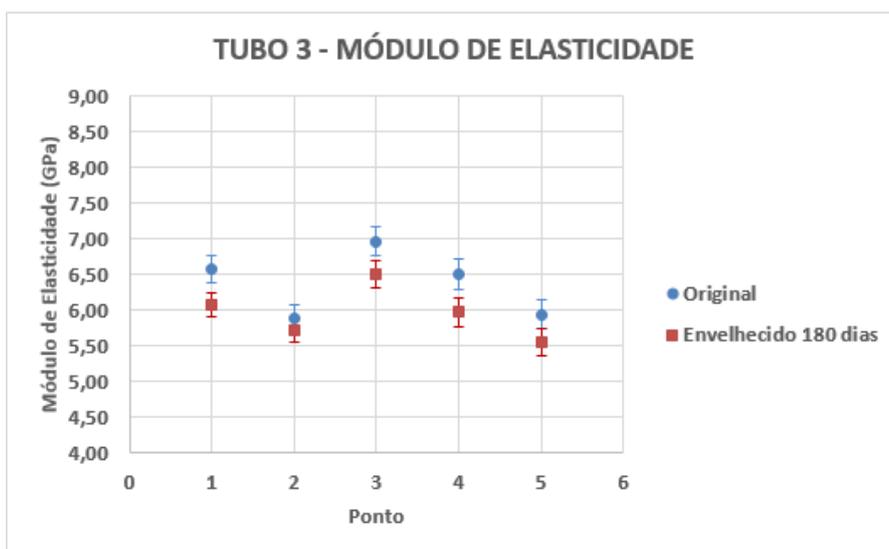
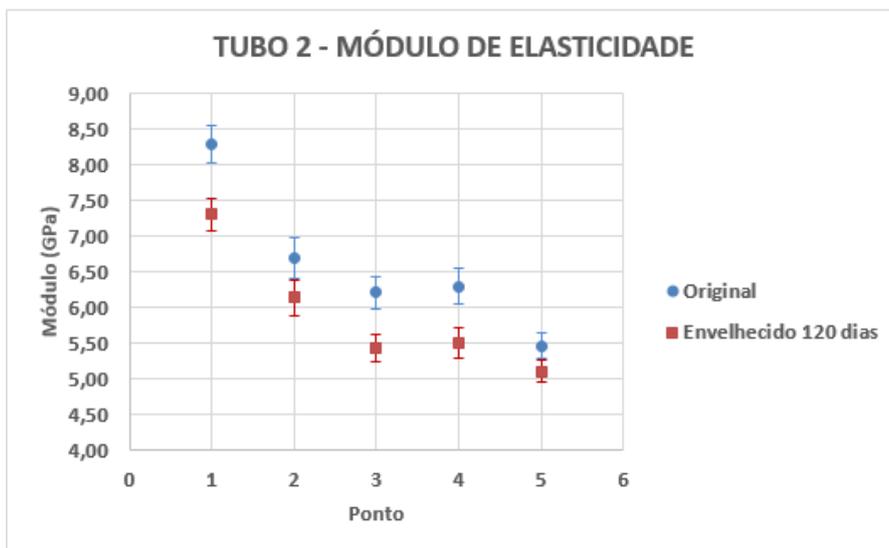
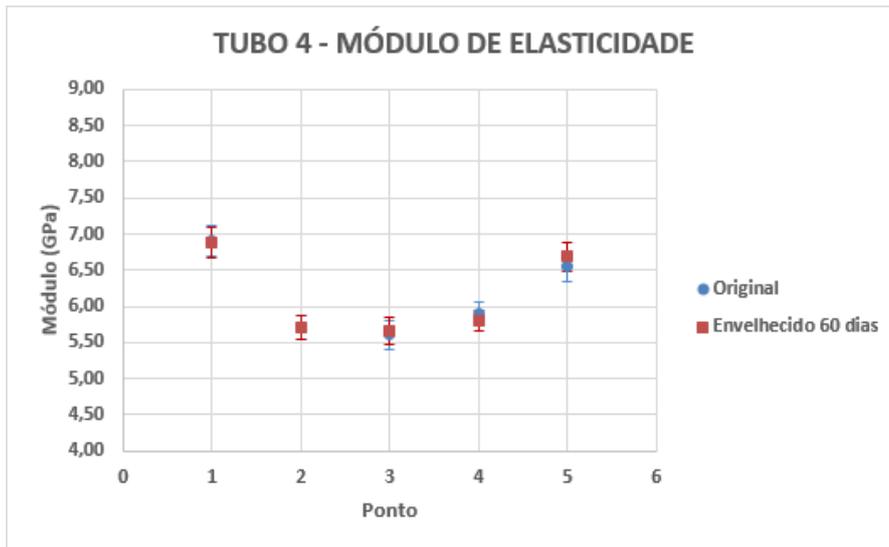


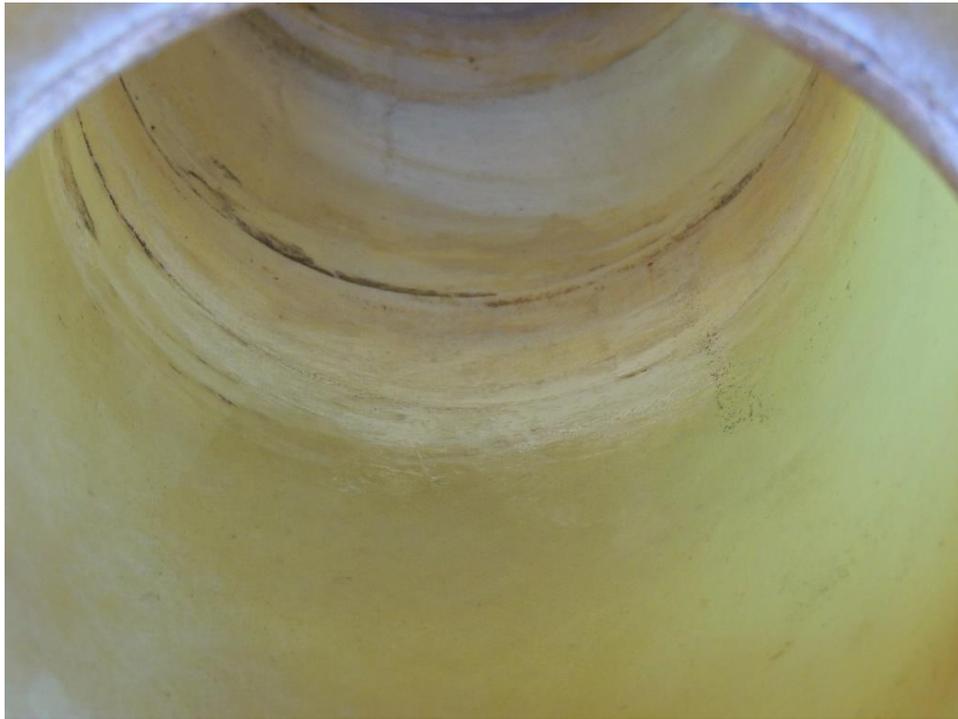
Figura 64 - Comparativo entre módulos de elasticidade medidos antes e após envelhecimento para os três tubos.

A comparação entre os resultados gerados para os tubos 2 e 3, envelhecidos por 120 e 180 dias, respectivamente, indica que o tubo 2 apresentou degradação maior que o tubo 3, apesar de o primeiro ter permanecido por período de tempo menor sob as condições de envelhecimento artificial. Esta maior degradação é aparente a olho nu, quando o interior destes tubos é inspecionado visualmente. A Figura 65 apresenta fotos destes tubos, capturadas após os ensaios de envelhecimento, na qual é possível identificar que o tubo 2 apresentou resíduos da delaminação em sua camada mais superficial, fenômeno pouco observado no tubo 3.

A hipótese a ser considerada para justificar este resultado obtido, é a presença de alguma discrepância estrutural entre os tubos, proveniente possivelmente da etapa de fabricação, uma vez que a mesma é composta de etapas manuais, muitas vezes, pouco controladas. Essa hipótese é sustentada considerando que não houve intermitência durante os ensaios de envelhecimento, sendo evidenciadas pelos registros e monitoramentos *on line*, executados durante o desenvolvimento dos ensaios.



(a)



(b)

Figura 65 – Fotos do interior dos tubos após envelhecimento. (a) Tubo 2, envelhecido por 120 dias. (b) Tubo 3, envelhecido por 180 dias.

A fabricação desses tubos foi pelo processo *hand lay-up*, ou seja, realizado por etapas de laminação, e as medidas efetuadas indicam uma significativa variação de espessura nos cinco pontos de um mesmo tubo. Para minimizar o fator espessura na redução dos valores de velocidade sônica provocados pela degradação do material, realizou-se a normalização da velocidade pela espessura, conforme apresentado na Figura 66. Com a variação de velocidade sônica normalizada pela espessura, foi possível uma melhor linearização dos resultados por tubo envelhecido, auxiliando a análise do comportamento em cada estágio de envelhecimento e a análise confirmou os valores apresentados anteriormente.

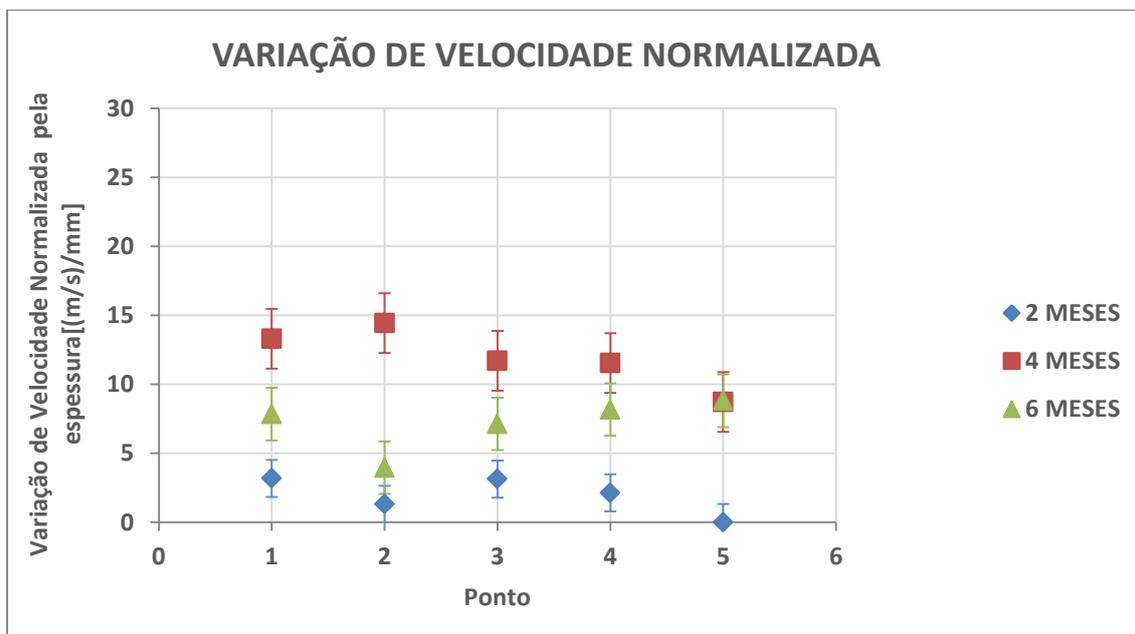
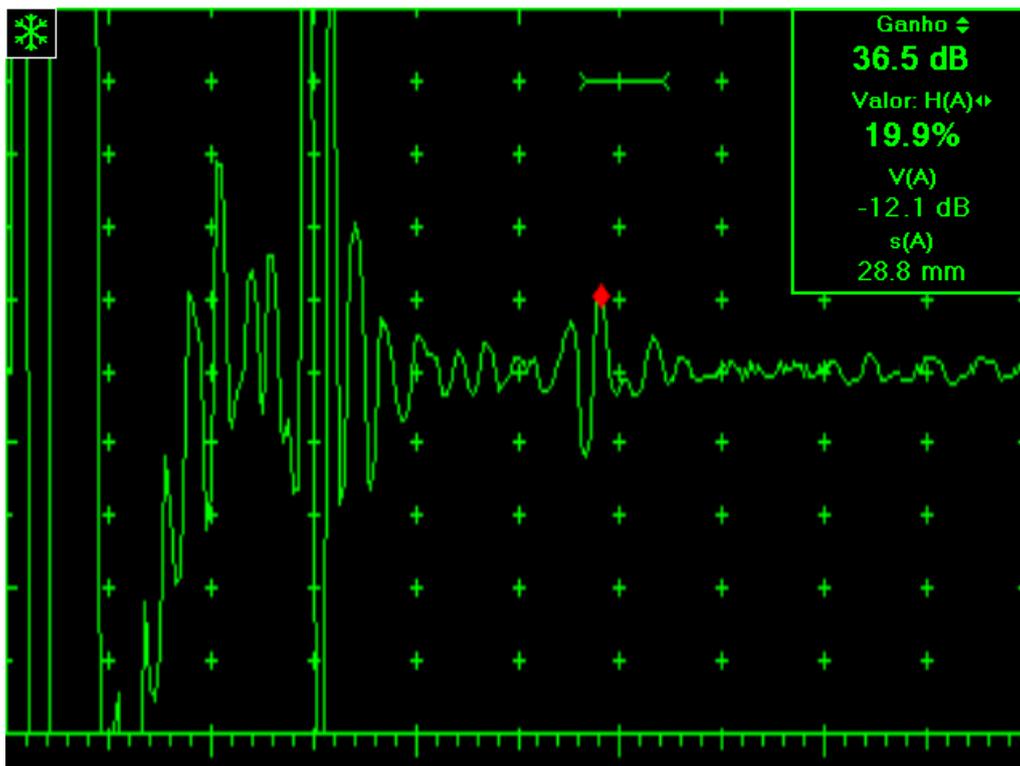
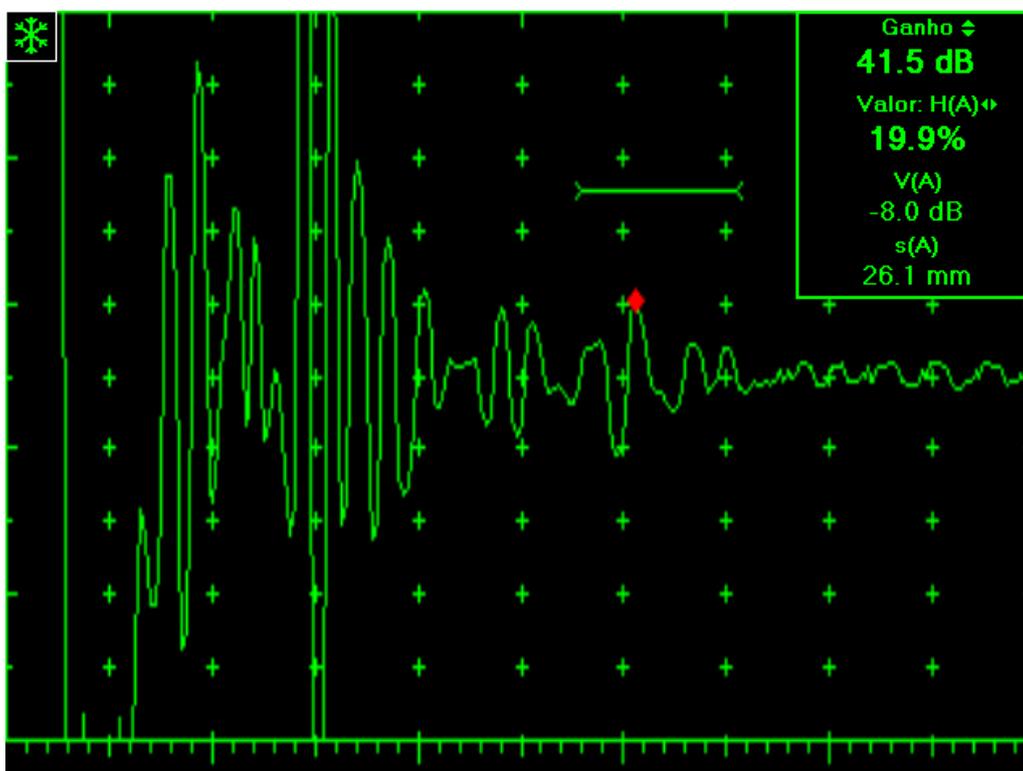


Figura 66 – Diferença de velocidade “original x envelhecido” normalizada pela espessura de cada um dos cinco pontos de monitoramento.

Foi possível também realizar a avaliação da atenuação sônica, a partir dos A-scans registrados para o cálculo de velocidade, a fim de avaliar o comportamento do sinal ultrassônico considerando-se sua amplitude antes e após os ensaios de envelhecimento. Através de um *gate* de aquisição, a amplitude do segundo eco de fundo do material foi mantida na tela em ambas as tomadas de sinal. Assim, a compensação de ganho para a manutenção desta amplitude foi avaliada. A Figura 67 exemplifica o procedimento adotado para o ponto 4 do corpo de prova Tubo 2. Neste ponto, a tomada de sinal antes do ensaio de envelhecimento foi realizada com um ganho de 36,5 dB, acarretando em uma amplitude de 19,9% para o segundo eco de fundo. Após o ensaio de envelhecimento, para que o sinal deste mesmo ponto mantivesse a amplitude de 19,9%, foi necessário aumentar o ganho do equipamento para 41,5 dB.



(a)



(b)

Figura 67 – Sinais A-scan para o ponto 4 do Tubo 2. (a) Sinal original. (b) Sinal após ensaio de envelhecimento.

Todos os pontos inspecionados acompanharam o comportamento indicado na Figura 67, ou seja, para que os sinais registrados após o ensaio de envelhecimento mantivessem a mesma amplitude que os sinais originalmente coletados, foi necessário aumentar o ganho do equipamento de ultrassom. Uma vez que todo o aparato experimental foi mantido em ambas aquisições, esta necessidade indica que, após o ensaio de envelhecimento, os tubos passaram por mudança estrutural (ver item 4.3), requisitando uma maior quantidade de decibéis para atingir um mesmo ponto com a mesma energia original.

O processo exemplificado na Figura 67 foi reproduzido para todos os pontos. A média das variações foi calculada para cada corpo de prova e o resultado está apresentado graficamente na Figura 68. É possível observar que o aumento no tempo de envelhecimento acarretou em um aumento na atenuação da energia sônica, o que é esperado com a degradação do material.

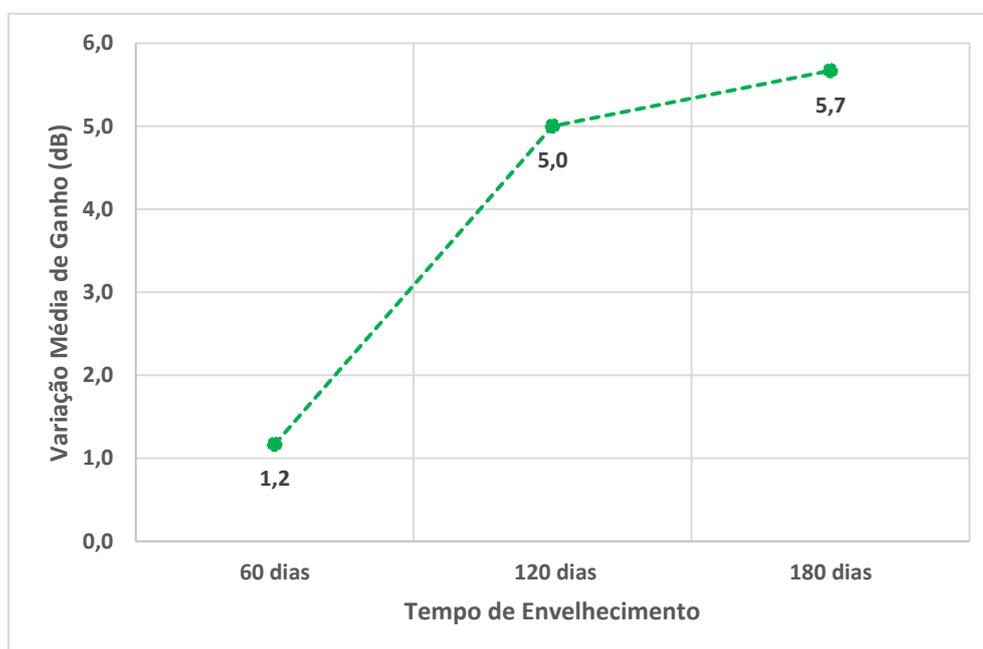


Figura 68 – Variação média de ganho em relação ao tempo de envelhecimento.

Os dados ultrassônicos foram analisados também pela técnica de espectroscopia ultrassônica, que consiste em coletar sinais de ultrassom no domínio do tempo e convertê-los para o domínio da frequência, utilizando, por exemplo, a Transformada

Rápida de Fourier (FFT). Esta análise é particularmente importante quando não é possível obter uma análise conclusiva do sinal ultrassônico no domínio do tempo, entretanto, embora já tenha sido possível obter bons resultados no domínio do tempo, essa dissertação foi complementada com a análise no domínio da frequência. Foram analisados os gráficos gerados “Amplitude x Frequência”, da Transformada de Fourier Rápida aplicada à janela no primeiro eco de fundo, conforme apresentado na Figura 69. Na Figura 70 é apresentado o gráfico obtido com a aplicação da Transformada Rápida de Fourier no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo 2, antes do envelhecimento (condição virgem) e após o envelhecimento de 4 meses. O processamento do sinal foi realizado no programa Origin, e foi possível o tratamento após a coleta do sinal A-Scan pelo osciloscópio acoplado a saída RF do sistema ultrassônico, com o uso de 10000 pontos.

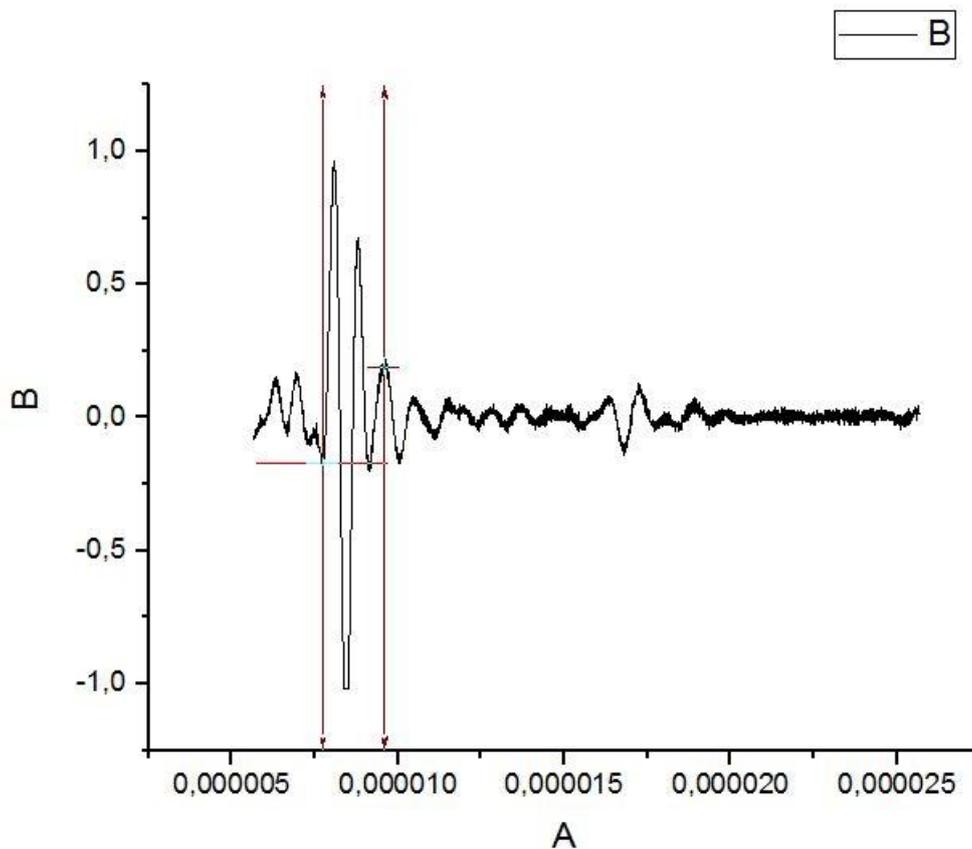


Figura 69 – Exemplo da janela selecionada no eco de fundo para aplicação da Transformada de Fourier Rápida.

A metodologia utilizada na definição da janela foi empregada de forma sistemática para todos os pontos coletados, a fim de permitir correlacionar o estágio de envelhecimento com o espectro do sinal.

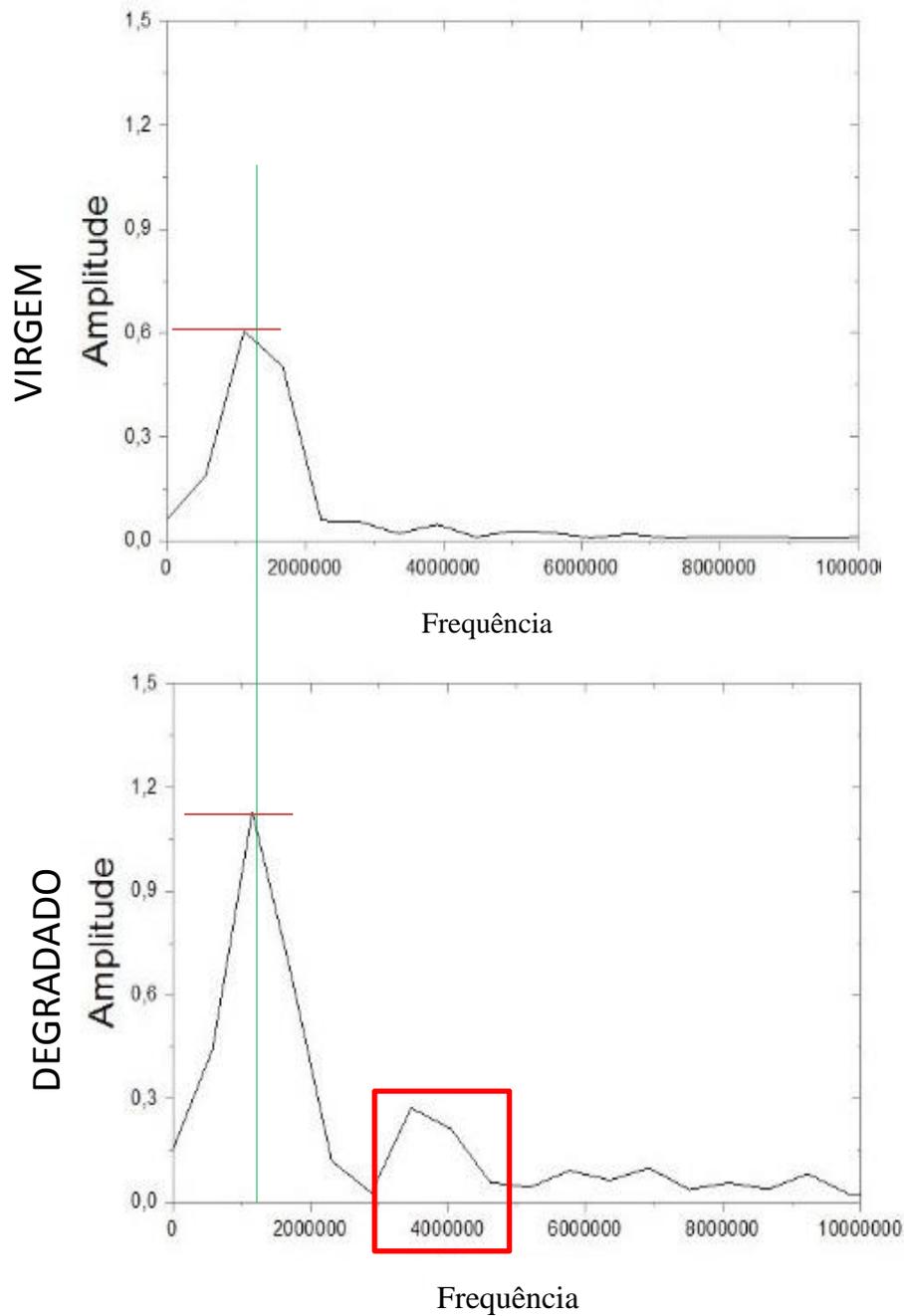


Figura 70 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo 2, antes do envelhecimento (condição virgem) e após o envelhecimento de 4 meses.

Foi observado que o resultado dos gráficos “Amplitude x Frequência” obtidos a partir da Transformada Rápida de Fourier, manteve a tendência de aumento de amplitude do sinal do tubo envelhecido na banda de frequência de 1 a 1,5 MHz, além disso foi observado um significativo surgimento de maiores amplitudes em outras bandas, como na faixa de 4 MHz.

Na Figura 71 é apresentado um gráfico resumo com todos os pontos de monitoramento do tubo 2, onde após o envelhecimento de 4 meses é observado o aumento da amplitude para todos os pontos na banda principal da frequência do cabeçote (1 a 1,6 MHz). É possível ainda observar que a amplitude mínima obtida no tubo 2 após o envelhecimento, é superior a amplitude de qualquer um dos pontos antes do envelhecimento. Foi possível observar também para todos os cinco pontos de monitoramento o surgimento de maiores amplitudes em outras bandas de frequência, como na faixa de 4 MHz, confirmando a possível degradação do material provocada pela permeação da água com temperatura de 80 °C durante o envelhecimento de 120 horas.

Foi realizado uma análise estatística desses pontos também para os tubos envelhecidos por 2 e 6 meses. O tubo de 6 meses, de forma semelhante ao tubo de 4 meses, apresentou também um aumento na amplitude de todos os pontos após o envelhecimento tanto na frequência central de 1 a 1,6 MHz, como também em outras bandas de frequência, como na faixa de 4 MHz. Considerando o desvio padrão não se pode considerar que houve variação significativa dos tubos de 6 meses e 4 meses com relação as diferenças de amplitude “Degradado x Original” no domínio da frequência. O tubo de 2 meses, assim como ocorrido no domínio do tempo, apresentou diferença discreta de amplitude após envelhecimento. A Figura 72 apresenta uma comparação das diferenças de amplitudes máximas, antes e após o envelhecimento.

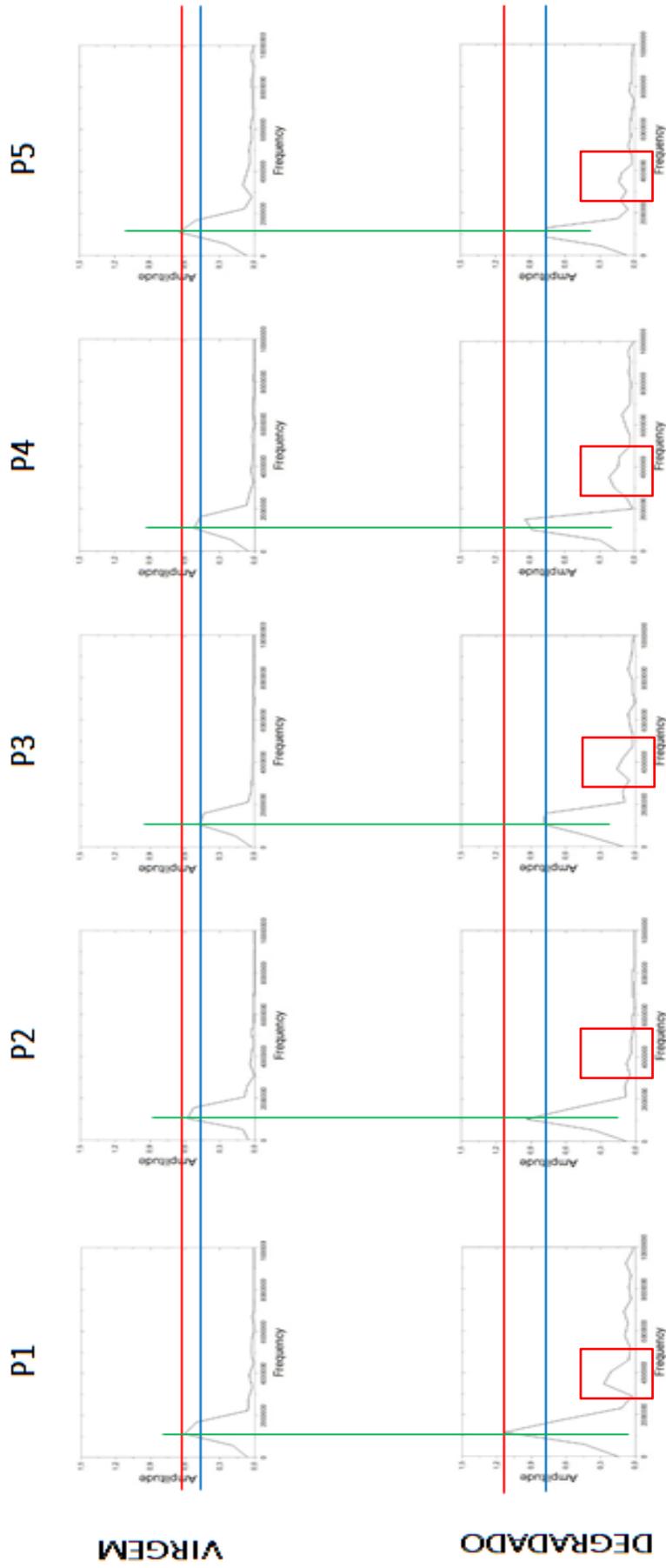


Figura 71 – Gráfico comparativo da “Amplitude x Frequência” da FFT, antes e após o envelhecimento do tubo CP 2 referente a 4 meses, para os cinco pontos de monitoramento.

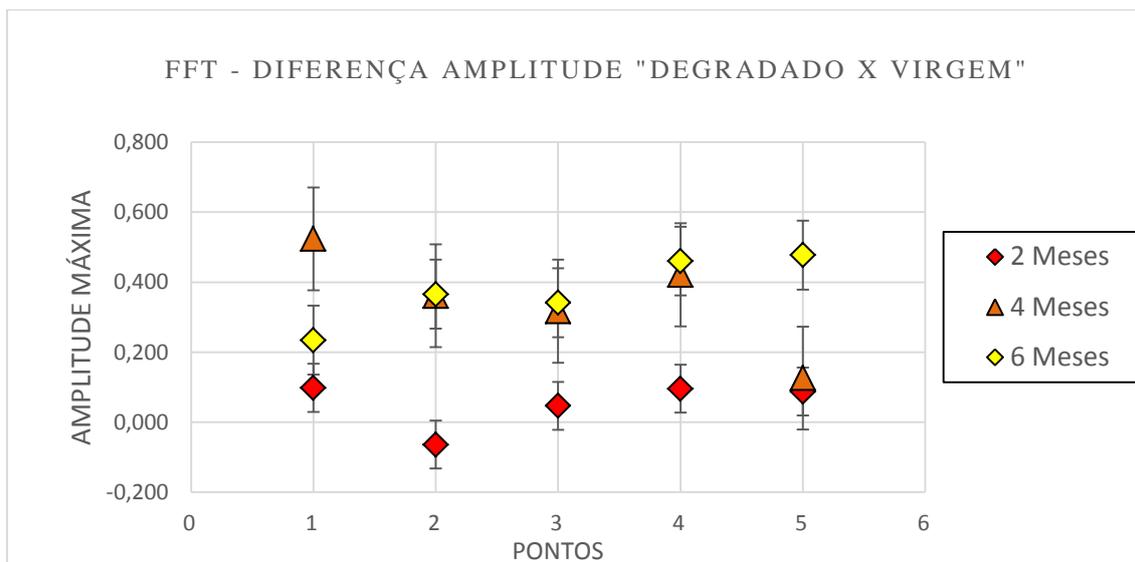


Figura 72 - Gráfico comparativo das diferenças calculadas dos valores de amplitude obtidos pela FFT, após e antes o envelhecimento nos cinco pontos de monitoramento dos tubos envelhecidos a 2 meses, 4 meses e 6 meses.

#### 4.3 Ensaio Micrográfico

A análise por micrografia óptica da amostra do tubo A foi realizada no software AxioVision SE64, e os resultados confirmaram que o ensaio de envelhecimento realizado pela Escola de Química da UFRJ degradaram significativamente o material. A Figura 73 apresenta a imagem da camada de barreira de corrosão do material virgem (sem envelhecimento) onde se observa considerável homogeneidade e ausência de qualquer indício de danos nas interfaces fibra/matriz. A queda de velocidade sônica do material de aproximadamente 1000 m/s após o envelhecimento de um ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente) pode ser correlacionada aos danos identificados no material, conforme apresentado na Figura 74 e Figura 75.

Na Figura 74 é possível observar que o compósito, em sua camada estrutural, apresenta elevado grau de porosidade mesmo antes do envelhecimento, e após o envelhecimento pode-se verificar presença de trincas na interface fibra/matriz.

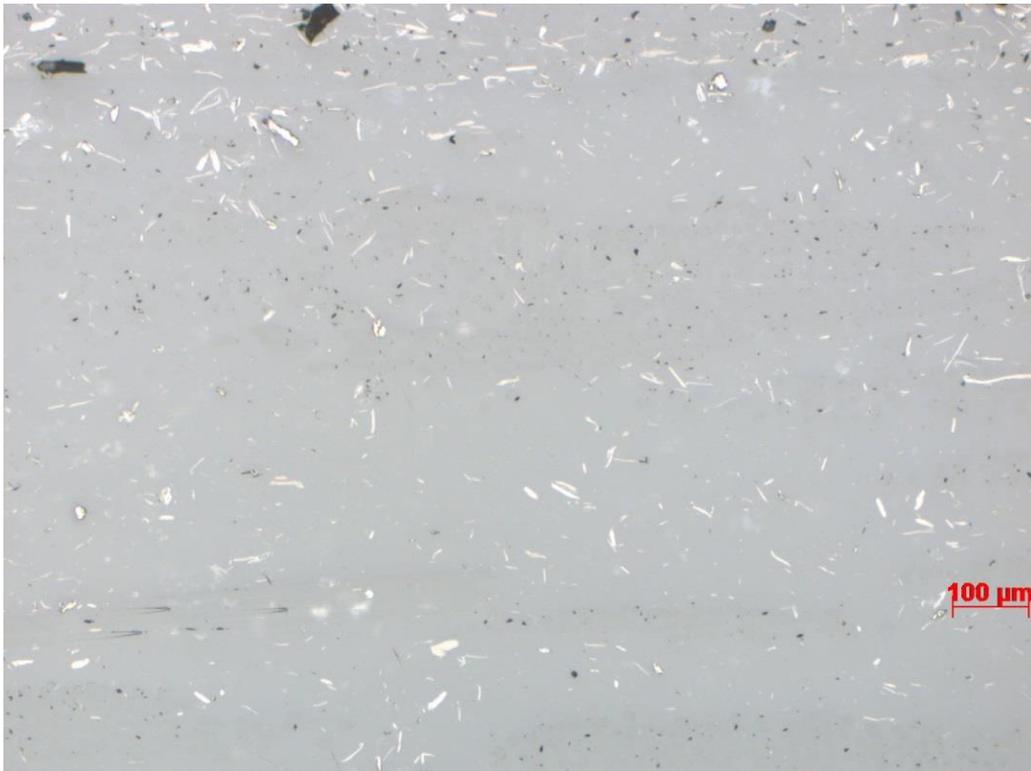


Figura 73 – Análise micrográfica do tubo original A (sem envelhecimento). Aumento de 100X na camada da barreira de corrosão (*liner* interno) no sentido circunferencial.

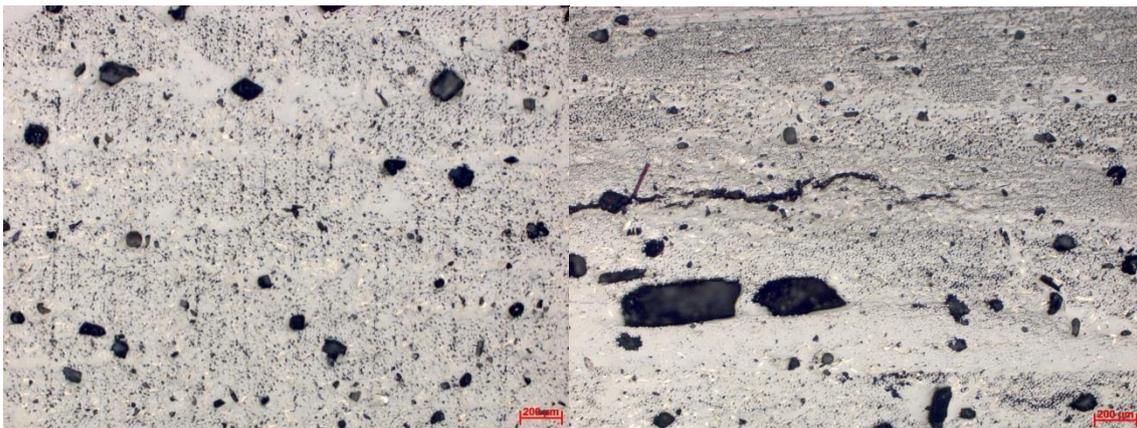


Figura 74 – Micrografia óptica com 50 X de ampliação, à esquerda tubo A original sem presença de trincas, e à direita tubo A degradado, com presença de trincas na interface fibra/matriz, após ensaio de envelhecimento de 1 ano.

As discontinuidades na interface fibra/matriz foram identificadas tanto na camada estrutural quanto na camada da barreira de corrosão (*liner* interno) do tubo A envelhecido, conforme apresentado na Figura 75, Figura 76 e Figura 77. As imagens da camada estrutural e da camada da barreira de corrosão podem ser visualizadas na Figura

78, através de análise com estereoscópio com ampliação de 8X das secções transversais do tubo, corte longitudinal e circunferencial.

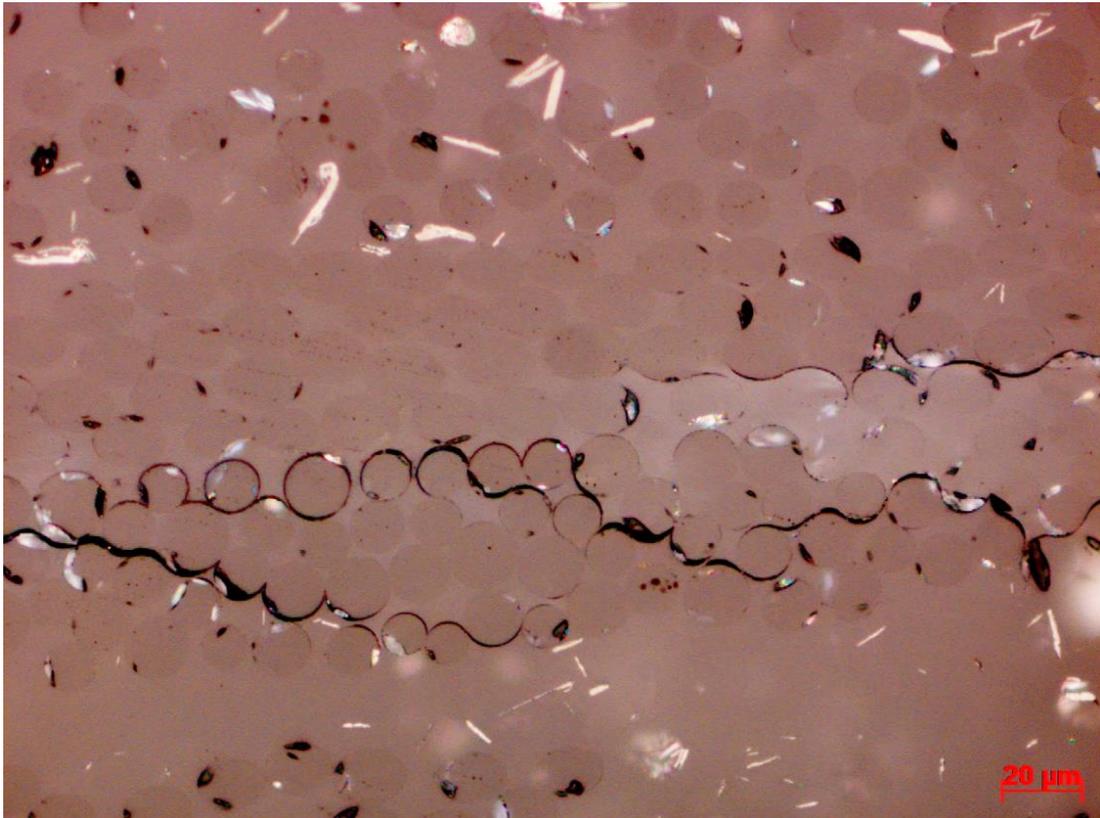


Figura 75 – Micrografia com 500X de ampliação da amostra do tubo A degradada, sentido longitudinal do tubo, análise da camada interna com presença de trincas na interface fibra/matriz, após ensaio de envelhecimento de 1 ano.



Figura 76 – Micrografia com 50X de ampliação da amostra do tubo A degradada, sentido longitudinal, análise da camada interna de corrosão após ensaio de envelhecimento de 1 ano com presença de trincas na interface fibra/matriz.

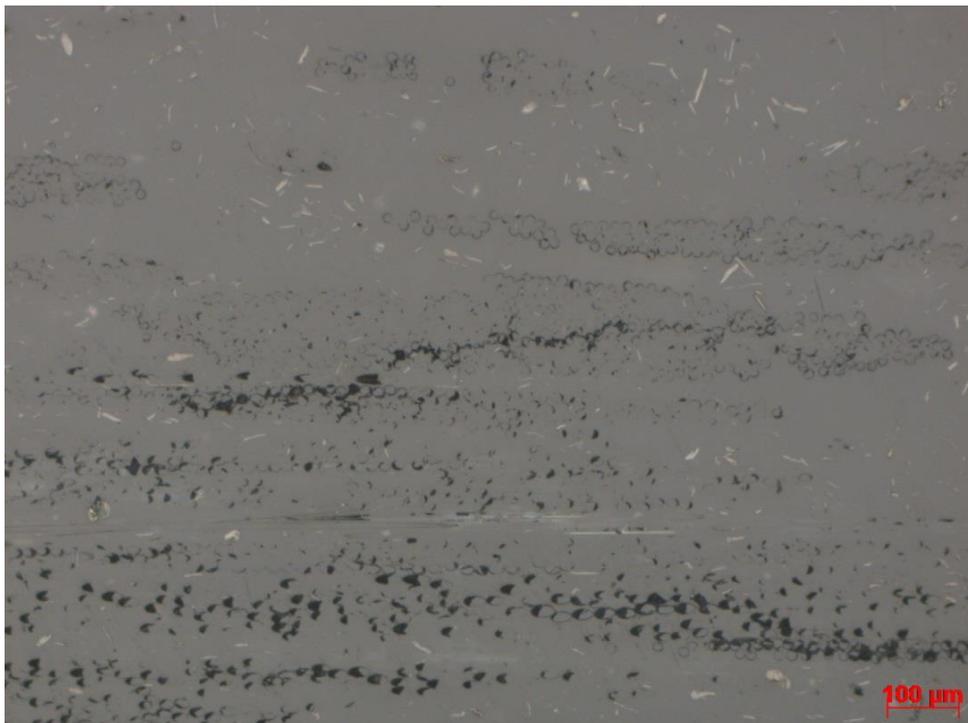


Figura 77 - Análise micrográfica do tubo A envelhecido por 1 ano com presença de trincas na interface fibra/matriz. Aumento de 100X na camada da barreira de corrosão (*liner* interno) no sentido circunferencial.

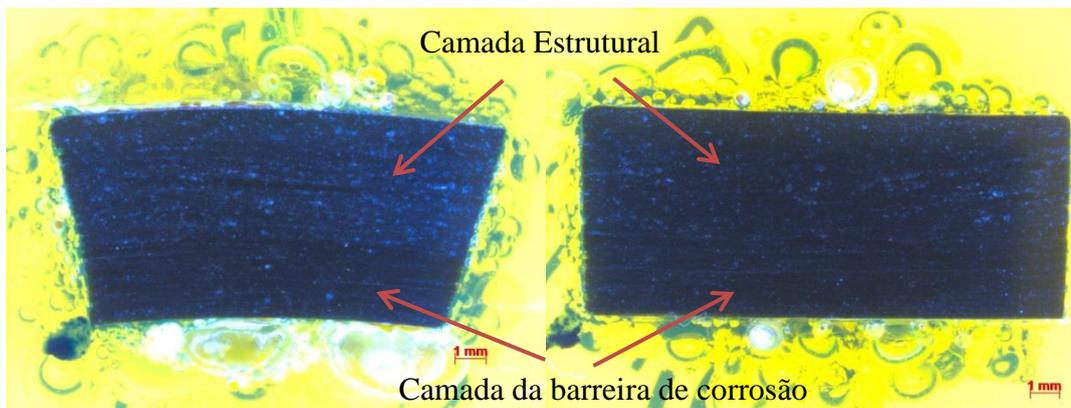


Figura 78 – Ampliação 8X no estereoscópio. Secção transversal no corte sentido circunferencial e longitudinal, apresentando a camada estrutural e a camada da barreira de corrosão.

Foi possível observar, durante a varredura microscópica sobre a amostra degradada do tubo A, que o trincamento originou da parte mais interna do compósito se propagando principalmente no sentido interlaminar, paralelamente à superfície do tubo. Possivelmente, um tempo maior de envelhecimento desse material pode acarretar na interação dessas trincas ao longo da espessura, e até levar a ruptura da matriz. Assim, identificar a presença desses danos ocasionados pelo envelhecimento, é um papel importante das técnicas de inspeção de END, e necessário para avaliar a integridade de tubulações e equipamentos em compósitos ao longo da vida em operação.

As quedas nos valores de módulo de elasticidade são indicativas de perdas de outras propriedades mecânicas como tração e flexão, que podem ser confirmadas por ensaios mecânicos. Os módulos de elasticidade são importantes por serem responsáveis pela rigidez do sistema, seja de costados e estruturas de equipamentos, como também de sistemas de tubulações enterradas e aéreas. Além disso, a queda de módulo de elasticidade pode ser um forte indicativo de danos presentes no material em escala micromolecular, o que pode auxiliar na estimativa de desempenhos em serviço.

## 5. CONCLUSÃO

Com o objetivo de desenvolver metodologia para monitoramento da integridade estrutural de tubulações e equipamentos em PRFV, foram realizadas medições do tempo de propagação da onda ultrassônica e medições dimensionais de espessura de tubos na condição original e na condição envelhecido. Com isso, foi possível se obter indiretamente valores de velocidade sônica e módulo de elasticidade, as quais são grandezas com grande potencial para auxiliar na análise e previsão da vida útil remanescente de tubulações e equipamentos em função do grau de degradação.

Nos tubos do fabricante A, foi possível identificar uma queda de velocidade sônica do material de aproximadamente 1000m/s após o envelhecimento acelerado de um ano em água do mar (ciclo intermitente com 1533 horas a 95 °C, e 7107 horas em temperatura ambiente), o que representou a queda de cerca de 50% do módulo elástico do material, obtidos de forma indireta pelo ultrassom. A análise microscópica dessas amostras apresentou significativa alteração microestrutural, com a presença de trincas na interface fibra/matriz após o ensaio de envelhecimento, confirmando a degradação do material.

Nos ensaios ultrassônicos realizados em amostras de tubos da empresa B, submetidos a envelhecimento acelerado com água sob pressão interna de 10 bar e temperatura de 80 °C, foi possível identificar uma queda de velocidade sônica, e, por consequência, queda no módulo elástico do material quando comparado com as medições realizadas nas amostras antes do ensaio de envelhecimento. Os resultados confirmaram o potencial da técnica em identificar presença de degradação no material e proporcionar a monitoração dessa degradação durante serviço. Os resultados obtidos no tubo envelhecido por 2 meses não apresentaram significativas alterações, concluindo-se que esse tempo pode não ter sido suficiente para alterar as propriedades do material. Já os tubos envelhecidos por 4 e 6 meses, apresentaram significativas quedas nos valores de velocidade sônica e consequentemente nos valores de módulo elástico do material, embora não tenha se confirmado o esperado, que seria uma degradação superior no envelhecimento de 6 meses. Isso pode ter ocorrido principalmente pela variação das espessuras e pela heterogeneidade dos laminados no processo de fabricação dos tubos.

Outro ponto identificado nos ensaios dos tubos da empresa B foi que o aumento no tempo de ensaio de envelhecimento acarretou um aumento progressivo no poder de atenuação de energia sônica do material. Essa metodologia pode ser utilizada de forma complementar a medição de velocidade, a fim de confirmar a degradação do compósito.

Os resultados obtidos para os tubos do fabricante B no domínio da frequência, com a Transformada Rápida de Fourier aplicados no eco de fundo do material, confirmaram os resultados obtidos no domínio do tempo. Após o envelhecimento houve o aumento significativo de amplitude na frequência central do cabeçote e surgimento de outras amplitudes na faixa de frequência de 4 MHz, confirmando possíveis degradações do material geradas durante o ensaio de envelhecimento acelerado.

As diferentes quedas percentuais da velocidade ultrassônica após o envelhecimento do tubo A em relação aos resultados do tubo B podem estar associadas à sistemática do ensaio de envelhecimento acelerado utilizado. No tubo A o envelhecimento foi mais intenso, uma vez que as amostras foram imersas sem proteção das bordas laterais o que favoreceu a permeação entre as lâminas do compósito, e ainda associada a isso se teve a presença do ciclo térmico, ao se ligar e desligar o sistema de aquecimento durante o ensaio, diferentemente do processo utilizado no envelhecimento do tubo B.

Embora as resinas nos tubos dos fabricantes A e B sejam éster vinílica, o diferente processo de fabricação e os diferentes teores de fibra podem ter influenciado na variação dos resultados de velocidade sônica longitudinal desses dois tubos de diferentes fornecedores, corroborando para o tradicional comportamento acústico heterogêneo dos compósitos. Isso reforça a importância da medição no tubo novo, assim que fabricado e sem envelhecimento, para se obter as medidas de referência. A metodologia de monitoramento de envelhecimento para compósito deve ser semelhante ao que ocorre, por exemplo, para a técnica de medição de espessura quando se pretende realizar o monitoramento de corrosão em tubulações e equipamentos em aço.

## 6. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS E APLICAÇÃO PILOTO

Sugere-se, complementarmente ao objeto dessa dissertação, um estudo experimental comparativo entre os valores de módulo elástico obtido indiretamente pela técnica da velocidade ultrassônica e os módulos elásticos obtidos através de ensaio de DMTA, e também compará-los com os valores obtidos pelos ensaios mecânicos de tração. Trabalhos futuros também podem ser realizados para estimar a vida útil remanescente do componente em função do grau de degradação identificado por inspeção e correlacionar a queda de velocidade sônica com a diminuição da Tg do material, que representa a degradação do material em termos de propriedades térmicas.

Recomenda-se a realização de um ensaio de envelhecimento de 12 meses em um tubo semelhante ao tubo B, para verificar a tendência do comportamento do material, uma vez que os ensaios de 4 e 6 meses foram bastante semelhantes nos resultados.

A metodologia utilizada nesse trabalho servirá como base para desenvolver um procedimento de inspeção por ultrassom para medir a velocidade sônica longitudinal do material e, através de correlações, calcular a perda de módulo elástico provocado por processo de degradação. Será recomendada a aplicação piloto dessa metodologia para inspeção inicial e periódica de um sistema de tubulação novo que entrará em operação, do setor de óleo e gás, para permitir a comparação futura das medições da velocidade sônica do material em serviço com os valores de referência do ponto de controle na condição do material novo, semelhante com o que ocorre para monitoramento da taxa de corrosão de materiais metálicos, garantindo assim a possibilidade do monitoramento do processo de degradação de materiais compósitos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, M. J. M.; MEKHISSI, K.; BURCHILL, P. J. *Effects of processing conditions on the cure of a vinyl ester resin*, Journal of Applied Polymer Science. v.84, P. 1146-1154, 2001.

ALVES, I. G., 2006. *Análise do comportamento mecânico de anéis compósitos íntegros ou com defeitos submetidos a ensaio de tração*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Dissertação de Mestrado da UFRJ.

**ASTM D-3299 - Standard Specification for Filament-Wound Glass-Fiber-Reinforced Thermoset Resin Corrosion-Resistant Tanks**, 2010.

**ASTM D-3916 - Standard Test Method for Tensile Properties of Pultruded Glass-Fiber-Reinforced Plastic Rod.**, 1994.

**ASTM D-4385 - Standard Terminology for Composite Materials**, 2013.

**ASTM D-4475 - Standard Test Method for Apparent Horizontal Shear Strength of Pultruded Reinforced Plastic Rods by The Short-Beam Method**, 1985.

**ASTM D-648 - Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position**, 2007.

ASTROM, B. T., “Pultrusion”, *Processing of Composites*. Series Editor: Warren Baker, 2000.

AWWA, *Fiberglass Pipe Design Manual – M45*. USA, American Water Works Association, 1999.

BANNISTER, M., *Challenges for composites in the Next Millennium – a Reinforcement Perspective*. Composites, 2002.

BARROS, G. A., 2007. *Tubulações de PRFV com adição de areia quartzosa visando sua aplicação na indústria de petróleo*. Natal, RN, Brasil: Dissertação de mestrado da UFRN.

BERRY, N. G., *Módulo 2: Aplicação de Normas e Testes, sobre “Resistência Química”*. Notas de aula do curso de Materiais Compósitos de Matriz Polimérica 2014.

CALLISTER Jr, W. D. – *Materials Science and Engineering – An Introduction*. John Wiley & Sons, INC, New York, 1991.

CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M.; REZENDE, M. C.; *Processamento de laminados de compósitos poliméricos avançados com bordas moldadas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.1, p.31-41,2000.

CARVALHO, A., *Compósitos para Uso Industrial*. ALMACO, 2014.

CHAN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J.; *Material Science and Technology – A Comprehensive Treatment; Structure and Properties of Composite*, editor Tsu-Wei Chou, v.13., 1993.

CHAWLA, K. K., *Composite Materials, Science and Engineering*. New York Springer-Verlag 2<sup>a</sup> ed.,1998.

CHEN, Y.; DAVALOS, J. F.; RAY, I.; KIM, H. Y.; *Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures*. Artigo publicado, 2007.

CLARKE, J.; *Structural Design of Polymer Composites*, Eurocomp Design Code and Handbook. 1<sup>a</sup> ed, E FN SPON, London, UK, 1996.

CONTANT, S.; LONA, L.M.; CALADOS, V. M. A.; *Desenvolvimento de Tubos por Filament Winding: Um estudo através de redes neurais*. Rio de Janeiro, 2004.

DECOURCELLE, N., *Development of Non-Destructive Testing Techniques for Adhesive joints*, TWI Report 15031.01/2007/1305.2, Reino Unido, 2007. Disponível em <<http://www.materiais.ufsc.br/disciplinas/emc5706/pdf/compositos.pdf>>. Acesso em: junho 2014.

FONSECA, F.D., 2014. *Teste hidrostático de equipamentos estáticos novos*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Monografia da UCP.

FUTATSUGI, T., *Integrity evaluation of glass-fiber reinforced plastic vessels by lamb wave AE analysis*, Japan, 2005.

GIBSON, R. F., *Principles of Composite Material Mechanics*. McGraw-Hill, 1a ed. Singapore, 1994.

GURIT. *A Guide to Composite*. Disponível em <<http://www.gurit.com/guide-to-composites.aspx>>. Acesso em julho de 2014.

HOLLIDAY, L., *Composite Materials*, Elsevier Publishing Company, New York, 1966.

ISO 14692 - **Petroleum and natural gas industries - Glass-reinforced plastics (GRP) piping**, 2002.

JARRETA NETO, C.; CALADO, V., *Estudo de Envelhecimento de Tubos de Materiais Compósitos*. Projeto de P&D da Petrobras com a UFRJ. Rio de Janeiro, 2014.

JEYAPALAN, J. K., *Advances in pipeline materials*. Civil Engineering, v. 7, P. 60-62, 1990.

JONES, R. M., *Mechanics of Composite Materials*, Taylor&Francis, 1a ed. London, 1998.

KITCHING, R.; TANG, W.M.; *Comparison of Glass Reinforced Plastic T-junction/straight Pipe Combinations for Offshore Use*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1997.

KULAKOV, V. L.; TARNOPOL'SKII, Y. M.; MONGALOV, D. D.; *Composites in offshore Technology in the Next Century*. Mechanics of Composites Materials, 1999.

LANEY, P., *Use of Composite Pipe Materials in the Transportation of natural Gas*, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Fossil Energy Technologies Department, 2002.

LASSER, B., Ultrasound camera makes internal composite damage easy to find, Reinforced Plastics, pag. 20-23, Elsevier, USA, April, 2009.

LUBIN, G., *Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.,1969.

MARGOLIS, J. M., *Advanced Thermoset Composites – Industrial and Commercial Applications*; Van Nostrand Reinhold Company; New York, 1985.

MARTIN, R., *Ageing of Composites – Edited by CRC Press*, 2008.

MOORE, P. O., *Nondestructive Test Handbook*, Volume VII: Ultrasonic Test, Third Edition.

NAZARETH, A. L. S.; Teixeira S. C. S.; Widal, A. C. C.; Coutinho, F. M. B.; *Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber*. Polymer Test 2001.

NBS Voluntary Product Standards, US Department of Commerce, National Bureau of Standards, november 15, 1969 (NBS PS-15/69).

NETO, L. F.; PARDINI, L. C.; *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

OCHOLA, R. O.; MAECUS, K.; NURICK, G. N.; FRANZ, T.; *Mechanical behavior of glass and carbon fiber reinforced composites at varying strain rates*. Composites Structures. v.63, P. 455-467, 2004.

OWENSCORNING, Disponível em < <http://www.owenscorning.com.br>>. Acesso em: julho de 2014.

PERREUX, D.; SURI, C. A., *Study of the Coupling the Phenomena of Water Absorption and Damage in Glass/Epoxy Composite Pipes*, Composites Science and Technology, v.57, P.1403-1413, 1997.

PILATO, L. A.; MICHNO, M. J.; *Advanced Composite Materials*. Springer- Verlag; Berlin, 1994.

PIRES, G. P.; 2009. *Inspeção ultrassônica utilizando transdutores phased array: simulação computacional para detecção de trincas*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Dissertação de mestrado da UFRJ.

PIRES, I.; BERGERET, A.; FOULC, M. P.; *et al.*; *The Hygrothermal Behaviour of Glass-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites: a Prediction of the Composite Lifetime*, Polymer Testing, v.20, P.753-763, 2001.

RODRIGUES, L. P. S., 2007. *Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos*. Natal, RN, Brasil: Dissertação de mestrado da UFRN.

SANTIN, J. L., *Ultrassom: Técnica e Aplicação*. 2ª Edição, Erechim, Editora São Cristóvão, 2003.

SCHMERR JR., L. W., *Fundamentals of Ultrasonic Nondestructive Evaluation: A Modeling Approach*, New York, Plenum Press, 1998.

- SCHMIDT, D. G., *Equipamentos em Compósitos de matriz polimérica*. Palestra. 2014.
- SCRUBY, C. B.; DRAIN, L. E.; *Laser Ultrasonics: Techniques and Applications*, New York, Taylor & Francis, 1990.
- SHENOI, R. A.; WELLICOME, J. F.; *Composite Materials in Maritime Structures*, v.1, Fundamental Aspects, Cambridge University Press, 1993.
- SOARES, S. D., *END para tubulação em PRFV*. Apostila de curso de inspeção em PRFV, 2010.
- SOUTHAM, D., *Filament Wound Pipe, an Economic Solution*. Reinforced Plastics. 2000.
- TAHERI, F.; CHERAGHI, N.; ZOU, G. P.; *Fluid-Induced Vibration of Composite Natural Gas Pipelines*. Canada, 2004.
- TGFIBERGLASS, Catálogo do fabricante, disponível em <[www.tgfiberglass.com.br](http://www.tgfiberglass.com.br)>. Acesso em: julho de 2014.
- VIEIRA, C. A. B., 2008. *Avaliação de métodos de fabricação de mantas híbridas de fibras curtas de vidro e sisal em compósitos poliméricos*. Caxias do Sul, RS, Brasil: Dissertação de mestrado da Universidade de Caxias do Sul.
- VIZINHA, J., *Introdução aos Materiais Compósitos*. In: Anais do Seminário Interdisciplinar - I Jornadas – IPA; COPPE, 2004.
- ZHOU, J.; LUCAS, J. P.; *The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites*. Composites Science and Technology, v.53, P.57-64, 1995.

## ANEXOS

### ANEXO A

Sinais A-Scan coletados para cada um dos pontos monitorados, antes e após o envelhecimento dos tubos do fabricante B.

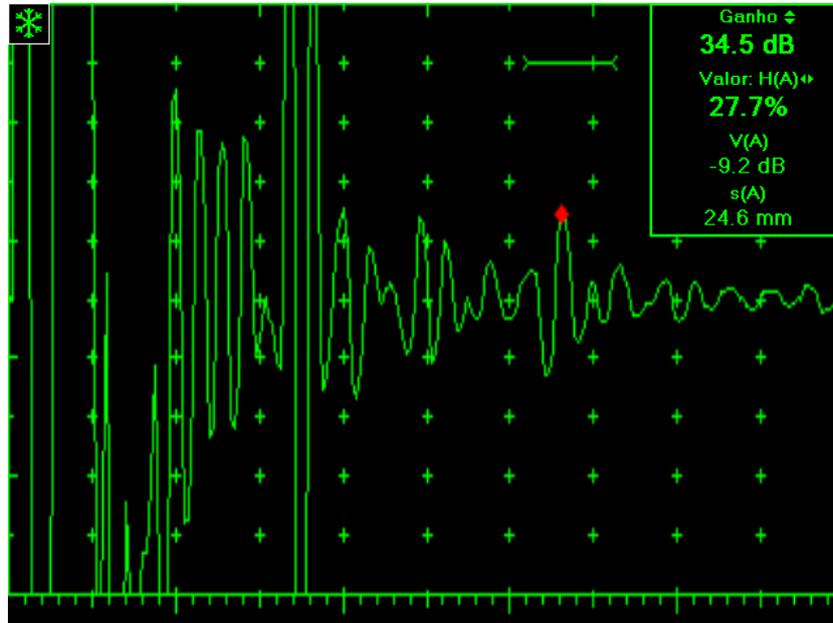


Figura 79 – A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP1 na condição virgem.

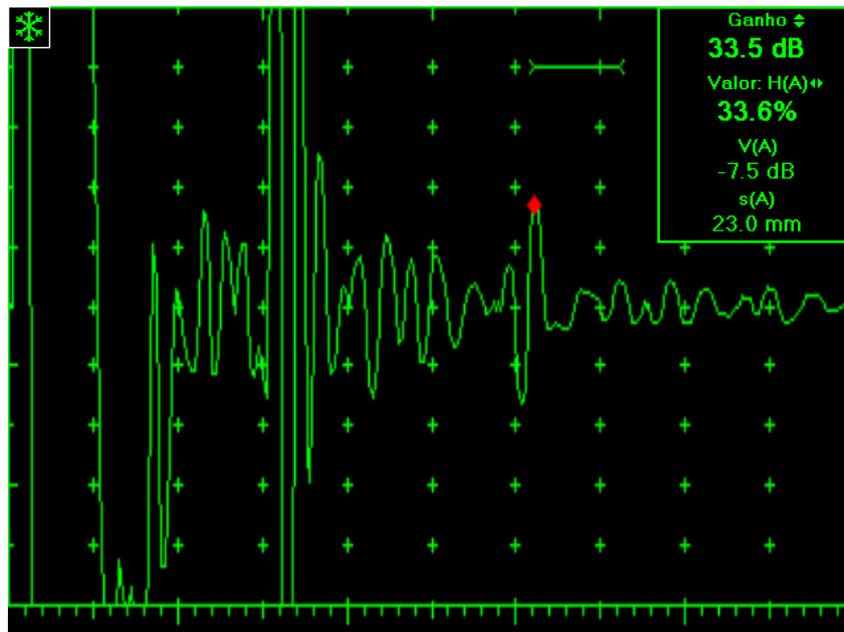


Figura 80 – A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP1 na condição virgem.

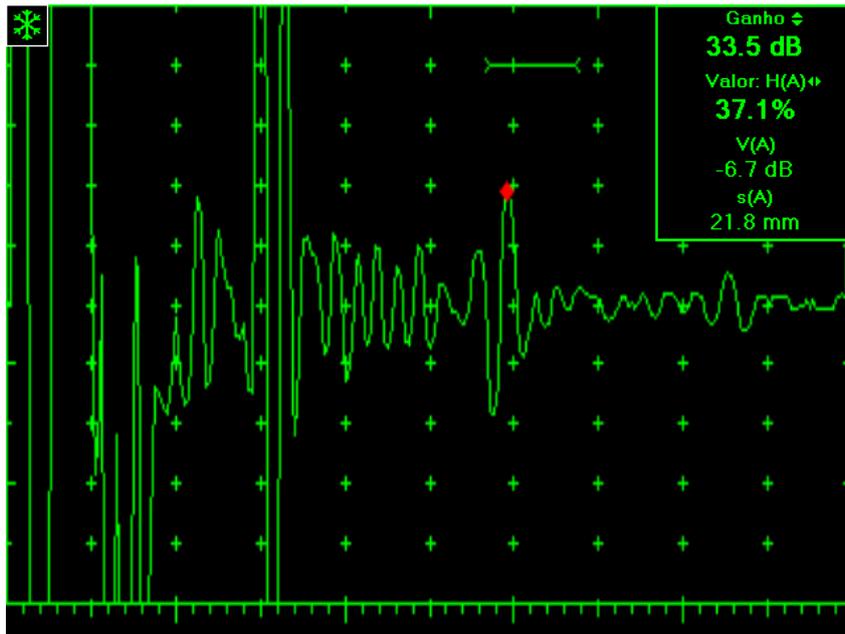


Figura 81 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP1 na condição virgem.

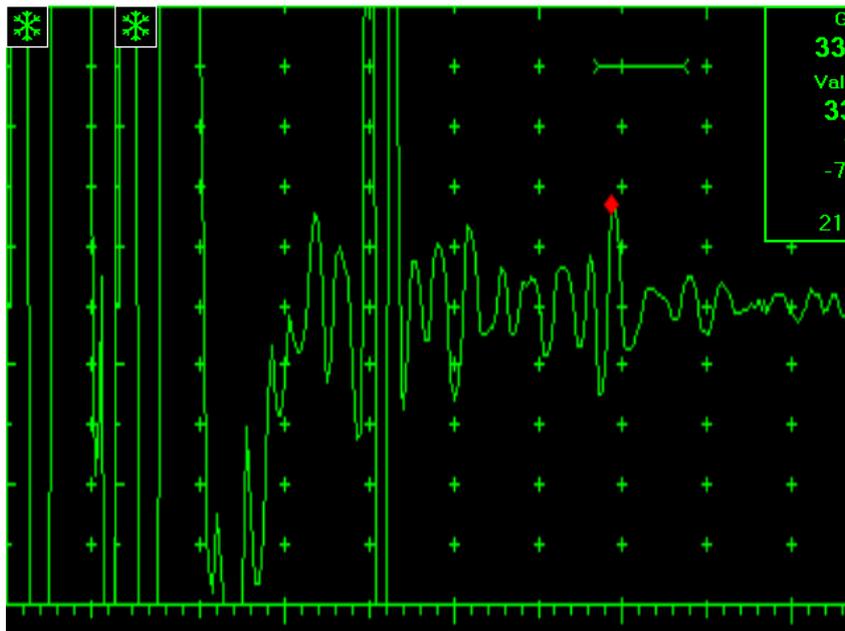


Figura 82 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP1 na condição virgem.

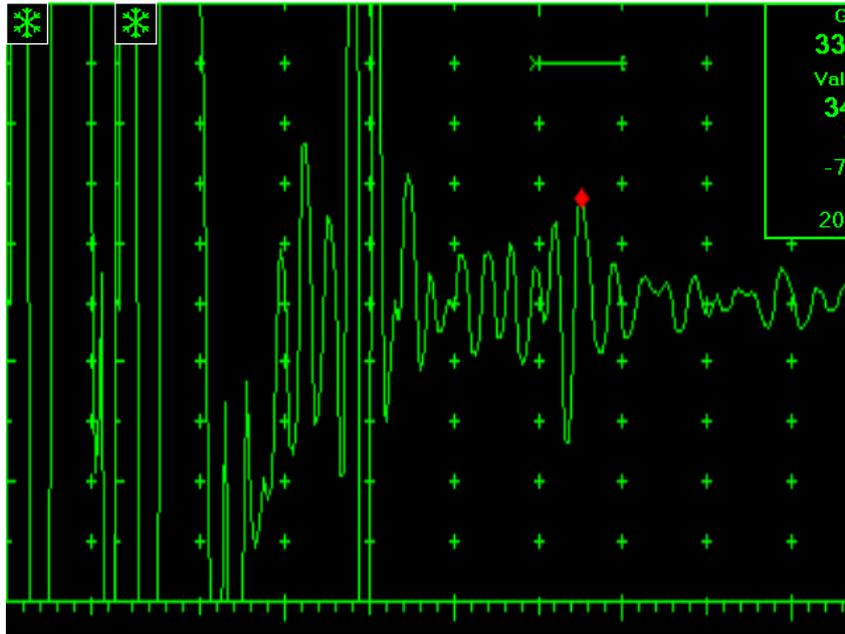


Figura 83 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP1 na condição virgem.

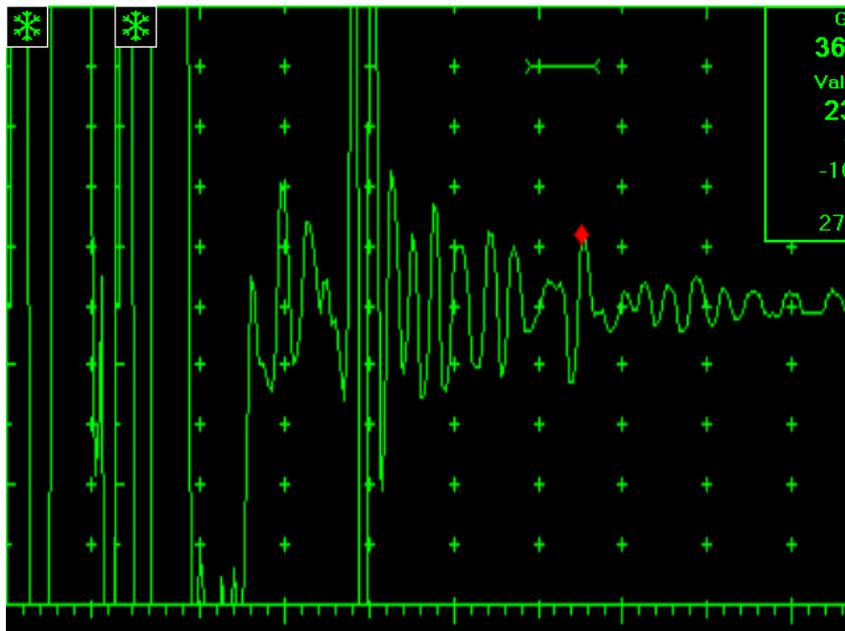


Figura 84- A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP2 na condição virgem.

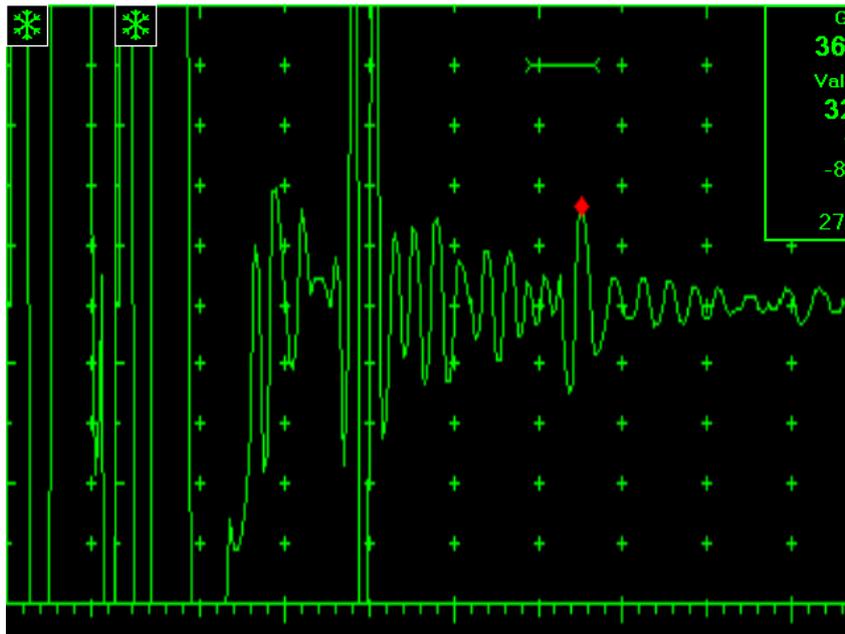


Figura 85 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP2 na condição virgem.

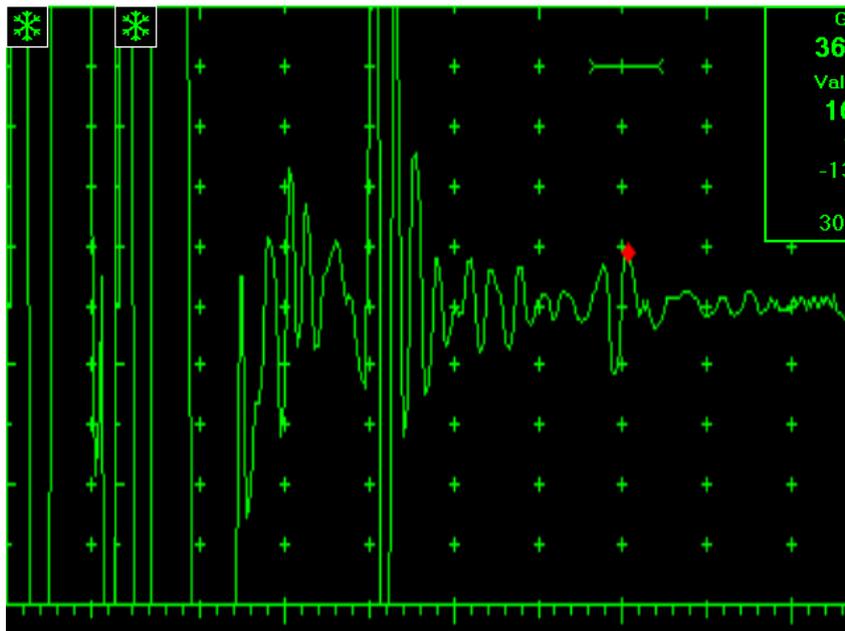


Figura 86 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP2 na condição virgem.

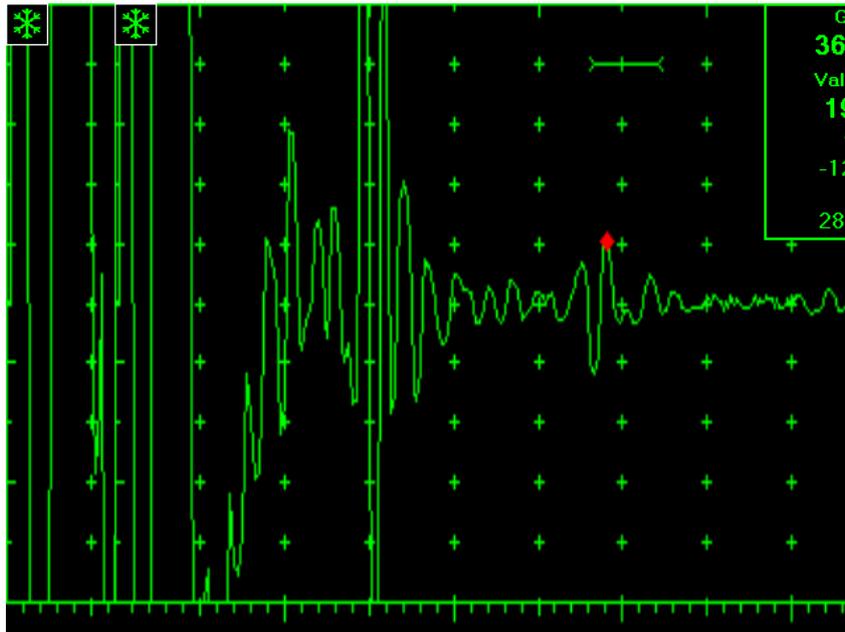


Figura 87 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP2 na condição virgem.

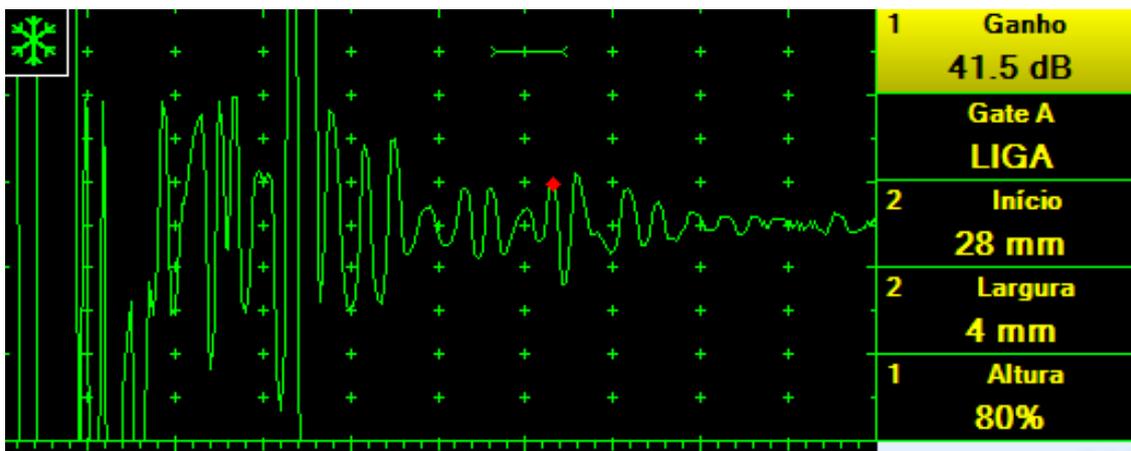


Figura 88 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP2 na condição virgem.

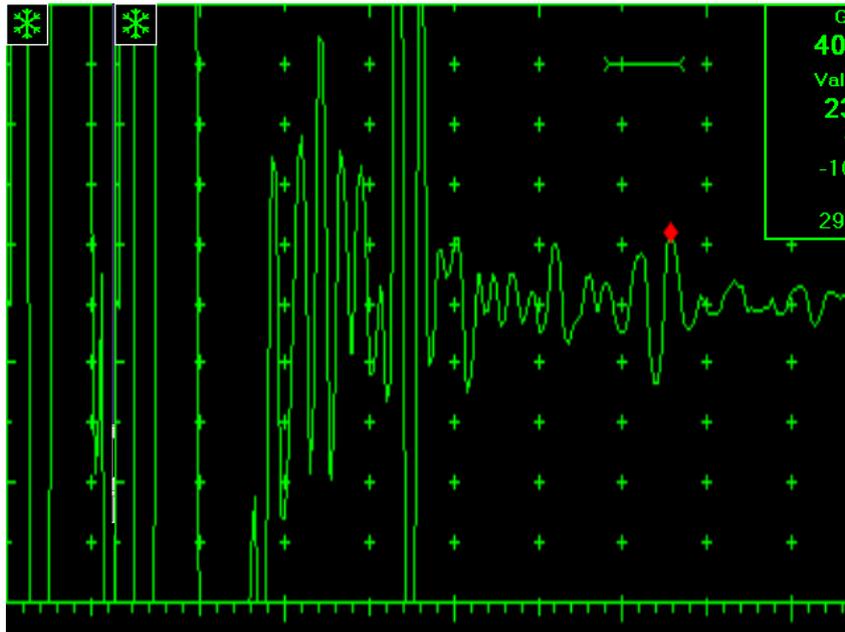


Figura 89- A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP3 na condição virgem.

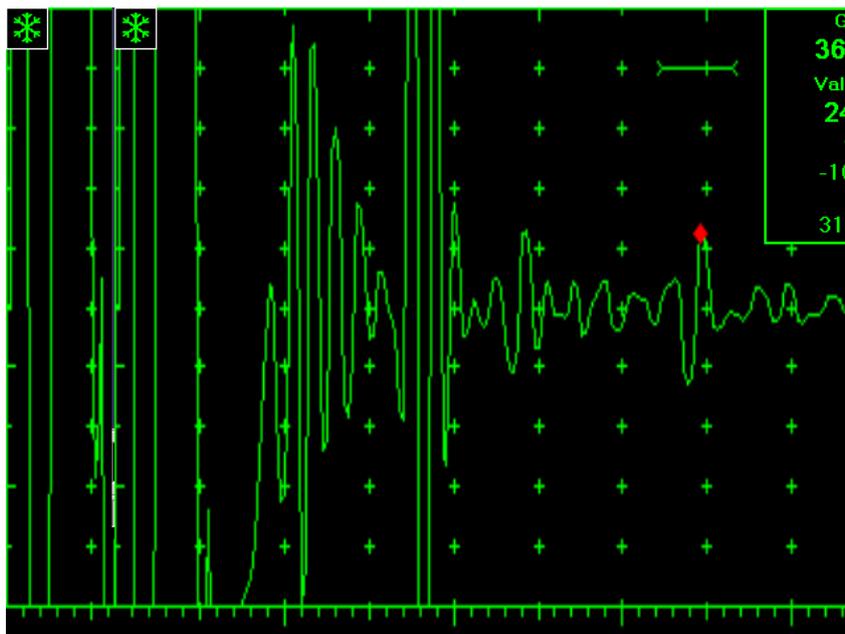


Figura 90 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP3 na condição virgem.

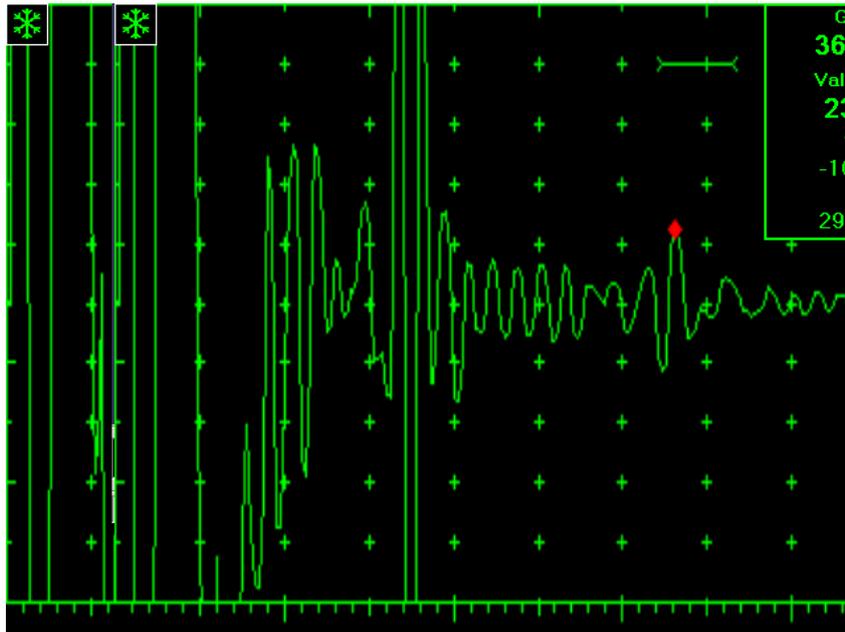


Figura 91 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP3 na condição virgem.

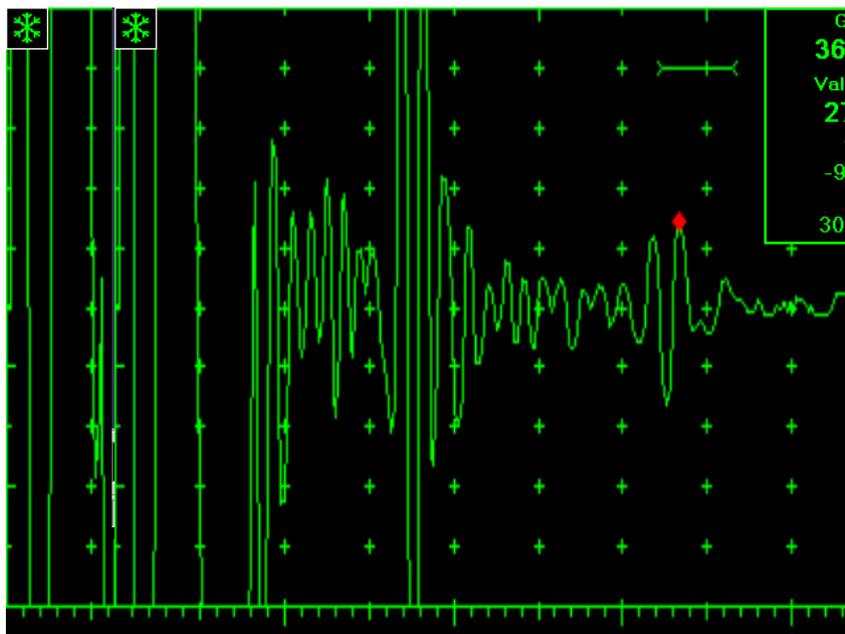


Figura 92 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP3 na condição virgem.

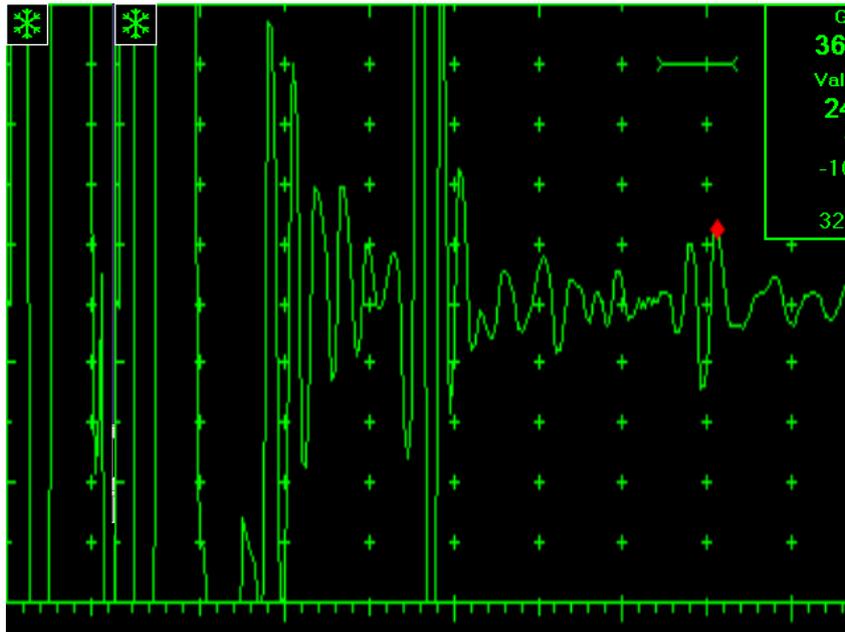


Figura 93 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP3 na condição virgem.

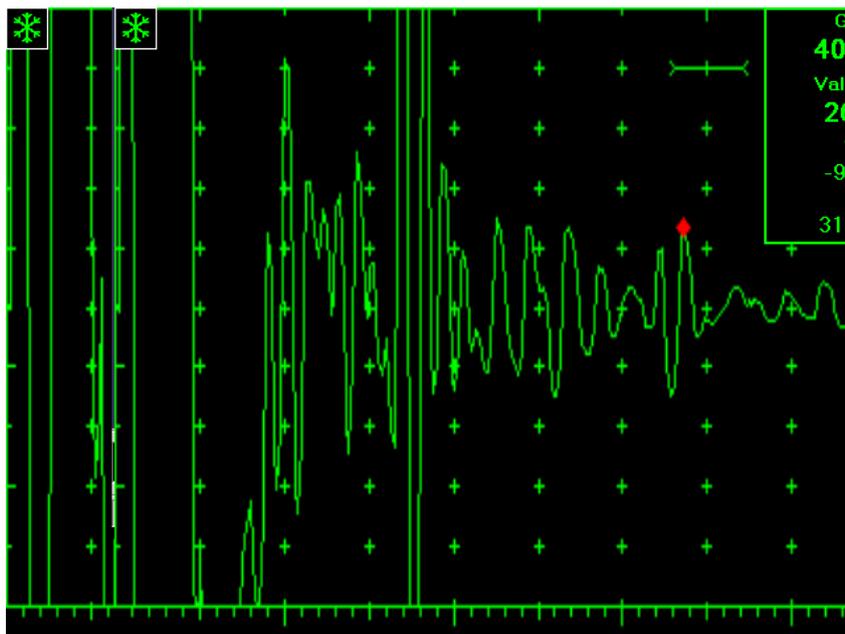


Figura 94 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP4 na condição virgem.

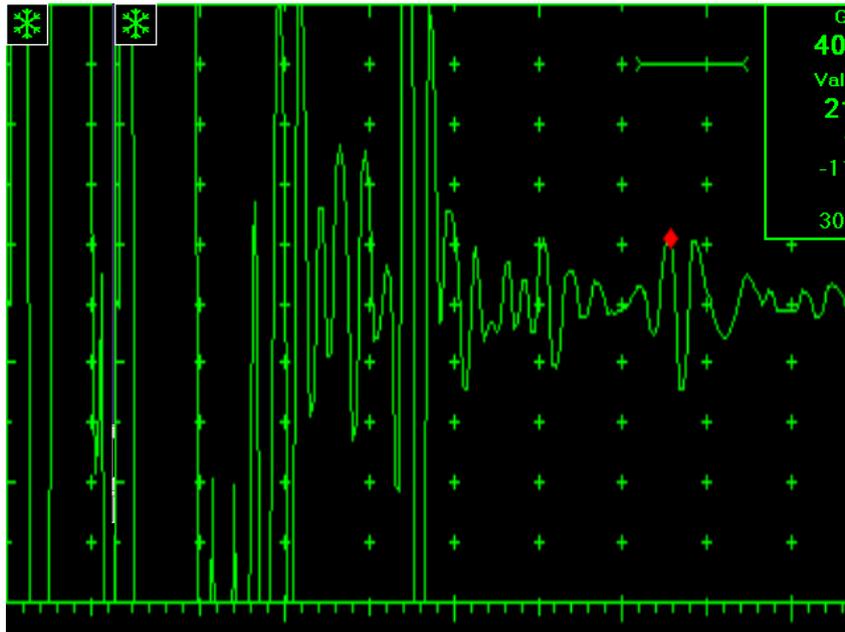


Figura 95 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP4 na condição virgem.

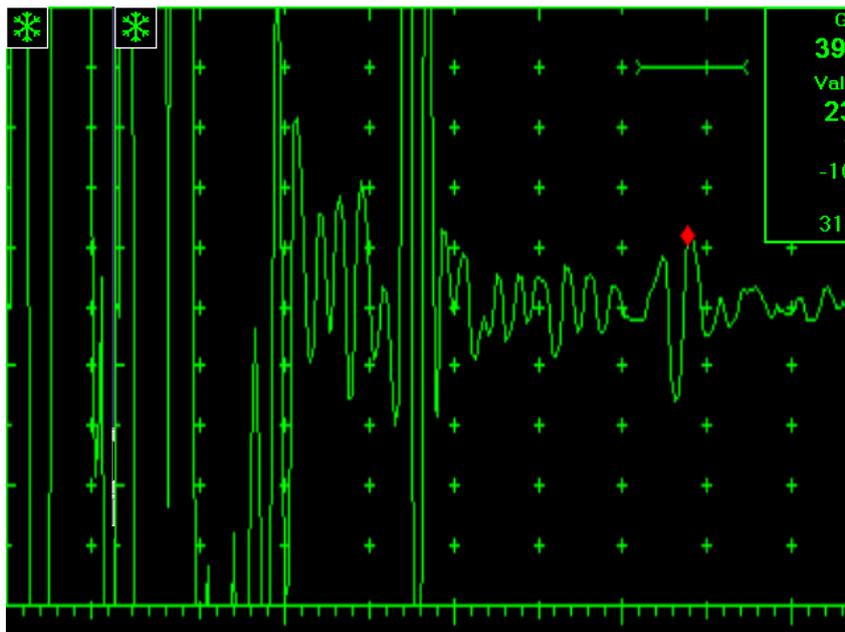


Figura 96 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP4 na condição virgem.

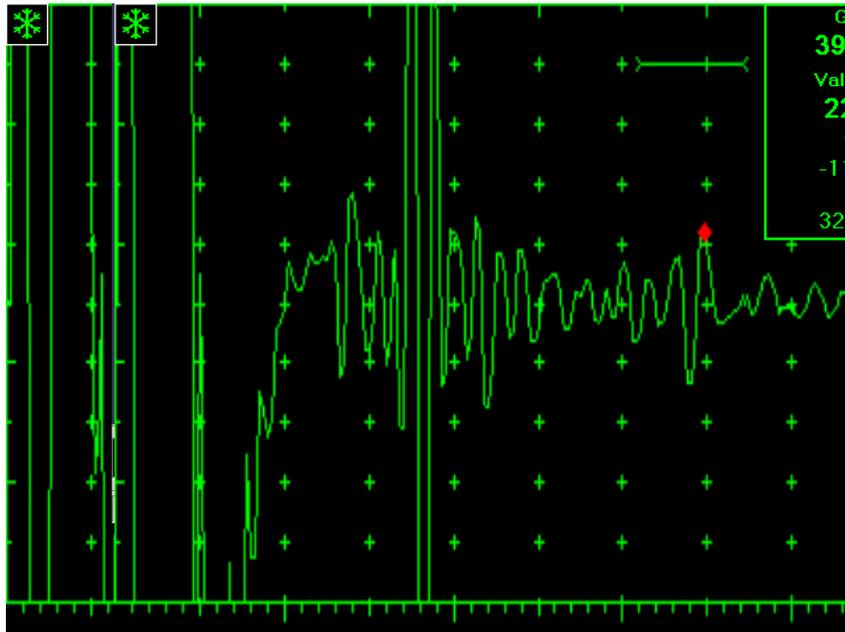


Figura 97 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP4 na condição virgem.

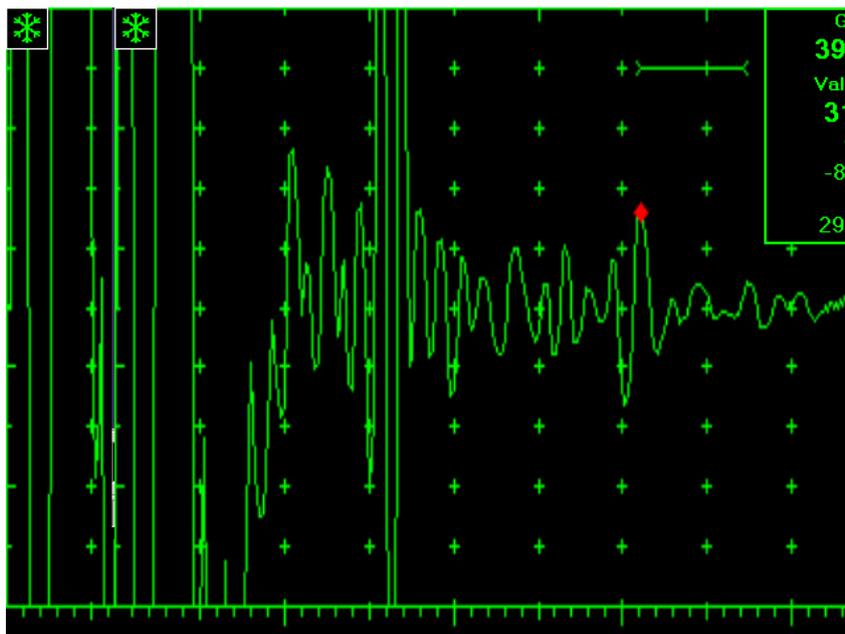


Figura 98 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP4 na condição virgem.

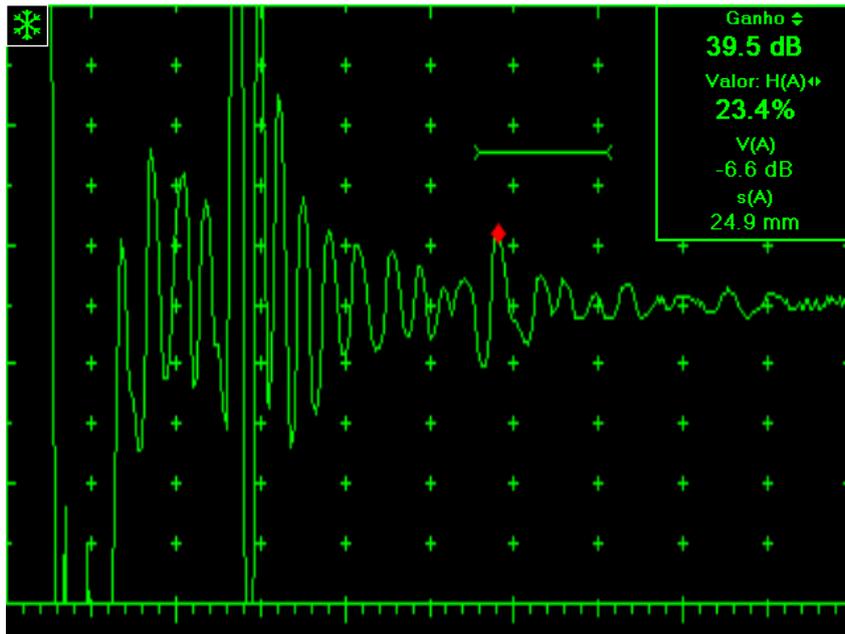


Figura 99 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP2 na condição envelhecido 4 meses.

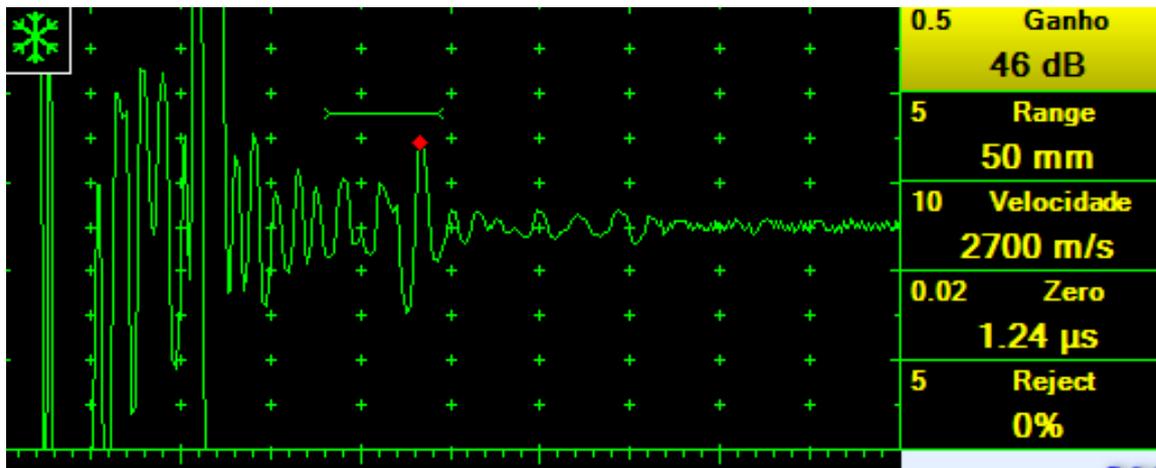


Figura 100 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP2 na condição envelhecido 4 meses.

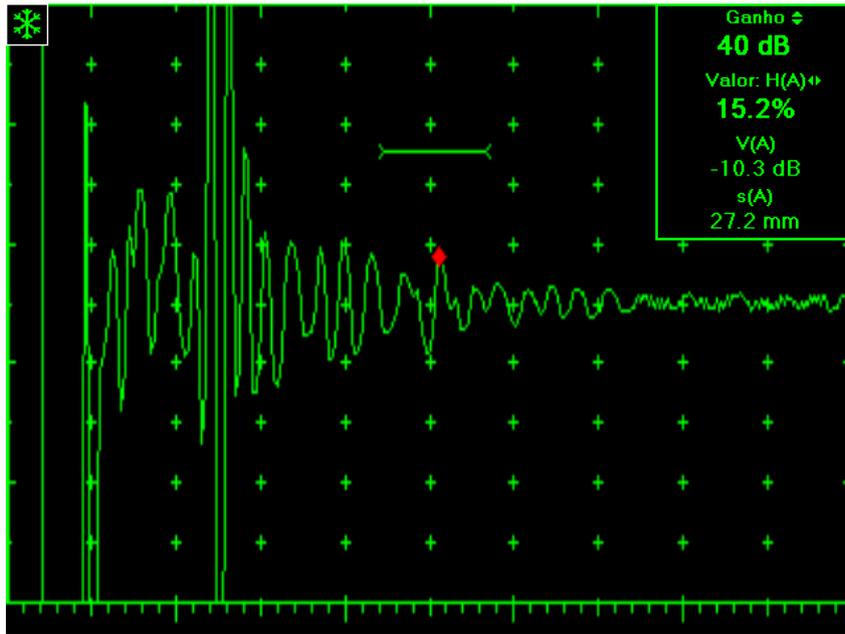


Figura 101 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP2 na condição envelhecido 4 meses.

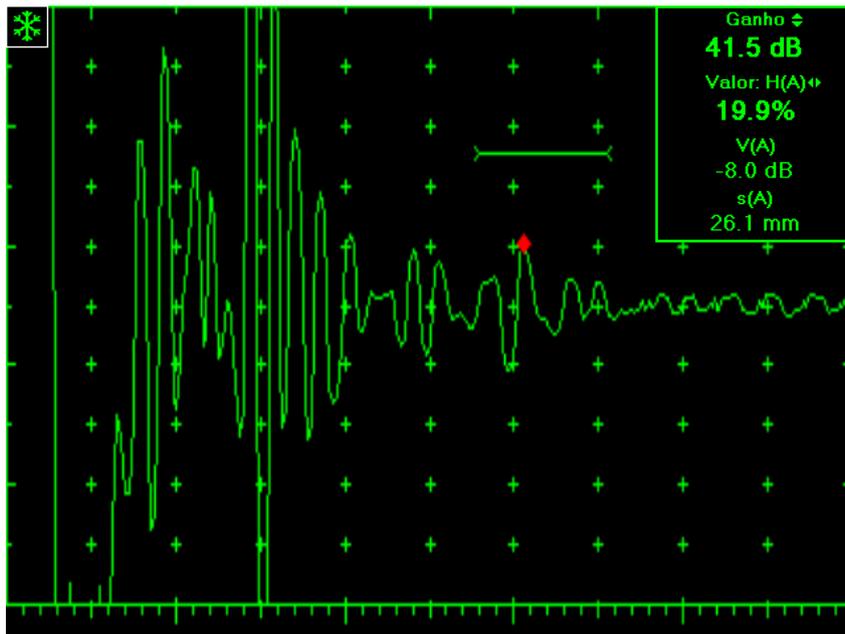


Figura 102 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP2 na condição envelhecido 4 meses.

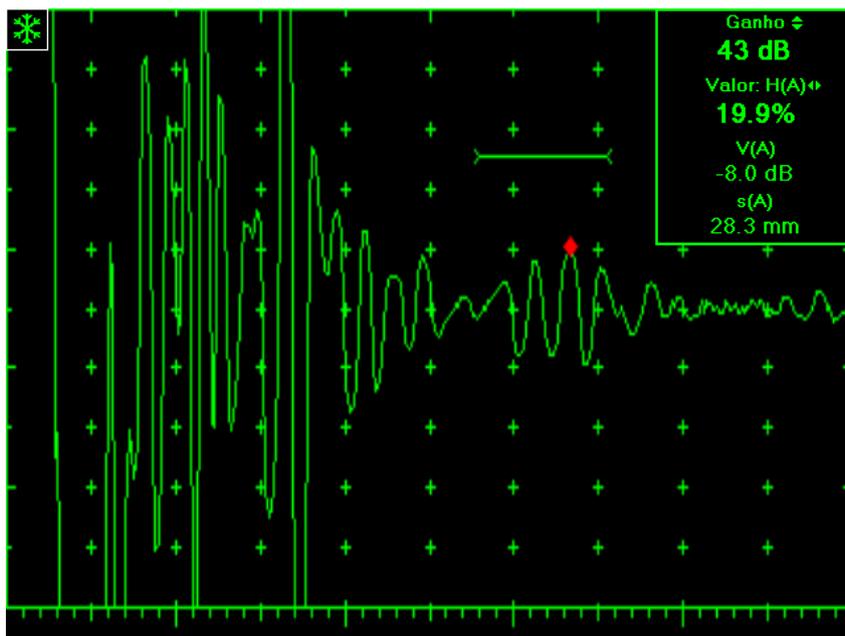


Figura 103 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP2 na condição envelhecido 4 meses.

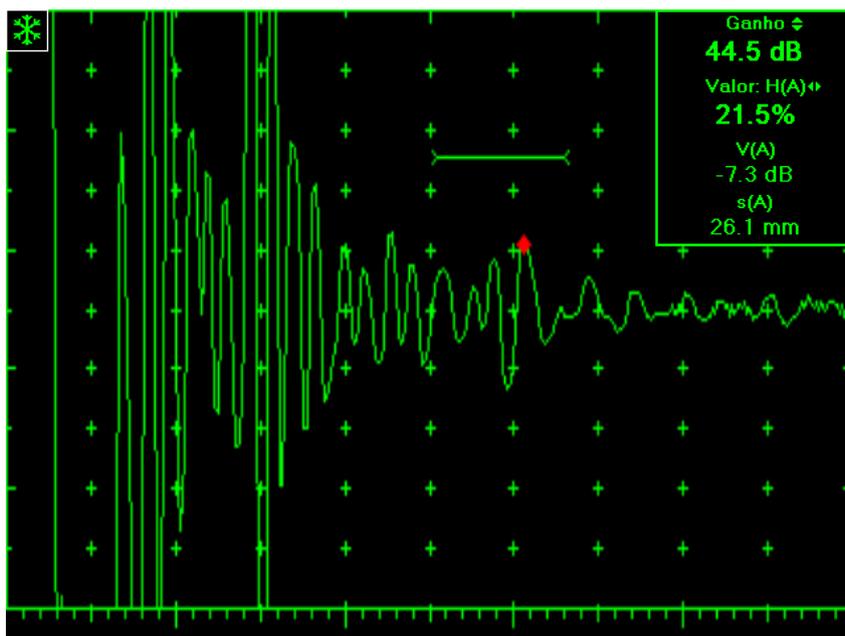


Figura 104 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP3 na condição envelhecido 6 meses.

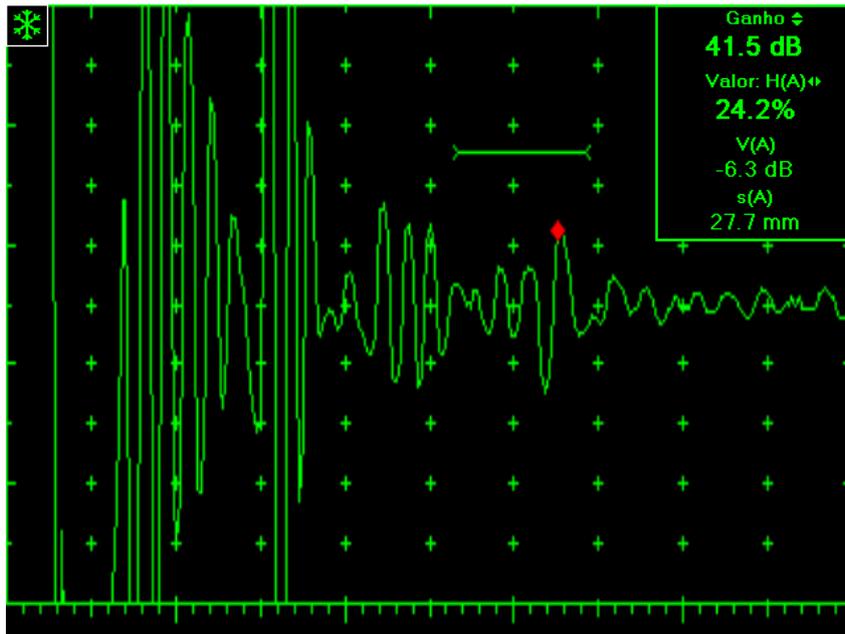


Figura 105 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP3 na condição envelhecido 6 meses.

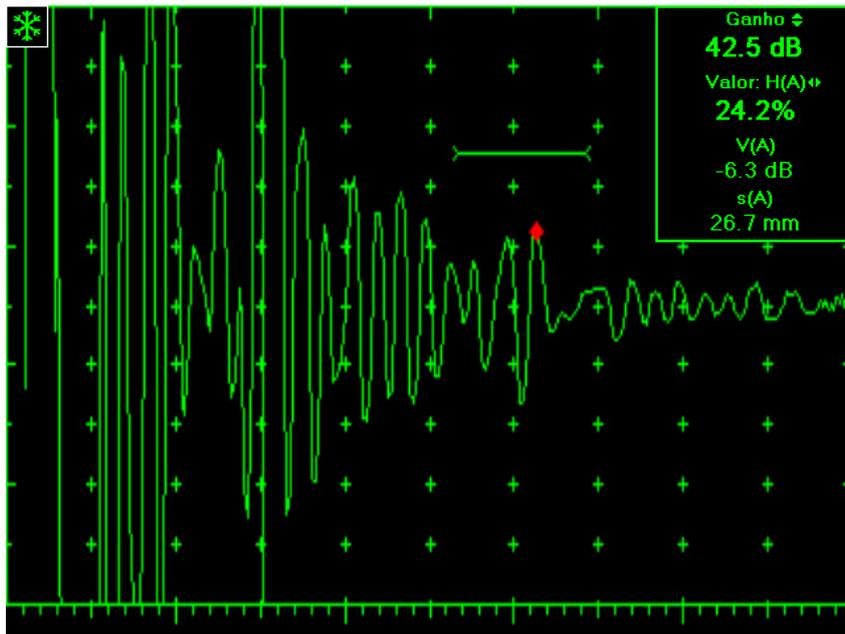


Figura 106 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP3 na condição envelhecido 6 meses.

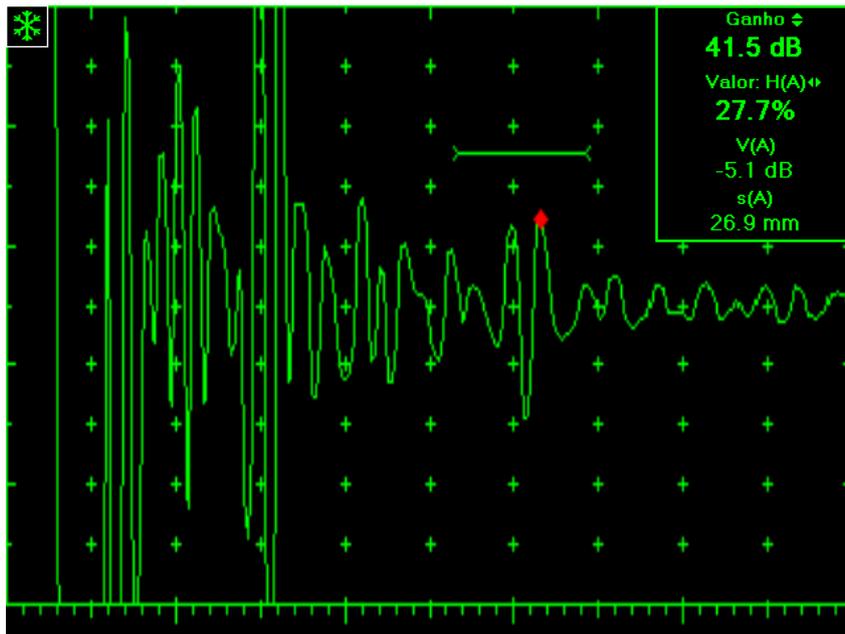


Figura 107 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP3 na condição envelhecido 6 meses.

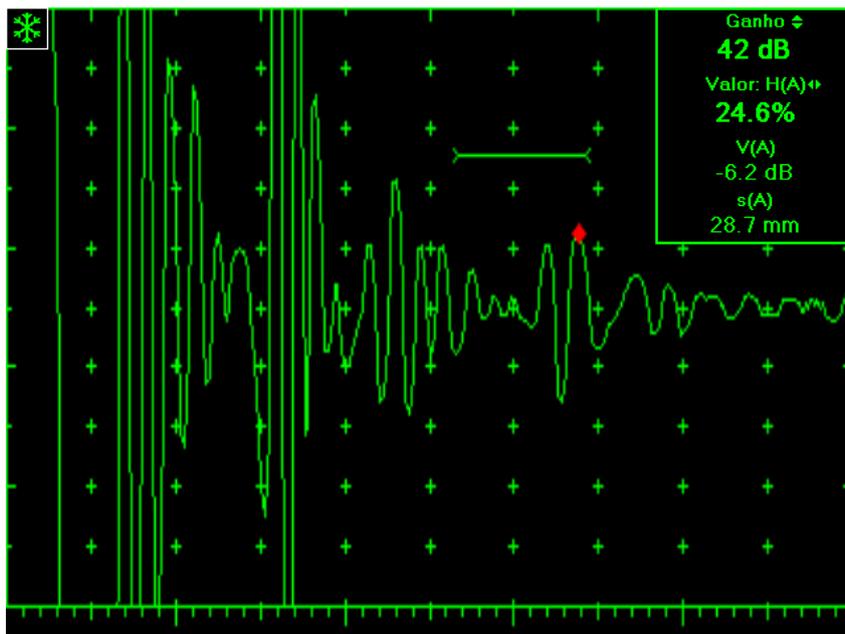


Figura 108 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP3 na condição envelhecido 6 meses.

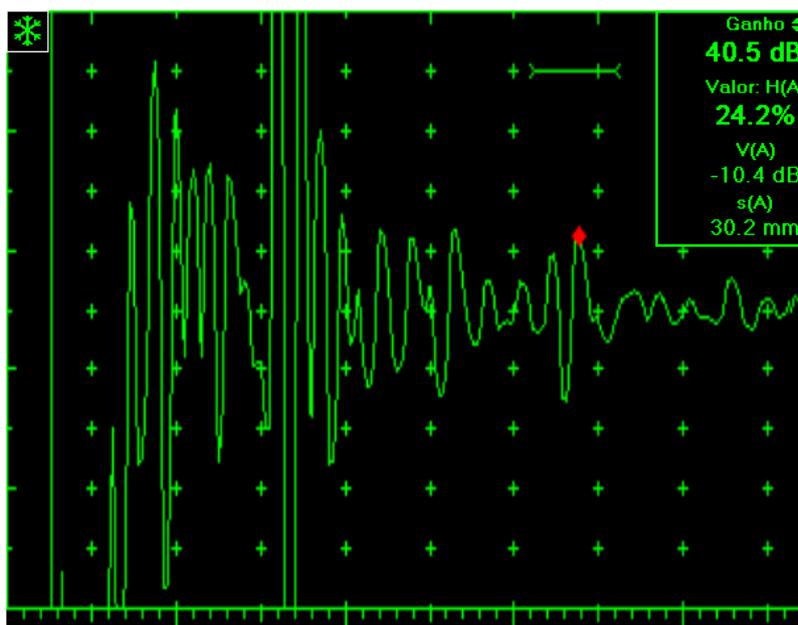


Figura 109 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 1 do CP4 na condição envelhecido 2 meses.

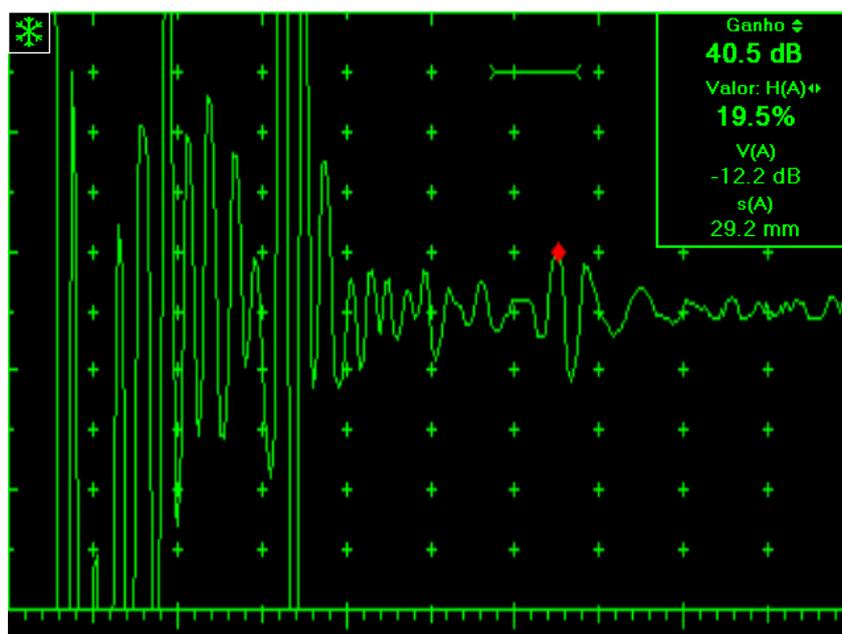


Figura 110 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 2 do CP4 na condição envelhecido 2 meses.

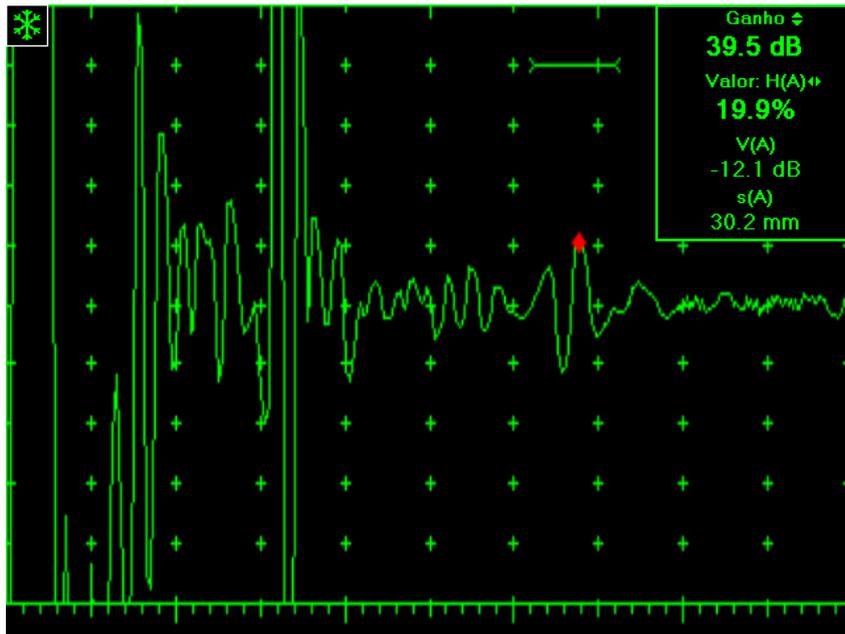


Figura 111 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 3 do CP4 na condição envelhecido 2 meses.

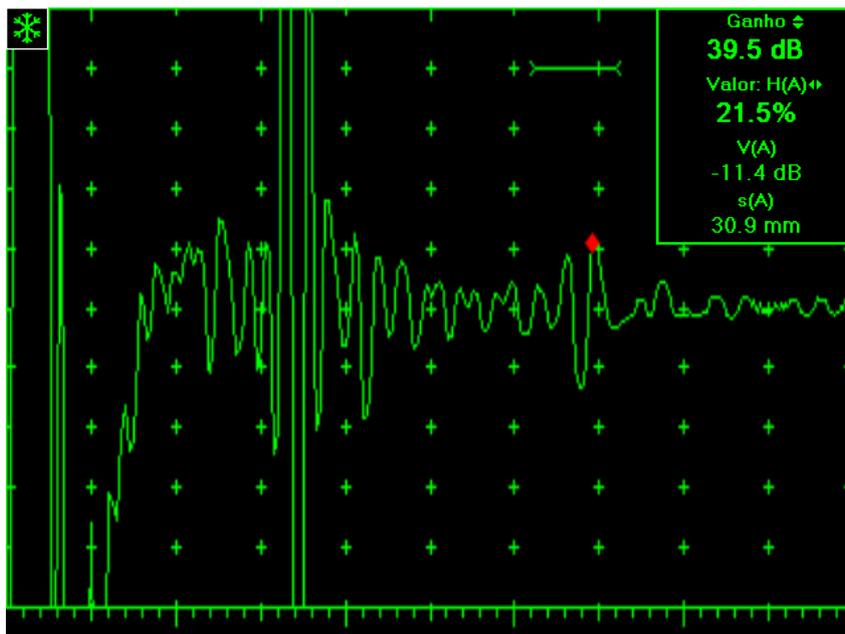


Figura 112 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 4 do CP4 na condição envelhecido 2 meses.

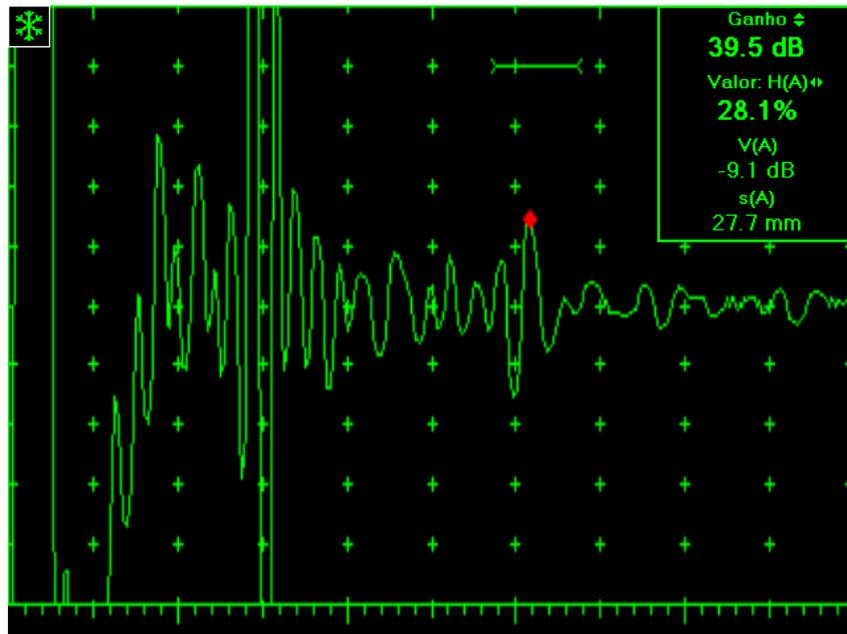


Figura 113 - A-Scan do primeiro e segundo eco de fundo. Ponto 5 do CP4 na condição envelhecido 2 meses.

## ANEXO B

Gráficos “Amplitude x Frequência” após aplicação da FFT nos sinais A-Scan coletados para cada um dos pontos monitorados, antes e após o envelhecimento dos tubos do fabricante B.

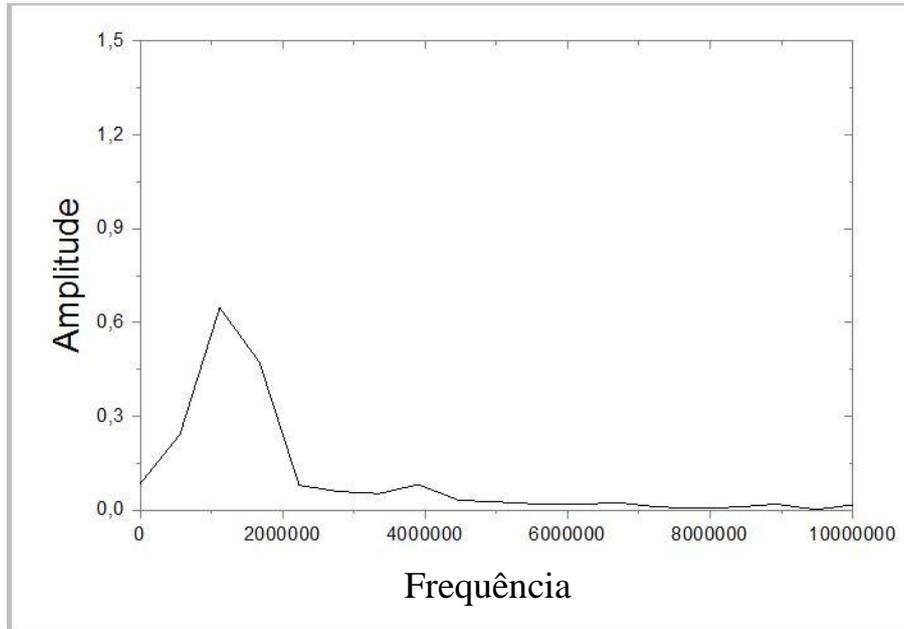


Figura 114 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo CP4, na condição virgem, antes do envelhecimento.

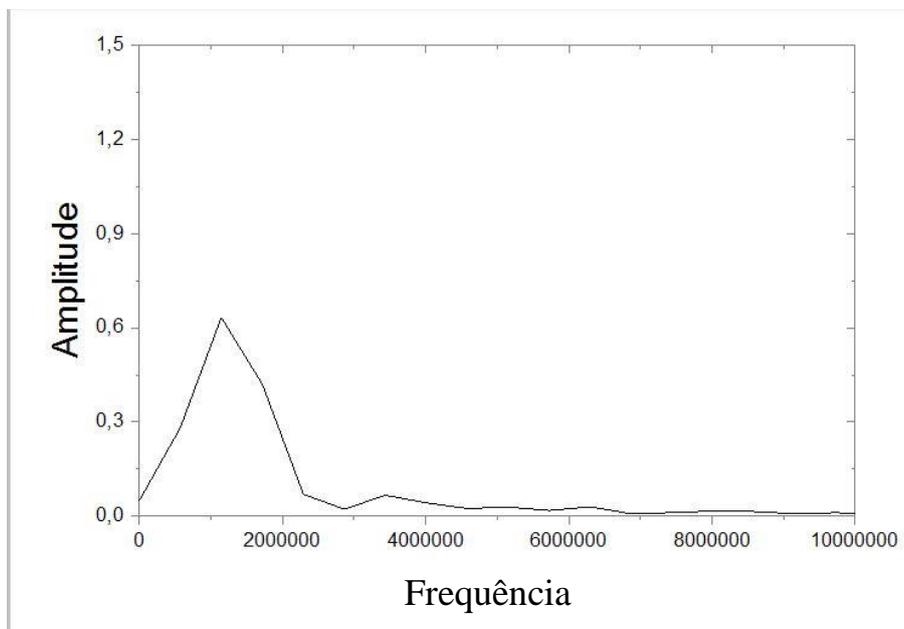


Figura 115 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 2 do tubo CP4, na condição virgem, antes do envelhecimento.

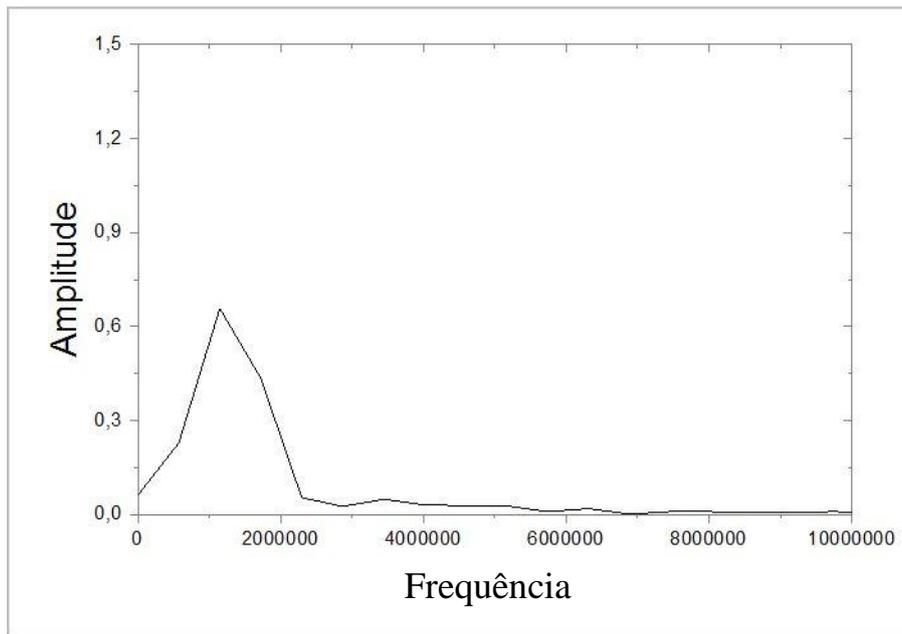


Figura 116 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 3 do tubo CP4, na condição virgem, antes do envelhecimento.

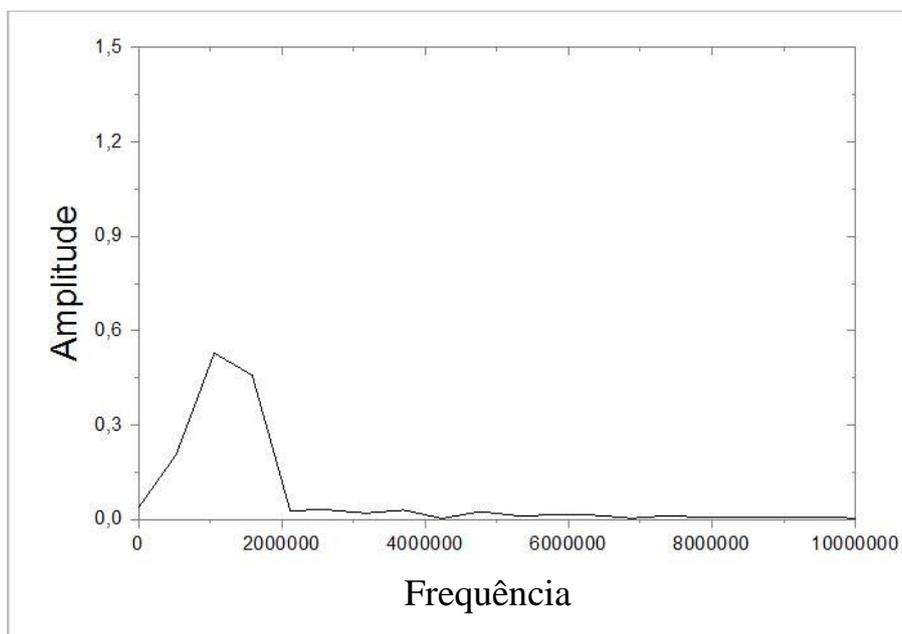


Figura 117 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 4 do tubo CP4, na condição virgem, antes do envelhecimento.

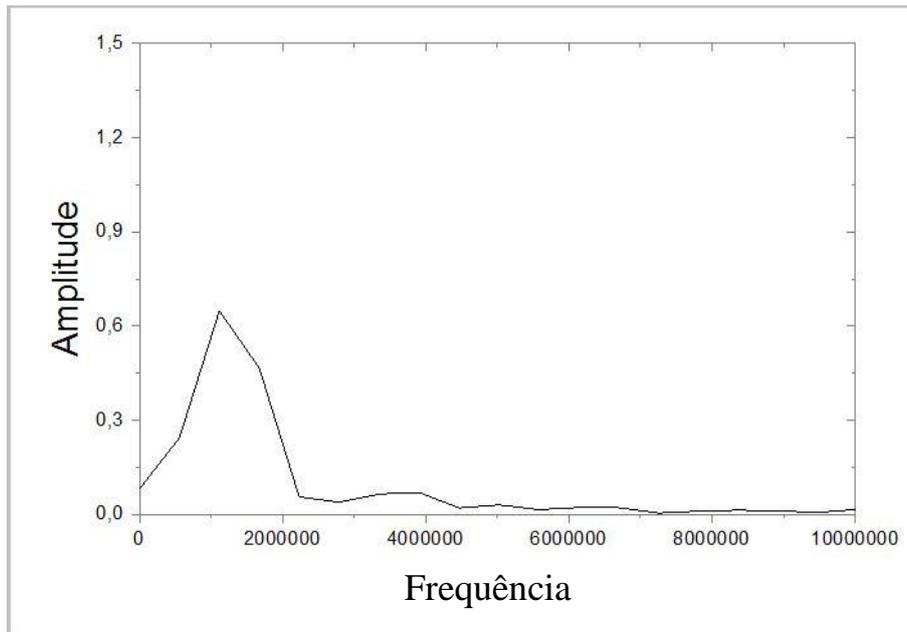


Figura 118 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 5 do tubo CP4, na condição virgem, antes do envelhecimento.

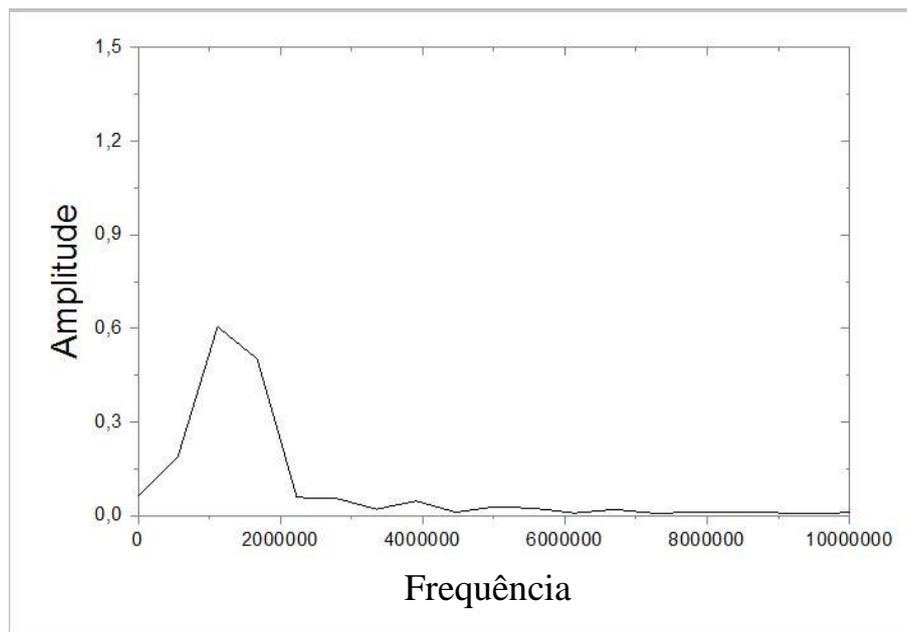


Figura 119 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo CP2, na condição virgem, antes do envelhecimento.

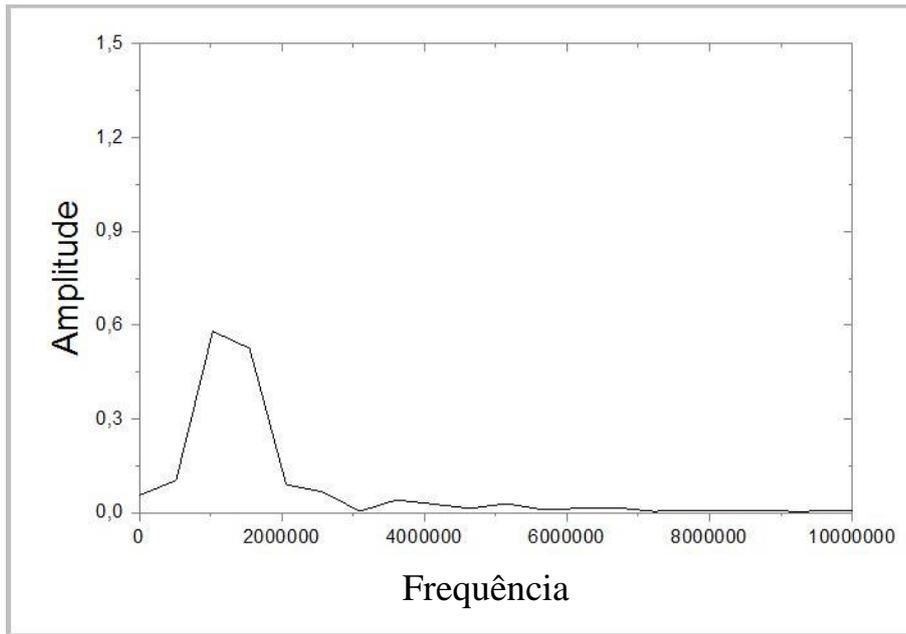


Figura 120 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 2 do tubo CP2, na condição virgem, antes do envelhecimento.

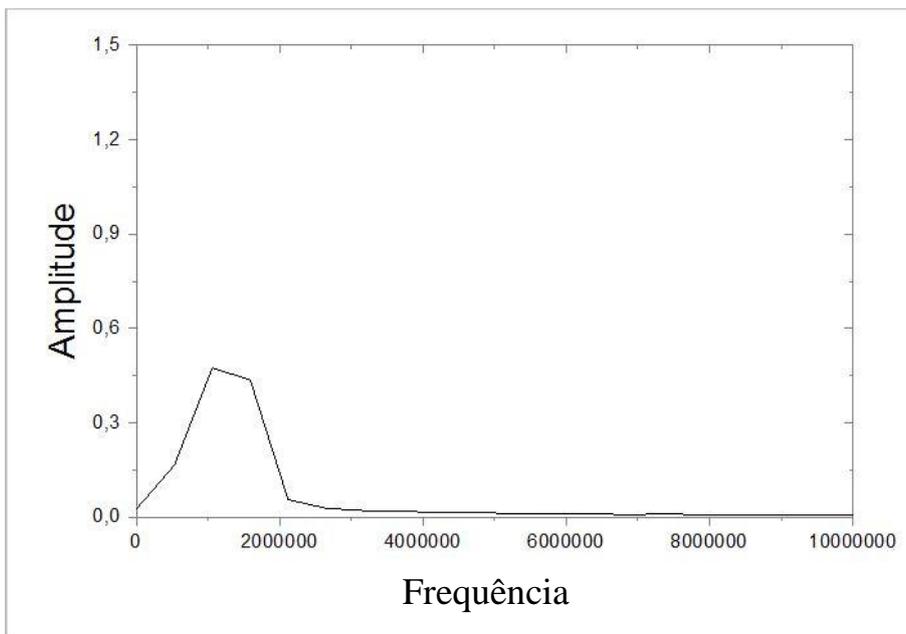


Figura 121 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 3 do tubo CP2, na condição virgem, antes do envelhecimento.

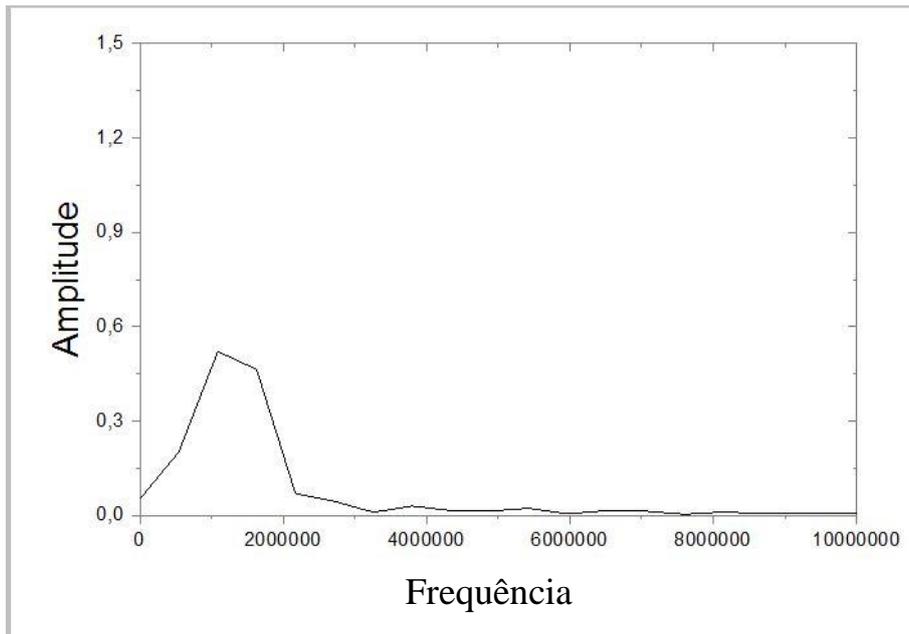


Figura 122 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 4 do tubo CP2, na condição virgem, antes do envelhecimento.

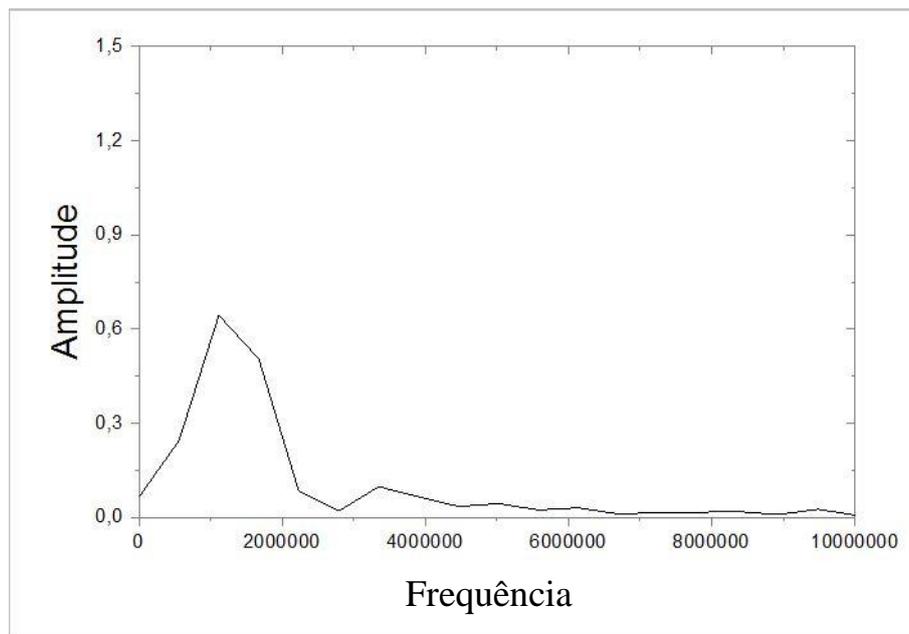


Figura 123 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 5 do tubo CP2, na condição virgem, antes do envelhecimento.

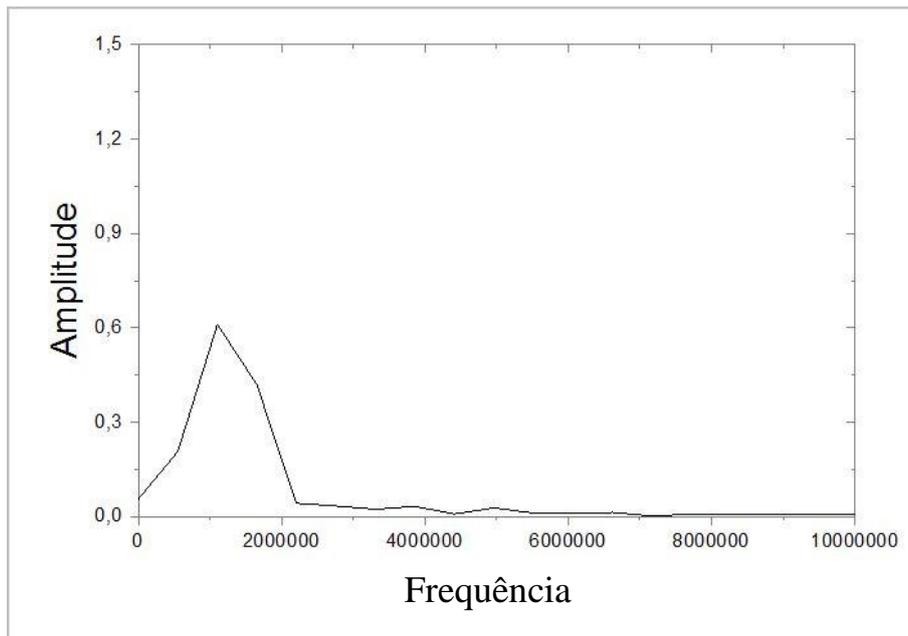


Figura 124 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo CP3, na condição virgem, antes do envelhecimento.

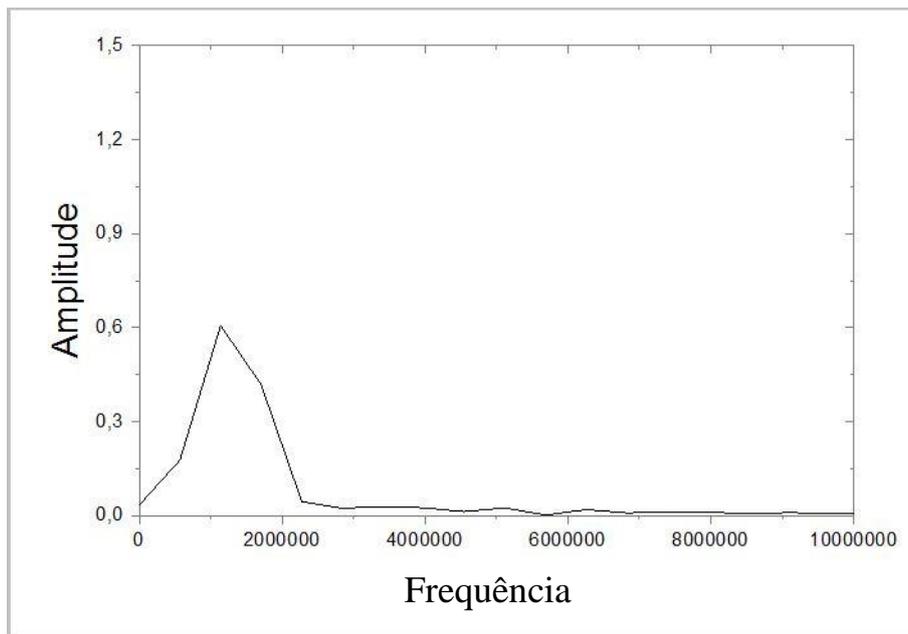


Figura 125 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 2 do tubo CP3, na condição virgem, antes do envelhecimento.

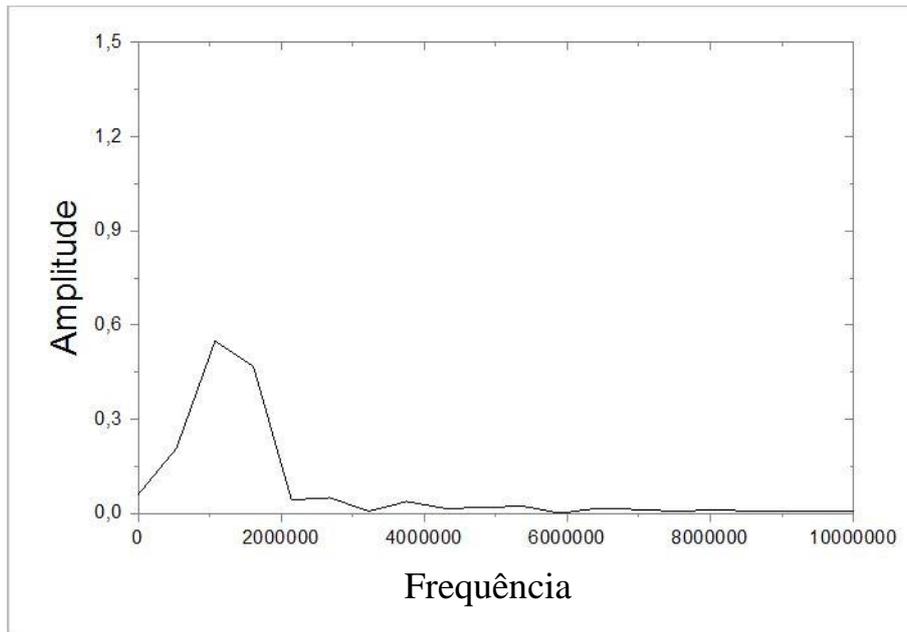


Figura 126 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 3 do tubo CP3, na condição virgem, antes do envelhecimento.

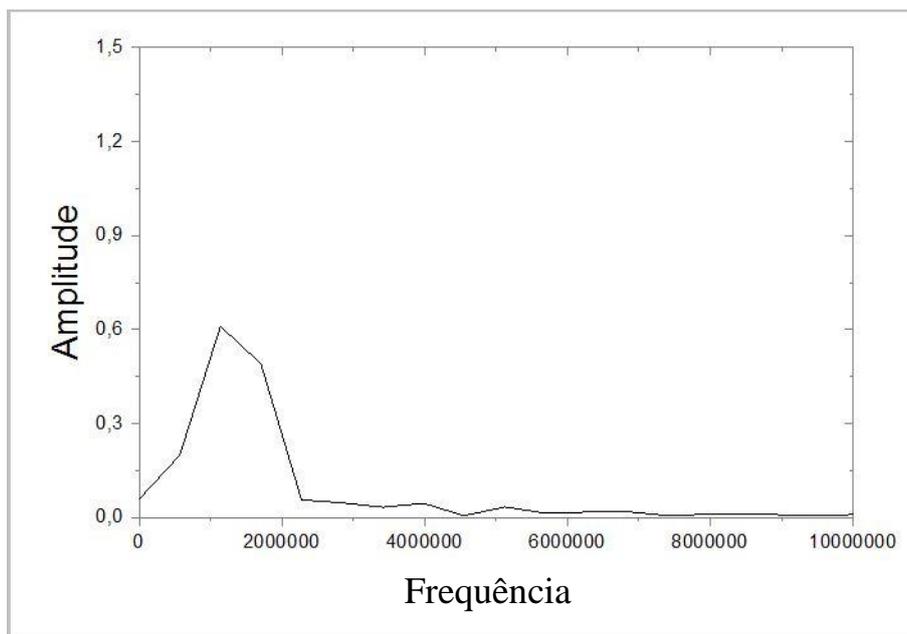


Figura 127 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 4 do tubo CP3, na condição virgem, antes do envelhecimento.

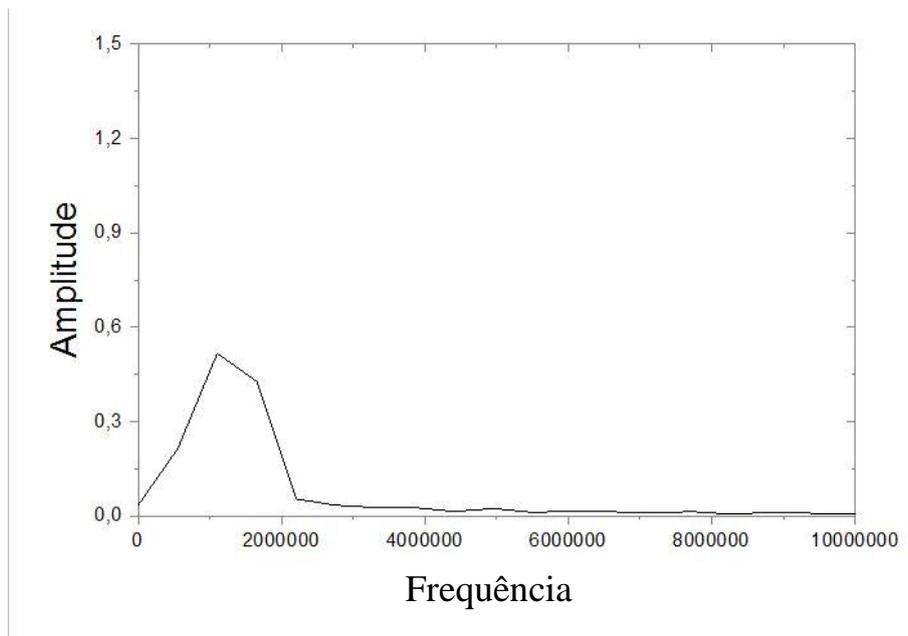


Figura 128 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 5 do tubo CP3, na condição virgem, antes do envelhecimento.

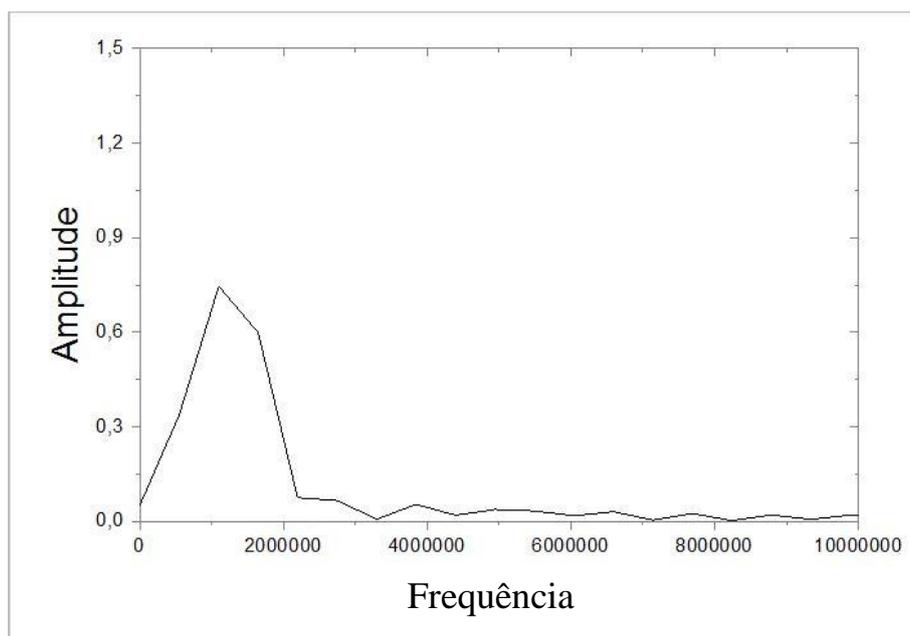


Figura 129 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo CP4, na condição envelhecido por 2 meses.

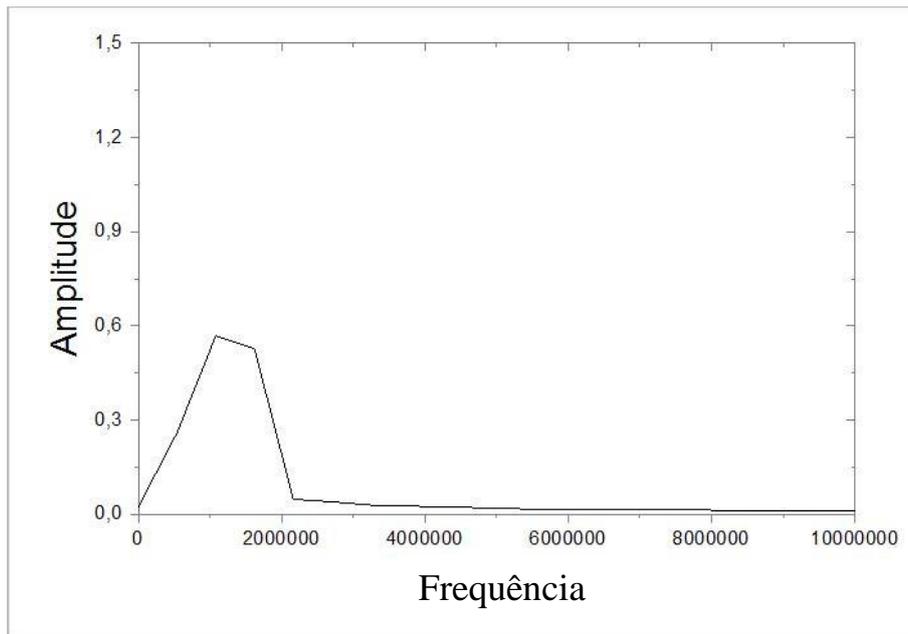


Figura 130 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 2 do tubo CP4, na condição envelhecido por 2 meses.

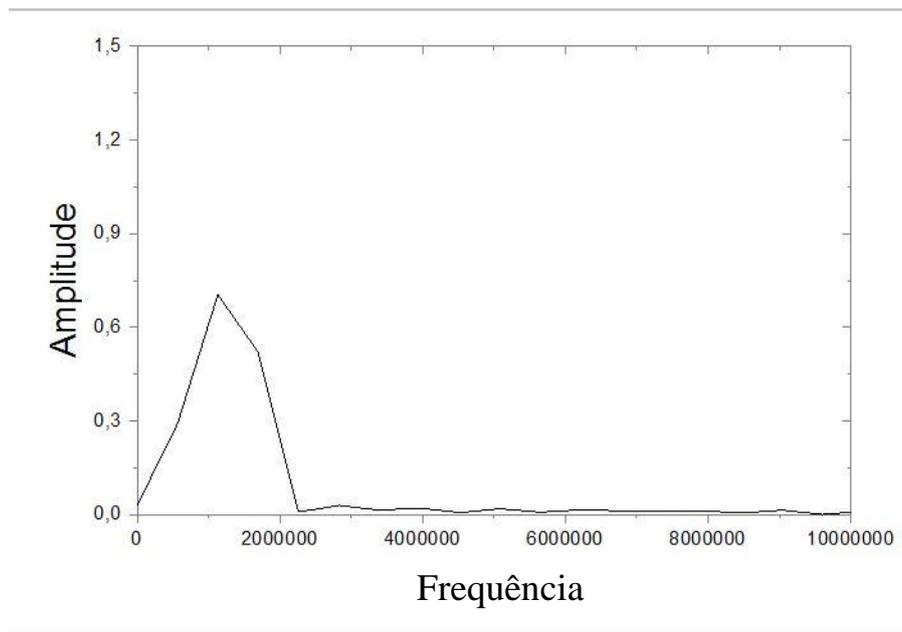


Figura 131 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 3 do tubo CP4, na condição envelhecido por 2 meses.

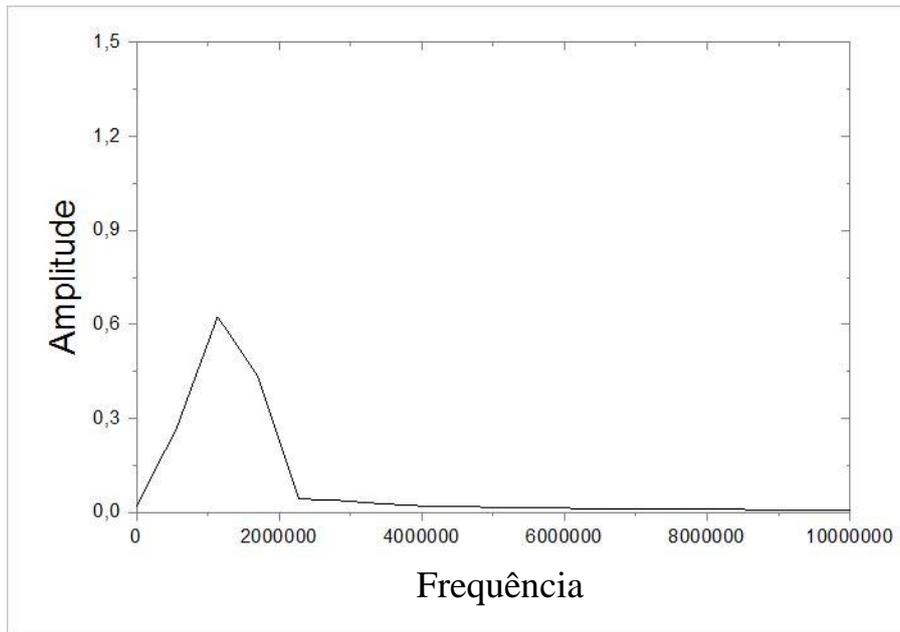


Figura 132 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 4 do tubo CP4, na condição envelhecido por 2 meses.

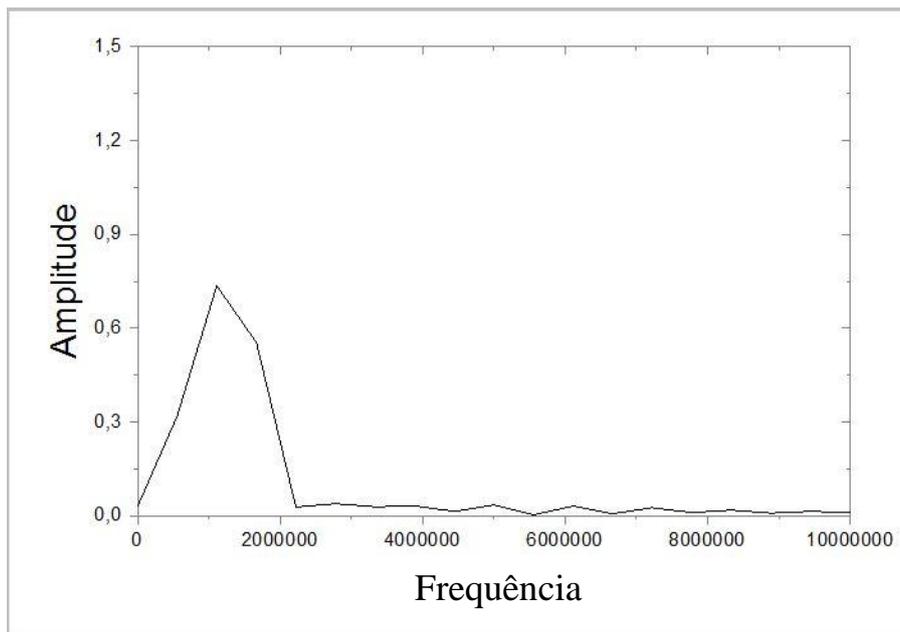


Figura 133 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 5 do tubo CP4, na condição envelhecido por 2 meses.

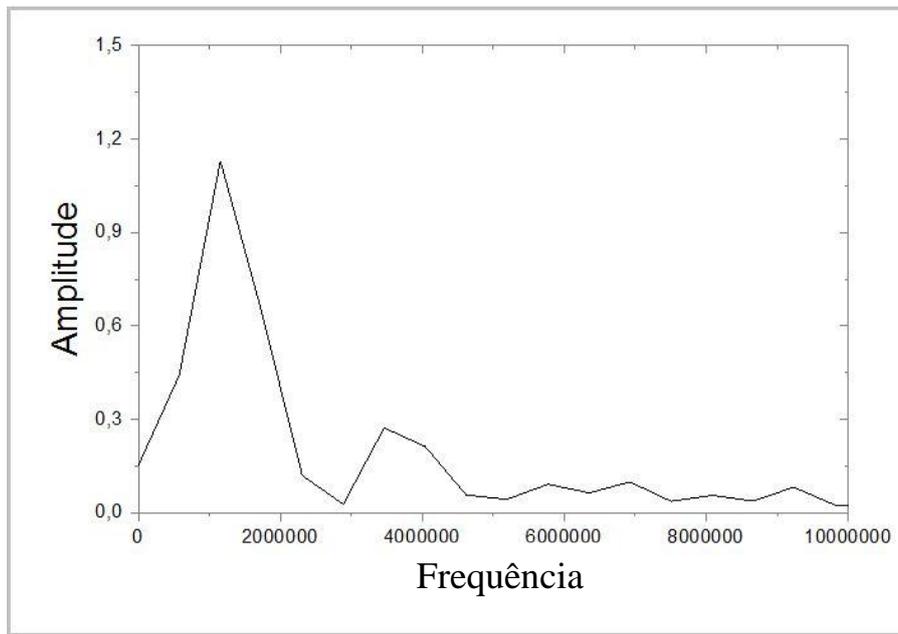


Figura 134 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo CP2, na condição envelhecido por 4 meses.

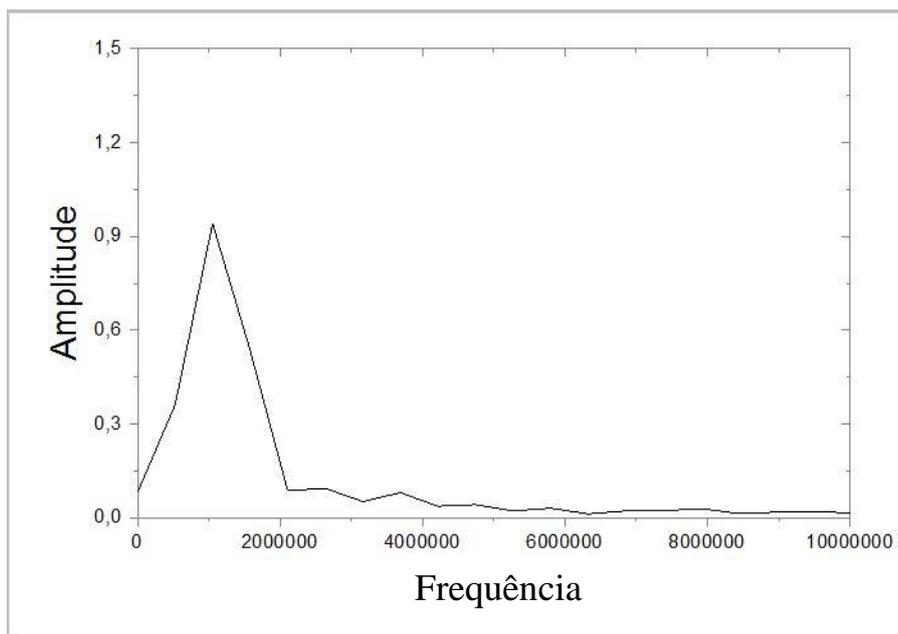


Figura 135 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 2 do tubo CP2, na condição envelhecido por 4 meses.

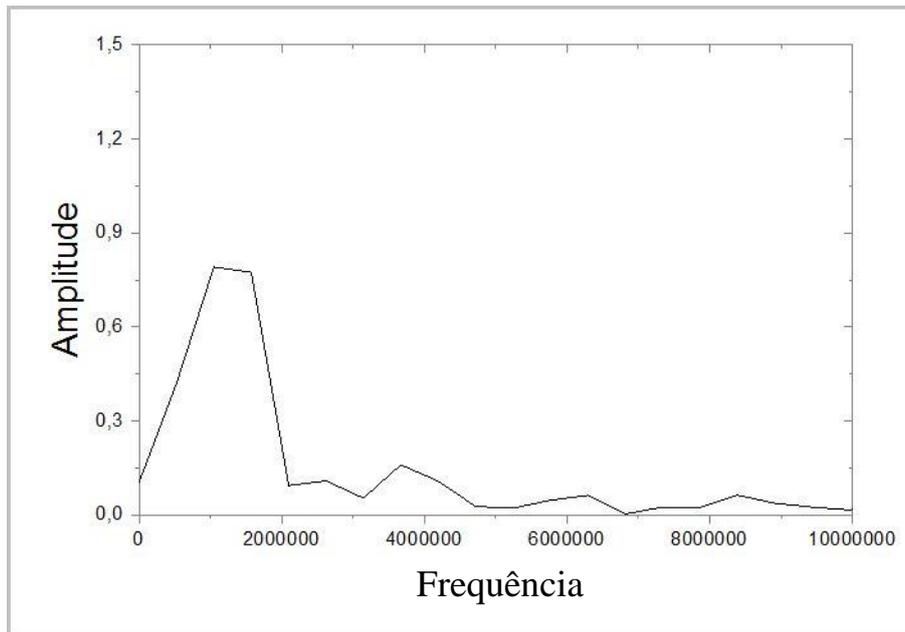


Figura 136 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 3 do tubo CP2, na condição envelhecido por 4 meses.

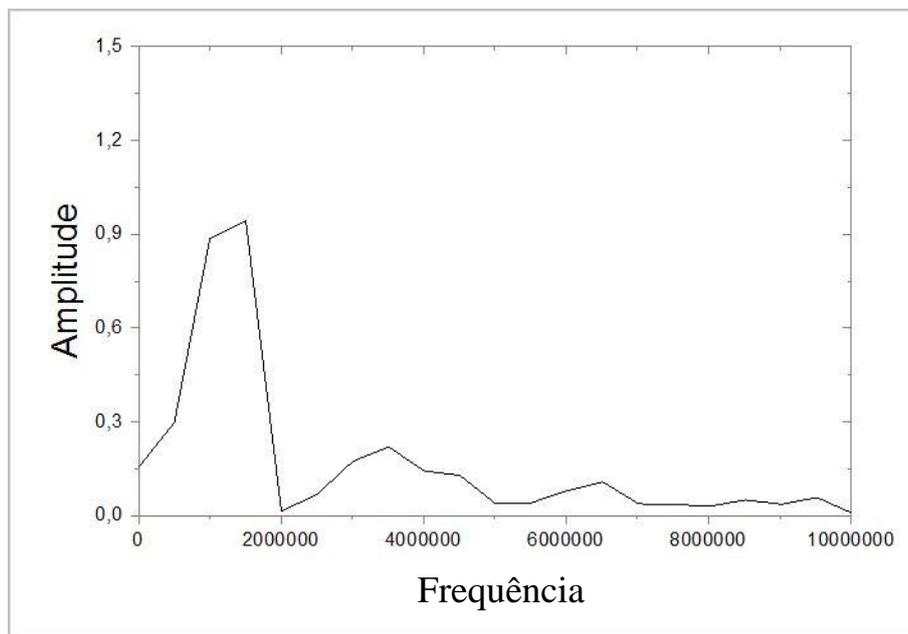


Figura 137 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 4 do tubo CP2, na condição envelhecido por 4 meses.

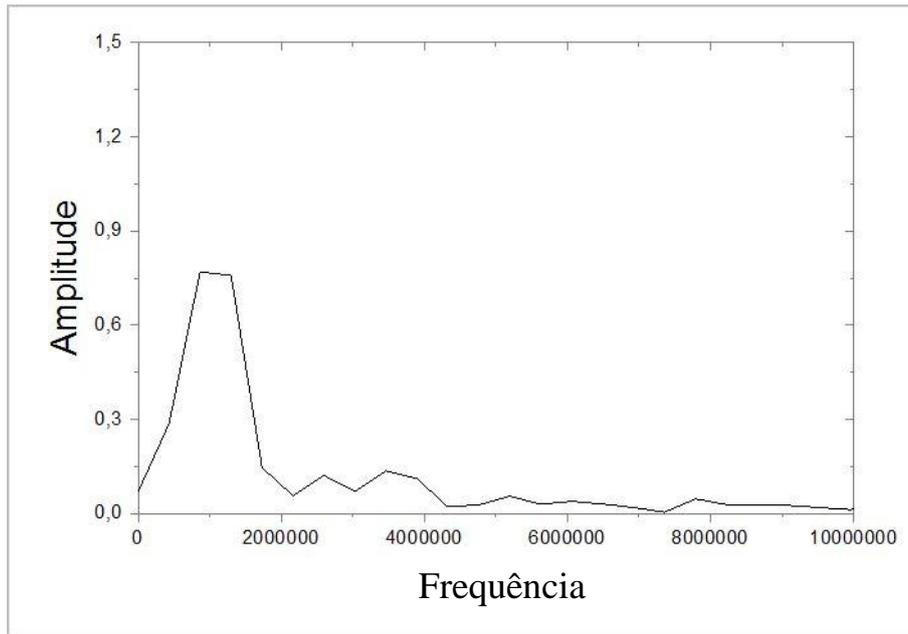


Figura 138 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 5 do tubo CP2, na condição envelhecido por 4 meses.

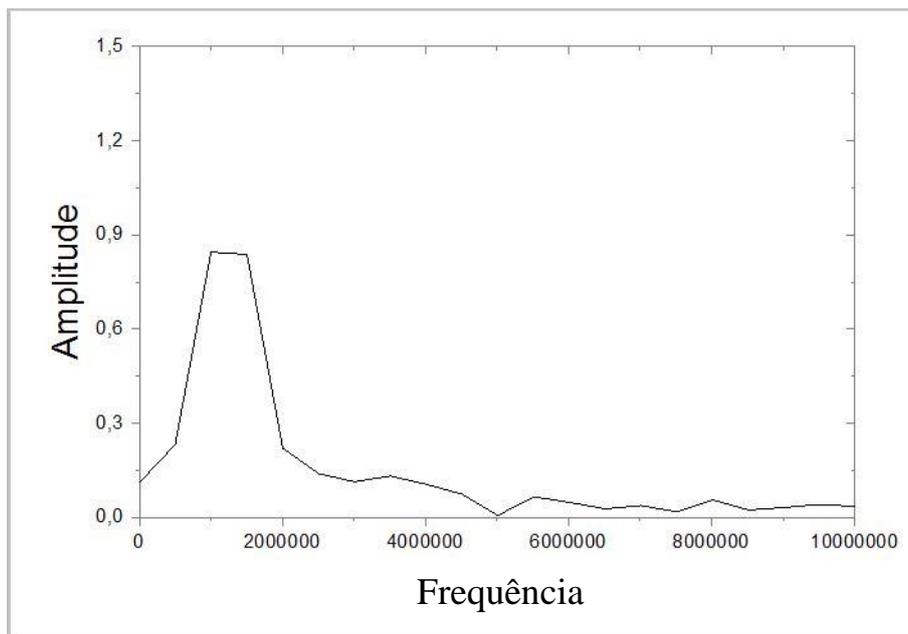


Figura 139 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 1 do tubo CP3, na condição envelhecido por 6 meses.

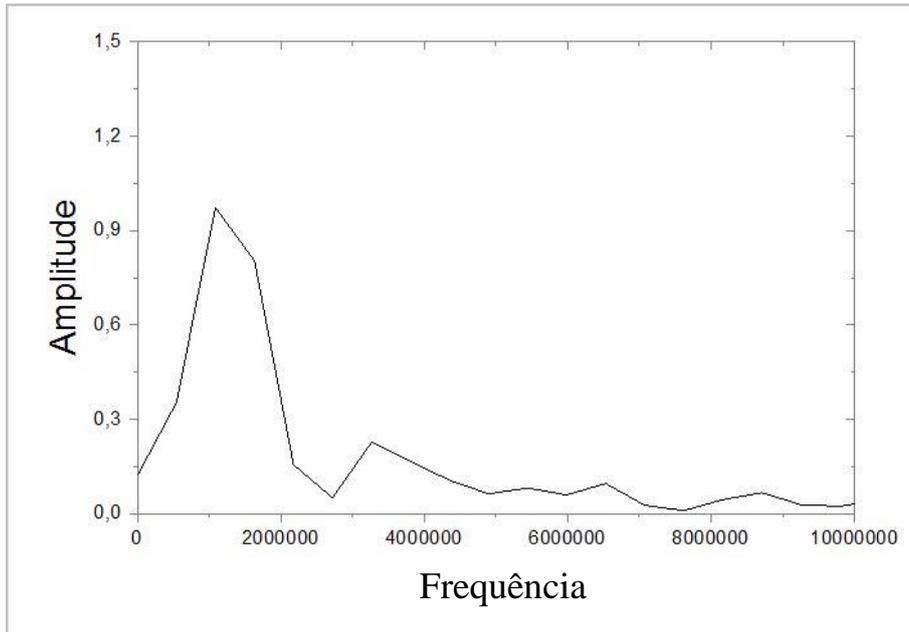


Figura 140 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 2 do tubo CP3, na condição envelhecido por 6 meses.

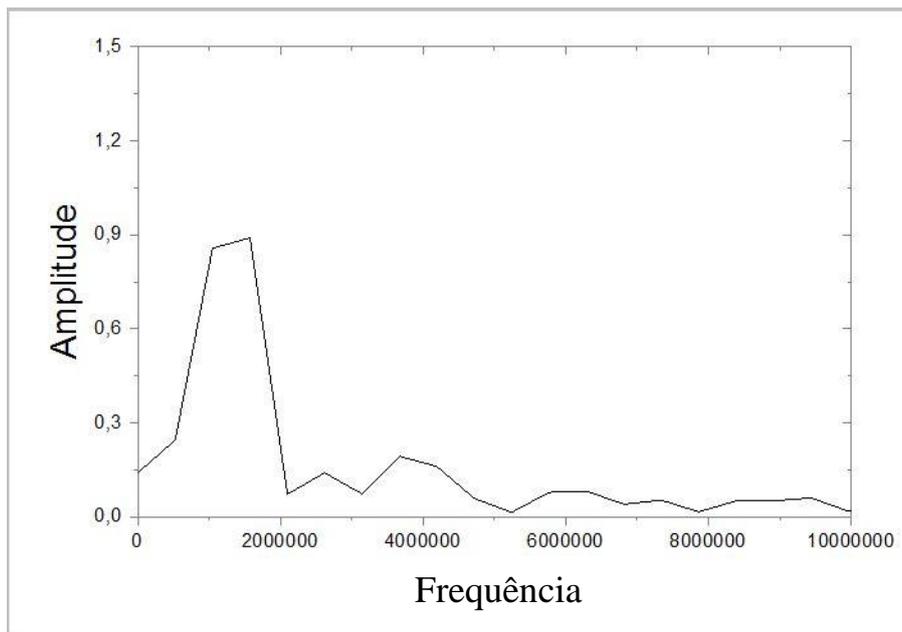


Figura 141 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 3 do tubo CP3, na condição envelhecido por 6 meses.

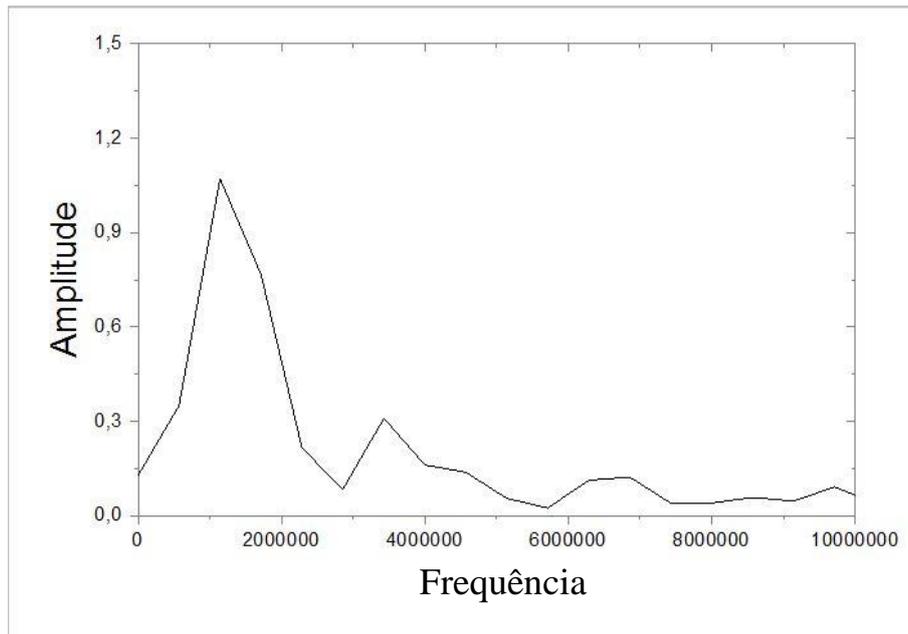


Figura 142 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 4 do tubo CP3, na condição de 6 meses.

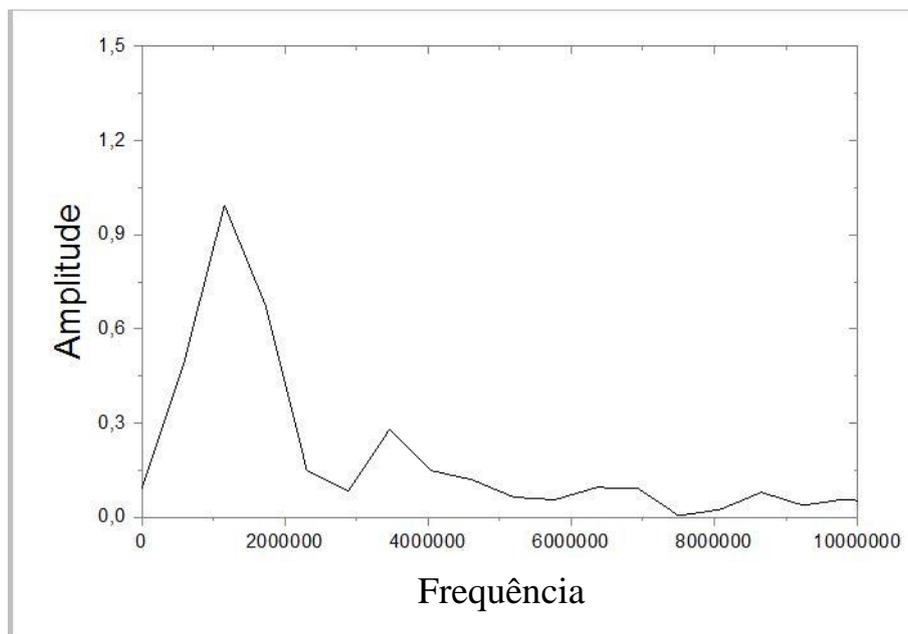


Figura 143 - Gráfico da FFT no sinal do primeiro eco de fundo ultrassônico do ponto 5 do tubo CP3, na condição envelhecido por 6 meses.