



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis
Sujeitos ao Desgaste Abrasivo**

FÁBIO CORDEIRO DOS SANTOS

Uberlândia, 19 de Setembro de 2007.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeitos
ao Desgaste Abrasivo**

Dissertação apresentada

à Universidade Federal de Uberlândia por:

FÁBIO CORDEIRO DOS SANTOS

como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Phd. Sinésio Domingues Franco - (UFU) – Orientador

Prof. Dr. Phd. Alberto Arnaldo Raslan – (UFU)

Prof. Dra. Alessandra Lucas Marinelli – (UFSCar)

Uberlândia, 19 de setembro de 2007.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S237o Santos, Fábio Cordeiro dos, 1978-
Otimização de poliuretanos para protetores de linhas flexíveis sujeitos
ao desgaste abrasivo / Fábio Cordeiro dos Santos.- 2008.
136 f. : il.

Orientador: Sinésio Domingues Franco.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
Inclui bibliografia.

1. Elastômeros - Teses. I. Franco, Sinésio Domingues, 1962- II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 678.7

à meus pais, minha esposa e meus filhos,

Agradecimentos

Aos meus pais, minha esposa e meus filhos pelo apoio e confiança.

Ao meu orientador, Professor Sinésio Domingues Franco, pela competência, pela orientação e confiança nesse trabalho.

Ao Engenheiro Marcelo Torres Piza Paes da Petrobras, pela minha indicação na UFU para realização desse trabalho.

À Petropasy Tecnologia em Poliuretanos, pelo apoio financeiro e material.

Ao amigo e Engenheiro do Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM) Juliano Oséias de Moraes, por todo apoio e diálogos ao longo de todo esse trabalho e principalmente na elaboração do modelo matemático.

Ao laboratorista da Petropasy Ângelo Teixeira Magalhães, pela ajuda na confecção das amostras e ensaios dos corpos de prova.

Ao técnico de laboratório do LTM Flávio Alves Santos, pela realização dos ensaios no SIMMC.

Ao graduando Leonardo Alves Resende, como aluno de iniciação científica no início desse trabalho.

À secretaria do LTM Eunice Helena Nogueira, por todo o suporte.

Aos bons amigos do LTM e da UFU pela contribuição nesse trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram no desenvolvimento desse trabalho.

Sumário

Capítulo I – Introdução.....	01
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	06
2.1 – Polímeros.....	06
2.1.1 – Classificação.....	06
2.1.2 – Estrutura Molecular.....	07
2.1.3 – Comportamento Térmico.....	10
2.1.3.1 – <i>Cristalização</i>	11
2.1.3.2 – <i>Fusão</i>	11
2.1.3.3 – <i>Transição Vítre</i> a.....	11
2.1.4 – Comportamento Mecânico.....	12
2.2 – Poliuretanos.....	13
2.2.1 – Elastômeros de Poliuretano.....	13
2.2.2 – Matérias Primas.....	13
2.2.2.1 – <i>Isocianatos</i>	14
2.2.2.1.1 – TDI.....	15
2.2.2.1.2 – MDI.....	16
2.2.2.1.3 – PPDI.....	17
2.2.2.1.4 – NDI.....	17
2.2.2.2 – <i>Polióis</i>	17
2.2.2.2.1 – Poliéster.....	18
2.2.2.2.2 – PTHF ou PTMEG.....	18
2.2.2.2.3 – PPG.....	19
2.2.2.2.4 – PCL.....	20
2.2.2.3 – <i>Agentes de Cura</i>	20
2.2.2.4 – <i>Aditivos</i>	22
2.2.3 – <i>Química e Processamento</i>	24
2.2.4 – <i>Propriedades</i>	27
2.2.4.1 – <i>Desgaste Abrasivo dos Poliuretanos</i>	28
2.2.5 – <i>Adição de Lubrificantes em Poliuretanos</i>	34
2.2.5.1 – <i>Mecanismos de Adição de Lubrificantes à Polímeros</i>	35
2.2.5.2 – <i>Tipos de Lubrificantes</i>	35

<i>Capítulo III – Procedimentos Experimentais</i>	37
3.1 – Caracterização das Propriedades Estruturais das Formulações	39
3.1.1 – Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	39
3.1.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	39
3.1.3 – Termogravimetria (TG).....	40
3.2 – Caracterização das Propriedades Mecânicas das Formulações	40
3.2.1 – ASTM D-412 – Ensaio de Tração.....	40
3.2.2 – ASTM D-471 - Efeito de Líquidos (Hidrólise).....	42
3.2.3 – ASTM D-570 – Absorção de Água.....	42
3.2.4 – ASTM D-624 – Resistência ao Rasgo.....	42
3.2.5 – ASTM D-792 – Densidade.....	43
3.2.6 – ASTM D-2240 – Dureza.....	43
3.2.7 – DIN 53512 – Resiliência.....	44
3.2.8 – Fratura Frágil.....	44
3.3 – Ensaio de Desgaste Abrasivo	45
3.3.1 – DIN 53516 – Resistência a Abrasão.....	45
3.3.2 – SIMMC.....	46
3.4 – Ensaio de Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento	50
3.5 – Ensaio de Envelhecimento em Petróleo	51
 <i>Capítulo IV – Resultados e Discussões</i>	 53
4.1 – Definição das Formulações	53
4.2 – Caracterização das Propriedades Estruturais das Formulações	57
4.2.1 – Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	57
4.2.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	70
4.2.3 – Termogravimetria (TG).....	72
4.3 – Caracterização das Propriedades Mecânicas das Formulações	75
4.3.1 – ASTM D-412 – Tensão e Deformação.....	75
4.3.2 – ASTM D-570 – Absorção de Água.....	88
4.3.3 – ASTM D-624 – Resistência ao Rasgo.....	88
4.3.4 – ASTM D-792 – Densidade.....	89
4.3.5 – ASTM D-2240 – Dureza.....	90
4.3.6 – DIN 53512 – Resiliência.....	91
4.3.7 – Fratura Frágil.....	93

4.4 – Ensaio de Desgaste Abrasivo.....	94
4.4.1 – Desgaste Abrasivo Conforme DIN 53.516.....	94
4.4.2 – SIMMC (Simulador Marítimo Mecânico em Calhas).....	96
4.5 – Ensaio de Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento.....	118
4.5.1 – Ensaio de Desgaste DIN 53.516 após Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento.....	118
4.5.2 – Ensaio de Desgaste SIMMC após Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento.....	120
4.6 – Ensaio de Envelhecimento em Petróleo.....	125
4.7 – Correlação entre Propriedades Mecânicas e os Resultados de Desgaste.....	133
<i>Capítulo V – Conclusão.....</i>	<i>137</i>
<i>Capítulo VI – Trabalhos Futuros.....</i>	<i>139</i>
<i>Capítulo VII – Revisão Bibliográfica.....</i>	<i>140</i>
<i>Anexo A – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	<i>142</i>
<i>Anexo B – Termogravimetria (TG).....</i>	<i>151</i>
<i>Anexo C – Fratura Frágil.....</i>	<i>160</i>

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Cronologia dos recordes da Petrobras em Profundidade de Perfuração Exploratória.....	01
Figura 1.2 – Estrutura típica de um duto flexível.....	02
Figura 1.3 – Representação esquemática de uma plataforma flutuante e das diversas regiões características da linha flexível.....	03
Figura 1.4 – Linha flexível submetida a condições severas de desgaste no fundo do mar.....	03
Figura 1.5 – Calha de PU após 44 meses de uso na plataforma P-19, seguimento mais significativamente desgastado na espessura.....	04
Figura 2.1 – Novelo de uma cadeia polimérica amorfa.....	07
Figura 2.2 – Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica.....	08
Figura 2.3 – Conformação helicoidal.....	08
Figura 2.4 – Modelo de cristalização segundo a teoria da Miscela Franjada.....	09
Figura 2.5 – Modelo de cristalização segundo a Teoria de Lamelas.....	09
Figura 2.6 – Micrografia óptica mostrando a “Cruz de Malta” e modelo de um esferulito.....	10
Figura 2.7 – Modelo de cristalização na forma de Shish Kebab.....	10
Figura 2.8 – Estágios na deformação de um polímero semicristalino.....	12
Figura 2.9 – Obtenção do polioli poliéster.....	18
Figura 2.10 – Etapas da reação de obtenção do PPG.....	19
Figura 2.11 – Reação de obtenção da PCL.....	20
Figura 2.12 - Principais reações dos isocianatos.....	25
Figura 2.13 – Segmentos rígidos e flexíveis do PU.....	26
Figura 2.14 – Comportamento dos segmentos de PU antes e depois da cura.....	27
Figura 2.15 – Vista geral do abrasômetro e do sistema de controle de temperatura.....	29
Figura 2.16 – Efeito da carga e da temperatura na taxa de desgaste.....	29
Figura 2.17 – Correlação entre a taxa de desgaste e a dureza Shore dos materiais testados.....	30
Figura 2.18 – Evolução da taxa de desgaste realizado nas amostras após o ensaio de hidrólise.....	30
Figura 2.19 – Amostra de PU-03, MEV, 5 N e 4 °C: (a) vista geral (200x) e (b) detalhe (350x) antes do ensaio de hidrólise.....	31
Figura 2.20 – Amostra de PU-03, MEV, 15 N e 25 °C: (a) vista geral (50x) e (b) detalhe (200x) após ensaio de hidrólise.....	31
Figura 2.21 – Equipamento de esclerometria múltipla.....	32

Figura 2.22 – Taxa de desgaste dos materiais testados. Ensaio SIMMC, 1000 ciclos.....	33
Figura 2.23 – Aspecto típico de superfícies desgastada após o ensaio SIMMC para amostra PU-Ref.....	34
Figura 3.1 – Reatores utilizados na polimerização e processamento dos pré-polímeros de poliuretano.....	38
Figura 3.2 – Corpos de prova para ensaio de módulos de tração, tensão e alongamento de ruptura, segundo a norma ASTM D-412.....	41
Figura 3.3 – Máquina universal de ensaios.....	41
Figura 3.4 – Corpos de prova para ensaio de resistência ao rasgo, segundo a norma ASTM D-624.....	43
Figura 3.5 – Resiliômetro utilizado nos ensaios de resiliência.....	44
Figura 3.6 – Corpos de prova revestidos com ouro para ensaio de fratura frágil.....	45
Figura 3.7 – Abrasômetro DIN 53.516 utilizado nos ensaios de desgaste abrasivo.....	46
Figura 3.8 – a) Cunho de corte rotativo, b) corpos de prova do ensaio de desgaste DIN 53.516.....	46
Figura 3.9 – SIMMC: a) vista geral do equipamento, b) porta amostra, c) penetradores, d) sistema de movimentação dos penetradores.....	47
Figura 3.10 – Esquema de movimentação dos penetradores em relação à amostra.....	48
Figura 3.11 – Câmara hiperbárica com sistema de aquecimento.....	50
Figura 3.12 – Degradação superficial de uma calha de poliuretano retirada do fundo do mar.....	51
Figura 3.13 – Frasco utilizado para envelhecimento das amostras de poliuretano em petróleo.....	52
Figura 4.1 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 à temperatura ambiente para de polióis antes e após ensaios5 T _W detrise.....	54co
Figura .12 Influstêncid abissulfent()6(dM pobdstsaincidliuzada dPU (AST)-DIST.....	56co
Figura 4.7 – normurelaçã04.....	6.50

Figura 4.12 – Metodologia adotada na avaliação da temperatura de transição vítrea via DSC para as 18 formulações do presente trabalho.....	71
Figura 4.13 – Curva de massa residual (TG ) em função da temperatura e picos da derivada da TG (DTG ).....	73
Figura 4.14 – Média do módulo de tração com 100% de deformação.....	75
Figura 4.15 - Módulo de tração com 300% de deformação.....	76
Figura 4.16 – Resistência à tração na ruptura.....	77
Figura 4.17 – Alongamento na ruptura para os PU's testados.....	77
Figura 4.18 – Curva tensão <i>versus</i> deformação para as formulações: a) 01; b) 02.....	79
Figura 4.19 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 03; b) formulação 04.....	80
Figura 4.20 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 05; b) formulação 06.....	81
Figura 4.21 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 07; b) formulação 08.....	82
Figura 4.22 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 09; b) formulação 10.....	83
Figura 4.23 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 11; b) formulação 12.....	84
Figura 4.24 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 13; b) formulação 14.....	85
Figura 4.25 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 15; b) formulação 16.....	86
Figura 4.26 – Curva tensão <i>versus</i> deformação: a) formulação 17; b) formulação 18.....	87
Figura 4.27 – Resistência ao rasgo dos PU's testados.....	89
Figura 4.28 – Resiliência dos PU's.....	91
Figura 4.29 – Correlação entre resiliência e temperatura de transição vítrea (Tg).....	92
Figura 4.30 – Fraturas Frágeis das formulações.....	93
Figura 4.31 – Perda de massa medida nos ensaios de desgaste abrasivo segundo a norma DIN 53.516 dos PU's testados.....	95
Figura 4.32 – Perda de massa nos ensaios desgaste SIMMC.....	97
Figura 4.33 – Perda de volume nos ensaios desgaste SIMMC.....	97
Figura 4.34 – Amostras ensaiadas no SIMMC após 1500 ciclos: a) Formulação 03, b) Formulação 04, c) Formulação 07 e d) Formulação 08.....	98
Figura 4.35 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 01 em diferentes ampliações.....	100
Figura 4.36 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 02 em diferentes ampliações.....	101
Figura 4.37 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 03 em diferentes ampliações.....	102
Figura 4.38 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 04 em diferentes ampliações.....	103
Figura 4.39 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 05 em	

diferentes ampliações.....	104
Figura 4.40 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 06 em diferentes ampliações.....	105
Figura 4.41 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 07 em diferentes ampliações.....	106
Figura 4.42 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 08 em diferentes ampliações.....	107
Figura 4.43 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 09: em diferentes ampliações.....	108
Figura 4.44 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 10 em diferentes ampliações.....	109
Figura 4.45 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 11 em diferentes ampliações.....	110
Figura 4.46 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 12 em diferentes ampliações.....	111
Figura 4.47 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 13 em diferentes ampliações.....	112
Figura 4.48 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 14 em diferentes ampliações.....	113
Figura 4.49 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 15 em diferentes ampliações.....	114
Figura 4.50 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 16 em diferentes ampliações.....	115
Figura 4.51 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 17 em diferentes ampliações.....	116
Figura 4.52 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 18 em diferentes ampliações.....	117
Figura 4.53 – Efeito da hidrólise em câmara hiperbárica (200 bar/70 °C) sobre a perda de massa no ensaio desgaste abrasivo DIN 53.516.....	119
Figura 4.54 – Ensaio de hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento (SIMMC em massa).....	121
Figura 4.55 – Ensaio de hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento (SIMMC em volume).....	121
Figura 4.56 – Aspecto da superfície desgastada pelo SIMMC após hidrólise da formulação 05 em diferentes ampliações.....	123
Figura 4.57 – Aspecto da superfície desgastada pelo SIMMC após hidrólise da formulação 06	

em diferentes ampliações.....	124
Figura 4.58 - Módulo de tração com 100% de deformação antes e após envelhecimento em petróleo.....	125
Figura 4.59 - Módulo de tração com 300% de deformação, antes e após o envelhecimento em petróleo.....	126
Figura 4.60 – Resistência à tração na ruptura antes e após o envelhecimento em petróleo...127	
Figura 4.61 - Alongamento na ruptura antes e após o envelhecimento em petróleo.....127	
Figura 4.62 – Resistência ao rasgo antes e após envelhecimento em petróleo.....128	
Figura 4.63 – Dureza de alguns PUs antes e após o envelhecimento em petróleo à pressão atmosférica.....129	
Figura 4.64 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516, antes e após envelhecimento em petróleo.....130	
Figura 4.65 – Poliuretano de referência 1: a) Retirado do fundo do mar; b) Envelhecido em Petróleo.....131	
Figura 4.66 – Amostras envelhecidas em petróleo: a) antes do envelhecimento; b) depois do envelhecimento.....132	
Figura 4.67 – Desgaste SIMMC em função da tensão de ruptura.....133	
Figura 4.68 – Desgaste SIMMC em função do alongamento.....134	
Figura 4.69 – Desgaste SIMMC em função da resistência ao rasgo.....134	
Figura 4.70 – Desgaste SIMMC em função da resiliência.....135	
Figura 4.71 – Desgaste real versus desgaste calculado.....136	

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Nome, estrutura, propriedades físicas de isocianatos comerciais.....	14
Tabela 2.2 – Aplicações dos MDI's.....	16
Tabela 2.3 – Álcoois usados como agentes de cura.....	21
Tabela 2.4 – Aminas usadas como agentes de cura.....	22
Tabela 2.5 – Tipos de lubrificantes utilizados em alguns polímeros comerciais.....	36
Tabela 3.1 – Constituição dos PUs desenvolvidos e utilizados no presente trabalho.....	37
Tabela 3.2 – Taxa de desgaste abrasivo na amostra padrão em relação ao número de ciclos de utilização da placa de penetradores.....	49
Tabela 4.1 – Propriedades de elastômeros de poliuretano com alguns polióis antes e após a realização dos ensaios de hidrólise, com duração de 670 h, a 70 °C.....	53
Tabela 4.2 – Influência da constituição de blendas de polioli/poliéter sobre as propriedades mecânicas e perda de massa na abrasão.....	55
Tabela 4.3 – Influência do teor de MoS ₂ num elastômero de poliuretano sobre as propriedades mecânicas e na perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 (TDI/Poliéter).....	55
Tabela 4.4 – Grupamentos químicos das formulações 01 e 02 em função das bandas de absorção.....	59
Tabela 4.5 – Grupamentos químicos da formulação 07 em função das bandas de absorção.....	63
Tabela 4.6 – Grupamentos químicos das formulações 13 e 14 em função das bandas de absorção.....	67
Tabela 4.7 – Grupamentos químicos das formulações 17 e 18 em função das bandas de absorção.....	70
Tabela 4.8 – Temperatura de transição vítrea (Tg) das formulações testadas.....	71
Tabela 4.9 – Resultados de termogravimetria para as dezoito formulações testadas.....	74
Tabela 4.10 – Resumo das propriedades obtidas nos ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-412.....	78
Tabela 4.11 – Resultados de absorção de água dos PU's.....	88
Tabela 4.12 – Resultado de resistência ao rasgo dos PU's.....	88
Tabela 4.13 – Densidade dos PU's.....	90
Tabela 4.14 – Dureza Shore A dos PU's.....	90
Tabela 4.15 – Resultado de resiliência dos PU's.....	91
Tabela 4.16 – Resultados de ensaio de desgaste abrasivo conforme DIN 53.516.....	94
Tabela 4.17 – Taxas de desgaste médias obtidas nos ensaios SIMMC; ensaios realizados a 4	

°C, com exceção da formulação de número 9, que foi testada à temperatura ambiente.....	96
Tabela 4.18 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 antes e após ensaios de hidrólise em câmara hiperbárica (200 bar, 70 °C).....	118
Tabela 4.19 – Efeito da hidrólise sobre a perda de massa no ensaio de desgaste DIN 53.516 para as formulações 07 e 17, após ensaios de hidrólise conforme norma ASTM D-471 e amostras hidrolisadas em câmara hiperbárica com aquecimento.....	119
Tabela 4.20 – Resultados do ensaio de desgaste SIMMC após hidrólise em câmara hiperbárica (taxa de desgaste expressa em perda de massa por ciclo).....	120
Tabela 4.21 – Ensaio de desgaste SIMMC em volume após hidrólise em câmara hiperbárica.....	120

Siglas e Abreviaturas

ABS	- Acrilonitrilo-butadieno-estireno
ASTM	- America Society for Testing and Materials
BDO	- Butanodiol
BO	- Borracha
CCDM	- Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
DETDA	- Dietil tolueno diamina
DIN	- <i>Deutsche Industrie Norm</i>
DMTDA	- Dimetiltio tolueno diamina
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
EO	- Etileno
FT-IR	- Espectroscopia no Infravermelho
HDI	- Hexametileno diisocianato
HMDI	- Diciclohexilmetano diisocianato
HQEE	- Hidroquinona
IBDACB	- Isobutil-3,5-diamino-4-clorobenzoato
IPDA	- Isoforona diamina
IPDI	- Isoforona diisocianato
LTM	- Laboratório de Tribologia e Materiais
MCDEA	- 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilamina)
MDI	- Difenil metano diisocianato
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MOCA	- Metileno-bis-(orto-cloroanilina)
NCO	- Cianato
NDI	- Naftaleno diisocianato
OE	- Óxido de Etileno
PA	- Poliamida
PCL	- Policaprolactona
PE	- Polietileno
POM	- Polióxido de metileno/poliformaldeído
PO	- Óxido de propileno

PP	- Polipropileno
PPDI	- Parafenileno diisocianato
PPG	- Polioxipropileno glicol
PS	- Poliestireno
PTHF	- Politetrahydrofurano
PTMEG	- Politetrametileno éter glicol
PU	- Poliuretano
PVC	- Policloreto de vinila
ROV	- <i>Remote Operated Vehicle</i>
SBADCHM	- 4,4'-bis-(secbutilamina) diciclohexilmetano
SBADFM	- 4,4'-bis-(secbutilamina) difenilmetano
SIMMC	- Simulador de Interações Marítimo-Mecânicas em Calhas
TDI	- Tolueno diisocianato
TDP	- <i>Touch Dow Point</i>
TG	- Termogravimetria
T _g	- Temperatura de Transição Vítrea
THF	- Tetrahydrofurano
T _m	- Temperatura de fusão cristalina
TMGDAB	- Tri-metilenoglicol-di-p-aminobenzoato
TMXDI	- Meta-tetrametilxileno diisocianato
TPU	- Termoplástico de Poliuretano
UFSCar	- Universidade Federal de São Carlos
UFU	- Universidade Federal de Uberlândia

Santos, F. C., 2007, "Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeito ao Desgaste Abrasivo", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.

Resumo

No último ano a Petrobras conseguiu a auto-suficiência do Brasil na produção de petróleo, isso graças aos esforços para dominar a tecnologia em exploração de poços cada vez mais profundos. A extração de petróleo em grandes profundidades é realizada através linhas flexíveis compostas por multicamadas de materiais metálicos e poliméricos, acopladas a plataformas flutuantes. Essas linhas ao entrarem em contato com o solo marinho, numa região chamada *TDP*, sofrem desgaste abrasivo. Atualmente as linhas flexíveis nessa região são protegidas com calhas bipartidas fabricadas em elastômero de poliuretano. Esse tipo de poliuretano tem mostrado um desempenho superior contra o desgaste abrasivo em relação a outros materiais poliméricos. O presente trabalho tem o objetivo de otimizar o desempenho de elastômeros de poliuretano contra o desgaste abrasivo no *TDP*. Essa otimização foi realizada formulando-se diversas combinações de isocianatos e polióis, matérias-primas básica na produção de elastômeros de poliuretano, com a adição do lubrificante sólido bissulfeto de molibdênio em metade das formulações. A avaliação dos efeitos causados pela adição de lubrificante nos poliuretanos foi realizada através de ensaios de caracterização. O comportamento mecânico das formulações foi avaliado através de ensaios normatizados de tração, alongamento, resistência ao rasgo, dureza e resiliência. O desempenho das formulações contra o desgaste abrasivo foi avaliado através de ensaio de abrasão DIN 53.516 e um Simulador de Interações Marítimo-Mecânicas em Calhas (SIMMC), que foi especialmente desenvolvido para avaliar o desgaste abrasivo sofrido pelas linhas flexíveis. Além desses ensaios, as formulações de melhor desempenho foram submetidas à hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento. Procurou-se correlacionar as propriedades obtidas em um modelo matemático eficaz na reprodução teórica do desgaste abrasivo produzido pelo SIMMC. E ao final do trabalho foram obtidos dois materiais com excelente resistência ao desgaste abrasivo.

Palavras chaves: Linhas flexíveis, desgaste abrasivo, elastômero de poliuretano, lubrificante.

Santos, F. C., 2007, "Optimization of Polyurethanes for Protection of Flexible Pipes Subject to Abrasion Wear", M. Sc. Dissertation, University Federal of Uberlândia, Uberlândia - MG.

Abstract

In the last year the Petrobras Company gone self sufficiency of Brazil in the production of petroleum, It's take great effort to achieve technology in the exploration of deeper oil-well off-shore. The extraction of petroleum deeper off-shore is make through flexible pipes that has multi layers of metal materials and polymeric materials, connected semi-submersible platform. This flexible pipes into contact with surface marine, in the area of touchdown point (TDP), sufferable abrasive wear. Currently the flexible pipes, at the TDP, are protected with bi part sleeve made in elastomer of polyurethane. This type of polyurethane has shown high performance against abrasive wear, when compared another polymers materials. This work has the objective of optimize the performance of elastômeros of polyurethane against abrasion wear ate os rgersu0.1fcu Twency

Capítulo I

1. Introdução

Em 2006, a Petrobras aumentou sua produção de petróleo e conseguiu uma marca histórica: a auto-suficiência sustentável do Brasil na produção de petróleo. Com isso, a produção de petróleo pela Petrobras atingiu dois milhões de barris por dia, enquanto que para cobrir o consumo do mercado interno do Brasil necessita-se de 1,8 milhões de barris por dia (www.petrobras.com.br, maio/2007).

Isso foi possível graças aos investimentos da Petrobras em pesquisa para dominar a tecnologia de perfuração e extração submarina em águas profundas (acima de 400 metros) e ultraprofundas (acima de 2.000 metros), já que a maior parte do petróleo brasileiro provém de poços *off-shore* (localizados e operados no mar), operados por plataformas flutuantes que extraem o petróleo através de dutos flexíveis. Na figura 1.1 pode-se ver o avanço da Petrobras nos últimos anos na extração de petróleo em águas profundas.

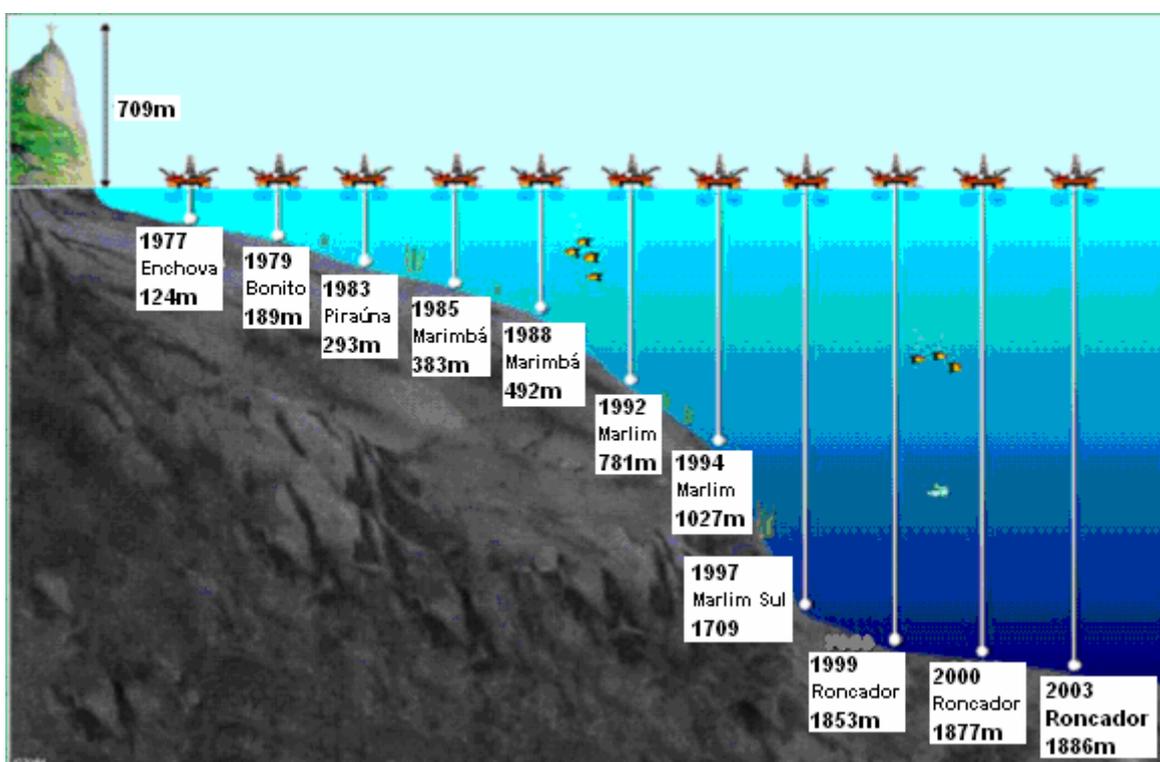


Figura 1.1 – Cronologia dos recordes da Petrobras em Profundidade de Perfuração Exploratória (www.petrobras.com.br, maio/2007).

A extração de petróleo em plataformas flutuantes é possível graças à utilização de dutos flexíveis que suportam os deslocamentos realizados pelas plataformas flutuantes.

A estrutura de um duto flexível, figura 1.2, é basicamente composta de camadas de aço enroladas helicoidalmente e de camadas homogêneas de termoplásticos com diferentes geometria e materiais. A camada interna de termoplástico assegura que o fluido transportado (óleo bruto, gás e água) não vaze, ao passo que a externa oferece proteção contra corrosão, abrasão e proteção mecânica. As camadas helicoidais de aço provêm a resistência mecânica (Souza, *et al.*, 2000).



Figura 1.2 – Estrutura típica de um duto flexível (Souza, *et al.*, 2000).

Constatou-se recentemente, que as linhas flexíveis ao tocarem o fundo do mar experimentam um progressivo desgaste por abrasão. Esse desgaste é mais acentuado no ponto de início do contato da tubulação com o fundo do mar (*Touch Down Point* - TDP), Figura 1.3. Isso se deve basicamente à movimentação da plataforma e às correntes marinhas, que determinam uma movimentação do duto em relação ao relevo marinho (KAYSER JUNIOR, 2003).

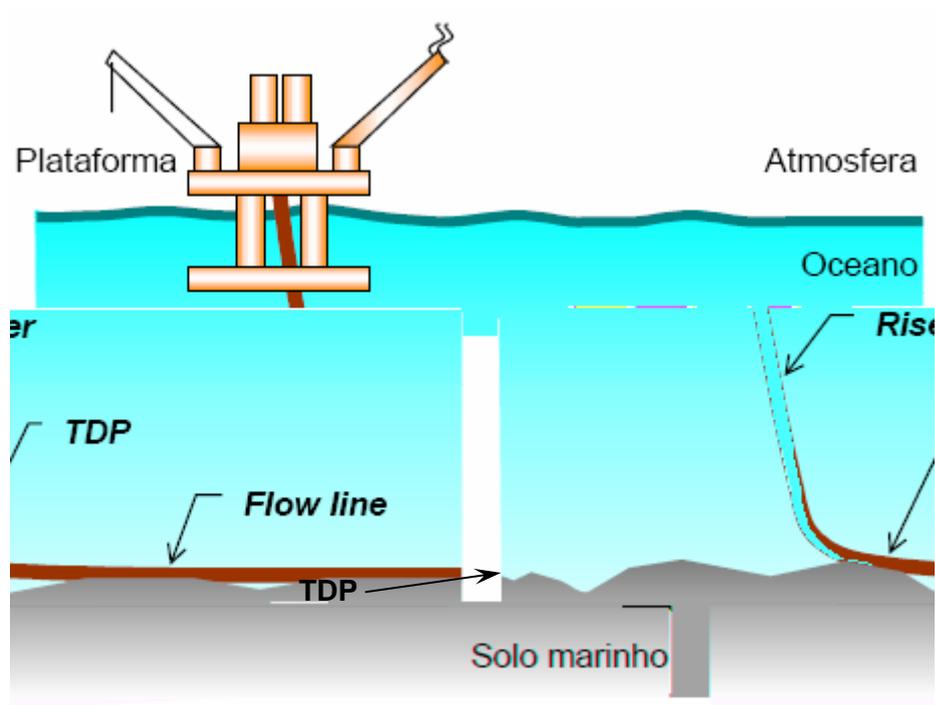


Figura 1.3 – Representação esquemática de uma plataforma flutuante e das diversas regiões características da linha flexível (RAMOS NETO, 2003).

Inspeções realizadas com veículos operados remotamente (Remote Operated Vehicle, ROV) evidenciaram que a contínua movimentação dessas linhas pode levar à escavação de valas ou trincheiras na camada de depósitos no fundo do mar (Figura 1.4) mostrando assim, que a condição abrasiva imposta a estas tubulações é, de fato, bastante severa (RAMOS NETO, 2003).

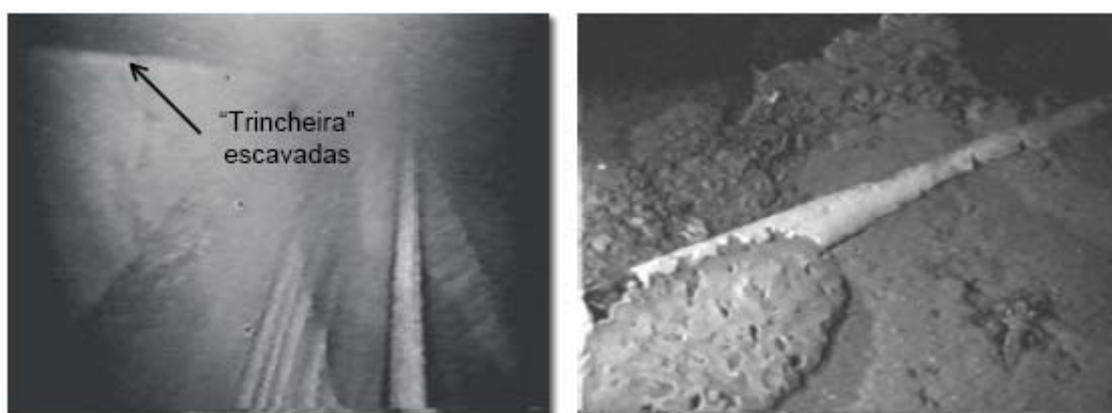


Figura 1.4 – Linha flexível submetida a condições severas de desgaste no fundo do mar (RAMOS NETO, 2003).

O desgaste prematuro das linhas flexíveis pode causar grandes prejuízos à Petrobras, pois podem parar a produção de petróleo para a troca da linha flexível. Com isso, os custos

de manutenção são altíssimos, devido ao aluguel de navio lançador de linhas, a troca da própria linha já que é produzida com multicamadas de materiais especiais e o longo tempo de parada dessa linha na extração de petróleo. Além disso, o derramamento de óleo pode causar grandes desastres ecológicos.

Para minimizar esse problema, a Petrobras está revestindo as linhas flexíveis na região do TDP, que concentra o desgaste abrasivo, com calhas bipartidas de poliuretano (PU) fixas com cintas metálicas. O desempenho dessas calhas contra o desgaste abrasivo (Figura 1.5) foi bom, porém pode-se melhorar. A expectativa de vida dessas calhas desejada pela Petrobras é 20 anos.



Figura 1.5 – Calha de PU após 44 meses de uso na plataforma P-19, seguimento mais significativamente desgastado na espessura (região indicada pela seta) (FRANCO, 2002)

No trabalho de RAMOS NETO em 2003, procurou-se avaliar o desempenho ao desgaste abrasivo, baseando-se em ensaios realizados em equipamento similar ao da norma DIN 53516, porém alterando-se nos ensaios a carga aplicada, foram imersos em água e com variações de temperatura. O desempenho foi avaliado tanto nos materiais atualmente aplicados, quanto em outros com potencial de aplicação em linhas flexíveis.

Os resultados obtidos através de ensaios de desgaste abrasivo mostraram que os poliuretanos apresentam uma resistência ao desgaste abrasivo muito superior, quando comparado com outros polímeros, tais como: borrachas (BO), poliamidas (PA), polietileno (PE), etc. Esses resultados mostraram a seguinte classificação da resistência ao desgaste abrasivo em ensaio DIN 53.516: PU-01 > PU-03 > BO-03 > BO-04 > PA-01 > BO-06 > PE-01 > PE-02 > PU-05 (RAMOS NETO, 2003).

No trabalho de MORAES em 2005, construiu-se um equipamento (SIMMC – Simulador de Interações Marítimas e Mecânicas em Calhas) para testar calhas no tamanho de uma das

bitolas usadas atualmente nas linhas flexíveis, capaz de reproduzir os mecanismos de desgaste sofridos pela linha na região do TDP em um tempo relativamente curto e de forma confiável. Essa nova metodologia de teste é baseada na esclerometria (penetradores riscando a superfície da amostra). Nos testes foram ensaiados cinco poliuretanos com variação de dureza de 77 a 94 Shore A, sendo um material com 77 Shore A, um com dureza 85 (Poliuretano referência, utilizado atualmente), um com dureza 87 Shore A, um com dureza 90 Shore A e um com dureza 94 Shore A.

Os resultados obtidos no SIMMC mostraram a seguinte classificação de resistência ao desgaste abrasivo: Poliuretano 87 Shore A > 75 Shore A > 90 Shore A > 85 Shore A > 95 Shore A.

Outros testes de abrasão em elastômeros de poliuretano foram procurados na literatura mundial, mas pouquíssimos trabalhos foram encontrados, sendo que nenhum havia correlação com o presente trabalho. Da mesma forma, há poucos livros falando sobre esse assunto, por isso esse trabalho tem uma grande contribuição científica.

Este trabalho tem por objetivo geral desenvolver, produzir e avaliar poliuretanos para fabricação de protetores para *Risers* (linhas flexíveis utilizados na extração de petróleo). A otimização do desempenho dos novos poliuretanos será realizada com base nos seus desempenhos em ensaio de desgaste abrasivo.

No capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o assunto abordado neste trabalho. No capítulo 3, são descritos os procedimentos experimentais e os testes realizados. No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho. No capítulo 6, fazem-se sugestões para trabalhos futuros e por fim no capítulo 7, são apresentadas as referências bibliográficas utilizada neste trabalho.

Capítulo II

2. Revisão Bibliográfica

2.1 – Polímeros

No início do século XX, surgiu um fato que marcou profundamente a história da humanidade. Ficou provado que alguns materiais, produzidos pela Química incipiente do final do século e que até então eram considerados como colóides, consistiam na verdade de moléculas gigantescas, que podiam resultar do encadeamento de 10.000 ou mais átomos de carbono. Esses produtos de síntese apresentavam repetição de pequenas unidades estruturais em sua longa cadeia principal, e assim foram denominados polímeros, do grego, “muitas partes” (MANO, 2000). Um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO JR, 2002).

Os polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. Os plásticos e borrachas são exemplos de polímeros sintéticos, enquanto o couro, a seda, o chifre, o algodão, a lã, a madeira e a borracha natural são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais (PADILHA, 1997). Além dos polímeros naturais orgânicos também existem os naturais inorgânicos, como o diamante, grafite, sílica, asbesto e o fulereno que é utilizado na fabricação de nanotubos de carbono, sendo o material com a maior resistência mecânica da atualidade.

2.1.1 – Classificação

As classificações mais comuns dos materiais poliméricos envolvem a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico. Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, estas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, poliéteres, etc. Quanto ao método de preparação, são divididos, em linhas, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subprodutos, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H₂O, KCl.

As características de fusibilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos.

Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, se tornando insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos ou termofixos.

De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros são divididos em três grandes grupos: borrachas ou elastômeros, plásticos e fibras (MANO, 1985).

2.1.2 – Estrutura Molecular

As cadeias poliméricas são formadas por ligações moleculares primárias ou intramoleculares, que ligam os átomos de uma molécula, podendo ser dos tipos: iônica ou eletrovalentes, metálica e covalente. Esse tipo de ligação entre os átomos influencia na rigidez e flexibilidade da cadeia polimérica e em sua estabilidade térmica, química e fotoquímica.

Entre as cadeias poliméricas ocorrem ligações moleculares secundárias ou intermoleculares, estas também conhecidas com ligações de Van der Waals, as interações moleculares podem ser dos seguintes tipos: interação dipolo-dipolo, forças de indução e de dispersão e Pontes de Hidrogênio. Esse tipo de ligação entre as moléculas determina: temperatura de fusão cristalina, permeabilidade, deformação e escoamento.

As cadeias poliméricas podem se apresentar na forma de cadeias lineares que são constituídas apenas de uma cadeia principal, cadeias ramificadas que da cadeia principal partem prolongamentos e cadeia com ligações cruzadas onde as cadeias poliméricas estão ligadas entre si.

As cadeias poliméricas possuem arranjos geométricos espaciais dos tipos:

a) Enrodilhada ou em novelo (Figura 2.1): considerando-se a condição de uma cadeia polimérica com total mobilidade, esta tende a se enrolar em um novelo por razões termodinâmicas. Esta conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade.



Figura 2.1 – Novelo de uma cadeia polimérica amorfa.

b) Zig-zag planar (Figura 2.2): No estado sólido, cadeias lineares sem grupos laterais podem se empacotar de uma maneira regular, conformando-se em um tipo de zig-zag.

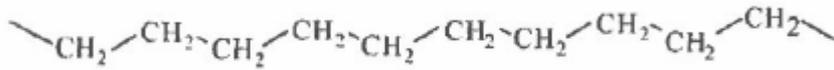


Figura 2.2 – Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica.

c) Hélice, helicoidal ou espiral (Figura 2.3): No estado sólido, a presença de grupos laterais na cadeia polimérica tendem a distorcer de forma gradativa a conformação zig-zag planar por efeito estérico.

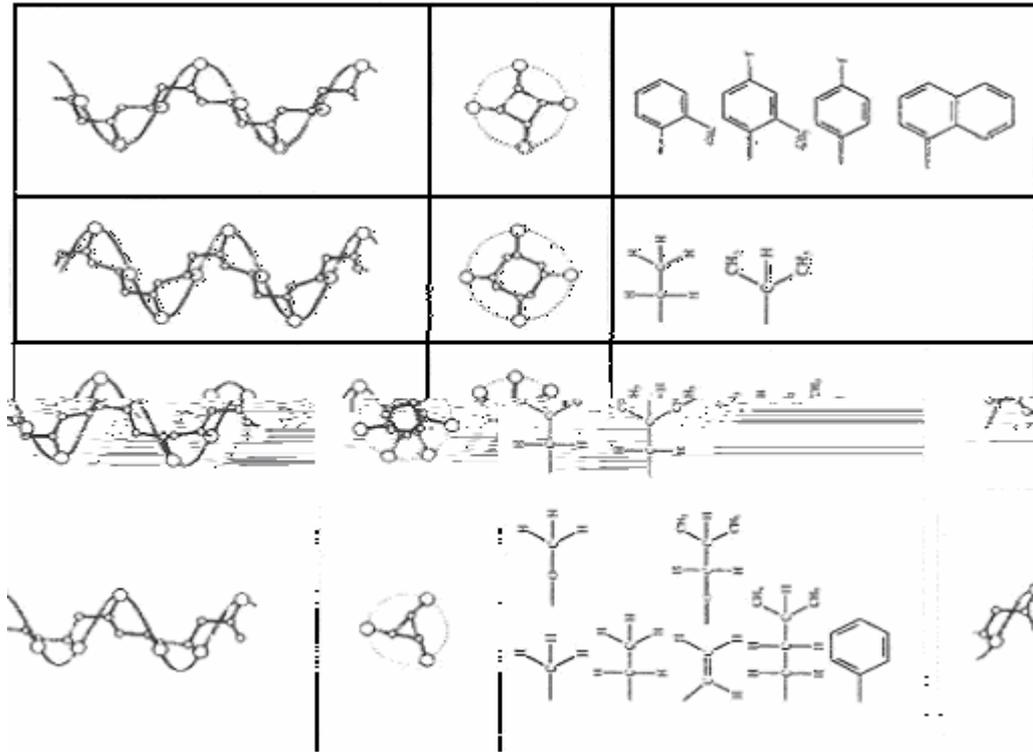


Figura 2.3 – Conformação helicoidal (CANEVAROLO JR, 2002).

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados “cristalitos”, são muito menores do que os cristais normais, eles contêm muito mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. Os polímeros, assim como as substâncias de baixo peso molecular, também apresentam polimorfismo, ou seja, podem cristalizar em duas ou mais células unitárias diferentes, que dão origem a fases ou estruturas cristalinas diferentes (CANEVAROLO JR, 2002).

Abaixo são apresentados os modelos de morfologia de polímeros semicristalinos:

a) Miscela Franjada (Figura 2.4): Segundo esse modelo, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas: cristaltos pequenos, de aproximadamente 100 Å, dispersos numa matriz amorfa.

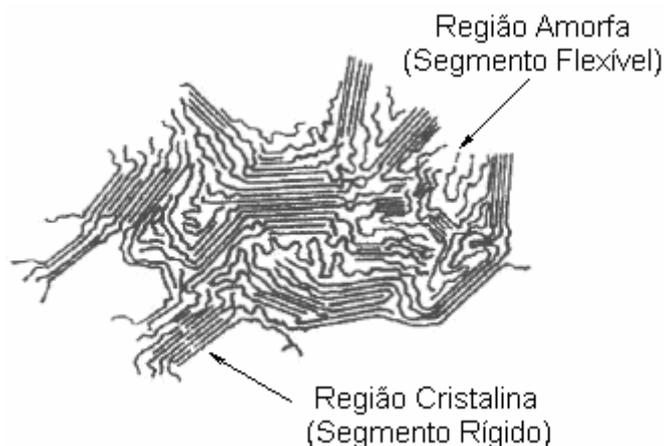


Figura 2.4 – Modelo de cristalização segundo a teoria da Miscela Franjada.

b) Teoria das cadeias dobradas, lamelas ou cristal único (Figura 2.5): Segundo esse modelo as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal. Cada molécula dobra de maneira regular, estabelecendo um “plano de dobramento”.

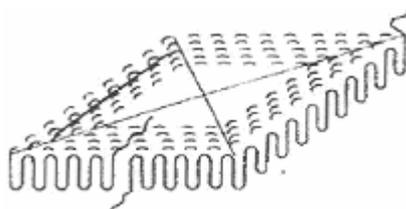


Figura 2.5 – Modelo de cristalização segundo a Teoria de Lamelas.

c) Estrutura cristalizada esferulítica (Figura 2.6): Os esferulitos são considerados como agregados esféricos de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo, e são interligados por materiais amorfos. Eles podem ser vistos sob a forma de uma Cruz de Malta, através de polaróides.

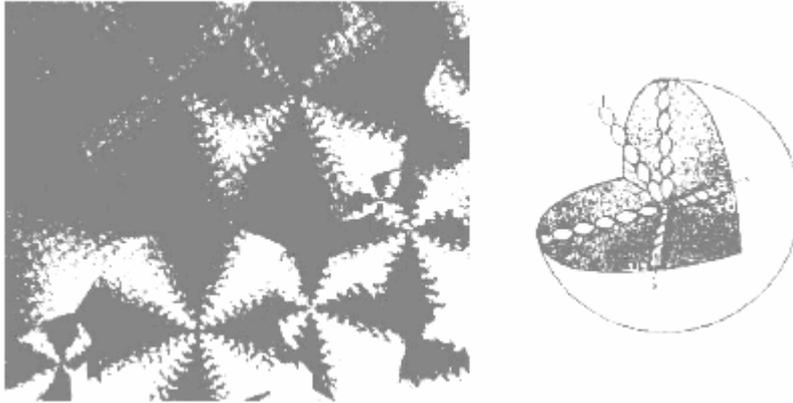


Figura 2.6 – Micrografia óptica mostrando a “Cruz de Malta” e modelo de um esferulito.

Cristalização na forma Shish Kebab (Figura 2.7): É formado de um cilindro central composto de cadeias estendidas, tendo em alguns pontos crescimentos laterais de lamelas.

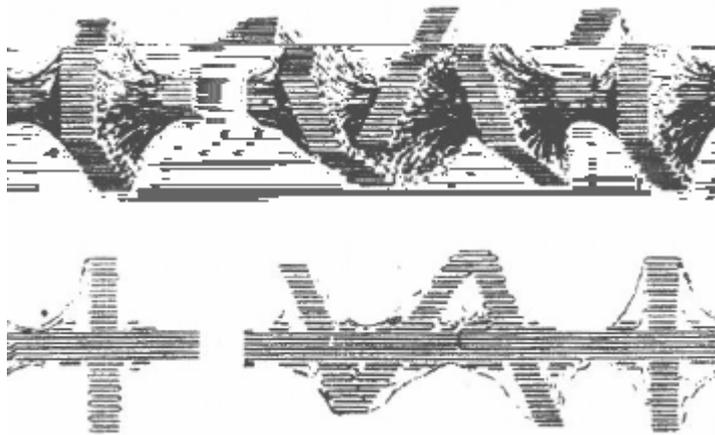


Figura 2.7 – Modelo de cristalização na forma de Shish Kebab (CANEVAROLO JR, 2002)

2.1.3 – Comportamento Térmico

As propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material; são maus condutores de calor. A capacidade, isto é, conduzir calor, é medida pela condutividade e pela difusibilidade térmicas. A capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico; as alterações de dimensão, devidas às mudanças de temperatura, são estimadas através da expansão térmica. Por outro lado, as modificações observadas nos materiais quando sujeitos a variações de temperatura são de grande importância e incluem as temperaturas de fusão cristalina, T_m , e de transição vítrea, T_g (MANO, 2000).

2.1.3.1 – *Cristalização*

A cristalização de um polímero fundido (semelhante ao pré-polímero de poliuretano utilizado nesse trabalho) ocorre através dos processos de nucleação e crescimento. Com o resfriamento através da temperatura de fusão ocorre a formação de núcleos no ponto onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias se tornam ordenadas e alinhadas, na forma de camadas com cadeias dobradas. Nas temperaturas acima da temperatura de fusão, esses núcleos são instáveis devido às vibrações térmicas dos átomos, as quais tendem romper os arranjos moleculares ordenados. Após a nucleação e durante o estágio de crescimento da cristalização, os núcleos crescem pela continuação da ordenação e do alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares; isto é, as camadas com cadeias dobradas aumentam em suas dimensões laterais, ou, no caso das estruturas esferulíticas, existe um aumento no raio da esferulite (CALLISTER JUNIOR, 2002).

2.1.3.2 – *Fusão*

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, os cristalitos e esferulitos, se desagregam e fundem. Nos termoplásticos, a temperatura máxima de fusão é inferior a 300 °C; os plásticos termorrígidos não apresentam fusão, porém sofrem carbonização por aquecimento (MANO, 2000).

Todos os poliuretanos utilizados nesse trabalho são termorrígidos e esse comportamento citado acima de carbonização ou degradação térmica pode ser visto no Capítulo IV nos ensaios de termogravimetria (TG).

2.1.3.3 – *Transição Vítrea*

A transição vítrea (T_g) está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que há mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias. Abaixo da temperatura de transição vítrea desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares e o material torna-se mais rígido (MANO, 2000).

2.1.4 – Comportamento Mecânico

Inúmeros fatores influenciam as características mecânicas dos materiais poliméricos, exemplos são: o efeito da temperatura e da taxa de deformação sobre o comportamento tensão-deformação. O aumento da temperatura ou a diminuição da taxa de deformação leva a uma diminuição do módulo de tração, a uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria na ductilidade (CALLISTER JUNIOR, 2002).

No geral, as propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas; são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura (MANO, 2000).

Essas características dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão-deformação (MANO, 2000).

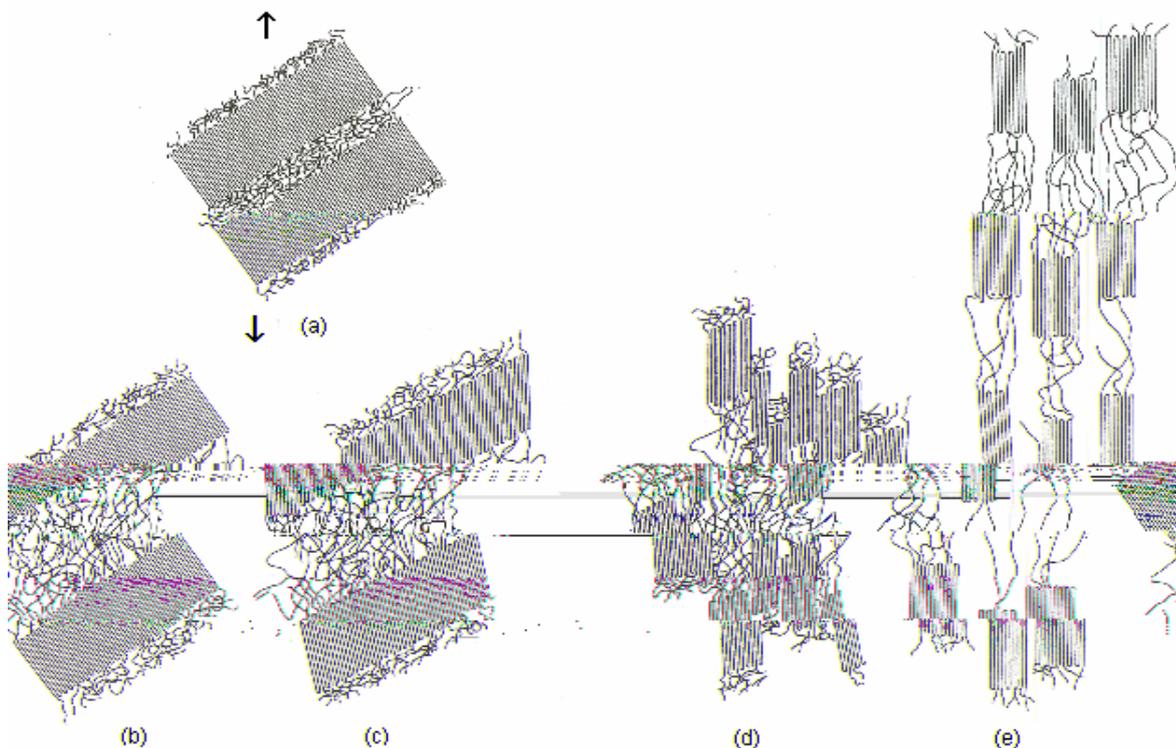


Figura 2.8 – Estágios na deformação de um polímero semicristalino. (a) Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (c) Inclinação das dobras da cadeia lamelar durante o segundo estágio. (d) Separação de segmentos de blocos cristalinos durante o terceiro estágio. (e) Orientação dos segmentos de bloco e cadeias de ligação com o eixo de tração no estágio final da deformação (CALLISTER JUNIOR, 2002).

2.2 – Poliuretanos

Uma classe razoavelmente versátil de polímeros é a dos poliuretanos, caracterizados pela ligação -NH-CO-O- . Esses polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero (CANEVAROLO JR, 2002).

A seguir, apresenta-se uma breve revisão sobre elastômeros de poliuretano, pois esses são os materiais de interesse no presente trabalho.

2.2.1 – Elastômeros de Poliuretano

Os elastômeros de poliuretano são copolímeros sintéticos de estruturas macromoleculares, resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O principal grupo é o polioliol, dos tipos: poliéter e poliéster.

Os elastômeros de poliuretano são classificados como “plásticos” de engenharia, pois apresentam ótimas características mecânicas como: resistência à tração, à compressão, ao rasgo, à fadiga, ao cisalhamento, à abrasão e resiliência, que possibilitam produzir diversos tipos de peças técnicas e revestimentos.

É possível produzir-se elastômeros de poliuretano de durezas variadas, obtendo-se assim materiais mais elásticos e macios semelhantes às borrachas ou mais duros e de estrutura reticulada como os plásticos. Os elastômeros de poliuretano têm resistência química à água, solventes aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos orgânicos e bases. O mercado de elastômeros de poliuretano continua evoluindo exponencialmente, pois podem ser usados nos mais variados segmentos.

2.2.2 – Matérias Primas

As propriedades dos elastômeros de poliuretano são dependentes da estrutura e natureza química das matérias primas empregadas, como os isocianatos, polióis e extensores de cadeia ou agentes de cura. Para que sejam obtidas excelentes propriedades mecânicas é necessário que a estrutura macromolecular seja segmentada e linear. Portanto, a funcionalidade média das matérias primas usadas nos elastômeros de poliuretano de alto desempenho, principalmente nos termoplásticos de poliuretano (TPU) devem ser próxima a dois. Todavia, muitas aplicações não necessitam de elevadas propriedades mecânicas e

neste caso, matérias primas com funcionalidade maior ou menor que dois podem ser utilizadas (VILAR, 2004).

Os componentes mais comuns dos elastômeros de poliuretano são descritos nas seções seguintes.

2.2.2.1 – Isocianatos

A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada com isocianatos aromáticos. Suas vantagens são: ótimas propriedades mecânicas e menor custo de produção, porém a desvantagem desses isocianatos é o escurecimento causado pela reação de fotólise com as insaturações da molécula. Os principais isocianatos aromáticos são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); para-fenileno diisocianato (PPDI – termo na língua inglesa). Há também os isocianatos alifáticos, que não sofrem fotólise: Isoforona Diisocianato (IPDI), Hexametileno Diisocianato (HDI), 4,4 - Diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) e os Isocianatos Bloqueados. A tabela 2.1 apresenta os principais isocianatos.

Tabela 2.1 - Nome, estrutura, propriedades físicas de isocianatos comerciais (VILAR, 2004).

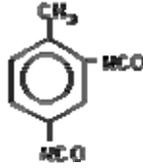
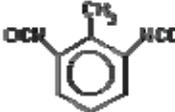
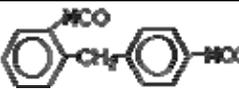
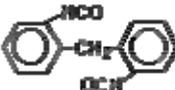
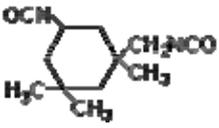
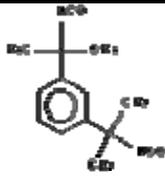
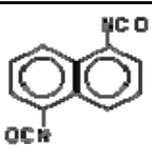
Nome Comercial	Fórmula	Estrutura	Peso Molecular (g/mol)	Temp. Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)
2,4 tolueno diisocianato (TDI)	C ₉ H ₆ O ₂ N ₂		174,2	21,8	1,061 (20°C)
2,6 tolueno diisocianato (TDI)	C ₉ H ₆ O ₂ N ₂		174,2	18,2	1,2271 (20°C)
4,4'-difenil metano diisocianato (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂		250,3	39,5	1,183 (50°C)
2,4'-difenil metano diisocianato (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂		250,3	34,5	1,192 (40°C)
2,2'-difenil metano diisocianato (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂		250,3	46,5	1,188 (50°C)

Tabela 2.1 – continuação.

Hexametileno diisocianato (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	168,2	-67	1,047 (20°C)
Isoforona diisocianato (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		222,3	-60	1,061 (20°C)
Meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI)	$C_{14}H_{16}N_2O_2$		244,3	-	1,05 (20°C)
4,4-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$		262,3	19-23	-
Trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato	$C_{22}H_{13}O_3N_3$		367,4	91	-
Naftaleno 1,5-diiisocianato (NDI)	$C_{12}H_6O_2N_2$		210,2	127	1,450 (20°C)
1,4 para fenileno diisocianato (PPDI)	$C_8H_4O_2N_2$				

2.2.2.1.2 – MDI

A química do MDI é consideravelmente mais complexa do que a do TDI. Esta complexidade permite um significativo grau de liberdade aos químicos no sentido de modificarem e otimizarem tipos diferentes de MDI's para atender as especificações desejadas para o PU.

A rápida diversificação de novas aplicações levou ao desenvolvimento de uma variedade de produtos (Tabela 2.2), que podem ser obtidos pela separação dos componentes da mistura de MDI's. Estes MDI's apresentam uma grande variação de funcionalidade, viscosidade, teor de isômeros, etc. (VILAR, 2004).

Tabela 2.2 – Aplicações dos MDI's (VILAR, 2004)

Funcionalidade	Descrição	Aplicações
2,0	MDI puro	Preparação de pré-polímeros, adesivos flexíveis, fibras têxteis, elastômeros termoplásticos, solados, elastômeros de alto desempenho, revestimento de couro, selantes.
2,0 – 2,1	MDI puro modificado, MDI com alto teor de orto, para. Pré-polímero de MDI puro.	Elastômeros moldados por vazamento, elastômeros, revestimentos e adesivos flexíveis, espumas microcelulares.
2,1 – 2,5	Poliisocianatos líquidos de baixa funcionalidade, mistura de isômeros com MDI cru.	Espumas flexíveis, semi-rígidas em peças automotivas para absorção de impacto, pisos esportivos, elastômeros moldados por vazamento, encapsulamento elétrico.
2,7 – 2,8	MDI polimérico de baixa viscosidade	Espumas rígidas, espumas para isolamento térmico, aglomerante de raspas de madeira, adesivos rígidos, pisos.
> 2,9	MDI polimérico de alta viscosidade	Espumas rígidas de PU e poliisocianurato, espumas resistentes ao fogo para construção.

2.2.2.1.3 – PPDI

Com sua simetria molecular e baixo peso molecular, a molécula de para-fenileno diisocianato (PPDI), cuja funcionalidade é dois, fornece segmentos compactos e excelente separação de fase (segmentos rígidos e flexíveis) em formulações de elastômeros de poliuretano.

Elastômeros de poliuretano fabricados com PPDI possuem boa resistência à abrasão e baixa deformação permanente. Mas a principal característica desse isocianato é a grande resistência mecânica em temperaturas de até 135 °C (DU PONT, 2005) em trabalho contínuo, enquanto os outros isocianatos possuem uma faixa de trabalho máxima de 80 a 100 °C.

2.2.2.1.4 – NDI

O 1,5 naftaleno diisocianato (NDI) é um isocianato com dois anéis aromáticos e por isso a reação de fotólise é mais perceptível em curto prazo de tempo. Pela alta temperatura de processamento na fabricação do pré-polímero (127 °C), ocorre uma instabilidade no armazenamento de seu pré-polímero. Dessa forma, não há comercialização de pré-polímeros com esse isocianato. Sendo assim, para fabricação de poliuretanos de NDI, o pré-polímero é fabricado e utilizado em seguida.

O NDI é usado em elastômeros sólidos e microcelulares de alto desempenho moldados a quente, e mostram propriedades mais elevadas do que os feitos com MDI e TDI, particularmente em aplicações como pneus, rodas e batentes das suspensões automotivas, amortecedores de cargas e redutores de vibração (VILAR, 2004).

2.2.2.2 – Polióis

Os polióis por sua vez, são responsáveis pelos segmentos flexíveis dos elastômeros de poliuretano e são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3.000. O politetrametileno glicol (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados nos elastômeros de poliuretano devido às excelentes propriedades mecânicas do PU resultante (VILAR, 2004).

Além dos polióis citados acima, pode-se utilizar na fabricação de elastômeros de poliuretano os polioxipropileno glicóis (PPG), a policaprolactona (PCL), o polibutadieno (PBLH) e o óleo de mamona.

O polibutadieno e o óleo de mamona possuem baixas propriedades mecânicas, porém o polibutadieno é o polioliol com maior resistência à hidrólise e possui também uma boa estabilidade química.

2.2.2.2.1 – Poliéster

Os poliolióis poliésteres são fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um dioliol (Figura 2.9) e foram os primeiros poliolióis usados no início do desenvolvimento dos poliuretanos.

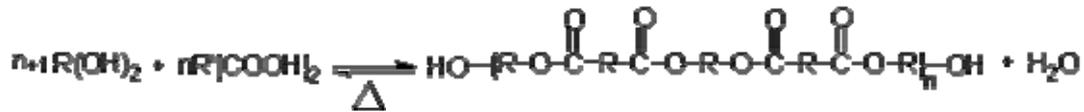


Figura 2.9 – Obtenção do polioliol poliéster (VILAR, 2004).

Os poliolióis poliésteres usados em elastômeros de PU possuem pesos moleculares entre 1000 e 3000, geralmente 2000, e são fabricados com ácido adípico e um excesso de glicolióis como etileno glicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, glicolióis neopentílicos, ou misturas destes glicolióis.

Os poliolióis poliésteres apresentam certas vantagens sobre os poliéteres, como resistência estrutural a óleos, solventes e oxigênio. Além disso, a resistência ao rasgo e ao corte dos elastômeros de PU a base de polioliol poliéster é significativamente maior que os com PPG. Por outro lado, o grupo éster é sensível à hidrólise e micróbios (VILAR, 2004).

Os elastômeros de poliuretano fabricados com polioliol poliéster, devido a sua alta resistência mecânica e a abrasão, normalmente são utilizados em aplicações críticas nas quais a substituição do material seja realizada com poucos meses de uso. Com isso consegue-se otimizar custo/benefício, ou seja, aproveitar as excelentes propriedades mecânicas desse polioliol antes que seja afetado pela hidrólise.

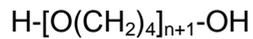
2.2.2.2.2 – PTHF ou PTMEG

O politetrahidrofurano (PTHF), mais conhecido como politetrametileno éter glicol (PTMEG), é fabricado pela polimerização catiônica do tetrahidrofurano (THF) (HUNTSMAN, 2002).

O PTMEG é um polioliol poliéter utilizado na fabricação de elastômeros de poliuretano de alta performance, têm melhores propriedades mecânicas do que os fabricados com PPG's.

Este fato pode ser atribuído pela funcionalidade 2,0 e pela ausência do impedimento estérico, resultando em elevadas propriedades como tensão de ruptura, abrasão, resistência ao rasgo e excelente resistência à hidrólise.

São encontrados com pesos moleculares variando de 250 a 3000, abaixo é apresentada a fórmula estrutural do PTMEG.



2.2.2.2.3 – PPG

Os polioxipropilenos glicóis (PPG) são obtidos através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e pela copolimerização dos óxidos de propileno e etileno (EO). A primeira etapa do processo de obtenção do PPG consiste na reação de um álcool com uma base forte, que usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoolato correspondente e iniciando a reação de polimerização. O mecanismo mostrado na Figura 2.10 ilustra a formação de hidroxila secundária resultante do ataque nucleofílico ao átomo de carbono menos impedido do anel oxirânico do PO.

Os polioxipropilenos glicóis são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia as propriedades mecânicas dos elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila, que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis. São usualmente empregados em sistemas de cura a frio, em aplicações onde elevadas propriedades mecânicas não são os requisitos fundamentais. Outro fator responsável pela diminuição das propriedades mecânicas dos PPG's é a presença de cadeias monofuncionais (monóis) quantificada pelo teor de insaturação do poliol.

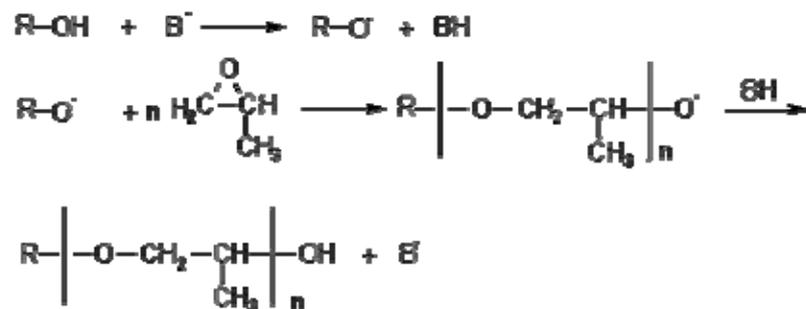


Figura 2.10 – Etapas da reação de obtenção do PPG (VILAR, 2004).

2.2.2.2.4 – PCL

A policaprolactona é obtida a partir de um éster cíclico, a caprolactona, através da abertura do anel (Figura 2.11). A policaprolactona é produzida com funcionalidade de 2 a 3 e com peso molecular de 250 a 4000.

Os elastômeros de poliuretano produzidos com polióis a base de policaprolactona (PCL) exibem alta performance mecânica, como por exemplo: flexibilidade em baixas temperaturas, resistência ao rasgo, à abrasão e maior resistência à hidrólise, do que os polióis poliésteres, devido ao menor número de grupos éster presentes na cadeia.

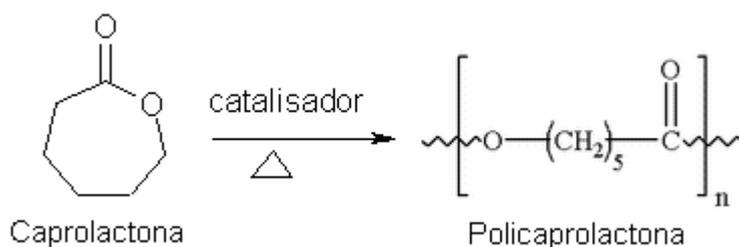


Figura 2.11 – Reação de obtenção da PCL.

2.2.2.3 – Agentes de Cura

Os agentes de cura são compostos polifuncionais de baixo peso molecular, que reagem com isocianatos. Eles são utilizados para finalizar a polimerização do pré-polímero, reagindo com os isocianatos em excesso. Os agentes de cura são responsáveis pelos segmentos rígidos e pela obtenção da dureza dos elastômeros de poliuretano.

Os agentes de cura estão divididos em:

Álcoois

São monômeros de polióis e polióis de baixo peso molecular (Tabela 2.3). O principal deles é o 1,4 Butanodiol (BDO), utilizado em elastômeros base MDI, PPDI e NDI.

Aminas

São aminas alifáticas e aromáticas (Tabela 2.4), sendo a principal o 4,4'-metileno-bis-(orto-cloroanilina) (MOCA), utilizada em elastômeros base TDI.

Água

A água é usada como extensor de cadeia e agente de expansão nos elastômeros microcelulares de PU, que são usados em calçados.

Tabela 2.3 – Álcoois usados como agentes de cura (VILAR, 2004).

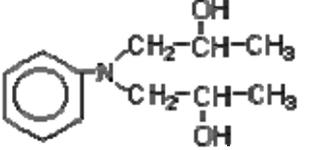
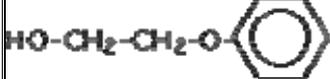
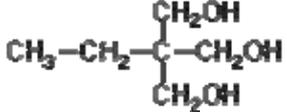
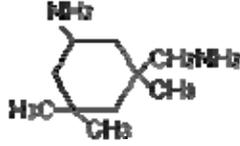
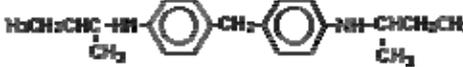
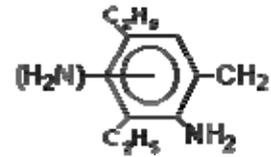
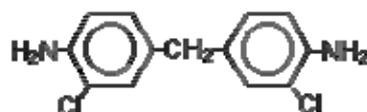
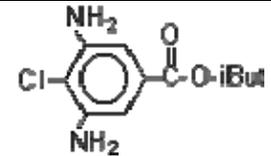
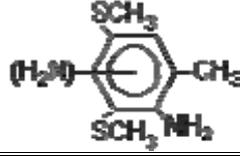
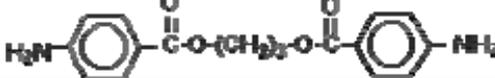
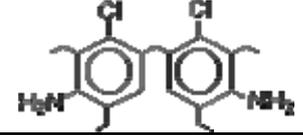
Composto	Fórmula	Funcionalidade	PM
etileno glicol	HOCH ₂ -CH ₂ OH	2	62
dietileno glicol	HOCH ₂ -CH ₂ -O- CH ₂ CHOH	2	106
propileno glicol	HOCH ₂ -CH(OH)- CH ₃	2	76
dipropileno glicol	HOCH ₂ -CH(OH)-O-CH ₂ -CH(OH)- CH ₃ CH ₃	2	134
1,4 butanodiol	HOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ OH	2	90
2-metil-1,3-propileno diol	HOCH ₂ -CH(CH ₃)- CH ₂ OH	2	90
Água	HOH	2	16
N-N'-bis-(2 hidroxipropil)anilina (DHPA)		2	221
bis-(2-hidroxietil)éter hidroquinona (HQEE)		2	198
dietanol amina	HOCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ O H	3	105
trietanol amina	N-(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	3	149
trimetilol propano		3	134
glicerina	HOCH-CH ₂ OH-CH ₂ OH	3	92

Tabela 2.4 – Aminas usadas como agentes de cura (VILAR, 2004).

Composto	Fórmula	PM
hidrazina	H_2N-NH_2	32
Etileno diamina	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	60
1,4-diamino ciclohexano		114
Isoforona diamina (IPDA)		170
4,4'-bis-(secbutilamina) diciclohexilmetano (SBADCHM)		322
4,4'-bis-(secbutilamina) difenilmetano (SBADFM)		310
dietil tolueno diamina (DETDA) mistura de isômeros 2,4 (80) e 2,6 (20)		178
metileno bis-o-cloro-anillina (MOCA)		267
isobutil-3,5-diamino-4-clorobenzoato (IBDACB)		242,5
dimetilto tolueno diamina (DMTDA) - mistura de isômeros 2,4 (80) e 2,6 (20)		214
tri-metilenoglicol-di-p-aminobenzoato (TMGDAB)		314
4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilamina) (MCDEA)		365

2.2.2.4 – Aditivos

Além dos isocianatos, polióis e agentes de cura, que são as matérias-primas básicas dos poliuretanos, há uma grande variedade de produtos químicos que podem ser adicionadas às formulações do elastômero de poliuretano. A seguir são listados os principais aditivos empregados na fabricação dos poliuretanos.

Catalisadores

Os catalisadores são substâncias que aceleram a reação química dos isocianatos fazendo ligações temporárias e regenerando-se no final da reação, dessa forma não fazem parte do produto. Os principais catalisadores são os organometálicos e as aminas terciárias.

Inibidores

Geralmente são ácidos de Brønstedt ou de Lewis, que retardam a transferência do nucleófilo para o grupo isocianato. Os inibidores mais comuns são: cloreto de benzoila e ácido p-tolueno sulfônico.

Surfactantes

Os surfactantes auxiliam a mistura de reagentes pouco miscíveis. Os principais são organosiloxanos e surfactantes à base de silicone. São usados na fabricação de elastômeros microcelulares.

Cargas

As cargas são usadas em poliuretanos de média performance para reduzir custos e melhorar propriedades. As principais cargas são: os carbonatos, as fibras de vidro e o negro de fumo.

Agentes Antienvelhecimento

Os isocianatos aromáticos tendem a amarelar quando expostos à luz, porém, sem nenhuma perda das propriedades mecânicas. A causa deste amarelecimento é a oxidação fotoquímica das ligações uretânicas. Este fenômeno pode ser evitado pela utilização de agentes de antienvelhecimento. Os agentes de antienvelhecimento mais utilizados são os antioxidantes e os foto-protetores.

Promotores de Adesão

Os promotores de adesão são usados para aumentar a aderência dos elastômeros de poliuretano ao substrato. São no geral poliésteres especiais e siloxanos.

Anti Estáticos

Quando poliuretanos são usados em itens com resistência elétrica reduzida, com em botinas de segurança, aditivos antiestáticos são adicionados. O mais comuns são os sulfatos de tetraalquilaamônio (HUNTSMAN, 2002).

Corantes e Pigmentos

Para a produção de poliuretanos coloridos, corantes ou pigmentos são misturados ao polioli, ao plastificante, ao agente de cura, ao pré-polímero e nos termoplásticos direto aos *pellets*. Os corantes e pigmentos podem ser de origem orgânica e inorgânica.

2.2.3 – Química e Processamento

Na química dos poliuretanos existem cinco reações principais dos isocianatos com: (1) polióis formando poliuretanos; (2) aminas dando poliuréias; (3) água originando poliuréia e liberando gás carbônico que é o principal agente de expansão nas espumas de PU; (4) grupos uretano e (5) uréia resultando na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto, respectivamente (Figura 2.12).

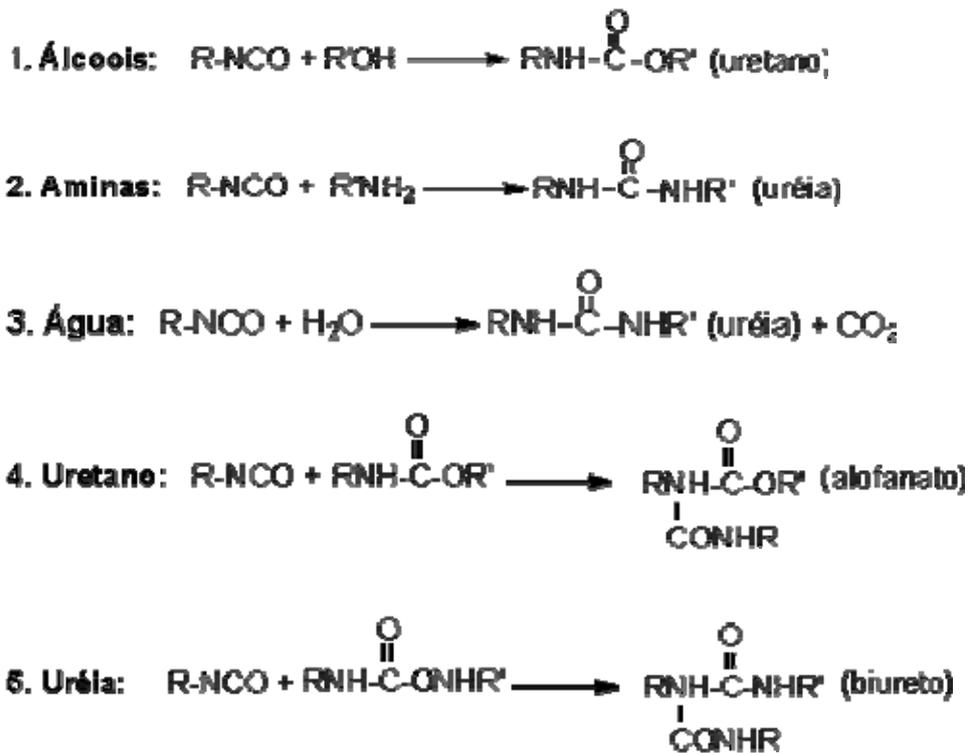


Figura 2.12 - Principais reações dos isocianatos (VILAR, 2004).

No processamento dos elastômeros de poliuretano dois processos são utilizados:

Processo em uma etapa

No processo em uma etapa, também chamado de “sistema”, as matérias primas (diisocianato, polioli, aditivos e agente de cura) são misturadas simultaneamente, e a seguir vazados no molde aquecido e com desmoldante. Somente peças pequenas podem ser moldadas por este processo, devido ao grande calor da reação. A mistura e a reação simultânea dos diversos componentes, no processo em uma etapa, resulta em uma estrutura polimérica distribuída ao acaso. Dessa forma, as propriedades mecânicas dos sistemas em uma etapa são inferiores quando comparados com os obtidos em processo em duas etapas.

Processo em duas etapas

O processo em duas etapas (pré-polímero) consiste em adicionar as matérias primas em um reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para um gás inerte como o nitrogênio.

A pré-polymerização por poliadição é realizada com um excesso molar de isocianato. Esse excesso depende da dureza do material a ser atingida. Se o objetivo é obter um elastômero de poliuretano macio, deixa-se uma menor quantidade molar de isocianato em excesso ou se o objetivo é um material mais rígido, deixa-se uma maior quantidade molar de isocianato em excesso.

Esse excesso de isocianato irá reagir em uma segunda etapa de fabricação com o agente de cura, para se ter a solidificação do elastômero de poliuretano. Nessa segunda etapa o processo de cura (recozimento de 80 a 100 °C) é muito importante para formação dos seguimento rígidos e flexíveis do PU (Figura 2.13), a Figura 2.14 mostra o comportamento da macromolécula de PU antes e depois da cura.

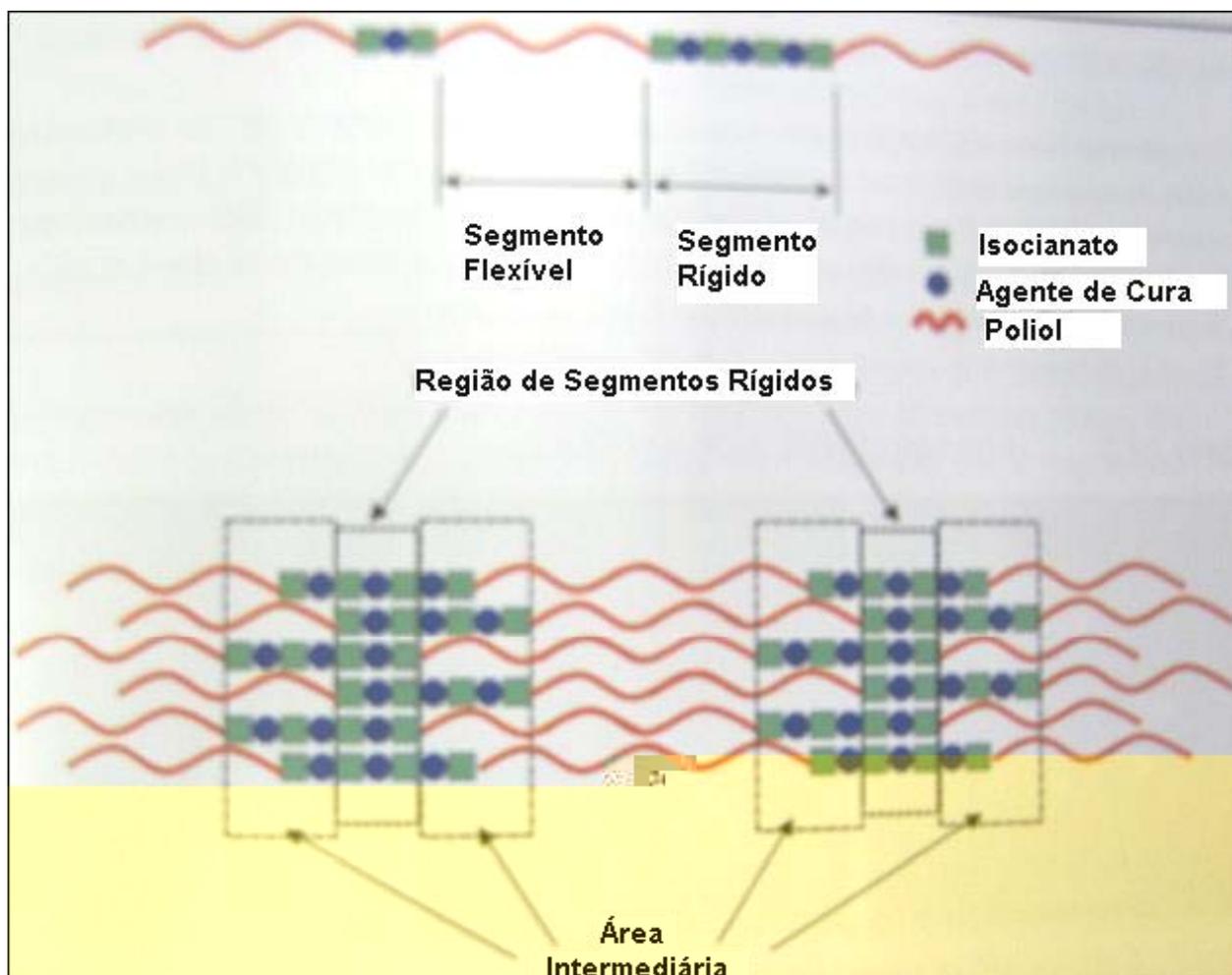


Figura 2.13 – Segmentos rígidos e flexíveis do PU (HUNTSMAN, 2002).

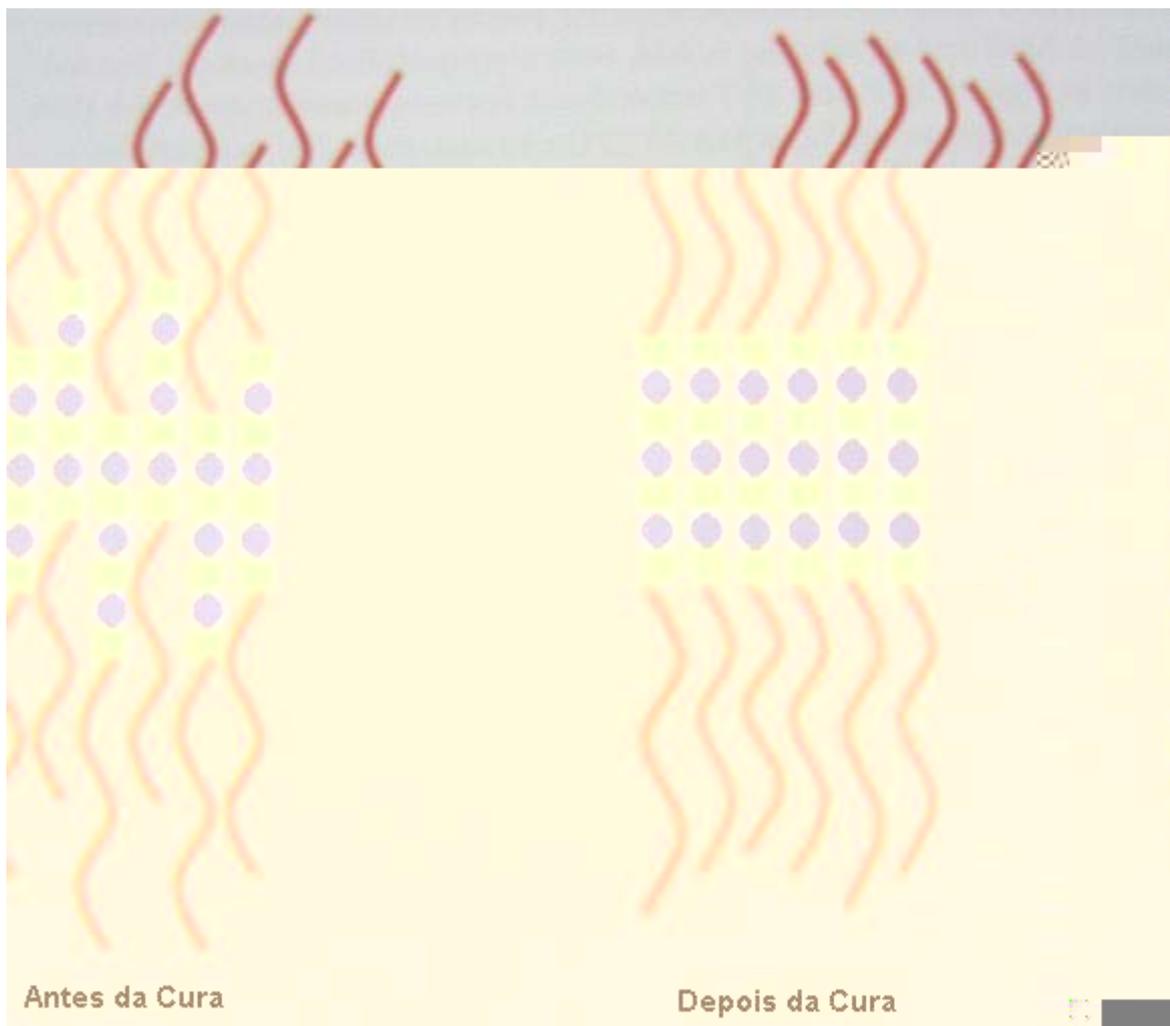


Figura 2.14 – Comportamento dos segmentos de PU antes e depois da cura (HUNTSMAN, 2002).

2.2.4 – Propriedades

Nos elastômeros de poliuretano, a segregação dos segmentos flexíveis e rígidos ocorre durante a reação de cura do material fundido, formando-se duas fases que diferem em sua contribuição para as propriedades físicas e resistência química. Propriedades tais como: tensão e alongamento na ruptura que são determinadas sob deformação máxima. Num sólido perfeitamente elástico, a curva tensão x deformação é linear e não é afetada pela taxa de deformação (Lei de Hooke), sendo a constante de proporcionalidade chamada de módulo de Young (e). Os elastômeros de PU, como todos os materiais poliméricos, se comportam segundo a Lei de Hooke em níveis baixos de deformação, onde o material readquire rapidamente a forma inicial quando a tensão é removida. Quando submetidos a elevadas cargas durante longos períodos de tempo, a tendência a deformações permanentes é

aumentada. A distensão dos segmentos flexíveis é reversível, porém os segmentos rígidos podem redistribuir as tensões sofridas, pelo deslizamento das cadeias poliméricas e subseqüentes regenerações das pontes de hidrogênio. Estas alterações localizadas são irreversíveis e podem ser macroscopicamente mensuradas pela deformação permanente. Outra propriedade dos elastômeros de poliuretano é o endurecimento reversível causado por resfriamento, que acarreta aumento da dureza e abrupto decréscimo da elasticidade provocado pela cristalização dos segmentos flexíveis. O estiramento dos elastômeros de PU acarreta orientação dos segmentos antes enovelados, formando áreas cristalinas (VILAR, 2004).

2.2.4.1 – Desgaste Abrasivo de Poliuretanos

Elastômeros de poliuretano estão freqüentemente expostos, quando em uso, ao atrito e às tensões de contato (OERTEL,1985). Por conta da complexidade que se tem nos sistemas tribológicos, uma série de procedimentos e processos tem que ser desenvolvidos para avaliar o desgaste abrasivo dos poliuretanos.

A resistência à abrasão é a capacidade de um material resistir ao desgaste produzido por partículas duras. Geralmente é medida por comparação entre o desempenho de materiais tomados como padrão, empregados para fins semelhantes. O método ASTM D 1242 descreve a determinação dessa propriedade como a perda percentual, em volume, em relação a um padrão. Esses valores não têm significado absoluto, pois dependem de muitas variáveis. Os poliuretanos são os plásticos que apresentam maior resistência à abrasão (MANO, 2000).

A resistência à abrasão de um elastômero de poliuretano ao desgaste abrasivo, normalmente é avaliada carregando uma amostra, debaixo de uma carga padrão, contra um material abrasivo específico que é calibrado usando-se uma borracha padrão. O teste mais aceito, DIN 53516, usa um tambor giratório para desgastar por atrito e é informada resistência à abrasão como uma perda em massa, volume ou espessura da amostra (HUNTSMAN, 2002).

No trabalho de RAMOS NETO em 2003, construiu-se um equipamento (Figura 2.15) similar ao da norma DIN 53516, porém alterando-se nos ensaios a carga aplicada, sendo imersos em água e com variações de temperatura. Nesse equipamento avaliou-se o desgaste abrasivo dos seguintes materiais poliméricos: borrachas (BO), poliamidas (PA), polietileno (PE) e os elastômero de poliuretano (PU).



Figura 2.15 – Vista geral do abrasômetro e do sistema de controle de temperatura (RAMOS NETO, 2003).

Nos ensaios de desgaste verificou-se que a temperatura de não influência na taxa de desgaste e sim a carga aplicada (Figura 2.16).

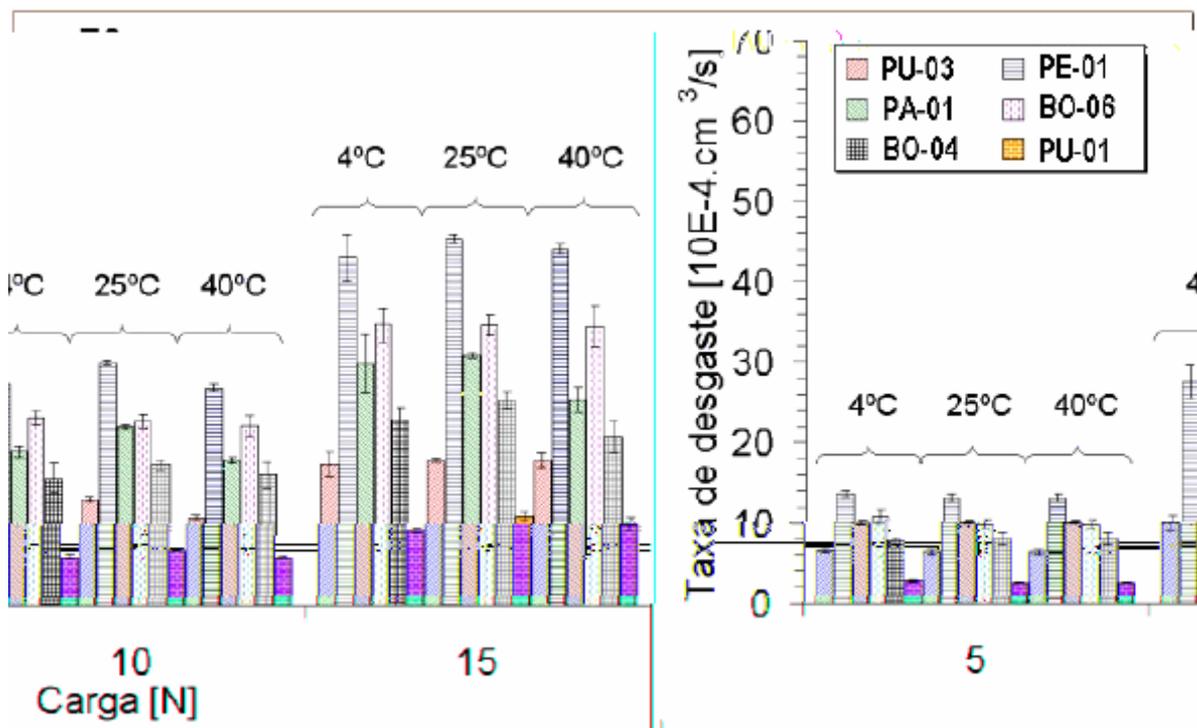


Figura 2.16 – Efeito da carga e da temperatura na taxa de desgaste (RAMOS NETO, 2003).

Nas diversas temperaturas e cargas aplicadas no ensaio, não se observou uma correlação direta com os resultados dos ensaios de dureza (Figura 2.17), porém os dois materiais com maior taxa de desgaste foram os materiais com as duas maiores durezas. Mesmo assim, é difícil analisar o fator dureza uma vez que as amostras são de diversos polímeros.

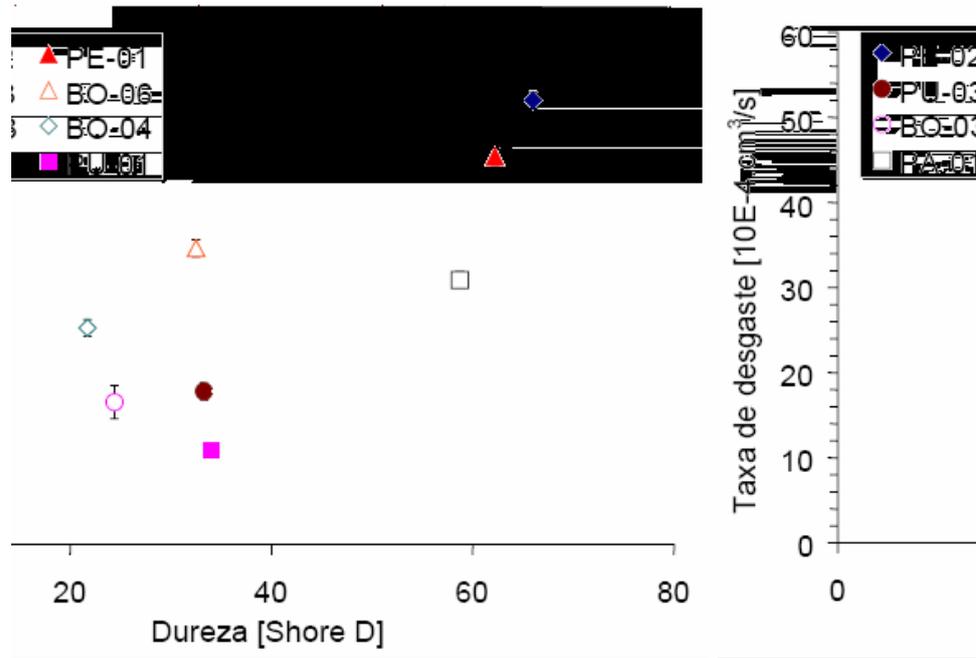


Figura 2.17 – Correlação entre a taxa de desgaste e a dureza Shore dos materiais testados (RAMOS NETO, 2003).

Em seguida, as amostras foram submetidas a um ensaio de hidrólise por 125 dias a uma pressão de 200 bar e em temperatura ambiente. Após o ensaio de hidrólise realizou-se novamente os ensaios de desgaste (Figura 2.18), verificando-se que não houve alteração na taxa de desgaste.

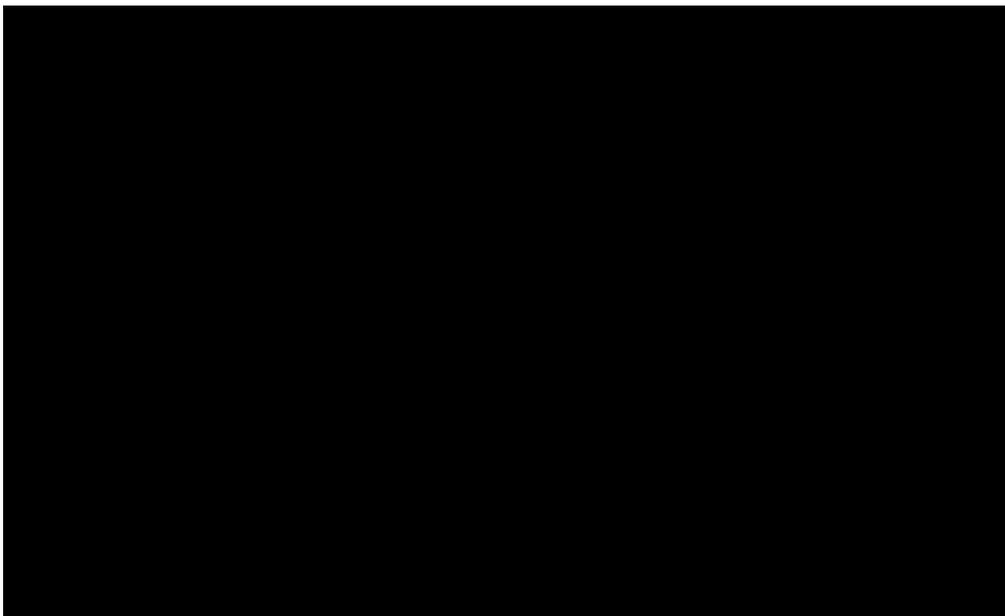


Figura 2.18 – Evolução da taxa de desgaste realizado nas amostras após o ensaio de hidrólise (RAMOS NETO, 2003).

Os estudos referentes ao mecanismo de desgaste observados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras ensaiadas mostram que o microcorte leva a uma maior taxa de desgaste que o microtrincamento (Figuras 2.19 e 2.20), quanto maior a carga, maior será a taxa de desgaste por microcorte.

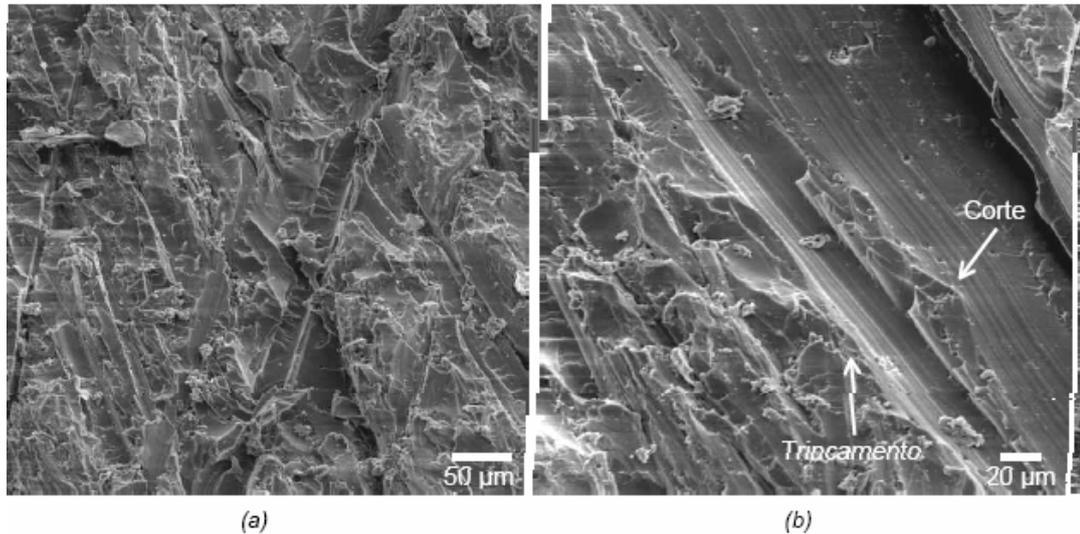


Figura 2.19 – Amostra de PU-03, MEV, 5 N e 4 °C: (a) vista geral e (b) detalhe antes do ensaio de hidrólise (RAMOS NETO, 2003).

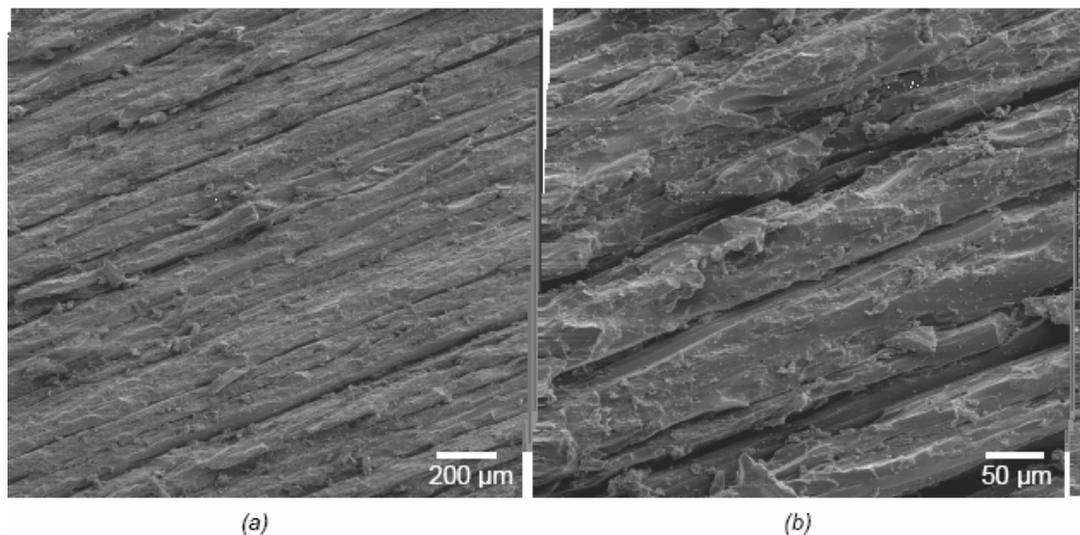


Figura 2.20 – Amostra de PU-03, MEV, 15 N e 25 °C: (a) vista geral e (b) detalhe após ensaio de hidrólise (RAMOS NETO, 2003).

No trabalho de MORAES em 2005, construiu-se o SIMMC (Simulador de Interações Marítimas e Mecânicas em Calhas) que é um multiesclerômetro (baseado em esclerometria múltipla), composto de cuba de teste, porta amostras, sistema de refrigeração, sistema de 90

penetradores em WC-Co, sistema de movimentação relativa entre calha e penetradores e um sistema de controle (Figura 2.21). Para testar calhas no tamanho de uma das bitolas usadas atualmente nas linhas flexíveis, capaz de reproduzir os mecanismos de desgaste sofridos pela linha na região do TDP (*Touch Down Point*) em um tempo relativamente curto e de forma confiável.

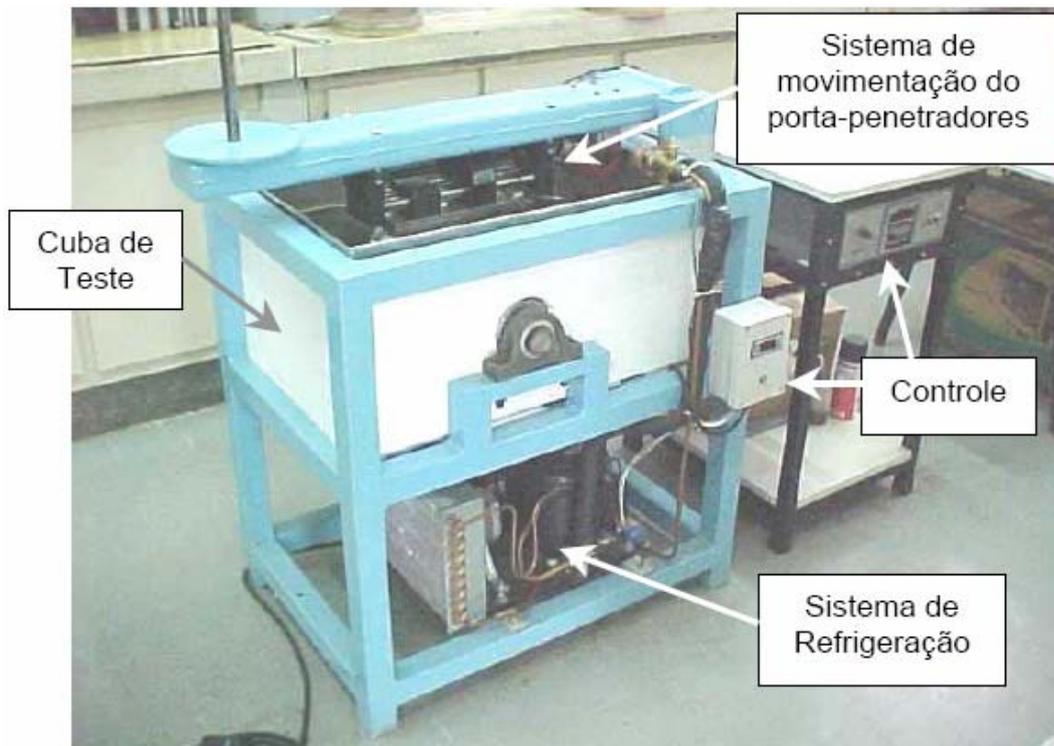


Figura 2.21 – Equipamento de esclerometria múltipla (MORAES, 2005).

Após ensaios de parametrização, chegou-se à seguinte configuração: carga de 500N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s e temperatura de 4°C. Nos testes foram ensaiados cinco poliuretanos com variação de dureza de 77 a 94 Shore A, sendo:

- E-575A1 com dureza 77 Shore A;
- E-585A1 com dureza 87 Shore A;
- E-590A1 com dureza 90 Shore A;
- E-595A1 com dureza 94 Shore A
- PU Referência (utilizado atualmente para proteção das linhas flexíveis) com 85 Shore A.

A figura 2.22 mostra a taxa de desgaste dos materiais ensaiados.

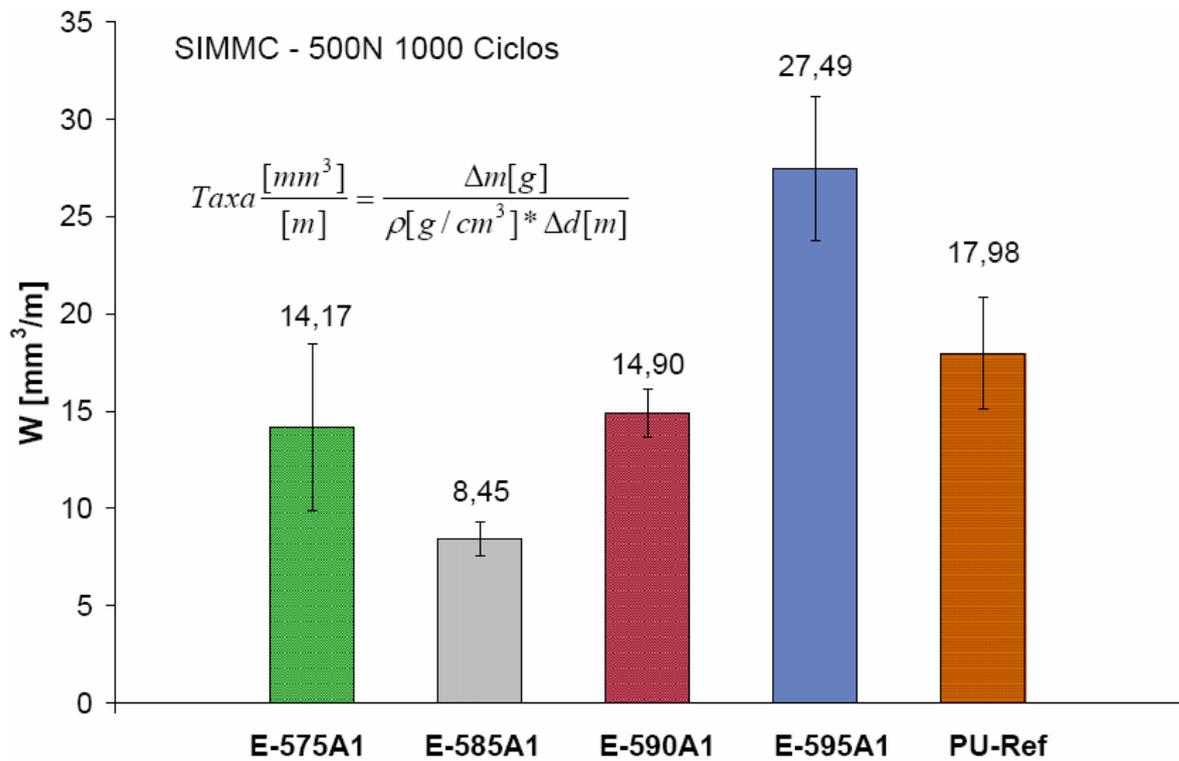


Figura 2.22 – Taxa de desgaste dos materiais testados. Ensaio SIMMC, 1000 ciclos (MORAES, 2005).

Após os ensaios desgaste, as amostras foram analisadas por MEV, Figura 2.23, e basicamente os mecanismos de desgaste encontrados nas amostras foram microtrincas e ruptura frágil.

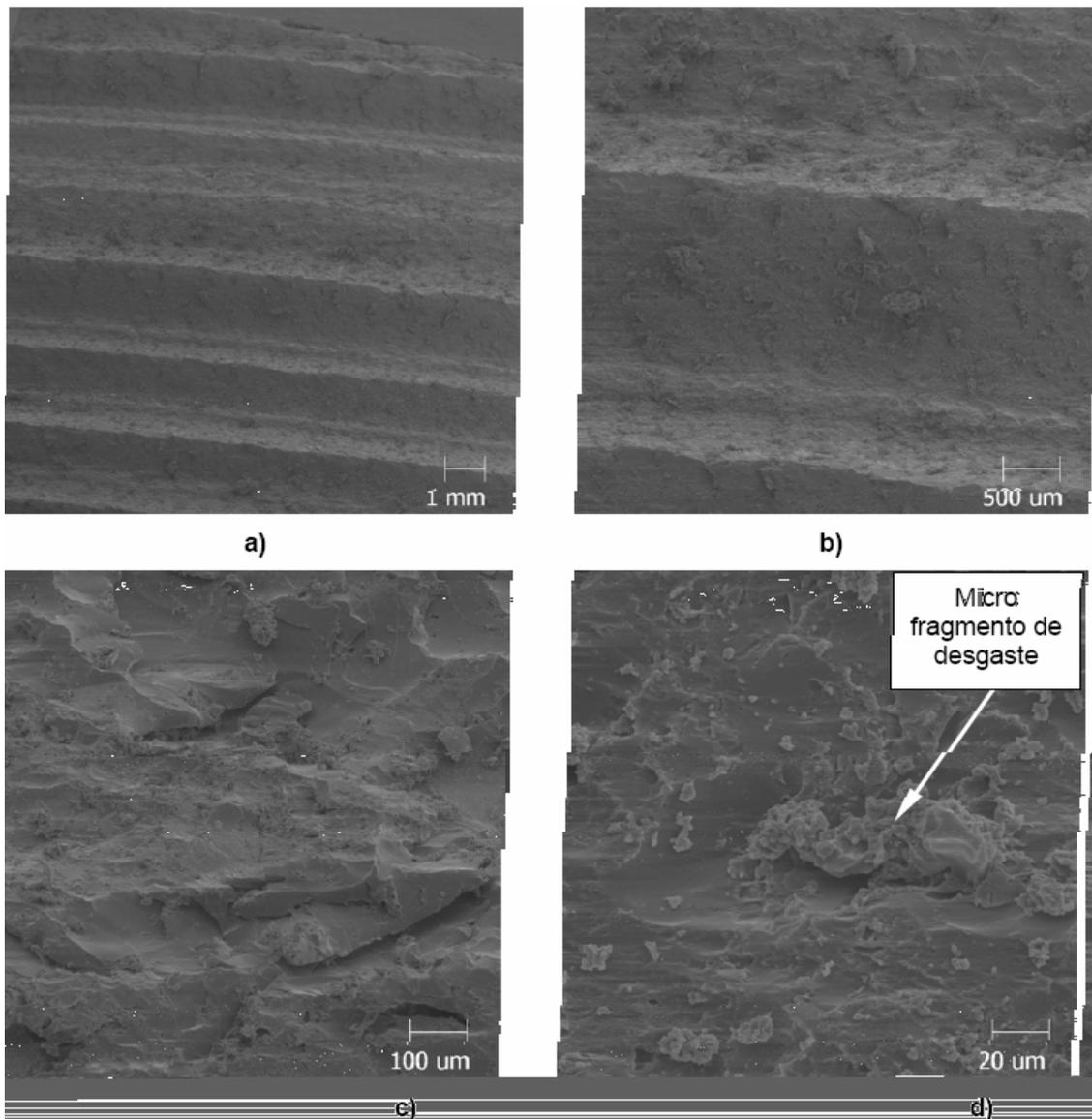


Figura 2.23 – Aspecto típico de superfícies desgastada após o ensaio SIMMC para amostra PU-Ref. (a) vista geral, (b) detalhe dos sulcos no material, (c) detalhe de trincas em um vale e (d) detalhe da superfície do material (MORAES, 2005).

2.2.5 – Adição de Lubrificantes em Poliuretanos

Normalmente, nos poliuretanos termorrígidos (utilizados nesse trabalho) são utilizados silicões especiais para redução do desgaste abrasivo. Para os ensaios de laboratório esses silicões são eficientes, pois lubrificam a superfície do poliuretano, reduzindo o coeficiente de atrito e conseqüentemente aumentando a resistência à abrasão. Porém nos trabalhos em campo há um comportamento diferente, pois no início a taxa de desgaste é baixa, mas com o passar do tempo ela aumenta devido a completa migração do silicone para a superfície do

poliuretano. Dessa forma, os silicones utilizados para redução da abrasão são ótimos para ensaios de laboratório e insuficientes para trabalhos em campo.

2.2.5.1 – Mecanismos de Adição de Lubrificantes à Polímeros

Os lubrificantes normalmente são utilizados nos Termoplásticos de Poliuretano (TPU) como desmoldantes internos e também em outros polímeros como o Poli Cloreto de Vinila (PVC) que é indispensável em sua estabilização e processamento.

Eles facilitam o processamento e mistura de polímeros, através da melhoria das propriedades de fluxo e da diminuição da aderência. Os polímeros possuem altos pesos moleculares o que os tornam extremamente viscosos no estado fundido.

A adição de lubrificantes durante a mistura e processamento ocorre através do revestimento da superfície das partículas do polímero e, quando este começa a amolecer, o lubrificante já derretido penetra no polímero. Essa taxa de penetração depende de sua solubilidade no polímero fundido, que é função da estrutura de sua molécula e de sua polaridade em relação ao polímero. Normalmente utiliza-se de 0,3 a 3,0% de concentração de lubrificante em polímeros (RABELLO, 2000).

Ao contrário de lubrificantes líquidos, que migram por completo para superfície, o bissulfeto de molibdênio, pelo fato de ser sólido não migra por completo para a superfície. O mecanismo de lubrificação e redução do desgaste é simples: a todo o momento há uma camada de lubrificante na interface de contato com o abrasivo, mesmo havendo o desgaste da superfície há uma renovação da camada de lubrificante, pois o lubrificante está distribuído homogeneamente por todo o poliuretano.

2.2.5.2 – Tipos de Lubrificantes

As principais classes de lubrificantes para materiais poliméricos são:

- a) Ácidos e álcoois graxos: ácido esteárico, ácido láurico, álcool estearílico, etc;
- b) Amidas de ácidos graxos: etileno-bis-estearamida, oleamida, etc;
- c) Ésteres de ácidos graxos: etil estearato, estearil estearato, gliceril triestearato, etc;
- d) Sabões metálicos: estearato de cálcio, magnésio, zinco, etc;
- e) Ceras parafínicas: ceras de polietileno (PE) e polipropileno (PP), parafinas naturais e sintéticas, etc;
- f) Poliméricos: silicones, fluorados, álcool polivinílico, etc;
- g) Inorgânicos: grafite, bissulfeto de molibdênio, talco, etc (RABELLO, 2000).

Na tabela 2.5 temos as propriedades gerais e aplicações de alguns lubrificantes:

Tabela 2.5 – Tipos de lubrificantes utilizados em alguns polímeros comerciais (RADIAN, 1987, modificado).

Tipo	Observações	Aplicações
Ácidos graxos e álcoois	Predominantemente internos. Os ácidos são os mais usados.	PVC
Amidas de ácidos graxos	Internos, com algum efeito externo. Indicado para contato com alimentos.	ABS, PE, PS, PVC
Ésteres de ácidos graxos	Internos e externos. Baixa toxicidade. Desmoldantes.	ABS, PE, PS, PVC
Estearatos metálicos	Estabilizantes térmicos para alguns polímeros. Desmoldantes.	PE, PVC
Ceras parafínicas	Externos ou internos. Desmoldantes.	PE, PVC
Poliméricos	Silicones e fluorados. Reduzem o coeficiente de atrito dos produtos. Desmoldantes.	POM, PA, PE, PS, PU
Inorgânicos	Desmoldantes e antibloqueio. Podem reduzir o coeficiente de atrito.	PA, PE, PS, PVC, PU

Capítulo III

3. Procedimentos Experimentais

No trabalho de MORAES em 2005, foram utilizados poliuretanos similares aos da formulação sete da Tabela 3.1 (MDI, PTMEG, BDO), cujas variaram entre durezas 77 e 94 Shore A. A formulação de melhor desempenho foi a de dureza 87 Shore A, mas como utilizou-se apenas uma classe de poliuretano, é difícil associar a dureza ao desgaste abrasivo. Dessa forma, neste trabalho produziram-se dezoito formulações de poliuretano com durezas de 82 a 88 Shore A, conforme Tabela 3.1, tendo como objetivo avaliar o desgaste abrasivo na faixa de dureza ótima, e tentar correlacionar o desgaste abrasivo às propriedades mecânicas e estruturais dos poliuretanos.

Tabela 3.1 – Constituição dos PUs desenvolvidos e utilizados no presente trabalho.

Fórmula	Constituintes dos novos PUs									
	Isocianato				Poliol			Agente Cura		Lubrificante
	TDI	MDI	PPDI	NDI	PTMEG	PPG	PCL	MOCA	BDO	MoS ₂
01	x				x			x		
02	x				x			x		x
03	x					x		x		
04	x					x		x		x
05	x				x	x		x		
06	x				x	x		x		x
07		x			x				x	
08		x			x				x	x
09		x				x			x	
10		x				x			x	x
11		x			x	x			x	
12		x			x	x			x	x
13			x		x				x	
14			x		x				x	x
15				x	x				x	
16				x	x				x	x
17		x					x		x	
18		x					x		x	x

Em nove das dezoito formulações da Tabela 3.1 utilizou-se uma nova metodologia para poliuretanos termorrígidos, que é a utilização de bissulfeto de molibdênio, um lubrificante interno inorgânico e sólido, com partículas de 0,6 a 0,8 μm de diâmetro, como possível redutor do desgaste abrasivo.

Para a fabricação das formulações dos elastômeros de poliuretano, utilizado nos corpos de prova das seções seguintes, utilizou-se o processo em duas etapas (pré-polímero). As duas etapas de polimerização foram processadas em reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para nitrogênio (N_2) (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Reactores utilizados na polimerização e processamento dos pré-polímeros de poliuretano.

3.1 – Caracterização das Propriedades Estruturais das Formulações

Para caracterizar as propriedades estruturais dos PUs produzidos foram realizados ensaios de Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). Estes ensaios foram realizados no CCDM-UFSCar (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos).

3.1.1 – Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Esta técnica consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente a faixa do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) na amostra polimérica. A energia associada a estes comprimentos de onda, uma vez absorvida pela molécula, converte-se em energia de rotação-vibração molecular. Este fenômeno de absorção é extremamente quantizado e altamente dependente dos grupamentos químicos que estão presentes na amostra. Portanto, análise e interpretação de um espectro no infravermelho obtido para um polímero mostram os grupamentos químicos presentes em sua estrutura e conseqüentemente sua estrutura química.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet 4700 FTIR da Thermo Scientific. Os espectros foram obtidos com 50 repetições, leitura de 4000 a 675 cm^{-1} , e resolução igual a 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas via método de reflexão, utilizando ATR (Reflexão Total Atenuada) de contato modelo Thunder Dome da Thermo Nicolet.

3.1.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica termoanalítica, na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Como as transições térmicas de polímeros ocorrem liberando (processos exotérmicos) ou absorvendo calor (processos endotérmicos), a calorimetria exploratória diferencial tem se mostrado uma das técnicas mais importantes na caracterização e identificação de polímeros tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de oxidação, reações de cura etc..

As curvas de DSC foram obtidas aquecendo as amostras de $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida as amostras foram resfriadas até $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e novamente aquecidas, utilizando as condições do primeiro aquecimento. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), a uma razão de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Foi utilizado um DSC modelo 822^o da Mettler Toledo.

3.1.3 – Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é definida como uma técnica termoanalítica na qual a massa de uma substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Uma pequena quantidade de amostra é colocada em um suporte de alumina, onde sua massa é constantemente monitorada através de uma termobalança. O resultado da análise é mostrado sob a forma de um gráfico, cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada a massa residual.

As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) foram obtidas em um módulo termogravimétrico Hi-Res TGA 2950 (TA Instruments), acoplado a um analisador térmico TA2000 (TA Instruments), utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. No intervalo de temperatura entre 25 °C e 550 °C, os experimentos foram realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), com vazão de gás da ordem de 50 mL.min⁻¹. Entre 550 °C e 850 °C, os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de oxigênio (O₂), com vazão de gás da ordem de 50 mL min⁻¹. A mudança de atmosfera, de inerte (N₂) para oxidante (O₂), em 550 °C, permite eliminar material orgânico carbonizado.

3.2 – Caracterização das Propriedades Mecânicas das Formulações

Os ensaios de caracterização das propriedades mecânicas das formulações foram realizados seguindo os métodos das normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e DIN (*Deutsche Industrie Norm*), como pode ser visto nas seções seguintes.

3.2.1 – ASTM D-412 – Ensaios de Tração

Este método de teste é usado para avaliar as propriedades de tensão e deformação de borrachas vulcanizadas, elastômeros e materiais termoplásticos. Este método não se aplica para Ebonite (borracha com 30% de enxofre, usada na fabricação de bolas de boliche) e materiais com durezas similares a Ebonite que possuem baixo alongamento. Dos parâmetros avaliados por essa norma utilizou-se:

- Módulos de Tensão: tensão em uma dada deformação ou alongamento (100% e 300%).
- Tensão de Ruptura: Tensão no estiramento do corpo de prova na ruptura.
- Alongamento: Deformação na qual ocorre a ruptura do corpo de prova.

Os corpos de prova para esse ensaio podem ser vistos na Figura 3.2, e para cada formulação foram realizados de três a cinco ensaios, conforme a norma.



Figura 3.2 – Corpos de prova para ensaio de módulos de tração, tensão e alongamento de ruptura, segundo a norma ASTM D-412.

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca EMC modelo DL-3000 (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Máquina universal de ensaios.

3.2.2 – ASTM D-471 – Efeito de Líquidos (Hidrólise)

Este método de teste serve para determinar a influência à exposição de amostras de materiais poliméricos a líquidos em condições definidas de temperatura e tempo. Os resultados da deterioração são determinados pela análise das propriedades mecânicas antes e após a imersão no líquido de teste. Esses ensaios foram realizados na temperatura de 70 °C, por um período de 670 horas.

3.2.3 – ASTM D-570 – Absorção de Água

Este ensaio tem como objetivo determinar a taxa de absorção de água em corpos de prova quando imersos em água. O método de teste pode ser usado para testar todos os tipos de plásticos, incluindo: fundidos, moldados a quente, resinas moldadas a frio e plásticos laminados em barra e em folhas maiores que 0,13 mm ou em grandes espessuras.

No presente trabalho, foram realizados dois ensaios para cada formulação, conforme as orientações da norma. Para esse ensaio utilizou-se um dessecador, uma estufa de laboratório e uma balança analítica com resolução 0,0001g, da Shimadzu modelo AY220.

3.2.4 – ASTM D-624 – Resistência ao Rasgo

Os ensaios de resistência ao rasgo têm como propósito mensurar essa propriedade em materiais tais como: borracha vulcanizada, elastômeros e materiais termoplásticos. A resistência ao rasgo de elastômeros é um processo de ruptura mecânica iniciada e propagada em um local de alta concentração de tensão.

Os corpos de prova para esse ensaio podem ser vistos na Figura 3.4. Para cada formulação foram realizados de três a cinco ensaios, conforme orientação da norma.

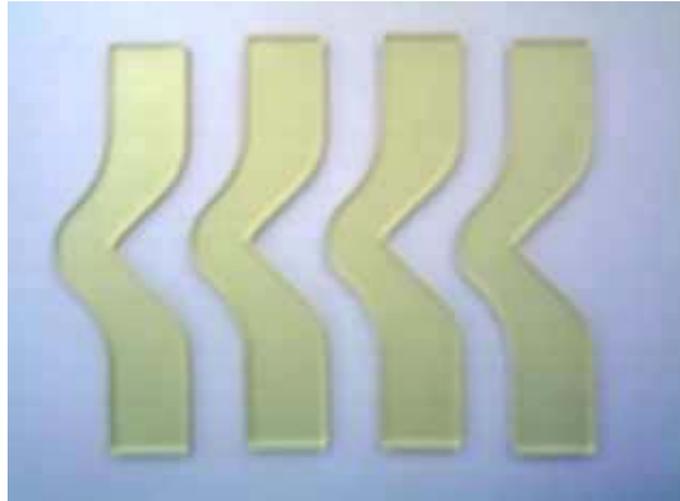


Figura 3.4 – Corpos de prova para ensaio de resistência ao rasgo, segundo a norma ASTM D-624.

3.2.5 – ASTM D-792 – Densidade

Este método de teste descreve a determinação do peso específico (densidade relativa) e densidade de borrachas vulcanizadas, elastômeros e termoplásticos na forma de chapa, barra, tubo ou itens moldados. Os corpos de prova podem ser testados em água e em outros líquidos.

Para esse ensaio utilizou-se água e foi realizado em uma balança Shimadzu modelo AY220, com dispositivo para determinação da densidade.

3.2.6 – ASTM D-2240 – Dureza

Este método de teste aplica-se a doze tipos de durezas de materiais poliméricos mensuradas em durômetros, dos tipos: A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S e R. Essa norma apresenta o procedimento para determinação da dureza por indentação de substâncias classificadas como elastômeros, termoplásticos, borracha vulcanizada, materiais elastoméricos, materiais celulares, materiais em estado de gel e também alguns plásticos. Este método de teste é baseado na penetração de um tipo de indentador específico quando forçado contra um material sob condições específicas. A dureza por indentação depende do módulo elástico e viscoelástico do material de teste.

O durômetro empregado neste trabalho foi do tipo Shore A da marca Zwick, que mede durezas de 20 a 90 Shore A, de acordo com esta norma.

3.2.7 – DIN 53512 – Resiliência

O método especificado aqui serve para determinar a resiliência de elastômeros, tendo uma dureza Shore A ou IRHD entre 30 e 85 quando submetido ao impacto. Este método é particularmente apropriado para uma avaliação aproximada da ação dinâmica usando um simples equipamento. Quando o elastômero é deformado, ele absorve energia que, em parte, é recuperada quando ele retorna à forma original. A energia mecânica que não é recuperada é dissipada como calor pelo elastômero.

No ensaio de resiliência, utilizou-se um resiliômetro marca Maqtest (Figura 3.5).

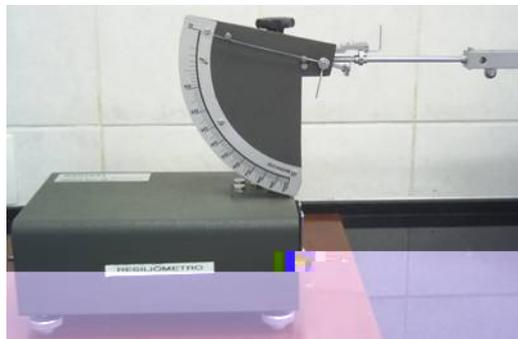


Figura 3.5 – Resiliômetro utilizado nos ensaios de resiliência.

3.2.8 – Fratura Frágil

Pequenas amostras (aproximadamente 5 x 15 mm) das dezoito formulações foram fraturadas em nitrogênio líquido, a -176 °C. A fratura foi obtida através de um carregamento dinâmico em pequenos blocos com entalhe concentrador de tensão.

As amostras fraturadas foram recobertas com ouro (Figura 3.6) e levadas para análise no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), com objetivo de observar possíveis trincas, porosidades e imperfeições nos poliuretanos.



Figura 3.6 – Corpos de prova revestidos com ouro para ensaio de fratura frágil.

3.3 – Ensaio de Desgaste Abrasivo

Os ensaios de desgaste foram realizados de duas maneiras: conforme norma DIN 53516 e com um equipamento chamado Simulador de Interações Marítimas e Mecânicas em Calhas (SIMMC), desenvolvido por MORAES em 2005. Nas seções seguintes serão mostrados os ensaios de desgaste que foram realizados nas dezoito formulações de elastômeros de poliuretano.

3.3.1 – DIN 53.516 – Resistência à Abrasão

O método de teste especificado nesta norma é usado para avaliar a abrasão de elastômeros submetidos ao desgaste por ação abrasiva. O método é apropriado para comparar uniformidade de produtos, e produzir especificações técnicas. Entretanto, os resultados obtidos por este teste, de acordo com a norma, não podem ser assumidos para representar a ação de

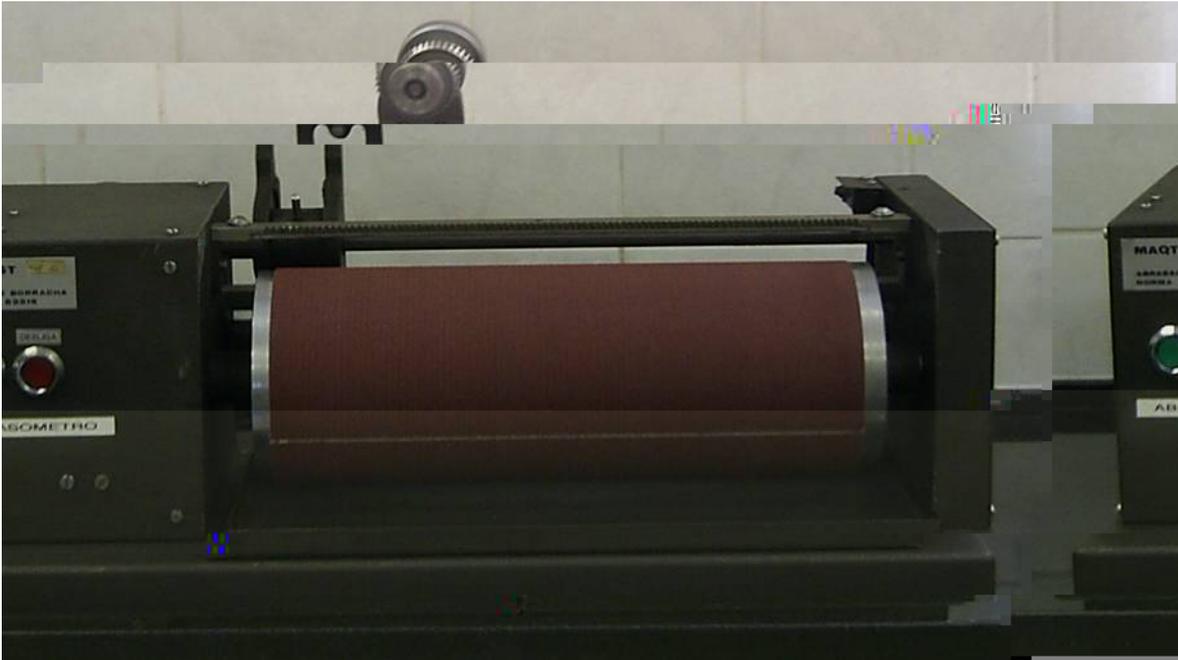


Figura 3.7 – Abrasômetro DIN 53.516 utilizado nos ensaios de desgaste abrasivo.

Para cada uma das dezoito formulações foram retirados quatro corpos de prova (Figura 3.8) para realização dos ensaios de desgaste conforme norma DIN 53516.

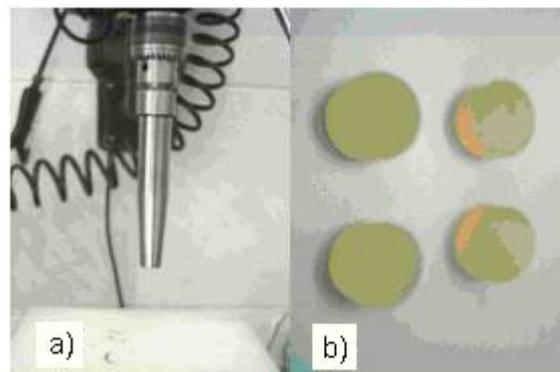


Figura 3.8 – a) Cunho de corte rotativo, b) corpos de prova do ensaio de desgaste DIN 53.516.

3.3.2 – SIMMC (Simulador Marítimo Mecânico em Calhas)

A metodologia proposta por MORAES (2005) baseia-se no princípio da esclerometria múltipla (penetradores riscando a superfície da amostra). Para tanto, foi desenvolvido um equipamento (Figura 3.9), que permite adicionar uma característica de multiplicidade aos eventos de riscamento, e assim, aumentar a quantidade de material removido em cada ensaio. A esclerometria múltipla justifica-se pelo fato de que a interação entre eventos gerados pode

ser importante no processo, pois na situação de campo, tem-se um processo de riscamento alternado, e sempre transversal à linha flexível. Desta forma, o ensaio baseia-se em um processo de riscamento alternado, e sobre uma mesma região na amostra.

O princípio básico do ensaio consiste em fixar uma amostra de calha em tamanho comercial sobre um cilindro que trabalha em movimento alternado de rotação. A ação abrasiva é exercida por um conjunto de 90 penetradores de WC-Co com geometria conhecida. Sobre esse conjunto é aplicada uma carga através de um braço rotulado e peso morto. A disposição destes penetradores promove, com a movimentação relativa, um desgaste uniforme numa região com largura de cerca de 60 mm. O esquema dessa movimentação pode ser observado na Figura 3.10.

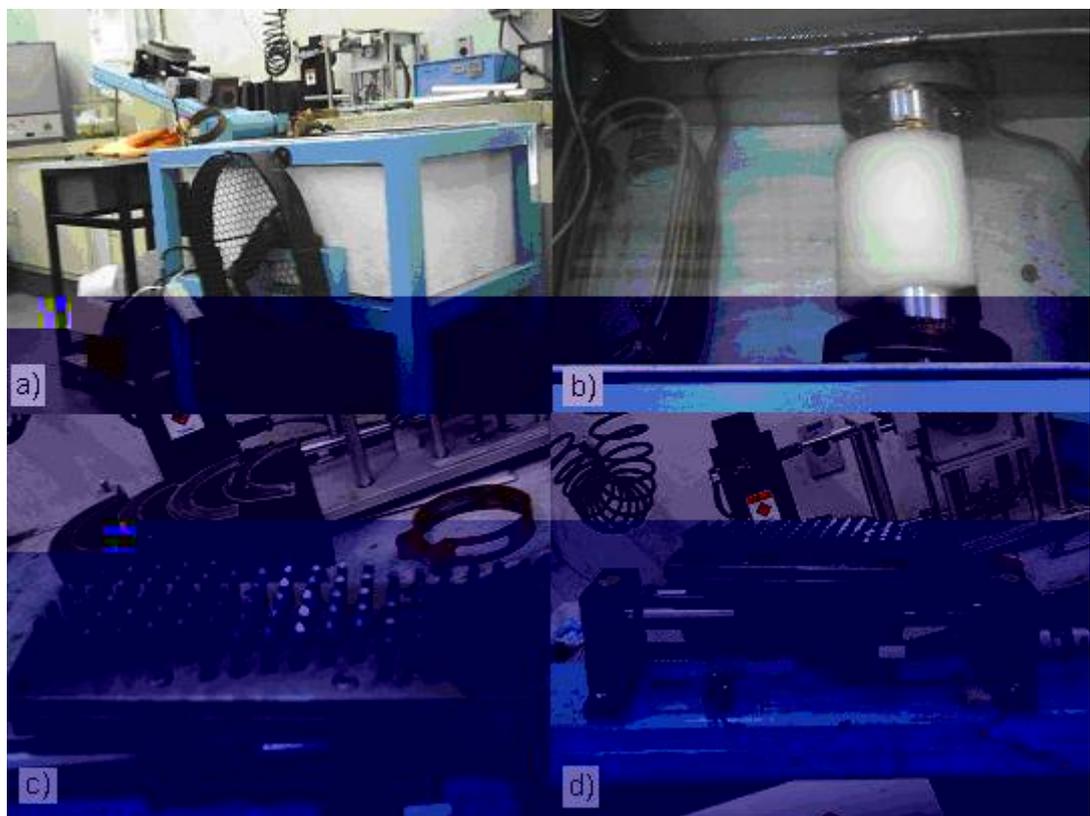


Figura 3.9 – SIMMC: a) vista geral do equipamento, b) porta amostra, c) penetradores, d) sistema de movimentação dos penetradores.

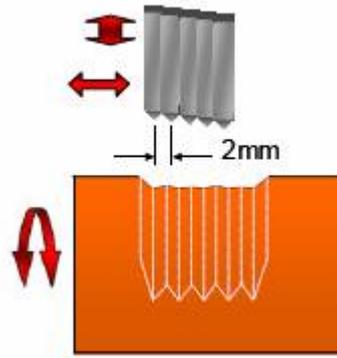


Figura 3.10 – Esquema de movimentação dos penetradores em relação à amostra.

Os parâmetros para os ensaios foram:

- a) Freqüência de 15 Hz no inversor de freqüência do equipamento, o que corresponde a uma velocidade média de deslizamento entre penetradores e amostra de 83 mm/s;
- b) Carga de 500N;
- c) Temperatura de 4 °C;
- d) Duração de 500 ciclos;
- e) O ângulo de oscilação do cilindro foi de 90°, sendo 180° corridos a cada ciclo;
- f) A velocidade de translação do conjunto dos penetradores foi de 2 mm/s.

Foi realizado um pré-teste (amacramento) de 1000 a 2000 ciclos nas amostras nessa carga (500 N), até que se atingisse o regime permanente de desgaste. O amaciamento é um fenômeno que acontece nos primeiros ciclos de um ensaio de desgaste, onde há acomodação da superfície de desgaste com o elemento responsável pela abrasão, podendo levar a grandes variações da taxa de desgaste nos instantes iniciais. A seguir essa taxa estabiliza-se (ZUM GAHR, 1987).

O ensaio foi realizado de forma submersa em uma cuba com água refrigerada a 4°C, onde previamente as amostras (4 amostras de cada uma das dezoito formulações) foram imersas por 45 minutos para estabilizar a absorção de água, e, a seguir, as amostras foram colocadas em uma estufa a 60 °C por 30 minutos para retirada o excesso de água. A partir desse procedimento prévio, as amostras foram pesadas e ensaiadas (500 ciclos). As perdas de massa foram medidas numa balança da marca BELL, modelo MARK 4100, com resolução de 10 mg, após serem secas com ar comprimido e colocado em estufa por 30 minutos.

Para caracterização dos mecanismos de desgaste retirou-se uma amostra de 10 x 10 mm² da amostra número um de cada uma das dezoito formulações. A seguir, as amostras foram recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura, da marca

LEO, modelo 940 A, equipado com detectores de elétrons secundários, retro-espalhados e de raios-X.

O controle de desgaste dos penetradores foi realizado através de um material padrão (E-585A1 utilizado em MORAES, 2005). Entre cada formulação (quatro amostras) a ser ensaiado foi realizado um ensaio no material padrão e verificado a variação da taxa de desgaste para o padrão. Esse controle mostrou-se eficiente e indica uma faixa estável de trabalho a partir dos 10000 ciclos até 35000 ciclos de vida para os penetradores.

Os ensaios para definir a faixa de trabalho dos penetradores foram realizados a partir de uma placa nova e o número de ciclos total de sua utilização foi monitorado. Durante esse processo foram colocados no equipamento vários materiais disponíveis e de tempos em tempos fez-se um ensaio no material padrão observando o valor da taxa de desgaste do mesmo. Esse procedimento foi realizado duas vezes.

Os resultados obtidos pela metodologia descrita acima para controle dos penetradores podem ser observados na Tabela 3.2.

Os resultados indicaram que existe um amaciamento dos penetradores. Esse amaciamento é maior nos primeiros 5000 ciclos e, após esse valor, parece diminuir a intensidade com que perde o corte.

Tabela 3.2 – Taxa de desgaste abrasivo na amostra padrão em relação ao número de ciclos de utilização da placa de penetradores.

Placa 1			Placa 2		
Amostras	Nº de ciclos	Perda de massa (g)	Amostras	Nº de ciclos	Perda de massa (g)
1	5500	8.07	3	3000	9.81
1	9000	8.67	4	7000	8.39
1	11500	8.26	4	15500	8.83
1	13500	7.28	4	17000	6.99
1	15000	6.86	5	18500	6.93
1	28500	6.74	5	20500	6.82
2	30000	5.59	5	23000	6.02
2	30500	6.59	6	23500	5.04
2	39500	5.01	5	25000	6.41
2	40000	6.15	6	25500	6.55

Existe uma faixa a partir dos 10000 primeiros ciclos e até os 35000 ciclos em que a severidade do desgaste permanece estável. Isso pode ser comprovado através da taxa de desgaste no material padrão.

Observa-se que mesmo com a mudança da amostra, esses valores estão próximos e podem ser usados como uma aferição para o teste. Assim, optou-se por utilizar uma referência antes e depois de qualquer ensaio. Sendo essa referência um ensaio no material padrão que

dê uma taxa de desgaste próxima de 6,5g. A faixa de aceitação desse resultado também deve ser levada em conta, visto que existem dispersões provenientes da natureza do ensaio e do material.

Definiu-se como desvio aceitável valores que dispersem mais ou menos em 0,5g do valor médio. Para valores encontrados fora desse intervalo deve ser refeito o ensaio para confirmação e, persistindo o resultado, devem ser observados os seguintes critérios:

- a) Para valores acima de 7g deve-se utilizado o equipamento em pré-testes até que a placa assuma o valor referência no ensaio padrão;
- b) Para valores abaixo de 6g, devem-se substituir os penetradores por penetradores novos ou afia-los novamente.

3.4 – Ensaio de Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

No trabalho de RAMOS NETO (2003) fez-se ensaio de hidrólise por um período de 125 dias em água do mar sintética e sob uma pressão de 200 bar, em temperatura ambiente. Após o ensaio de hidrólise, nenhuma alteração na taxa de desgaste abrasivo segundo a norma DIN 53.516 foi notada (ver Figura 2.16).

Diante disso, foi construída no Laboratório de Tribologia e Material da UFU uma câmara hiperbárica (Figura 3.11) com aquecimento para realização de ensaios de hidrólise e verificação de uma possível alteração da taxa de desgaste abrasivo. O diferencial dessa câmara hiperbárica das demais existentes no Brasil é o sistema de aquecimento que permite variar a temperatura de ensaio e com isso fazer um envelhecimento acelerado da amostra.



Figura 3.11 – Câmara hiperbárica com sistema de aquecimento.

Após o ensaio de desgaste no SIMMC, as amostras que tiveram melhor desempenho (amostras 5, 6, 7, 8, 13, 14, 17 e 18) com numeração 2, 3 e 4 foram separadas por formulação e colocadas em uma tela de nylon com identificação através de uma placa polimérica com furos, e inseridas na câmara hiperbárica. Completou-se a câmara hiperbárica com água, aqueceu-se até $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e após a estabilização da temperatura elevou-se a pressão da câmara hiperbárica a 200 bar. O período de hidrólise para esse ensaio foi de 14 dias (336 horas).

3.5 – Ensaio de Envelhecimento em Petróleo

Algumas calhas retiradas de linhas flexíveis, que trabalharam em contato com o solo marinho, têm apresentado uma degradação superficial, como mostrado na Figura 3.12). Ensaio de hidrólise e caracterização estrutural realizados pelo CENPES não evidenciaram nenhuma causa aparente para essa degradação. Diante disso, foi realizado um ensaio de envelhecimento em petróleo nos poliuretanos utilizados no trabalho de MORAES (2005) e em dois poliuretanos utilizados no trabalho de RAMOS NETO (2003), tendo como objetivo verificar os efeitos da ação do petróleo sobre os polímeros em estudo.

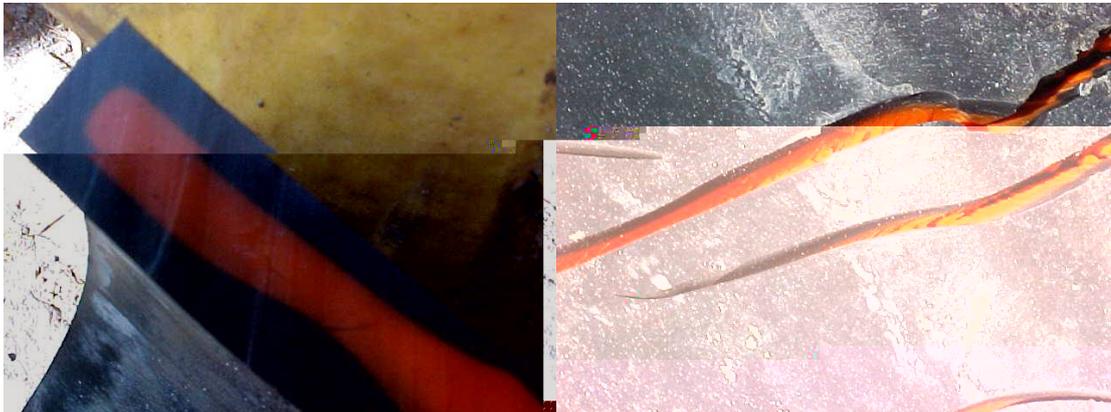


Figura 3.12 – Degradação superficial de uma calha de poliuretano retirada do fundo do mar.

O petróleo utilizado para esse trabalho foi fornecido pelo CENPES. As amostras de poliuretano foram mantidas submersas nesse petróleo em um frasco de vidro (500 mL) com tampa metálica, por 958 dias, à temperatura ambiente (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Frasco utilizado para envelhecimento das amostras de poliuretano em petróleo.

Capítulo IV

4. Resultados e Discussões

4.1 – Definição das Formulações

Para definir as formulações utilizadas neste trabalho (Tabela 3.1), foi realizado um ensaio prévio de hidrólise, segundo a norma ASTM D-471, com o objetivo de verificar quais seriam os polióis mais apropriados. Foram analisados um polioli poliéter (PTMEG), um poliéster (Éster) e uma policaprolactona (PCL), todas com o mesmo peso molecular.

Após as 670 horas de ensaio a 70°C, constatou-se que houve uma degradação bastante acentuada no poliuretano produzido com polioli poliéster. Essa degradação do polioli poliéster pode ser vista na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades de elastômeros de poliuretano com alguns polióis **antes** e **após** a realização dos ensaios de hidrólise, com duração de 670 h, a 70 °C.

Propriedade	Unidade	Formulações de Poliuretano					
		MDI-PTMEG	MDI-PTMEG	TDI-PCL	TDI-PCL	TDI-Poliéster	TDI-Poliéster
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
Dureza	Sh. A	84	84	85	84	84	82
Módulo a 100%	MPa	4,3	4,8	4,4	2,4	3,4	3,0
Módulo a 300%	MPa	11,6	10,1	10,9	5,5	5,5	-
Tensão de Ruptura	MPa	47,5	35,1	54,1	32,8	36,4	3,1
Alongamento	%	510	520	435	560	620	175
Resistência ao Rasgo	kN/m	79,1	80,2	72,1	56,5	59,9	24,2
Densidade	g/cm ³	1,08	1,08	1,17	1,17	1,22	1,22
Resiliência	%	50	49	40	35	34	27
Perda de massa na Abrasão	mm ³	38	48	84	95	52	744

Os polióis são responsáveis pelos seguimentos flexíveis dos elastômeros de poliuretano. As ligações primárias de um polímero são responsáveis pela estabilidade química da molécula. Por isso, a escolha do grupo funcional do polioli é importante. Além do mais, as calhas utilizadas na proteção das linhas flexíveis devem possuir alta resistência à hidrólise. Dessa forma, com base nos resultados de hidrólise, foi excluído desse trabalho o

poliol poliéster, devido à sua baixa resistência à hidrólise, e, conseqüentemente, à abrasão (Figura 4.1).

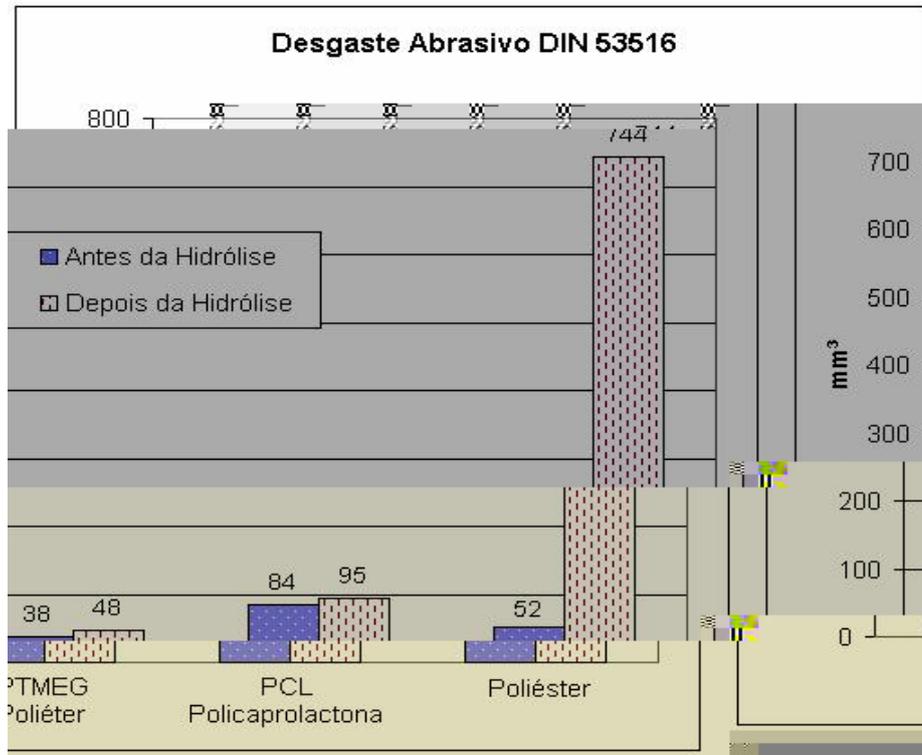


Figura 4.1 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 à temperatura ambiente para de polióis antes e após ensaios de hidrólise.

As percentagens de polióis poliésteres (PTMEG e PPG) usadas nas blendas de polióis das formulações 5, 6, 11 e 12 foram definidas através de ensaios de propriedades mecânicas e abrasão, mostrados na Tabela 4.2. Com base no comportamento observado na Tabela 4.2, utilizou-se neste trabalho para as blendas de poliól poliéster: 75% PTMEG e 25% PPG, pelo fato de se ter uma menor perda de massa na abrasão entre as blendas.

A quantidade de lubrificante, bissulfeto de molibdênio, a ser adicionada na formulação foi uma outra questão tratada previamente através de ensaios para verificar se haveria perda de propriedades tribológicas e/ou mecânicas. Normalmente, utiliza-se de 0,3 a 3,0% em peso de concentração de lubrificante em polímeros tendo em vista a redução do coeficiente de atrito, bem como facilitar a desmoldagem (RABELLO, 2000). Dessa forma, foram utilizadas essas quantidades para a realização dos pré-testes. Tentou-se também utilizar uma quantidade de 5% em um material. Todavia, sua moldagem em forma de placa de teste mostrou-se inviável devido à alta viscosidade resultante da adição de lubrificante nessa proporção. Apesar disso, conseguiu-se misturar o agente de cura no pré-polímero e obter um bloco com esse teor de lubrificante. Dessa forma, pode-se verificar apenas a dureza. Na medida em que se adicionou o bissulfeto de molibdênio, houve uma mudança significativa da

viscosidade no pré-polímero de poliuretano. Isso ocorreu até na menor percentagem de 0,3%. As propriedades obtidas com a adição do lubrificante são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.2 – Influência da constituição de blendas de polioli/poliéter sobre as propriedades mecânicas e perda de massa na abrasão.

Propriedades	Unidade	Formulações de Poliuretano				
		100% PTMEG	75% PTMEG	50% PTMEG	25% PTMEG	100% PPG
			25% PPG	50% PPG	75% PPG	
Dureza	Sh. A	86	84	83	85	84
Módulo a 100%	MPa	5,1	3,6	3,7	4,1	4,2
Módulo a 300%	MPa	9,3	5,6	5,5	5,6	6,2
Tensão de Ruptura	MPa	53,3	29,2	26,8	18,2	17,5
Alongamento	%	530	810	800	810	625
Resistência ao Rasgo	kN/m	75,6	62,8	63,2	63,2	60,2
Densidade	g/cm ³	1,04	1,06	1,07	1,09	1,10
Resiliência	%	59	48	42	38	28
Abrasão	mm³	42	69	88	123	146

Tabela 4.3 – Influência do teor de MoS₂ num elastômero de poliuretano sobre as propriedades mecânicas e na perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 (TDI/Poliéter).

Propriedades		Percentagem de MoS ₂ , % em peso				
		0,0	0,3	1,0	3,0	5,0
Dureza	Shore D	70	69	68	68	67
Módulo 100%	MPa	23,1	23,2	28,3	22,7	-
Tensão Ruptura	MPa	48,9	46,7	43,0	43,0	-
Alongamento	%	270	255	175	240	-
Resistência Rasgo	kN/m	165,2	174,0	141,9	165,0	-
Densidade	g/cm ³	1,17	1,17	1,17	1,18	-
Resiliência	%	53	54	51	52	-
Abrasão	mm ³	112	110	124	111	-

Dos resultados obtidos verifica-se que a adição de bissulfeto de molibdênio não afeta significativamente as propriedades do elastômero de poliuretano. Todavia, o limitante é a viscosidade na fase de processamento (Tabela 4.3). A Figura 4.2 apresenta graficamente a

variação da dureza em função do teor de lubrificante (única propriedade avaliada em todas as percentagens, conforme a norma ASTM D 2000). Essa é uma variação aceitável em PU's (a tolerância nos valores de dureza é de ± 5 Shore).

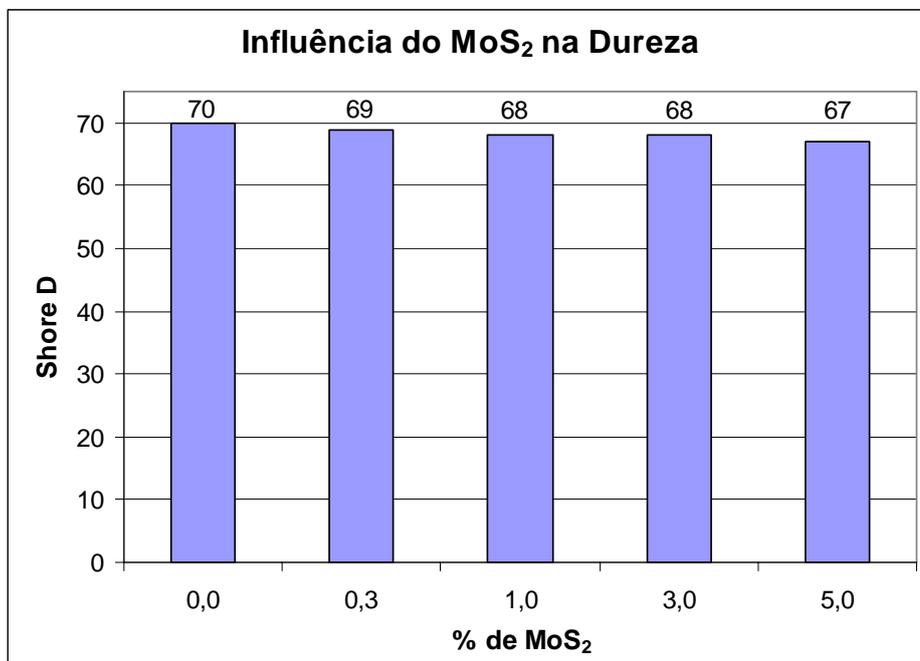


Figura 4.2 – Influência do bissulfeto de Molibdênio na dureza do PU (TDI/Poliéter).

Dessa forma, como não houve uma influência significativa nas propriedades da Tabela 4.3 e sim na viscosidade de processamento, utilizou-se nesse trabalho de 0,3% a 0,4% de bissulfeto de molibdênio para todas as amostras, a fim de facilitar o processamento.

4.2 – Caracterização das Propriedades Estruturais das Formulações

A seguir são apresentados os resultados de caracterização das propriedades estruturais das formulações (Tabela 3.1) dos elastômeros de poliuretano utilizados nesse trabalho. Os resultados são apresentados de forma a se poder melhor comparar as formulações com e sem lubrificante.

4.2.1 – Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Esse ensaio foi realizado com os objetivos de caracterizar as estruturas químicas dos PUs, bem como uma eventual alteração em função da adição do bissulfeto de Molibdênio, mas como pode ser observado nas Figuras de 4.3 a 4.11, não houve alterações nos pares das formulações com a adição do lubrificante. Isso pode ser notado nos espectros a e b de cada figura, pois apresentam bandas de absorção no mesmo comprimento de onda.

Os espectros no infravermelho para as formulações 1 e 2 são apresentados na Figura 4.3. As bandas de absorção foram enumeradas da esquerda para direita. A Tabela 4.4 apresenta os grupamentos químicos presentes nas formulações 01 e 02. Esses resultados mostram que se trata aqui de poliuretanos poliéter.

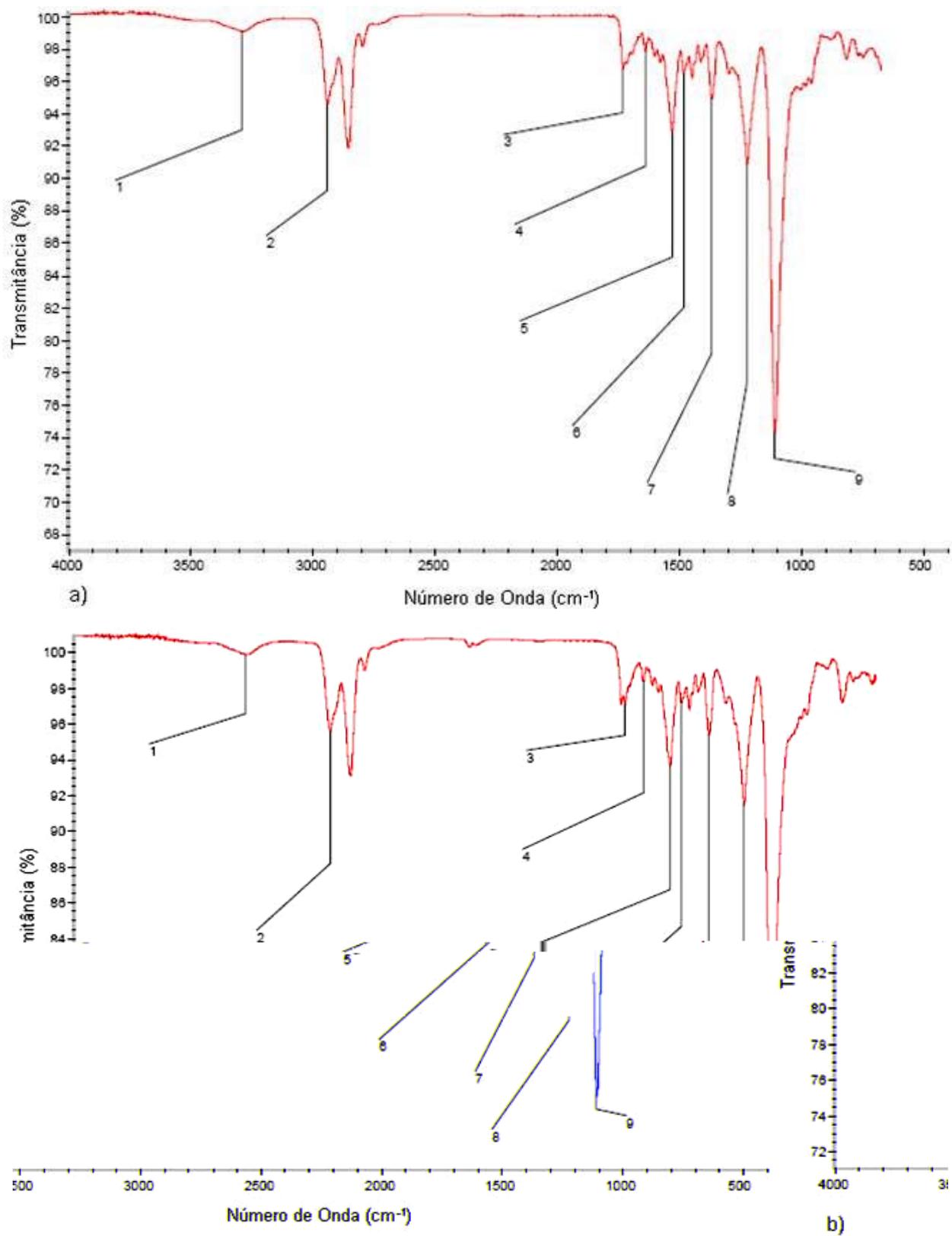


Figura 4.3 – Espectros no infravermelho: a) formulação 01; b) formulação 02.

Tabela 4.4 – Grupamentos químicos das formulações 01 e 02 em função das bandas de absorção.

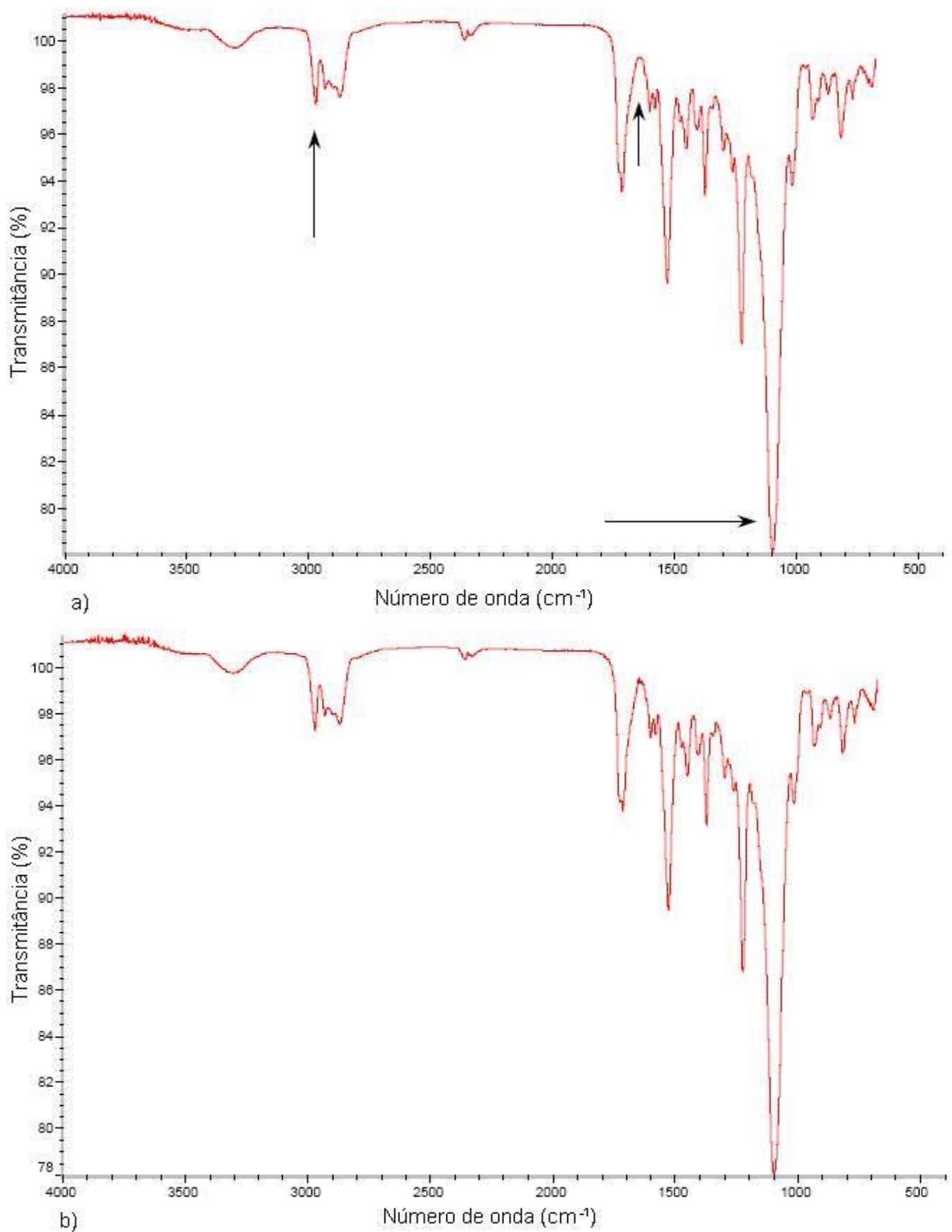


Figura 4.4 – Espectros no infravermelho: a) formulação 03; b) formulação 04.

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 5 e 6 são apresentados na Figura 4.5. Constatou-se que são poliuretanos poliéter, com grupamentos químicos semelhantes aos das formulações 1 e 2.

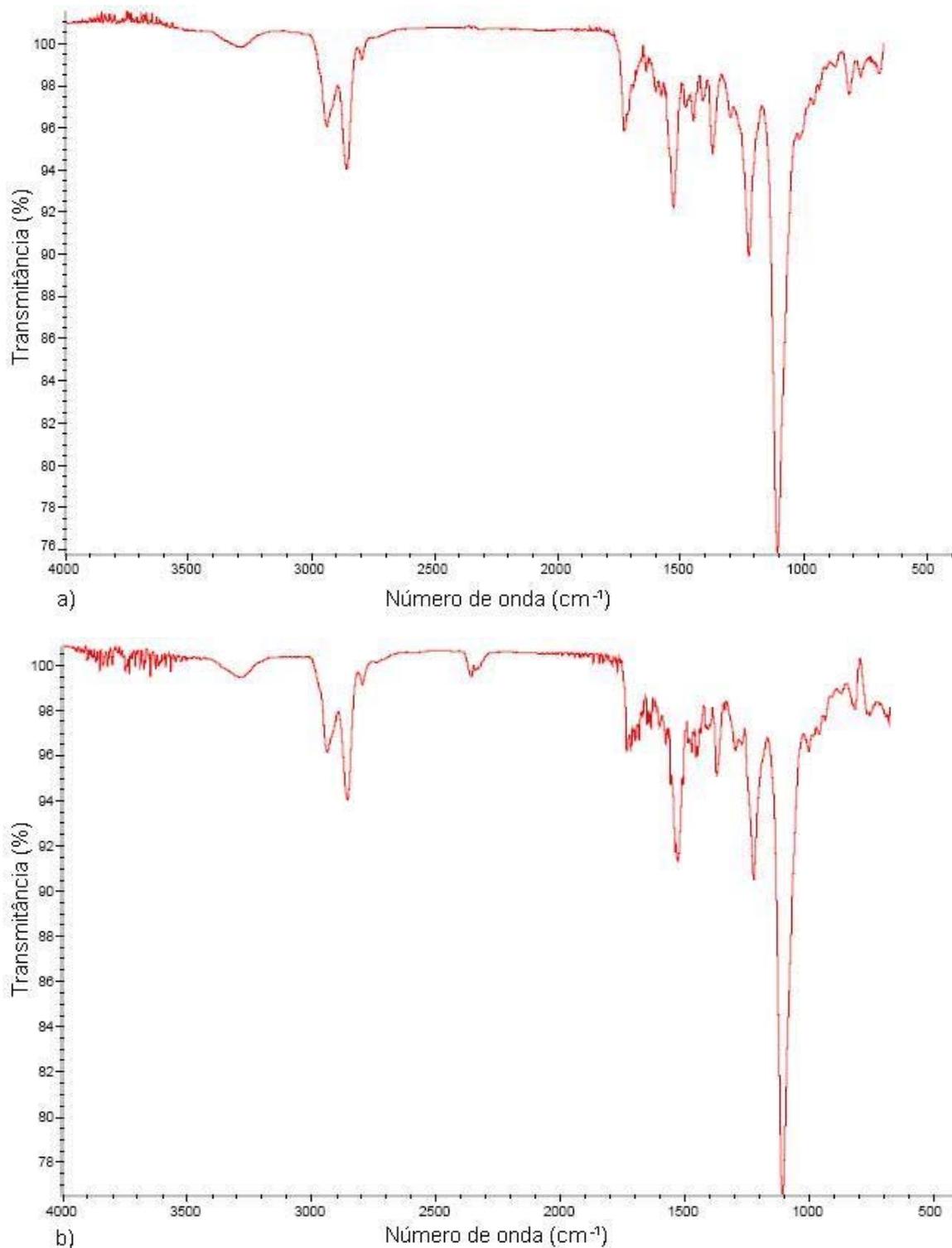


Figura 4.5 – Espectros no infravermelho: a) formulação 05; b) formulação 06.

Os espectros no infravermelho relativos às formulações 7 e 8 são apresentados na Figura 4.6, onde as bandas de absorção da formulação 7 foram enumeradas da esquerda para direita.

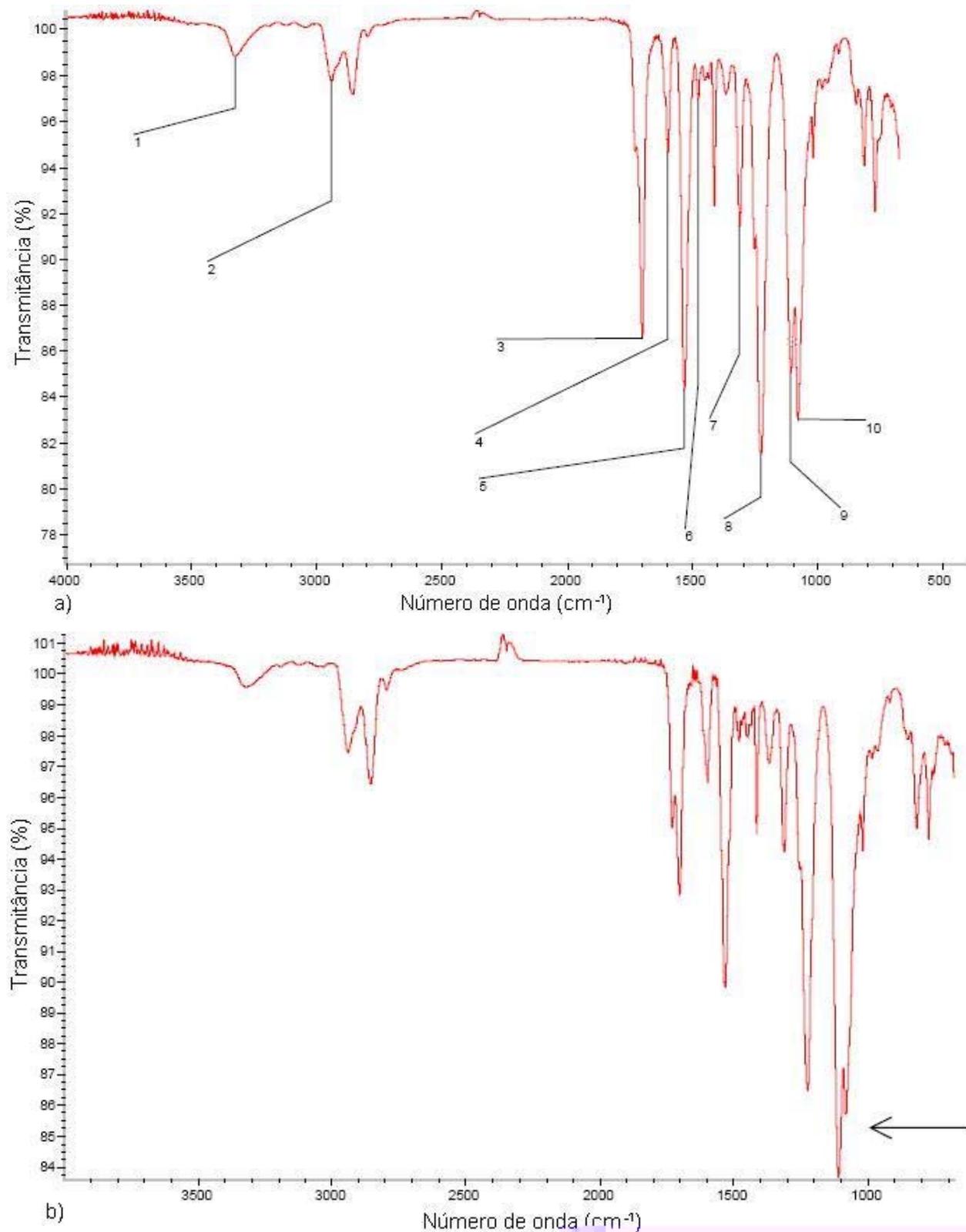


Figura 4.6 – Espectros no infravermelho: a) formulação 07; b) formulação 08.

Os espectros a) e b) exibidos na Figura 4.6 apresentam bandas de absorção nos mesmos comprimentos de onda, variando apenas a intensidade da banda 1108 e 1080 cm^{-1} , indicado por uma seta no item b). A Tabela 4.5 mostra os grupamentos químicos presentes na formulação 07. Trata-se aqui de um PU ser do tipo poliéter.

Tabela 4.5 – Grupamentos químicos da formulação 07 em função das bandas de absorção.

Número do Pico	Número de Ondas (cm^{-1})	Grupamento Característico
1	3324	Deformação axial de >N-H
2	2940 – 2836	Deformação axial de C-H alifático (grupos metila e metileno)
3	1700	Deformação axial de >C=O
4	1597 - 1529	Deformação angular simétrica no plano de >N-H
5	1478	Deformação angular de C-H alifático (grupo metileno)
6	1366 – 1310	Deformação angular de C-H alifático (grupo metila)
7	1275	Deformação axial assimétrica de -C-C(=O)-O (éster)
8	1108	Deformação axial assimétrica do -C-O-C- de éter
9	1080	Deformação axial simétrica de -C(=O)-O-C-

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 9 e 10 são apresentados na Figura 4.7. Estes poliuretanos são do tipo poliéter, semelhantes aos das formulações 7 e 8. A diferença está apenas nas intensidade das bandas de 2940 a 2836 cm^{-1} , características de grupos metila e metileno, e uma dificuldade de observar a banda 1108 cm^{-1} , característica do grupo poliéter.

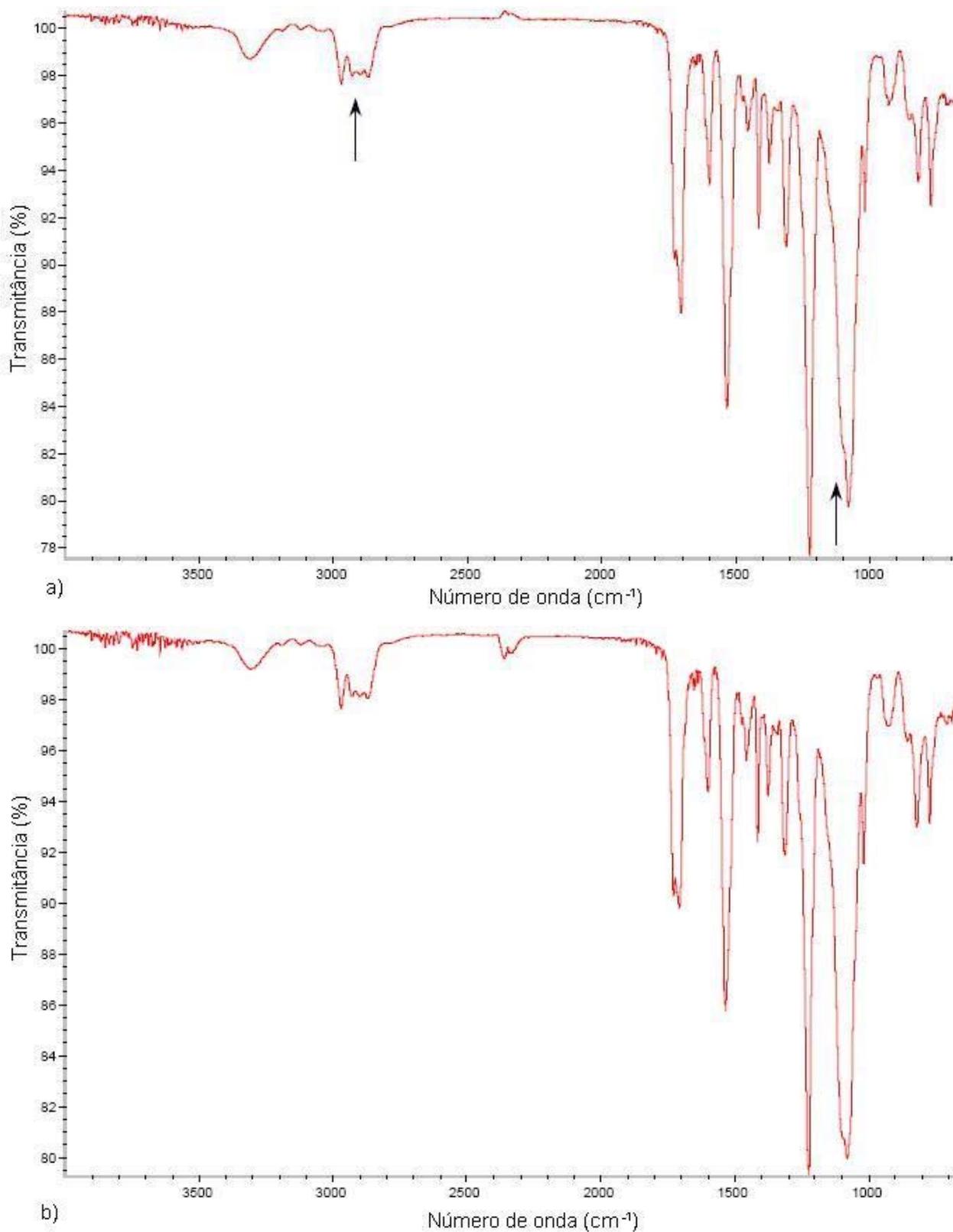


Figura 4.7 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 09; b) formulação 10.

Os espectros no infravermelho das formulações 11 e 12 são apresentados na Figura 4.8. São poliuretanos poliéter com grupamentos químicos semelhantes aos das formulações 7 e 8.

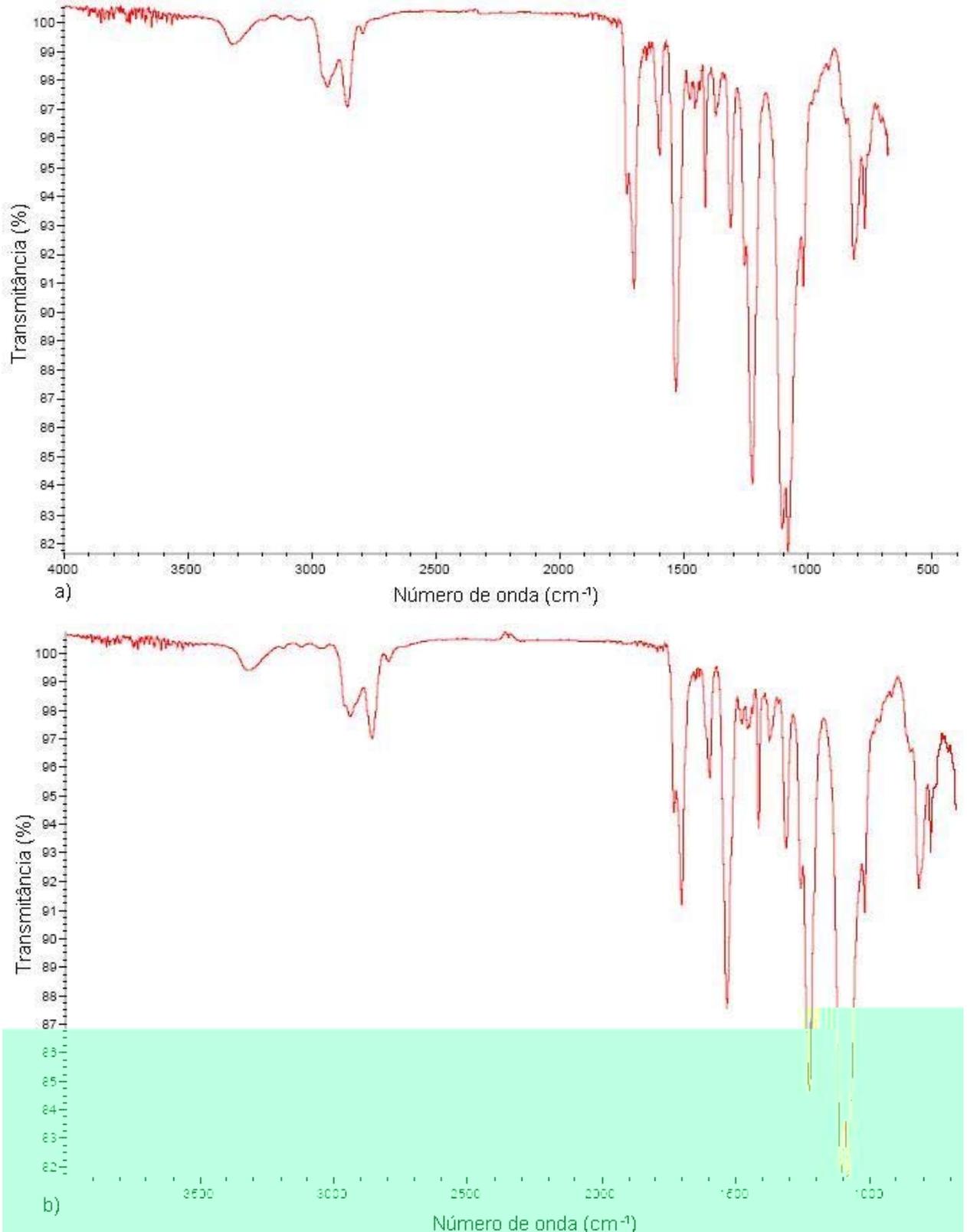


Figura 4.8 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 11; b) formulação 12.

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 13 e 14 são apresentados na Figura 4.9. As bandas de absorção foram enumeradas da esquerda para direita. A Tabela 4.6 mostra os grupamentos químicos presentes nas formulações 13 e 14, mostrando ser PU do tipo poliéter.

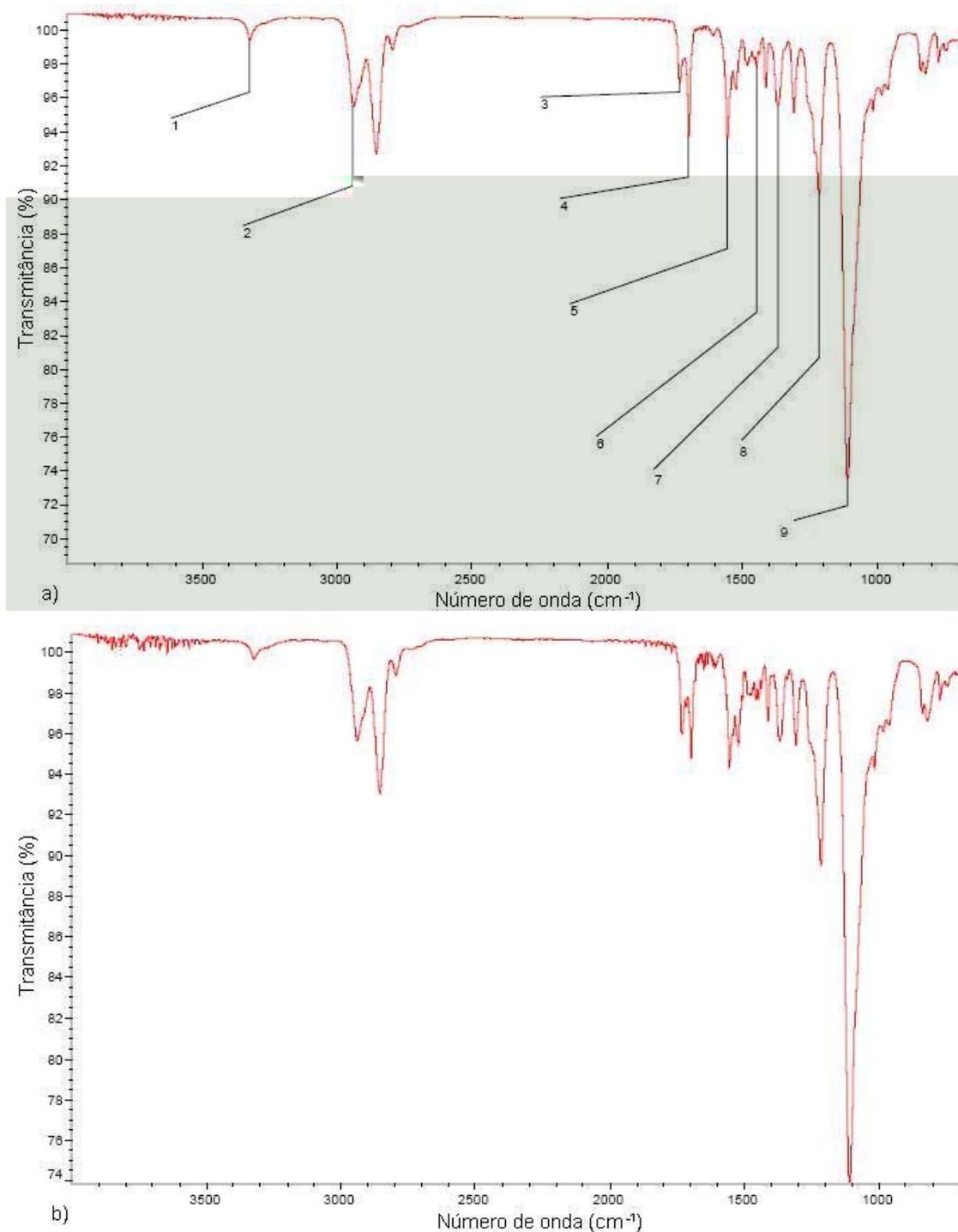


Figura 4.9 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 13; b) formulação 14.

Tabela 4.6 – Grupamentos químicos das formulações 13 e 14 em função das bandas de absorção.

Número do Pico	Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamento Característico
1	3324	Deformação axial de >N-H
2	2940 – 2854	Deformação axial de C-H alifático (grupos metila e metileno)
3	1730	Deformação axial de C=O

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 15 e 16 são apresentados na Figura 4.10. São poliuretanos poliéter semelhantes às formulações 13 e 14, diferenciando-se apenas nas setas indicativas presentes na Figura 4.10 item a, que indicam:

- Deslocamento da banda de absorção a 3324 cm⁻¹ (formulação 13) para 3290 cm⁻¹ resultando na alteração da intensidade e ligações intermoleculares;
- O formato da banda de absorção a 1214 cm⁻¹ é diferente nos dois espectros, e
- A banda de absorção a 777 é mais intensa no espectro da formulação 15 que no espectro da formulação 13.

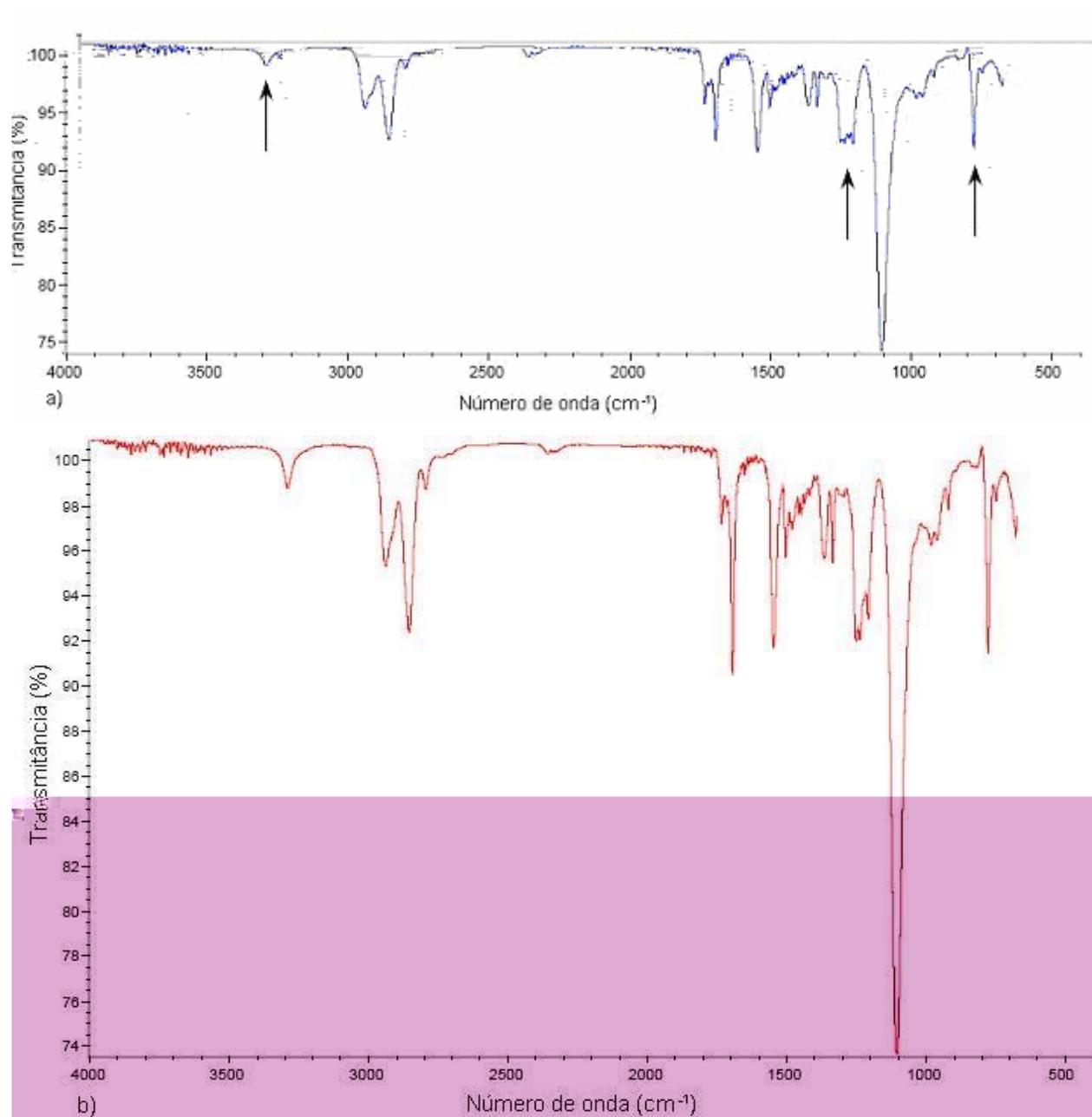


Figura 4.10 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 15; b) formulação 16.

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 17 e 18 são apresentados na Figura 4.11. A principal diferença das formulações 17 e 18 em relação às demais é o fato de elas serem do tipo poliéster, já que a Policaprolactona é derivada de um éster cíclico. A Tabela 4.7 mostra os grupamentos químicos presentes nas formulações 17 e 18.

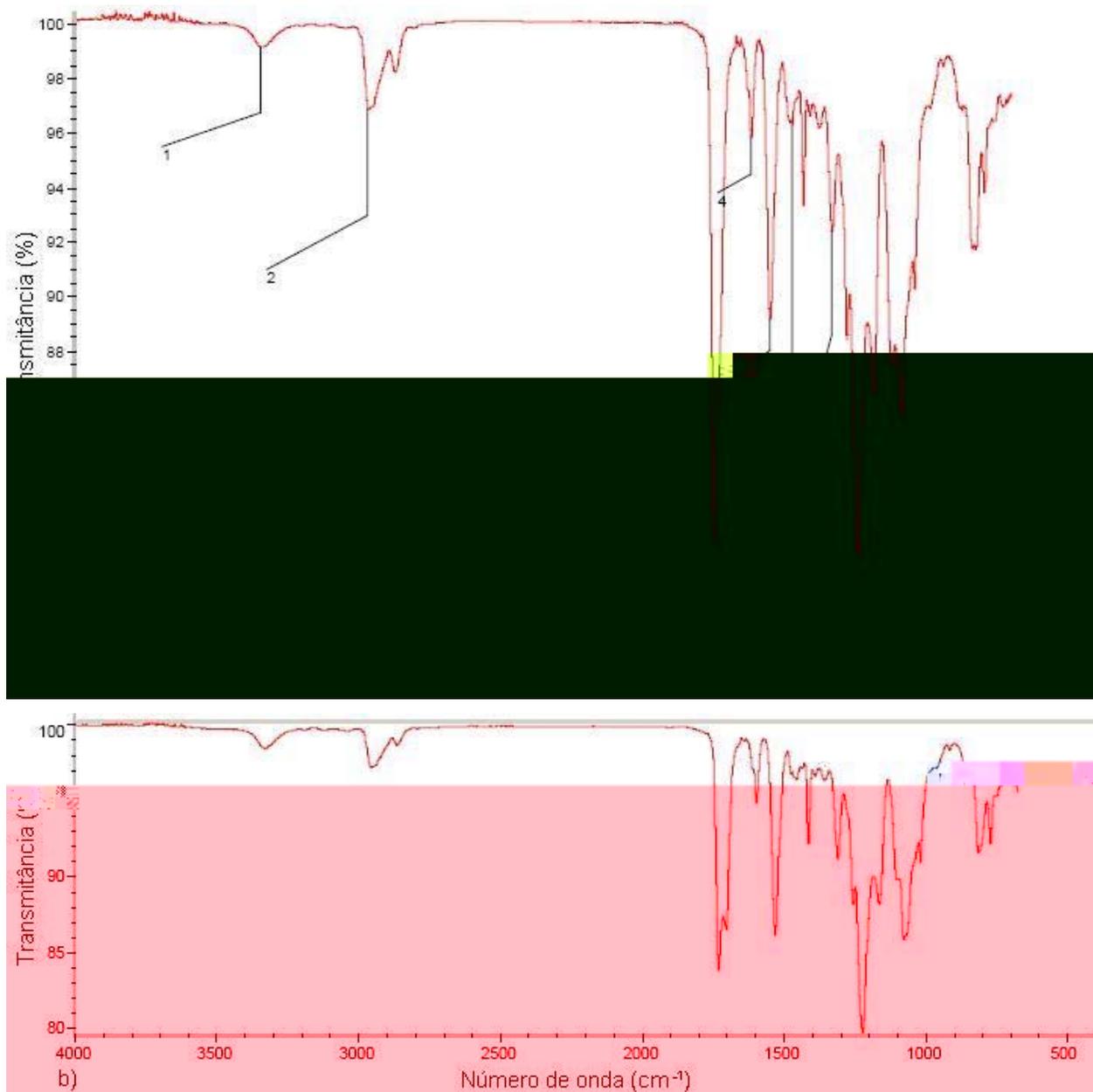


Figura 4.11 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 17; b) formulação 18.

Tabela 4.7 – Grupamentos químicos das formulações 17 e 18 em função das bandas de absorção.

Número do Pico	Número de cm^{-1}	Grupamento Característico
1	3337	Deformação axial de >N-H

Assim, pode-se afirmar que, nas formulações preparadas, o lubrificante não levou a nenhuma alteração na estrutura dos polímeros.

4.2.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nos ensaios de DSC, o objetivo foi avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g) das 18 formulações deste trabalho. Esta temperatura marca a mudança de um comportamento frágil (abaixo da T_g) para um comportamento elástico (acima da T_g).

Durante os ensaios, foram realizados um aquecimento, um resfriamento e um novo aquecimento da amostra. A temperatura de transição vítrea considerada para o presente trabalho foi a do primeiro ciclo de aquecimento. Isso foi realizado dessa forma, pois, os poliuretanos termofixos, que têm maior resistência à temperatura, são à base de PPDI, tendo como resistência máxima à temperatura o valor de 135 °C. Lembra-se aqui, que, já no primeiro ciclo, a amostra foi aquecida a 200 °C. Assim, no segundo ciclo, o PU já pode estar degradado. Por isso, foi considerado o primeiro aquecimento para o cálculo da T_g dos PU's.

A Figura 4.12 apresenta um exemplo dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial dos PU's, onde são apresentadas as temperaturas de transição vítrea do primeiro

e segundo aquecimento da amostra (as curvas das 18 formulações estão no Anexo A). A Tabela 4.8 apresenta esse comportamento para cada uma das 18 formulações testadas.

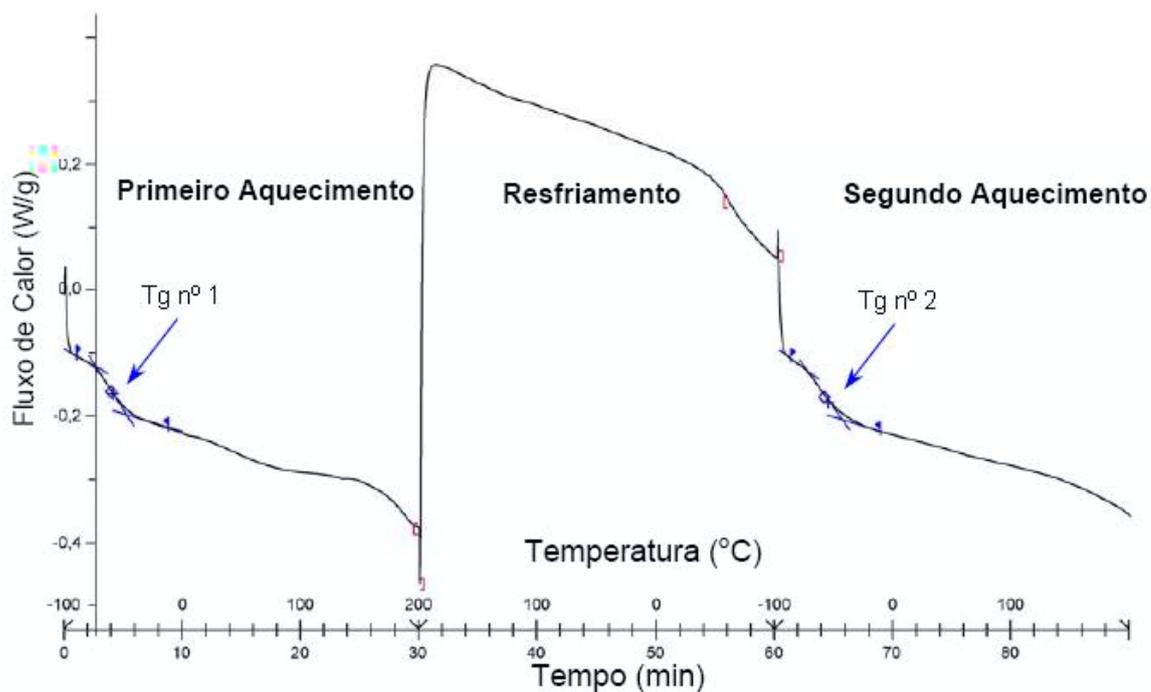


Figura 4.12 – Metodologia adotada na avaliação da temperatura de transição vítrea via DSC para as 18 formulações do presente trabalho.

Tabela 4.8 – Temperatura de transição vítrea (Tg) das formulações testadas.

Fórmula	Primeiro Aquecimento	Segundo Aquecimento
	Tg nº 1	Tg nº 2
1	-64,3	-64,8
2	-64,2	-65,5
3	-23,8	-15,9
4	-23,7	-17,9
5	-59,9	-57,7
6	-58,3	-55,4
7	-56,3	-39,6
8	-55,3	-47,1
9	3,3	13,7
10	1,6	12,8
11	-43,5	-14,3
12	-42,3	-17,3
13	-66,9	-65,3
14	-64,2	-65,3
15	-70,3	-66,9
16	-69,1	-68,2
17	-30,8	-17,4
18	-27,2	-17,9

Os PU's estudados apresentaram no primeiro aquecimento uma faixa de Tg de -70,3 a 3,3 °C. No segundo aquecimento, essa faixa ficou entre -68,2 a 13,7 °C. Os materiais à base de PPG (formulações 3-4, 5-6, 9-10 e 11-12) e Policaprolactona (17-18) tiveram um aumento significativo da Tg no segundo aquecimento. Já os demais materiais não tiveram uma diferença significativa na Tg do primeiro para o segundo aquecimento.

Alguns desses materiais foram testados com relação à hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento a 70 °C (5-6 e 17-18), tendo sido notada uma piora considerável na resistência ao desgaste SIMMC, como será mostrado nas seções seguintes. Isso mostra que há, realmente, uma degradação desses PU's no segundo aquecimento.

A adição do bissulfeto de molibdênio não alterou de forma significativa a Tg do material com lubrificante, em relação ao material sem lubrificante.

4.2.3 – Termogravimetria (TG)

O objetivo deste ensaio de termogravimetria foi analisar o comportamento térmico em relação à massa residual em percentagem. Assim, pode-se verificar a degradação térmica das 18 formulações de poliuretano. Nas curvas analisadas, a decomposição térmica é dividida em dois patamares. Além da curva de decomposição térmica, há também no gráfico a derivada da termogravimetria, que mostra os pontos de mudança de comportamento da curva de degradação térmica da termogravimetria.

A Figura 4.13 foi numerada para representar os pontos do ensaio de termogravimetria das 18 formulações (as curvas das 18 formulações estão no Anexo B). Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de cada material testado.

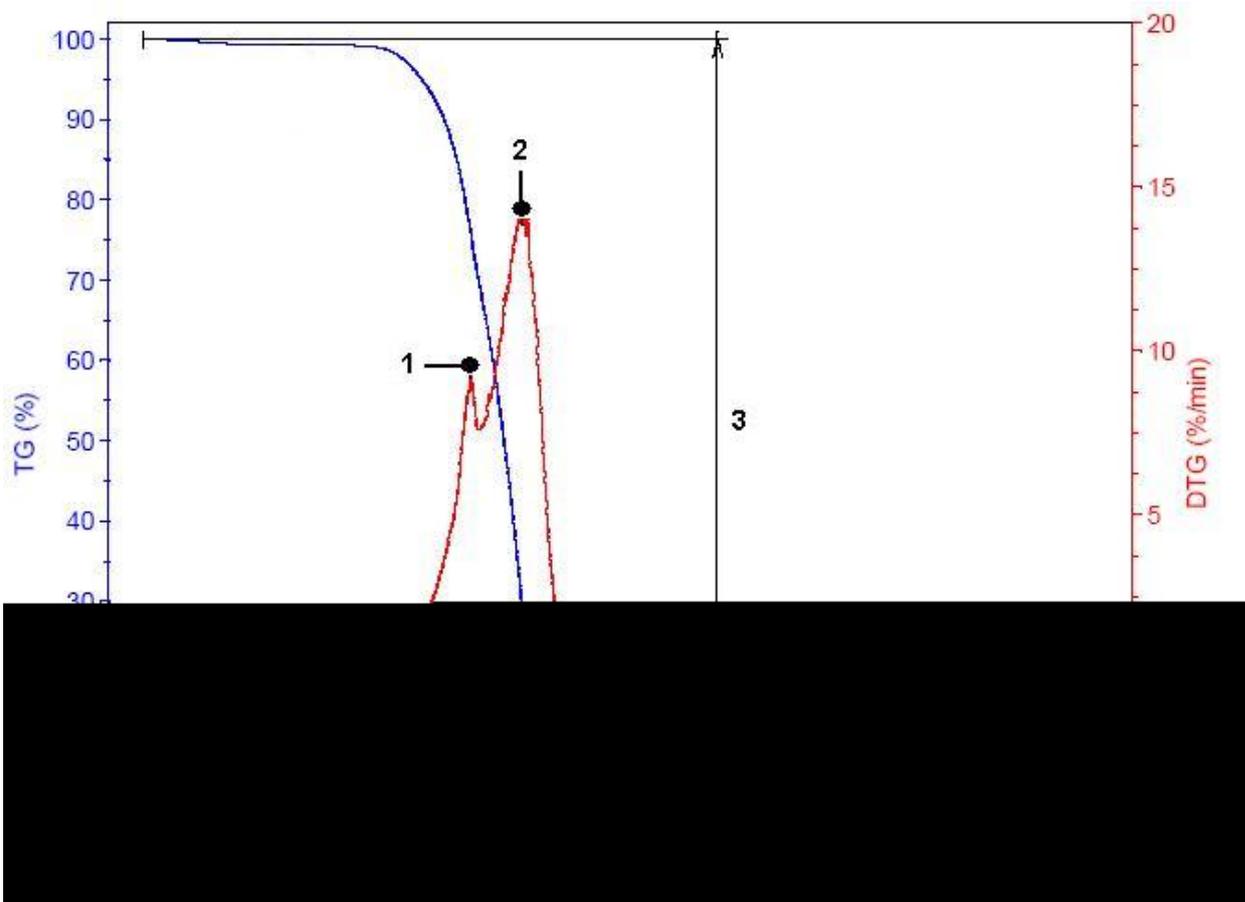


Figura 4.13 – Curva de massa residual (TG —) em função da temperatura e picos da derivada da TG (DTG —).

As temperaturas de DTG (Derivada da Termogravimetria) e as perdas residuais nos dois patamares tiveram um valor muito próximo nas formulações com e sem bissulfeto de molibdênio. As exceções foram as temperaturas de DTG nos dois patamares das formulações 17 e 18.

O teor residual final teve um valor maior nas formulações com bissulfeto de molibdênio. As exceções foram as formulações 7, 8, 17 e 18. Pelo fato do MoS_2 ser de origem inorgânica ele deve ficar junto com o teor de cinzas residual.

Tabela 4.9 – Resultados de termogravimetria para as dezoito formulações testadas.

Formulação	DTG 1º Patamar	DTG 2º Patamar	Perda Residual 1º Patamar	Perda Residual 2º Patamar	Teor Residual Final
	(°C)	(°C)	(%)	(%)	(%)
	1	2	3	4	5
1	307,35	404,42	97,23	2,18	0,59
2	307,39	393,96	96,67	2,29	1,04
3	317,69	363,59	98,30	1,26	0,44
4	316,57	361,35	98,08	1,12	0,77
5	300,46	383,26	97,52	2,15	0,33
6	305,58	388,68	97,50	2,12	0,38
7	316,26	385,04	97,24	1,99	0,77
8	312,80	371,22	97,67	1,57	0,76
9	304,58	332,49	96,15	3,12	0,81
10	309,45	334,69	93,58	5,28	1,14
11	291,50	361,59	94,05	5,07	0,88
12	296,79	367,82	93,66	5,24	1,10
13	297,08	403,14	98,49	0,93	0,58
14	319,26	377,85	97,69	1,19	1,13
15	287,70	360,99	98,14	1,27	0,59
16	294,10	378,40	97,82	1,19	0,99
17	321,95	365,17	97,16	1,80	1,04
18	344,23	447,87	98,86	2,52	0,62

4.3 – Caracterização das Propriedades Mecânicas dos PUs

Para caracterização das propriedades mecânicas das 18 formulações do presente trabalho, foram realizados ensaios de tração, alongamento, resistência ao rasgo, dureza e resiliência. Adicionalmente, foram realizados ensaios de absorção de água e densidade. Esses dois últimos testes são importantes na avaliação do desempenho com relação à abrasão. Os resultados obtidos nos diferentes ensaios executados são apresentados nas seções seguintes.

4.3.1 – ASTM D-412 – Tensão e Deformação

Para determinar as propriedades de tração, os módulos de elasticidade a 100% e a 300% são usados, além da tensão e do alongamento na ruptura (HUNTSMAN, 2002). O módulo de tração com 100% de deformação das 18 formulações é apresentado na Figura 4.14, com os respectivos desvios-padrão.

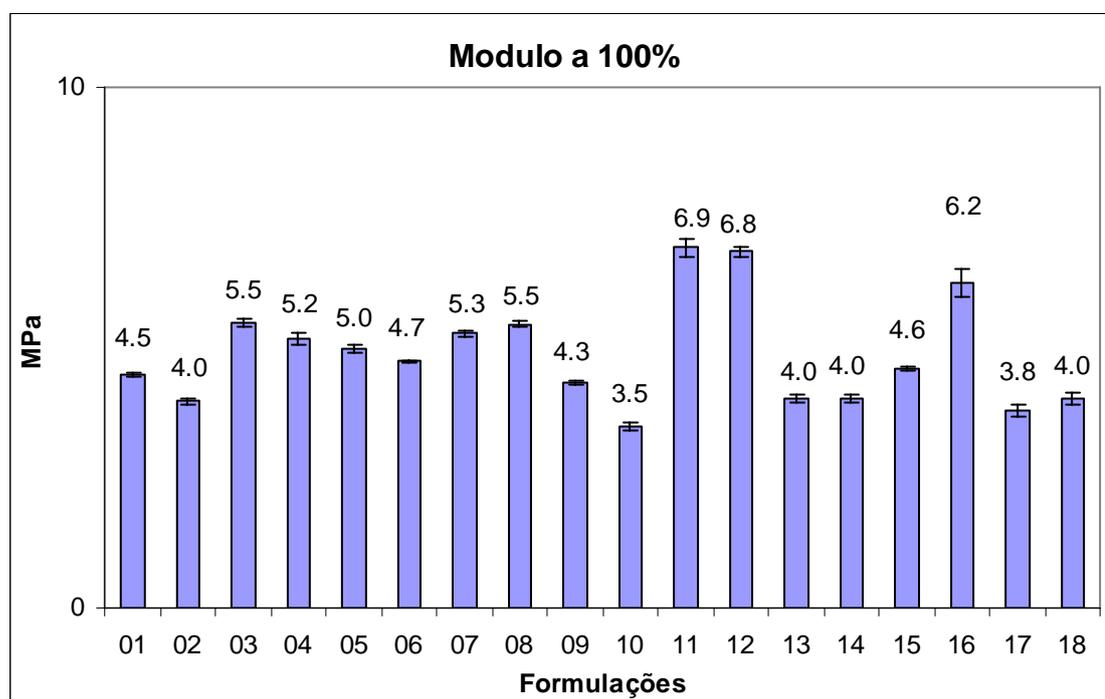


Figura 4.14 – Média do módulo de tração com 100% de deformação.

O módulo a 100% é uma propriedade que está relacionada diretamente com a dureza de poliuretanos de mesma formulação, ou seja, quanto maior a dureza, maior será o módulo a 100%. Com a adição do bissulfeto de molibdênio, não houve alterações significativas,

exceto na formulação 16, que teve um aumento de 4 pontos na dureza em relação à formulação 15.

O módulo de tração com 300% de deformação das 18 formulações é apresentado na Figura 4.15.

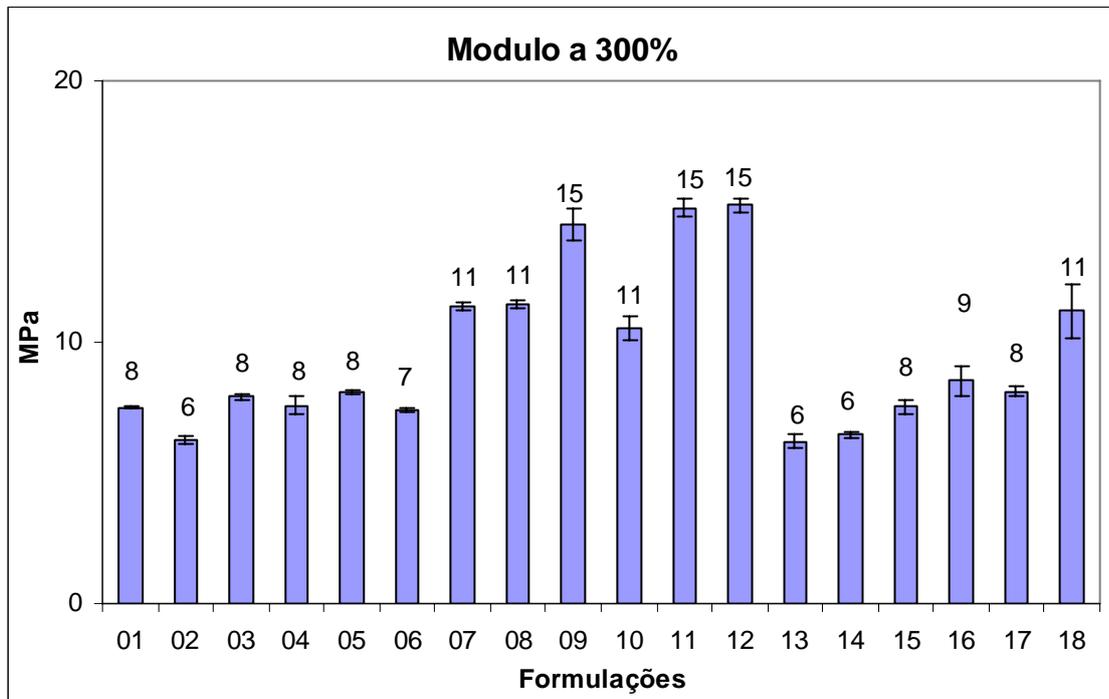


Figura 4.15 - Módulo de tração com 300% de deformação.

O módulo a 300% é um bom parâmetro para comparação da tensão sofrida pelos segmentos rígidos e flexíveis do PU, pois, nesse módulo, o corpo de prova deformou quatro vezes em relação ao tamanho original e está próximo da ruptura, dependendo da formulação do PU. Na ruptura têm-se diferentes deformações e, dessa forma, o módulo a 300% representa melhor a resistência dos segmentos rígidos e flexíveis num mesmo alongamento.

O comportamento dos PU's no módulo a 300% com a adição de bissulfeto de molibdênio não seguiu uma tendência clara. Ou seja, em alguns materiais houve um desempenho inferior aos observados nos sem adição de lubrificante (formulações 02, 06, e 10). Em outros, observou-se um desempenho similar (formulações 04, 08, 12 e 14), e outros tiveram desempenho superior (16 e 18).

Com exceção da formulação 17, os poliuretanos a base de MDI tiveram os melhores módulos a 300% (formulações 07, 08, 09, 10, 11, 12 e 18).

A resistência à tração na ruptura das 18 formulações é apresentado na Figura 4.16 e o correspondente alongamento na Figura 4.17.

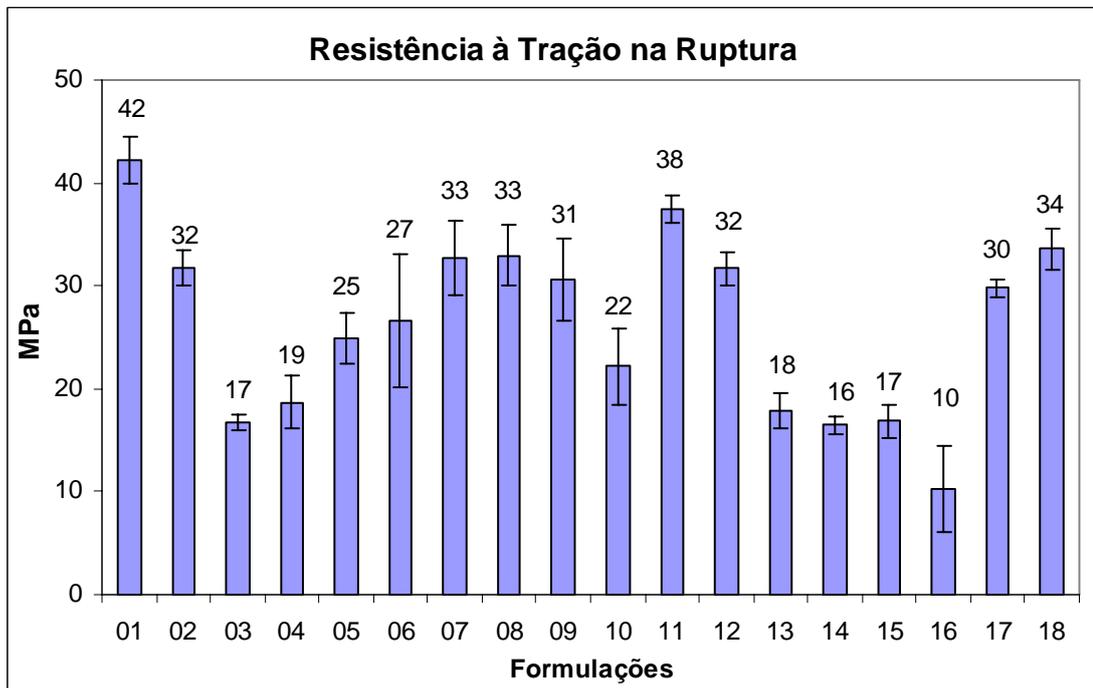


Figura 4.16 – Resistência à tração na ruptura.

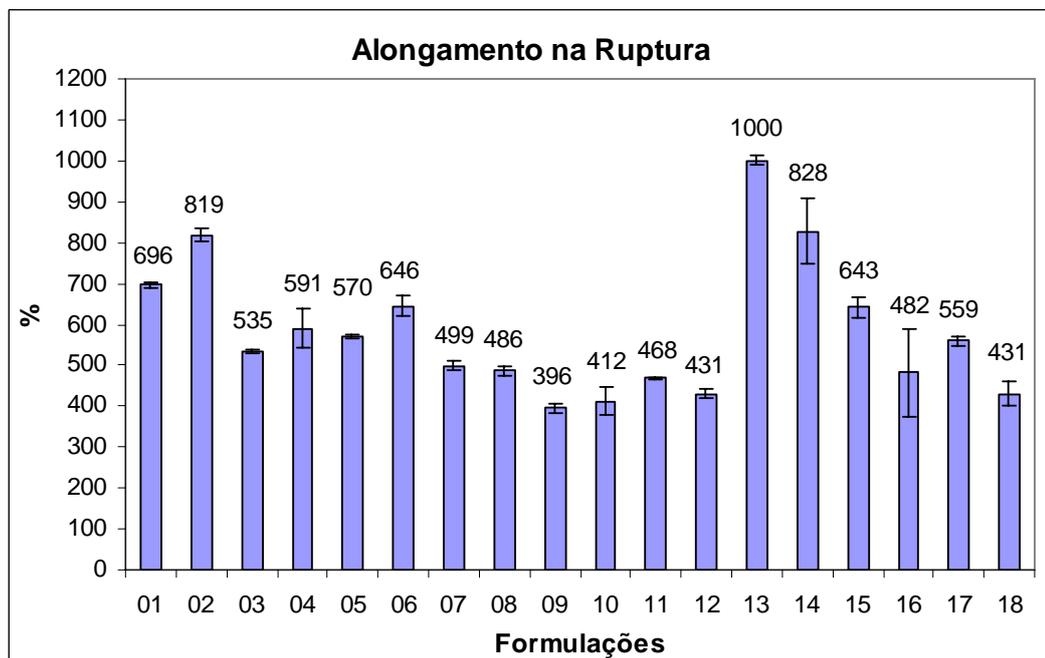


Figura 4.17 – Alongamento na ruptura para os PUs testados.

O comportamento dos PU's com relação à resistência à tração e ao alongamento na ruptura, mediante adição de bissulfeto de molibdênio, não seguiu novamente uma tendência clara: em alguns materiais houve um desempenho inferior, em outros o desempenho foi igual e nos demais o desempenho superior. O alongamento na ruptura mostrou-se inversamente

proporcional ao módulo a 300%, ou seja, as formulações com maior módulo a 300% foram as que tiveram menor alongamento na ruptura. As Figuras de 4.18 a 4.26 apresentam as curvas de tensão *versus* deformação dos materiais testados. Analisam-se ainda os comportamentos mediante a adição de MoS₂.

A tabela 4.10 apresenta um resumo das propriedades de tração para as 18 formulações testadas.

Tabela 4.10 – Resumo das propriedades obtidas nos ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-412.

Formulações	Módulo a 100% (MPa)		Módulo a 300% (MPa)		Tensão de Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad
01	4.48	0.03	7.50	0.06	42.23	2.24	696	6
02	3.97	0.05	6.28	0.16	31.74	1.77	819	15
03	5.48	0.07	7.91	0.12	16.75	0.82	535	4
04	5.16	0.12	7.59	0.35	18.70	2.52	591	48
05	4.98	0.06	8.12	0.07	24.91	2.50	570	6
06	4.74	0.02	7.41	0.06	26.68	6.48	646	26
07	5.27	0.06	11.36	0.17	32.68	3.69	499	13
08	5.46	0.07	11.47	0.15	32.90	2.96	486	13
09	4.33	0.05	14.51	0.60	30.61	3.97	396	12
10	3.49	0.06	10.53	0.43	22.16	3.63	412	33
11	6.92	0.16	15.15	0.37	37.53	1.32	468	4
12	6.85	0.09	15.23	0.27	31.68	1.66	431	11
13	4.02	0.09	6.19	0.27	17.89	1.66	1000	11
14	4.01	0.08	6.45	0.11	16.46	0.83	828	79
15	4.59	0.04	7.52	0.28	16.83	1.70	643	25
16	6.24	0.27	8.54	0.57	10.24	4.17	482	107
17	3.80	0.11	8.13	0.15	29.76	0.79	559	14
18	4.02	0.12	11.20	1.05	33.59	2.01	431	28

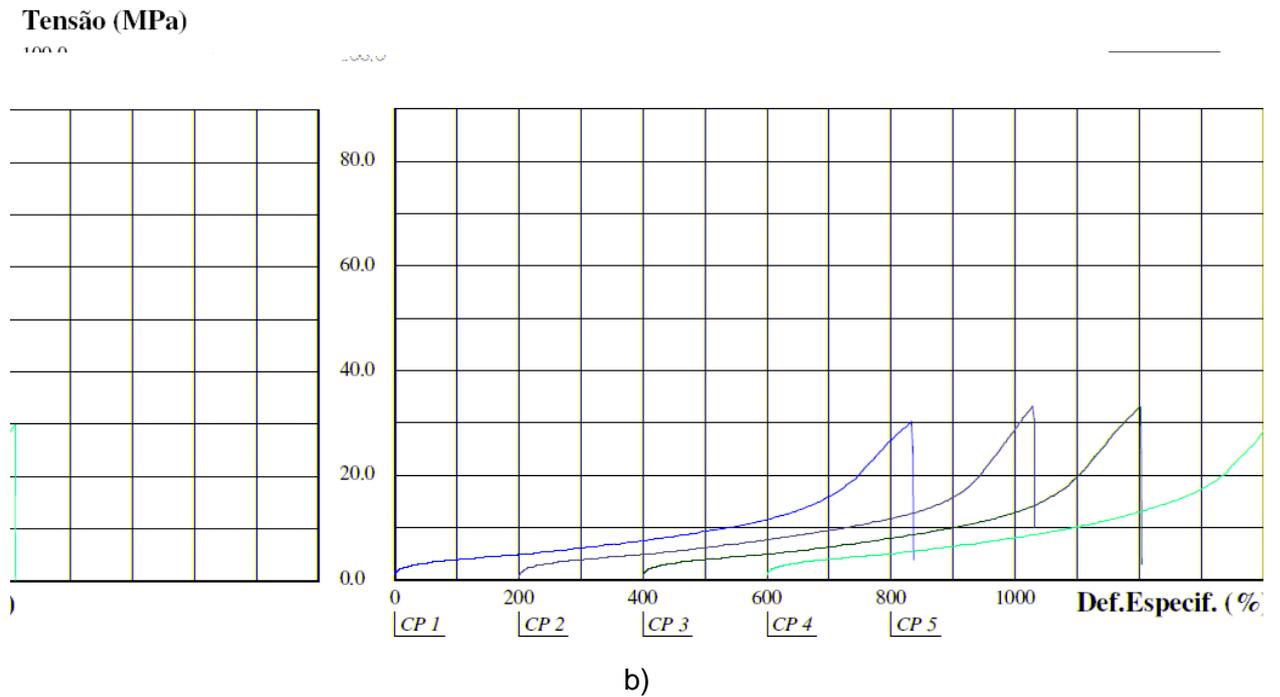
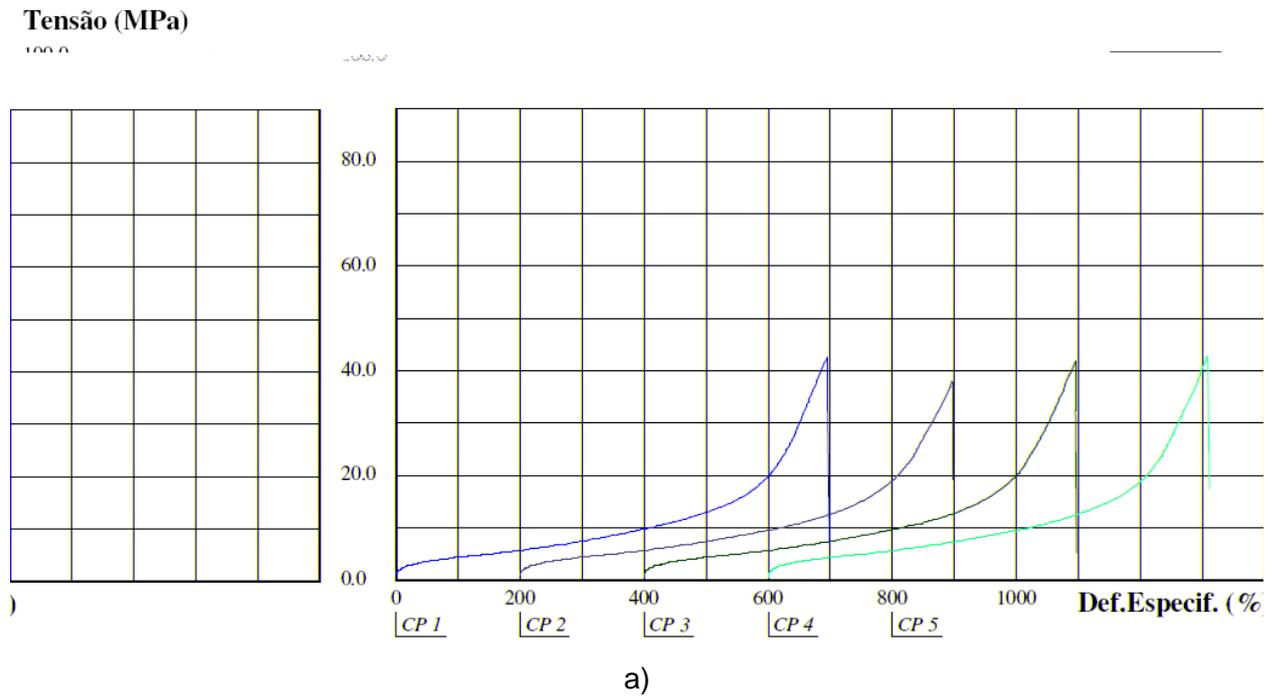
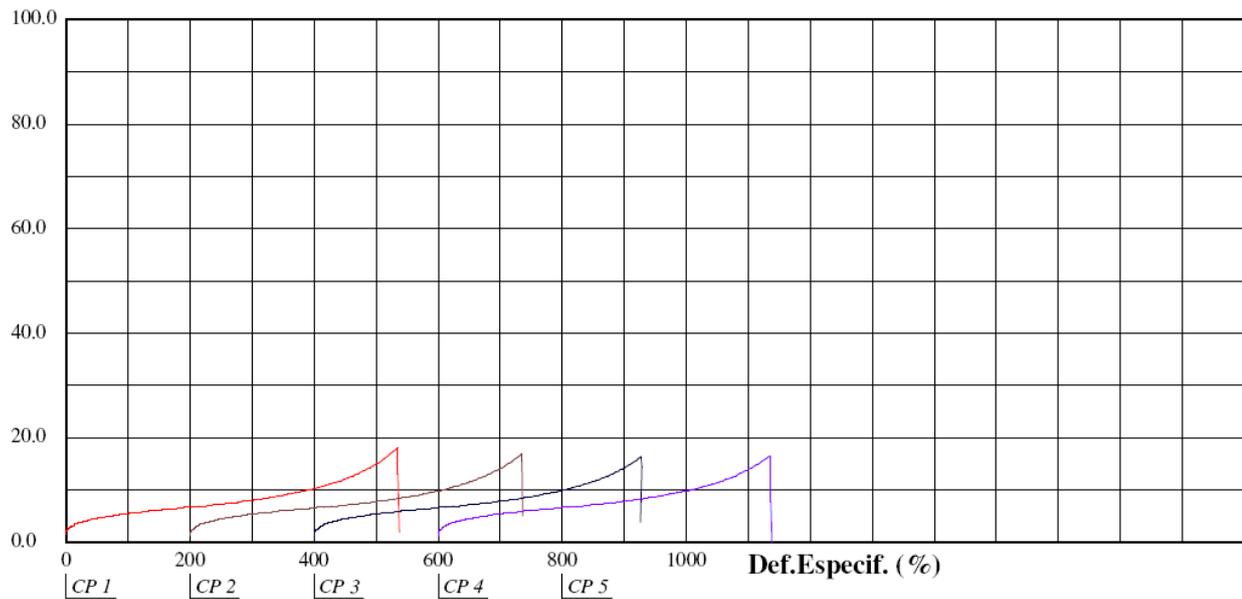


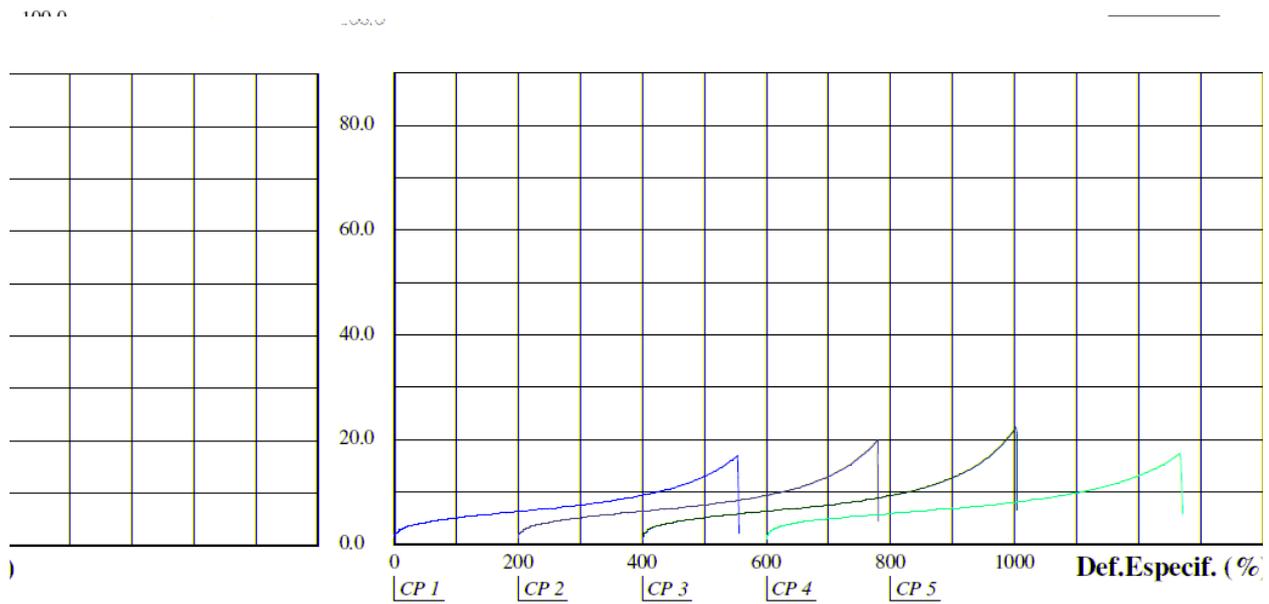
Figura 4.18 – Curva tensão *versus* deformação para as formulações: a) 01; b) 02.

Tensão (MPa)



a)

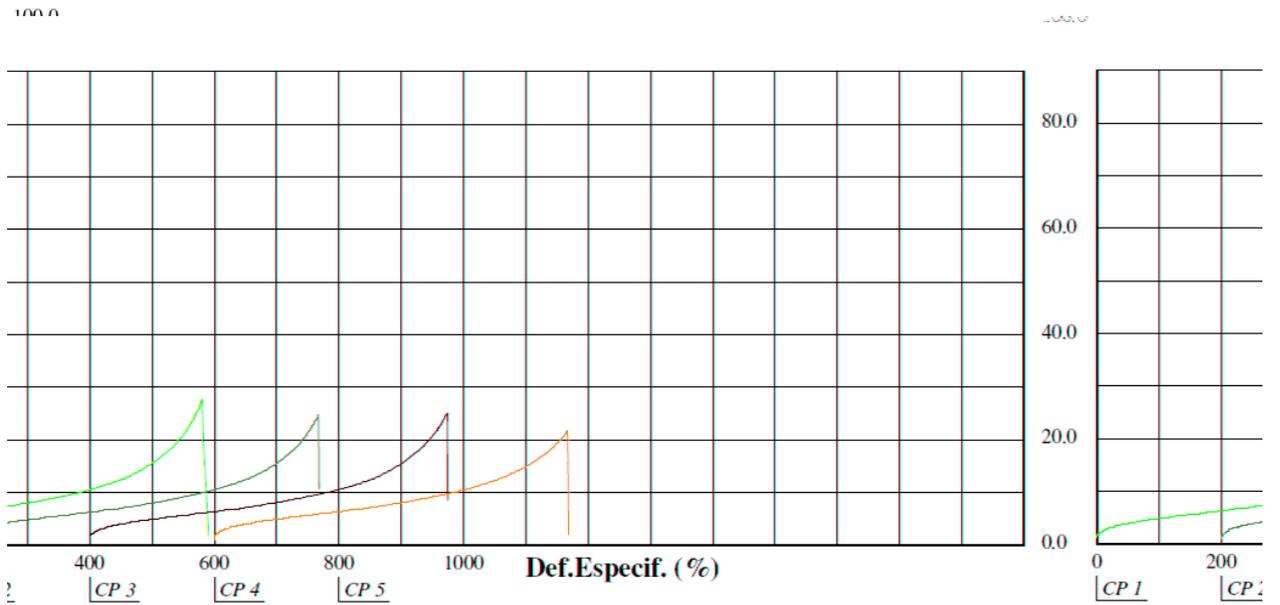
Tensão (MPa)



b)

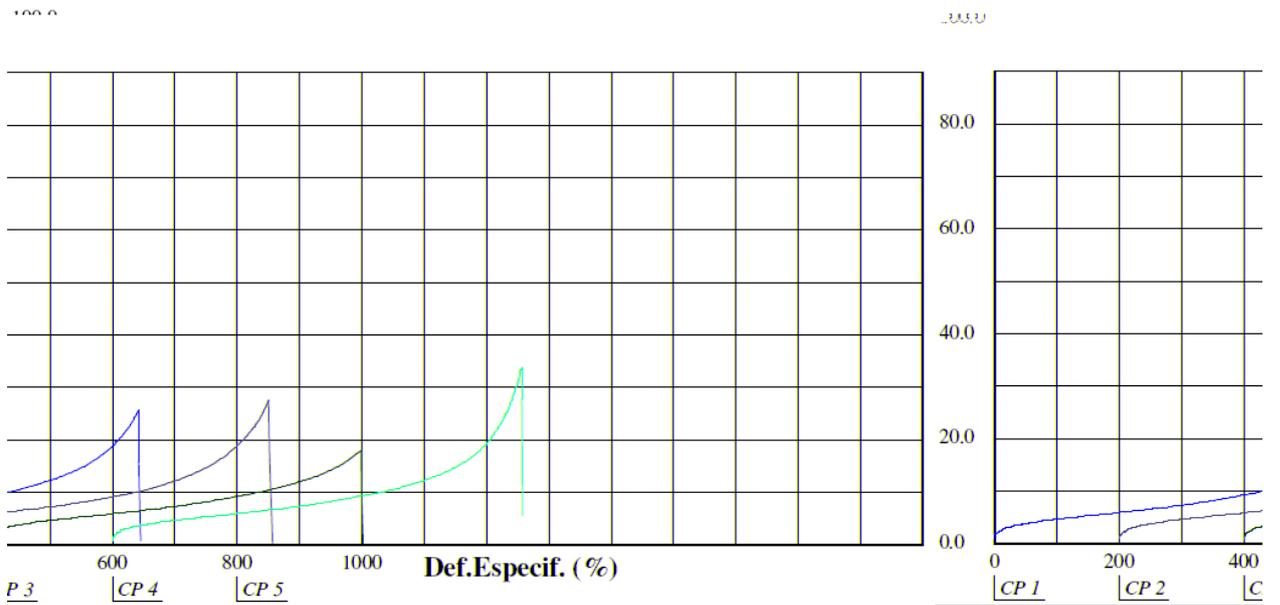
Figura 4.19 – Curva tensão versus deformação: a) formulação 03; b) formulação 04.

Tensão (MPa)



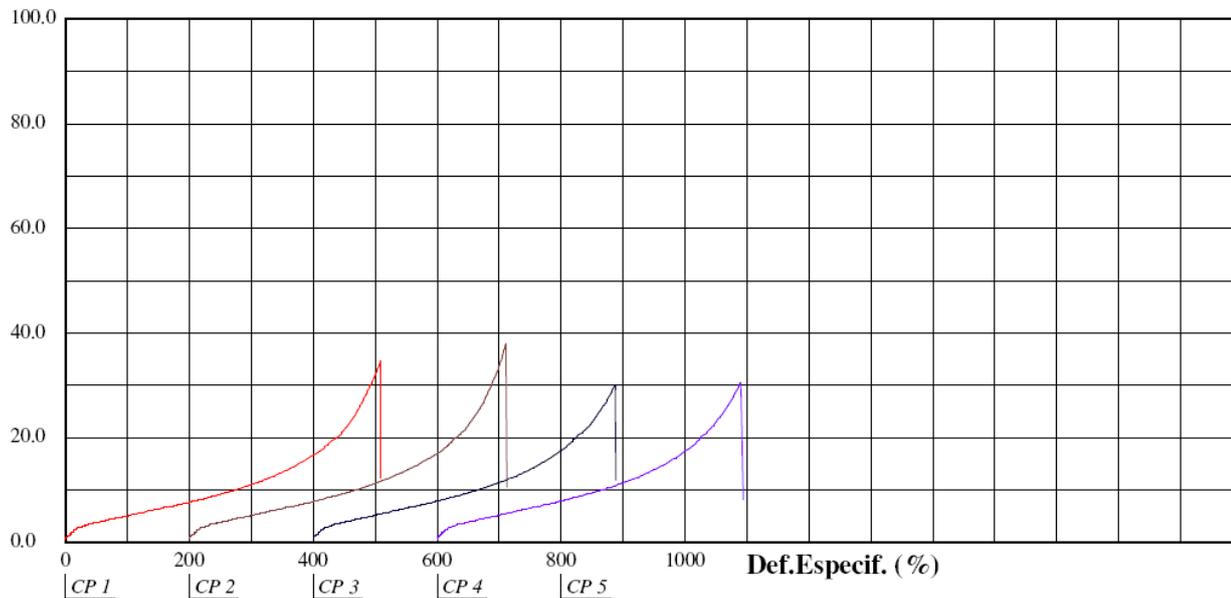
a)

Tensão (MPa)

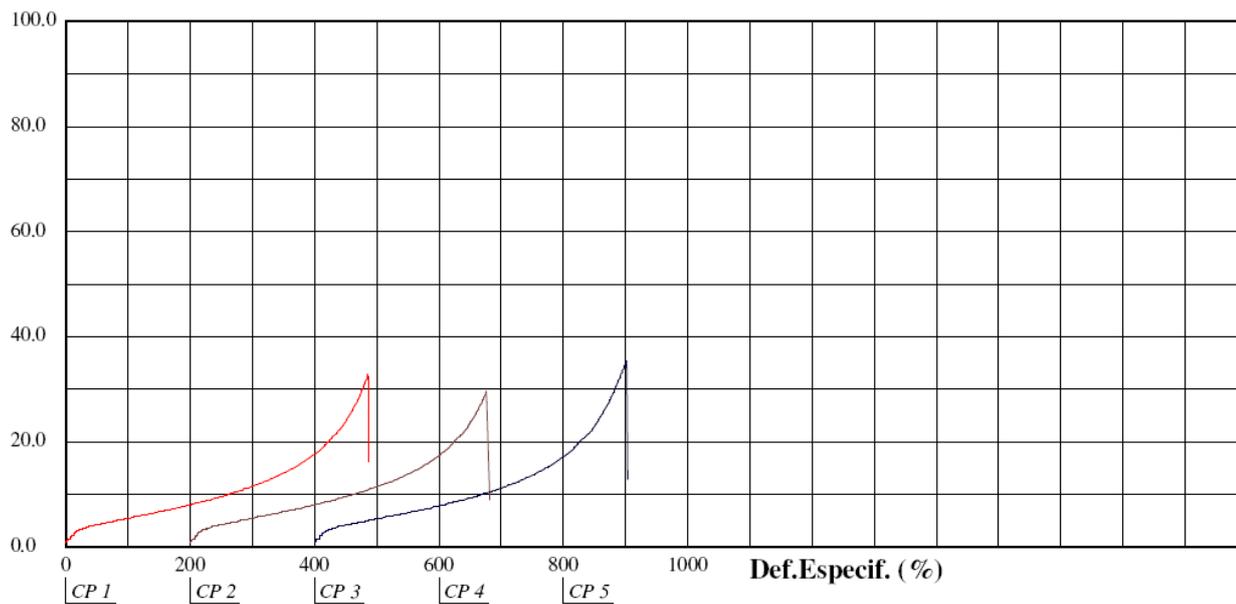


b)

Figura 4.20 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 05; b) formulação 06.

Tensão (MPa)

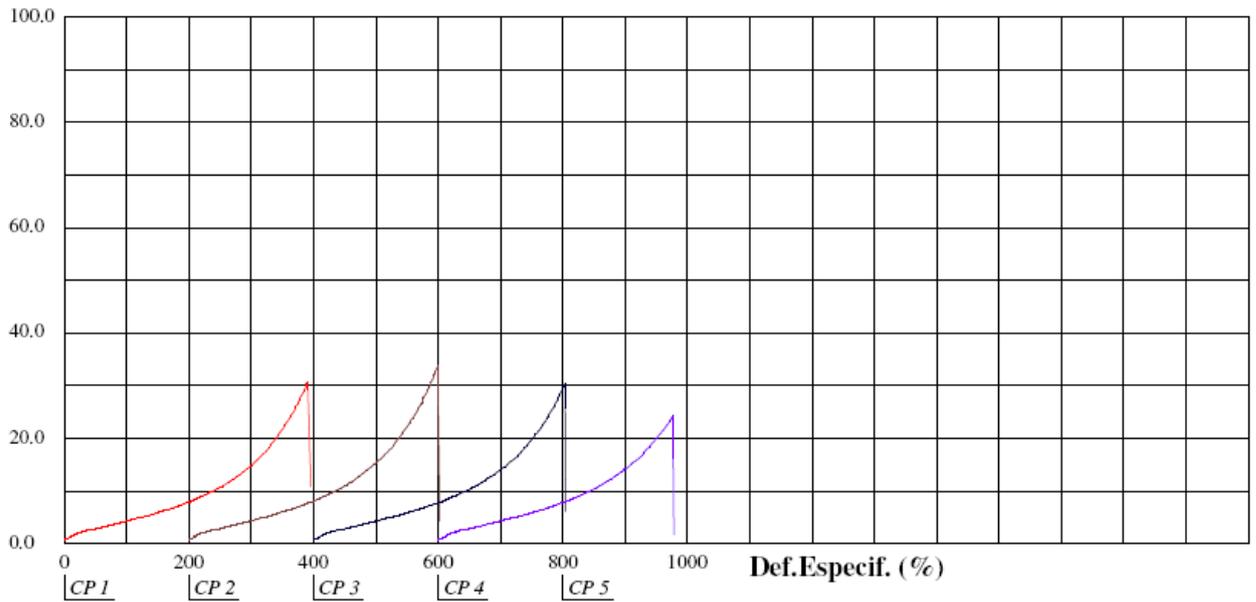
a)

Tensão (MPa)

b)

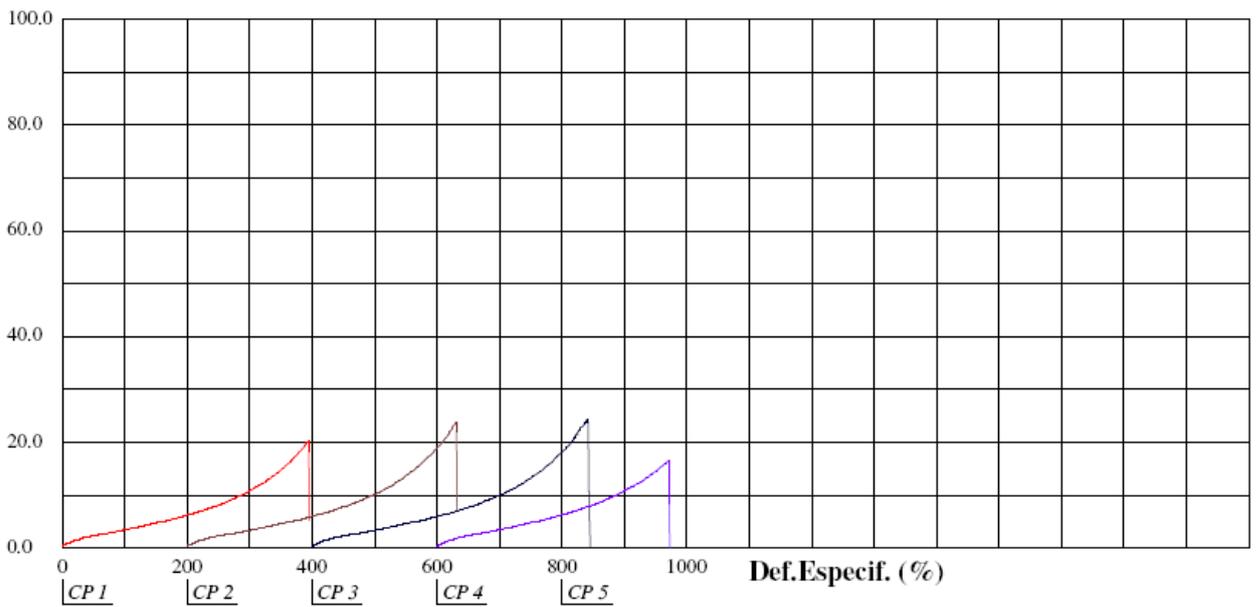
Figura 4.21 – Curva tensão versus deformação: a) formulação 07; b) formulação 08.

Tensão (MPa)



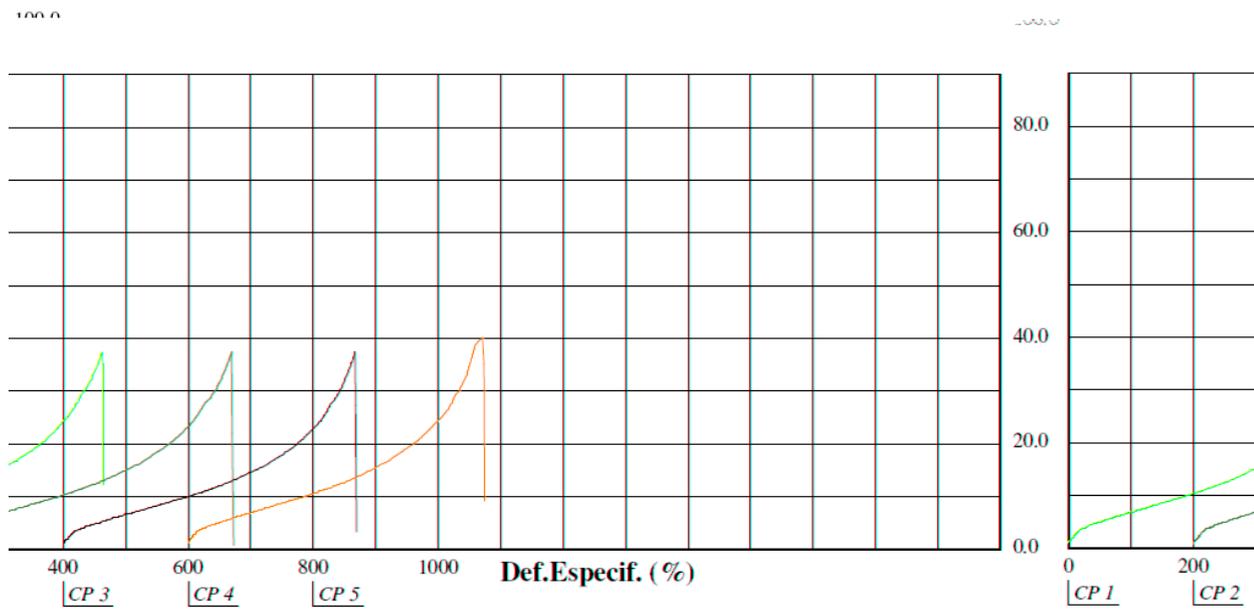
a)

Tensão (MPa)

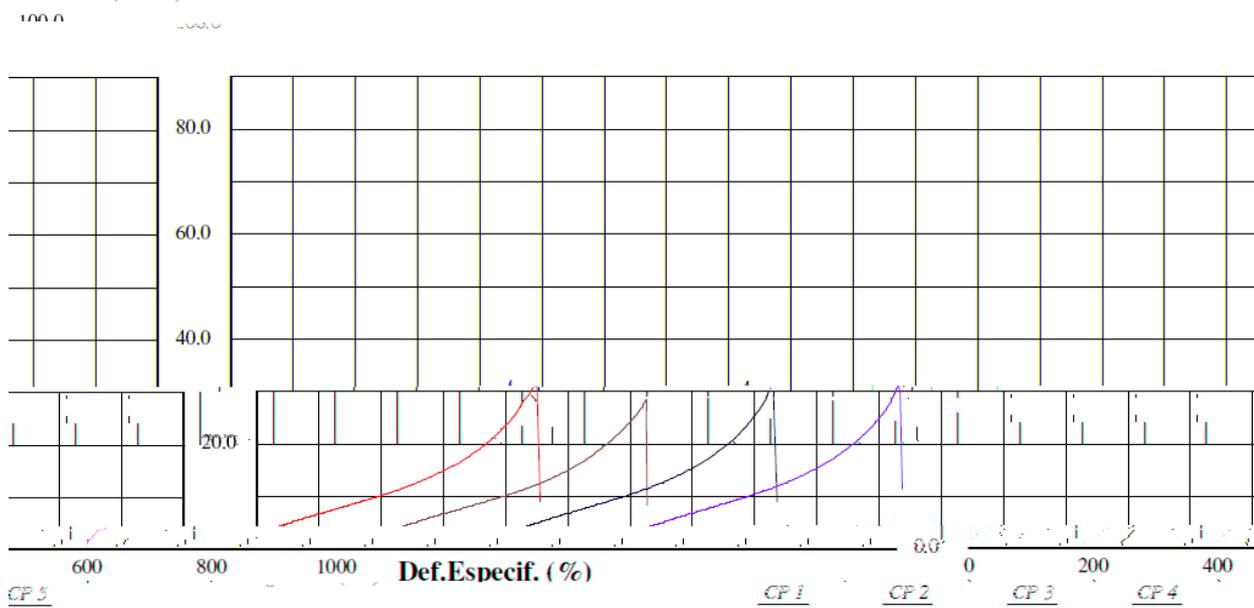


b)

Figura 4.22 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 09; b) formulação 10.

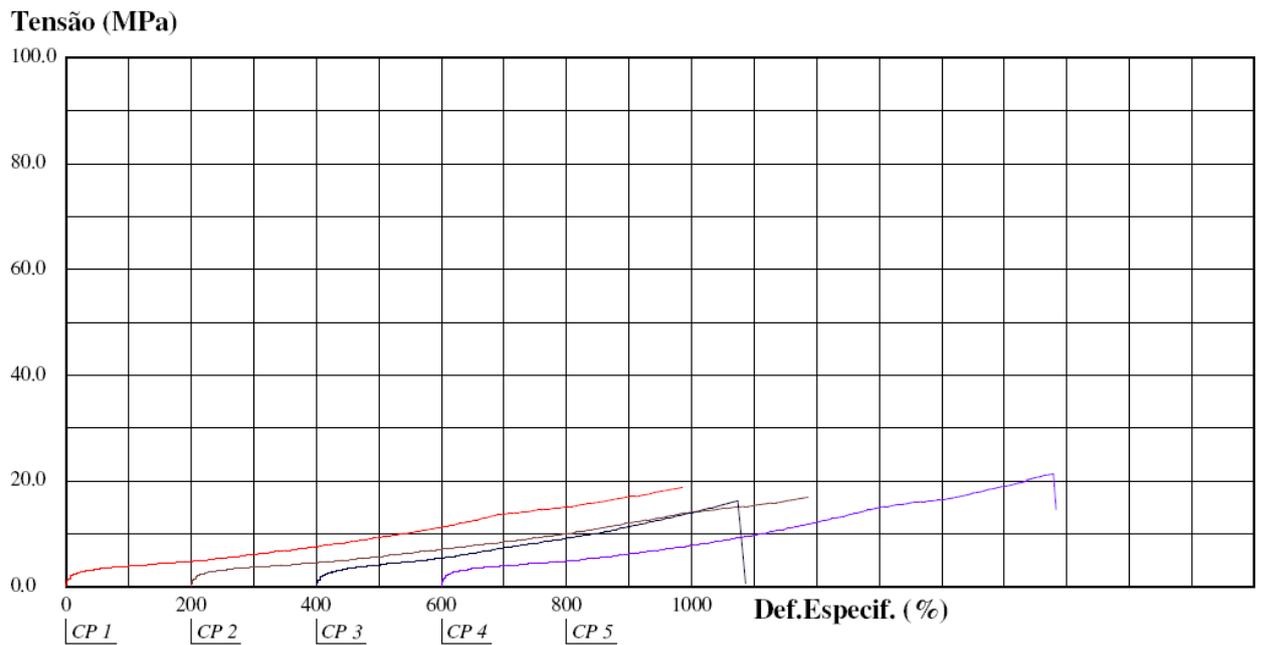
Tensão (MPa)

a)

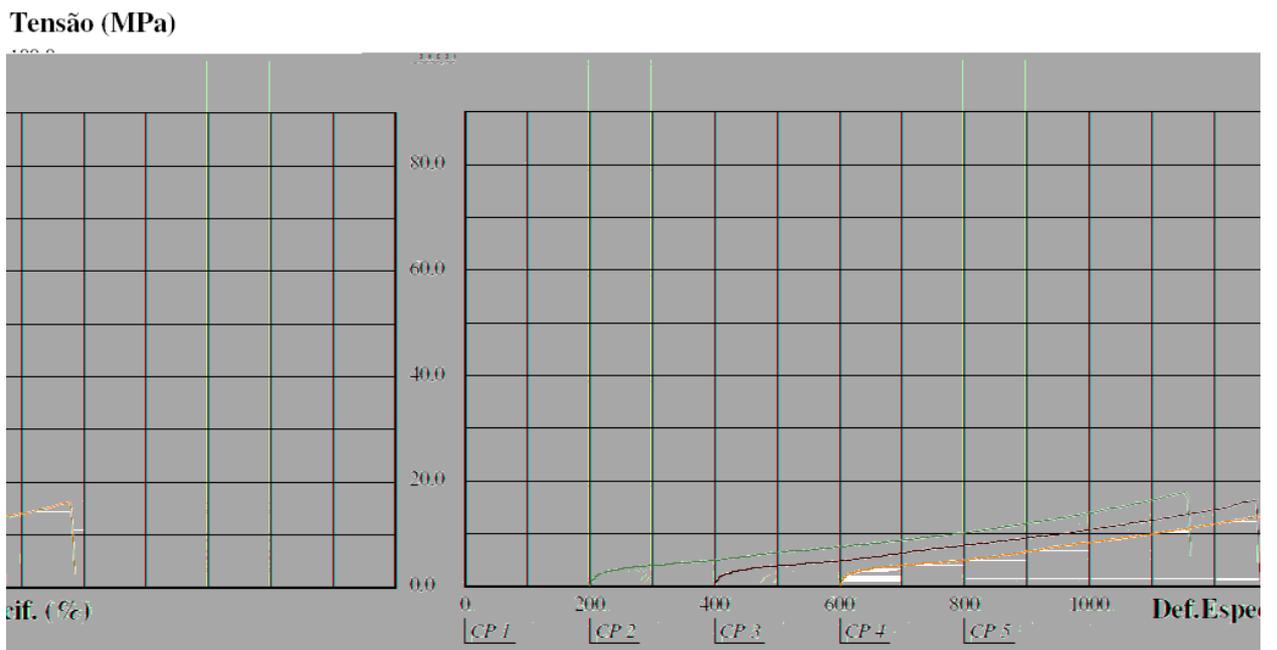
Tensão (MPa)

b)

Figura 4.23 – Curva tensão versus deformação: a) formulação 11; b) formulação 12.

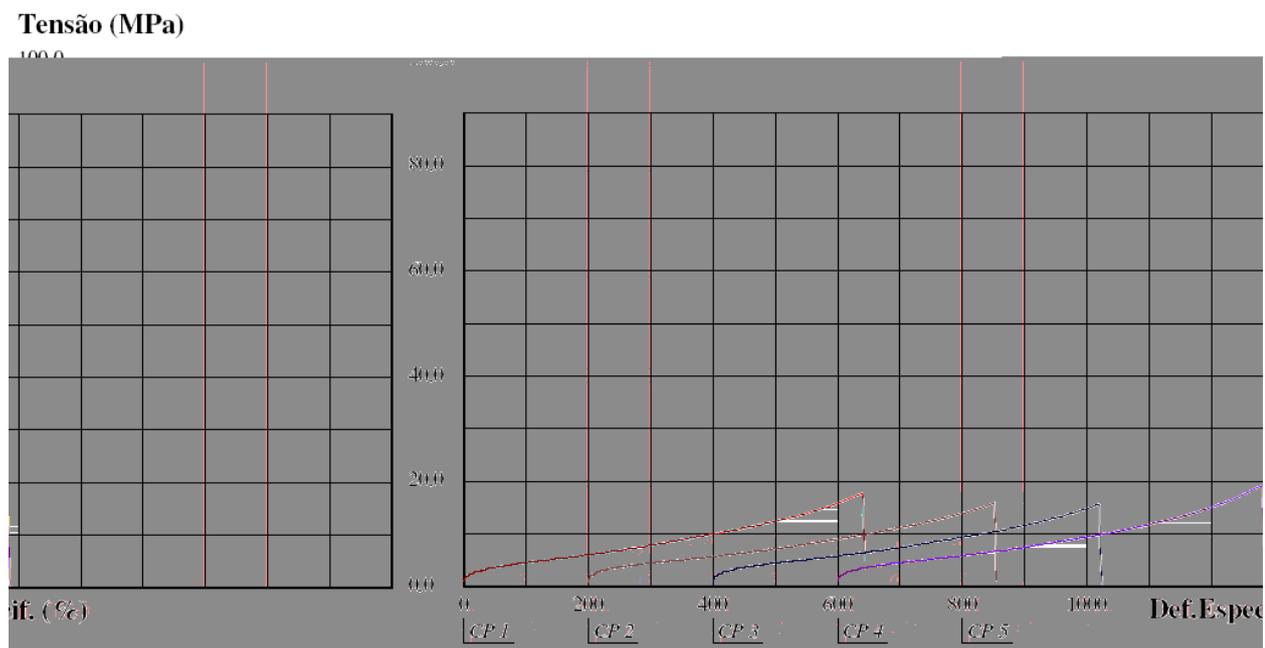


a)

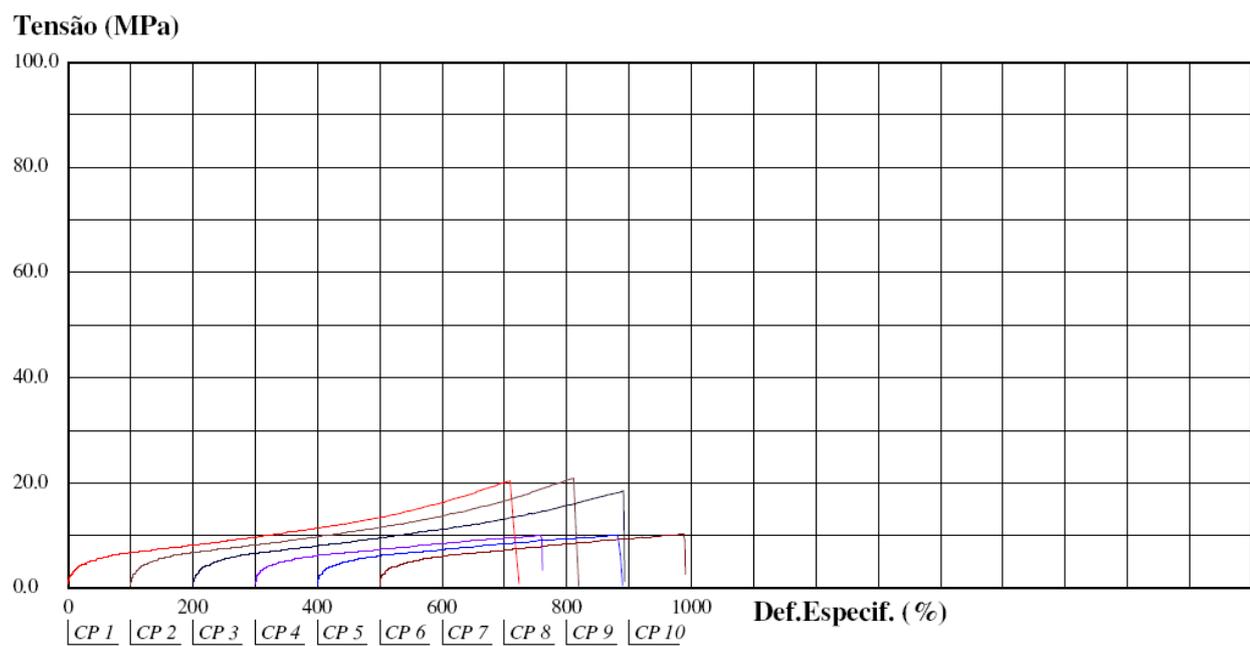


b)

Figura 4.24 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 13; b) formulação 14.



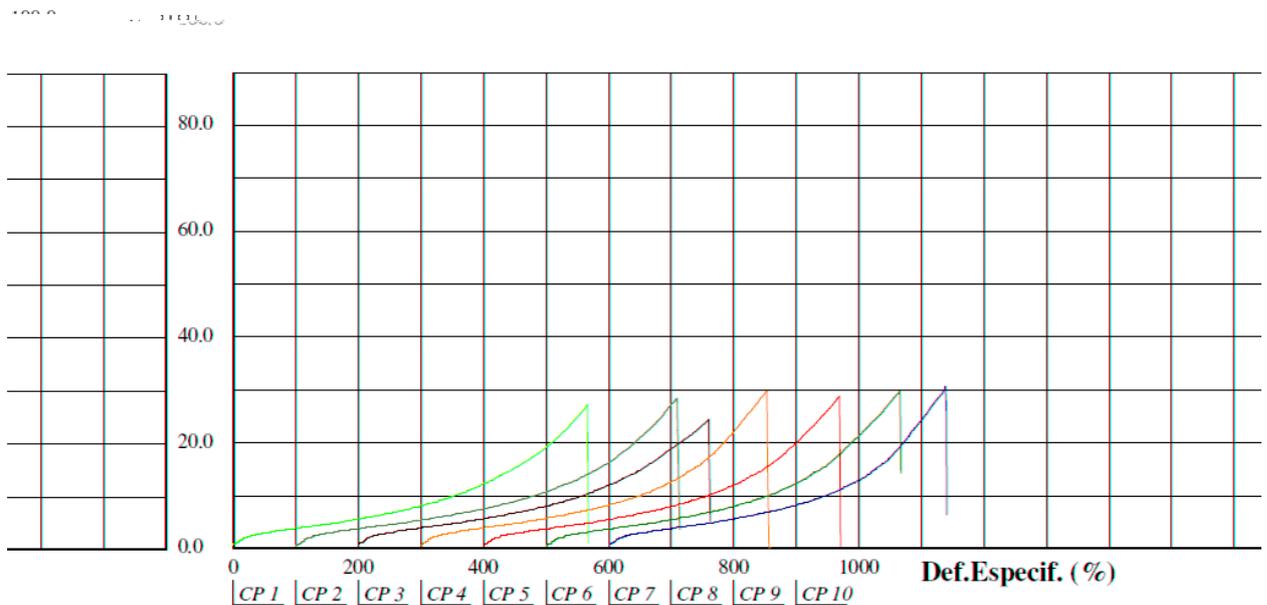
a)



b)

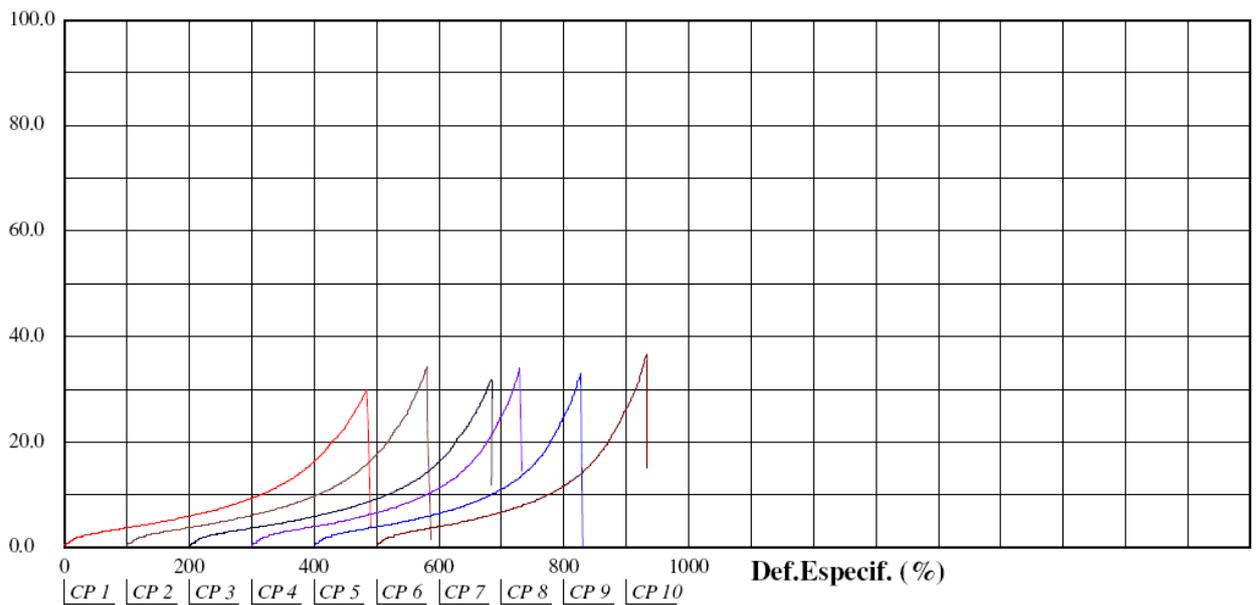
Figura 4.25 – Curva tensão versus deformação: a) formulação 15; b) formulação 16.

Tensão (MPa)



a)

Tensão (MPa)



b)

Figura 4.26 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 17; b) formulação 18.

Com a adição do MoS₂ houve materiais sem mudanças significativas na curva tensão *versus* deformação (pares de formulação 3-4, 5-6 e 7-8) e materiais que tiveram alterações significativas (pares de formulação 1-2, 9-10, 11-12, 13-14, 15-16 e 17-18).

4.3.2 – ASTM D-570 – Absorção de Água

A tabela 4.11 apresenta os resultados do teste de absorção de água. Foram realizados dois ensaios para cada amostra com desvio máximo de 4%. Os resultados mostram que não houve alteração significativa na quantidade de água absorvida pelo PU com a adição do bissulfeto de molibdênio.

Tabela 4.11 – Resultados de absorção de água dos PU's.

Formulação	Absorção (%)	Formulação	Absorção (%)	Formulação	Absorção (%)
1	1,79	7	1,64	13	1,74
2	1,80	8	1,57	14	1,65
3	1,94	9	0,97	15	1,56
4	1,92	10	0,92	16	1,26
5	1,97	11	1,51	17	0,87
6	1,95	12	1,46	18	0,88

4.3.3 – ASTM D-624 – Resistência ao Rasgo

A Tabela 4.12 apresenta os valores médios e desvios do ensaio de resistência ao rasgo. Esses valores também podem ser observados em forma de gráfico de barras na a Figura 4.27.

Tabela 4.12 – Resultado de resistência ao rasgo dos PU's.

Formulação	Resistência ao Rasgo	Formulação	Resistência ao Rasgo	Formulação	Resistência ao Rasgo
	(kN/m)		(kN/m)		(kN/m)
01	80.33±1.00	07	83.57±1.31	13	80.59±1.29
02	78.06±0.61	08	86.29±5.12	14	77.31±6.37
03	68.01±0.42	09	53.34±1.17	15	76.07±1.81
04	68.76±1.19	10	48.99±1.74	16	111.21±14.37
05	74.36±1.26	11	91.69±1.38	17	70.80±0.40
06	74.51±0.50	12	85.15±1.29	18	69.86±0.32

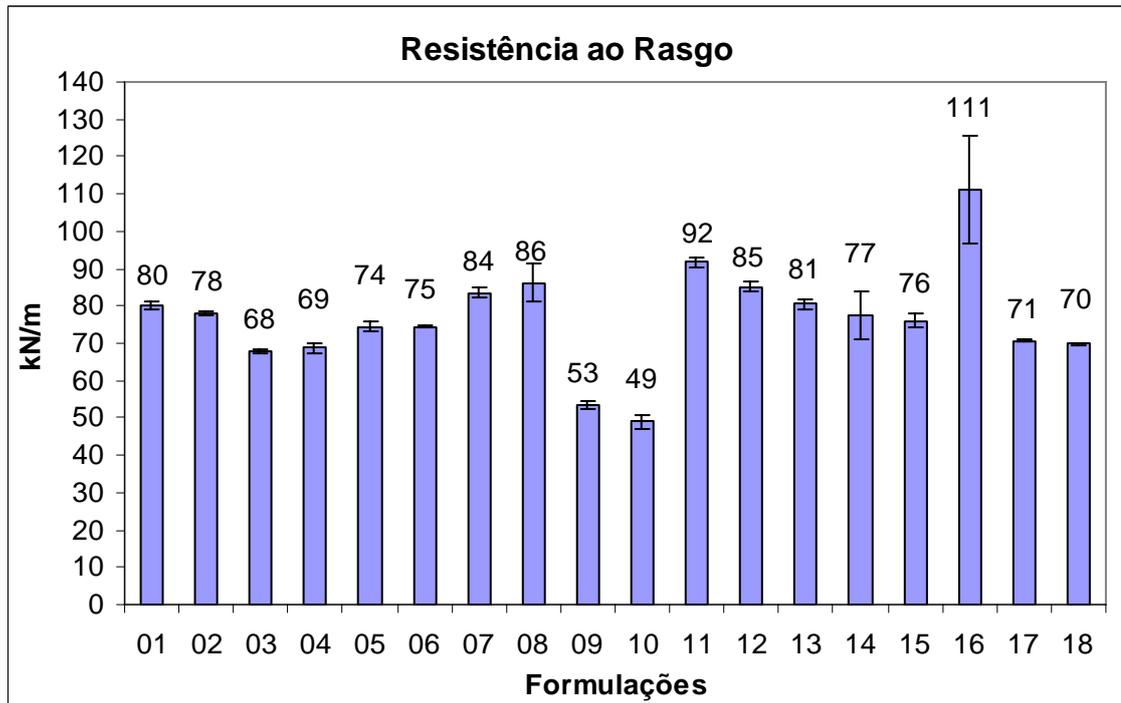


Figura 4.27 – Resistência ao rasgo dos PU's testados.

A resistência ao rasgo é uma propriedade que está diretamente relacionada com os segmentos rígidos do PU e, conseqüentemente, com a dureza do material. Dessa forma, o material que apresentou maior resistência ao rasgo foi o de maior dureza e o material que apresentou menor resistência ao rasgo foi o de menor dureza.

A adição de bissulfeto de molibdênio não resultou em alterações significativas na resistência ao rasgo, exceto na formulação 16, que apresentou um aumento de 4 pontos na dureza Shore A, justificando dessa forma o aumento na resistência ao rasgo.

4.3.4 – ASTM D-792 – Densidade

A tabela 4.13 apresenta os resultados do teste de densidade, que por não apresentar grandes variações, foi realizado apenas um ensaio.

Tabela 4.13 – Densidade dos PU's.

Formulação	Densidade	Formulação	Densidade	Formulação	Densidade
	(g/cm ³)		(g/cm ³)		(g/cm ³)
1	1,065	7	1,099	13	1,040
2	1,069	8	1,099	14	1,043
3	1,119	9	1,145	15	1,054
4	1,124	10	1,147	16	1,060
5	1,079	11	1,121	17	1,163
6	1,082	12	1,123	18	1,166

Os resultados mostram que não houve alteração significativa na densidade dos PU's com a adição do bissulfeto de molibdênio.

4.3.5 – ASTM D-2240 – Dureza

A tabela 4.14 apresenta os resultados de dureza Shore A para os materiais testados (média de três ensaios). Ressalta-se aqui, que os desvios em relação à média foram iguais a zero ou próximo desse valor. A formulação 16 foi a única que apresentou uma diferença significativa de dureza pela adição do MoS₂, com um aumento de 4 pontos em relação à formulação 15 (original). Todavia, a norma ASTM D-2000 estabelece que essa diferença é aceitável (variação permitida: ± 5 Shore).

Tabela 4.14 – Dureza Shore A dos PU's.

Formulação	Dureza	Formulação	Dureza	Formulação	Dureza
1	85	7	84	13	85
2	84	8	85	14	85
3	87	9	82	15	86
4	87	10	82	16	90
5	85	11	87	17	82
6	85	12	87	18	82

4.3.6 – DIN 53512 – Resiliência

A Tabela 4.15 e a Figura 4.28 apresentam os resultados do ensaio de resiliência com três medições cada. Os desvios em relação à média foram iguais a zero ou próximo desse valor.

Tabela 4.15 – Resultado de resiliência dos PU's.

Formulação	Resiliência	Formulação	Resiliência	Formulação	Resiliência
	(%)		(%)		(%)
1	56	7	52	13	60
2	54	8	51	14	60
3	30	9	10	15	57
4	30	10	10	16	61
5	50	11	37	17	39
6	50	12	37	18	39

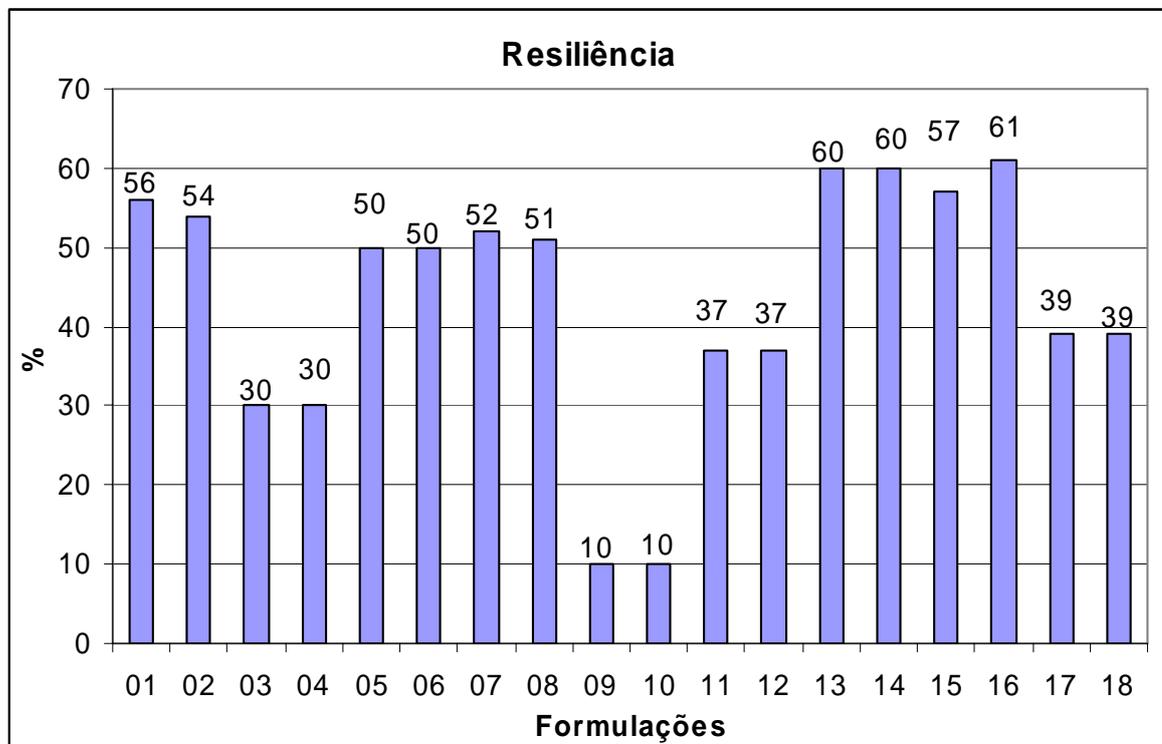


Figura 4.28 – Resiliência dos PU's.

Observando os valores de resiliência e temperatura de transição vítrea (T_g), percebe-se uma relação inversamente proporcional entre essas duas propriedades. Materiais com menor T_g têm maior resiliência, enquanto materiais com maior T_g têm menor resiliência. Esses resultados são esperados, pois a T_g mostra a temperatura em que há mobilidade das moléculas e a resiliência é a capacidade do material devolver a energia aplicada a ele durante uma deformação. A Figura 4.29 mostra essa correlação.

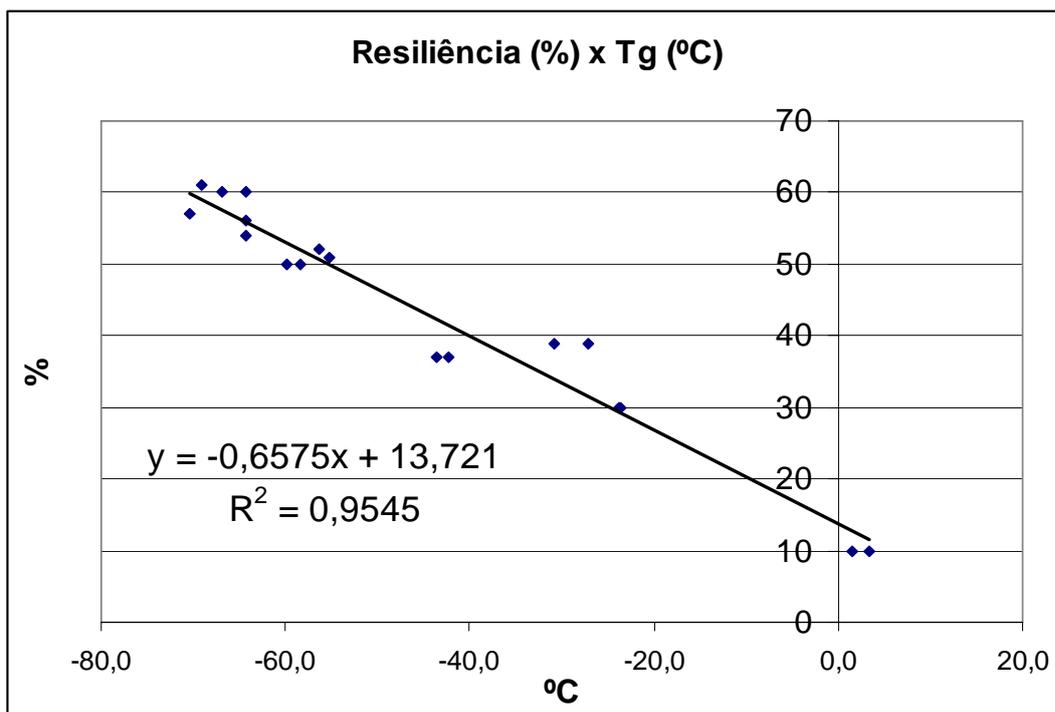


Figura 4.29 – Correlação entre resiliência e temperatura de transição vítrea (T_g).

4.3.7 – Fratura Frágil

A Figura 4.30 mostra as fraturas frágeis típicas das formulações testadas, após imersão em nitrogênio líquido.

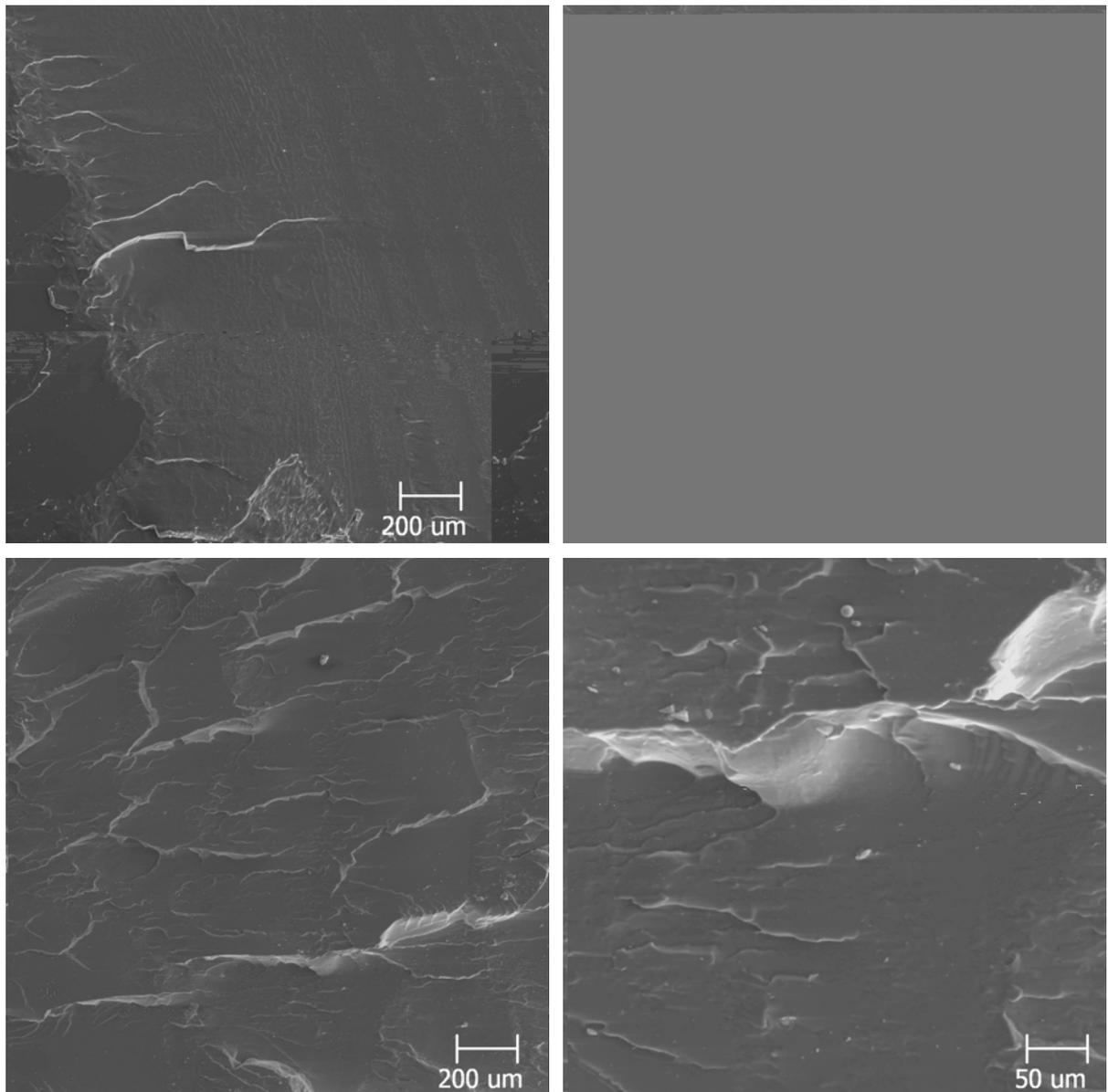


Figura 4.30 – Fraturas frágeis típicas das formulações.

De modo geral, as fraturas frágeis das 18 formulações de PU mostraram comportamentos semelhantes, típicos de fratura frágil de polímeros, com o aparecimento de degraus e ramificações. Não houve ocorrência de porosidades e trincas, garantindo assim a uniformidade dos PU's. Isso foi verificado, tanto para os PU's sem lubrificante, como para os com lubrificante. As fraturas frágeis de todas as formulações são mostradas no Anexo C.

4.4 – Ensaio de Desgaste Abrasivo

Nas seções seguintes são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo executados conforme norma DIN 53.516, bem como os realizados no Simulador de Interações Mecânico-Marítimo em Calhas (SIMMC).

4.4.1 – Desgaste Abrasivo Conforme DIN 53.516

Os resultados de desgaste abrasivo conforme a norma DIN 53.516 são apresentados na Tabela 4.16. Esses mesmos resultados são apresentados na forma gráfica na Figura 4.31.

Tabela 4.16 – Resultados de ensaio de desgaste abrasivo conforme DIN 53.516.

Formulação	Desgaste Abrasivo	Desvio-padrão
	(mm ³)	
1	54	4,83
2	58	5,12
3	158	8,29
4	178	16,87
5	99	3,30
6	89	4,12
7	62	1,91
8	58	3,00
9	148	8,85
10	156	8,30
11	78	1,15
12	76	1,89
13	72	1,91
14	55	1,15
15	99	3,59
16	70	2,22
17	63	3,40
18	56	2,83

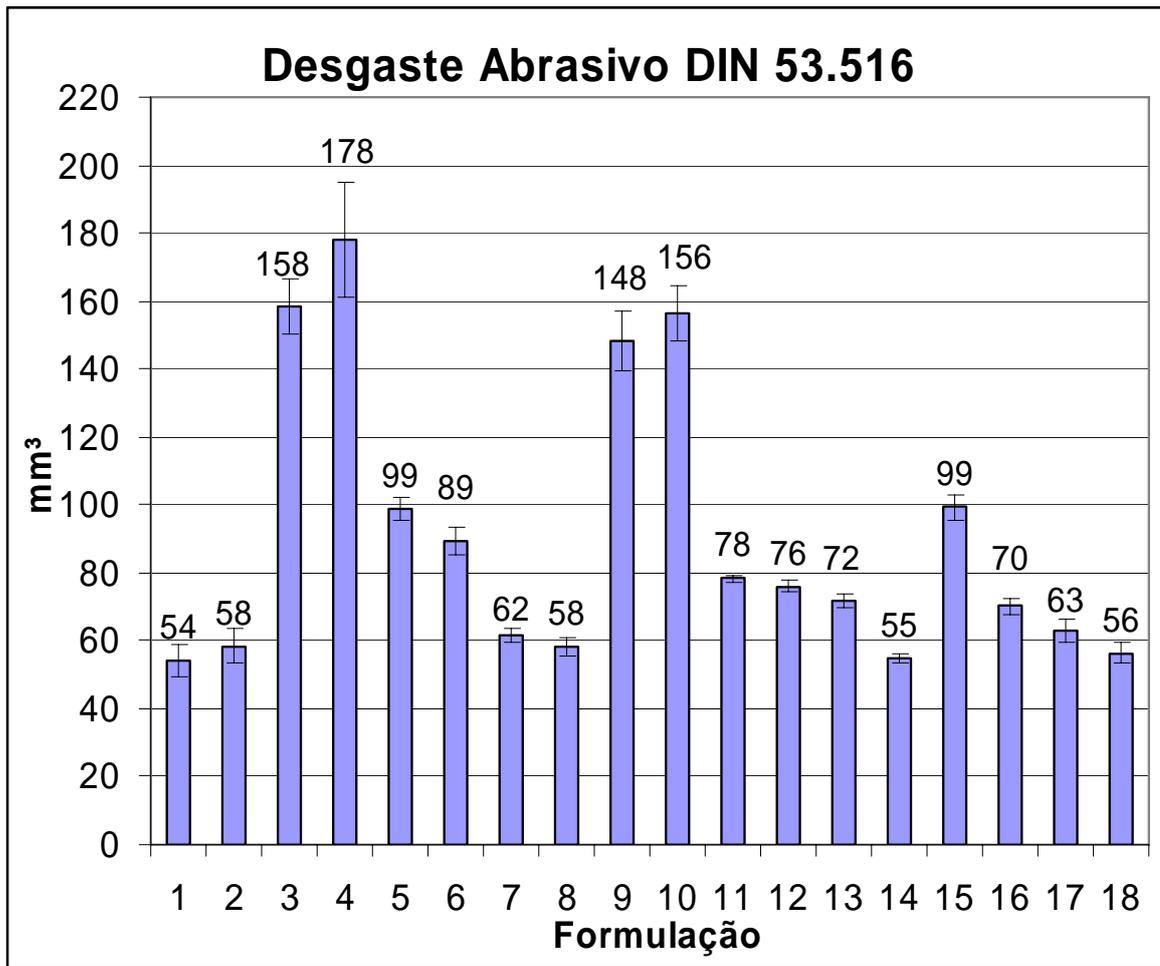


Figura 4.31 – Perda de massa medida nos ensaios de desgaste abrasivo segundo a norma DIN 53.516 dos PU's testados.

Da Figura 4.31 nota-se, que as formulações 1 e 2 apresentaram um desempenho semelhante com relação à perda de massa no desgaste abrasivo DIN 53.516, considerados os respectivos desvios-padrão. De forma semelhante se comportaram os pares 3-4, 7-8, 9-10, 11-12 e 17-18. Nos demais pares, as amostras com bissulfeto de molibdênio apresentaram uma redução na perda de massa. Comparando-se esses resultados com o do material utilizado atualmente na proteção de linhas flexíveis (referência), que no trabalho de MORAES (2005) teve uma perda de massa de 114,5 mm³, os únicos materiais que tiveram um desempenho inferior foram as formulações 3-4 e 9-10.

Essas duas formulações possuem segmentos flexíveis produzidos com o poliálcool poliéter polioxipropileno glicol (PPG) e são, normalmente, chamados de poliuretanos de média *performance*, pois sua estrutura polimérica possui algumas cadeias monofuncionais e, por isso, sua funcionalidade é diferente de 2,0. É muito importante para a qualidade do elastômero de poliuretano, que ele possua todas as matérias-primas básicas com funcionalidade igual a 2,0.

Os PU's de baixa *performance* são os produzidos com óleo de mamona e polibutadieno (materiais não utilizados nesse trabalho).

Os demais PU's testados nesse trabalho têm perdas de massa semelhantes, mas essas perdas são significativamente inferiores à medida no material de referência (ver Figura 4.31).

4.4.2 – SIMMC (Simulador Marítimo Mecânico em Calhas)

Os resultados de desgaste abrasivo realizados no SIMMC são apresentados na Tabela 4.17. Esses resultados são apresentados na forma gráfica na Figura 4.32 em massa (mg/ciclo) e na Figura 4.33 em volume (mm³/ciclo). Todos os ensaios foram realizados à temperatura de 4°C, à exceção da formulação de número 9, que apresentou um comportamento vítreo nessa temperatura. Isso se deve ao fato de que essa amostra tem uma Tg relativamente alta, como mostrado nas seções anteriores (Tg = 3,3 °C). Assim, as amostras referentes a esse material foram testadas à temperatura ambiente a título de comparação com os demais materiais. Já os corpos de prova da formulação 10 (idêntica à 9, mas com adição de lubrificante) foram ensaiados normalmente à temperatura de 4 °C, pois esses apresentaram uma Tg na faixa de 1,6 °C.

Tabela 4.17 – Taxas de desgaste médias obtidas nos ensaios SIMMC; ensaios realizados a 4 °C, com exceção da formulação de número 9, que foi testada à temperatura ambiente.

Formulação	Desgaste	Desvio Padrão	Desgaste	Desvio Padrão
	(mg/ciclo)		(mm ³ /ciclo)	
1	4,94	2,89	4,64	2,72
2	12,83	2,76	12,00	2,59
3	40,38	0,68	36,09	0,60
4	29,76	7,74	26,48	6,89
5	1,88	0,48	1,74	0,44
6	5,31	2,22	4,91	2,05
7	3,15	0,66	2,87	0,60
8	1,46	2,98	1,33	2,71
9	150,78	54,04	131,69	47,20
10	68,86	2,94	60,03	2,57
11	13,47	2,51	12,02	2,24
12	17,85	4,44	15,89	3,95
13	7,92	1,28	7,62	1,24
14	2,50	1,58	2,40	1,52
15	19,82	2,98	18,80	2,83
16	3,07	1,69	2,90	1,60
17	0,55	0,22	0,47	0,19
18	7,76	2,15	6,66	1,84

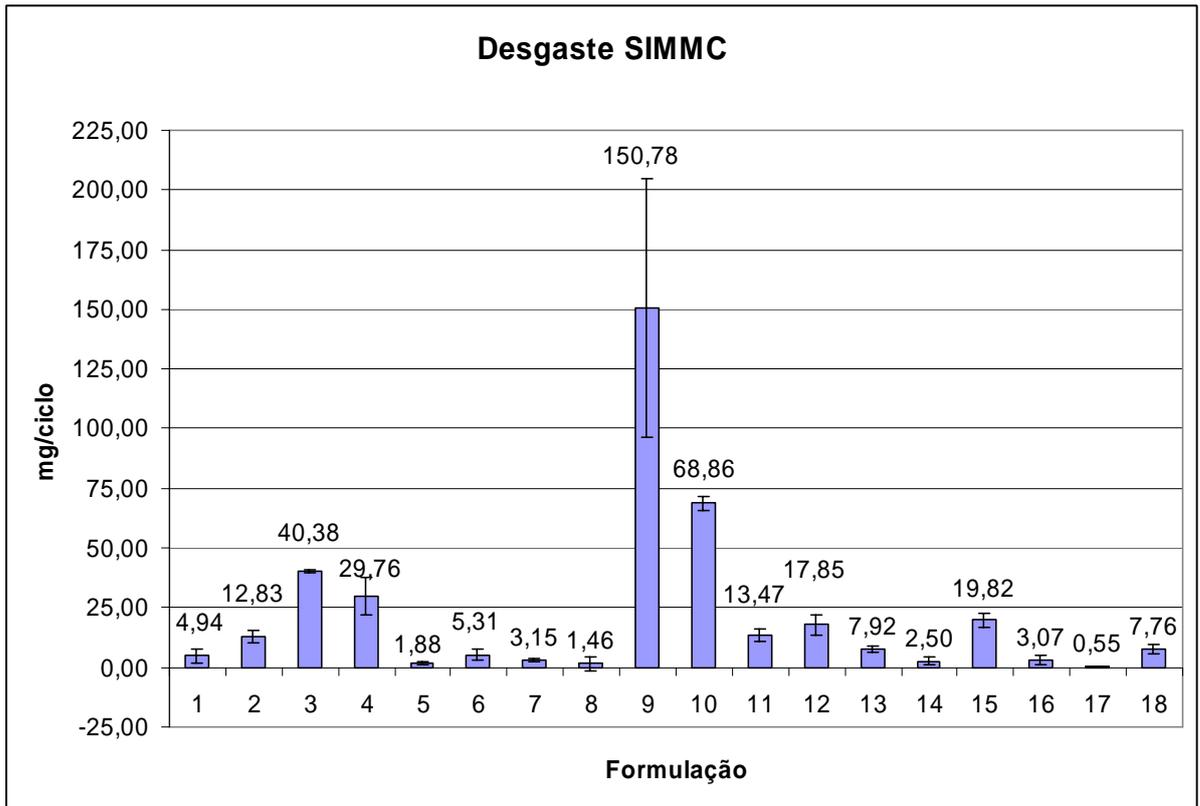


Figura 4.32 – Perda de massa nos ensaios desgaste SIMMC.

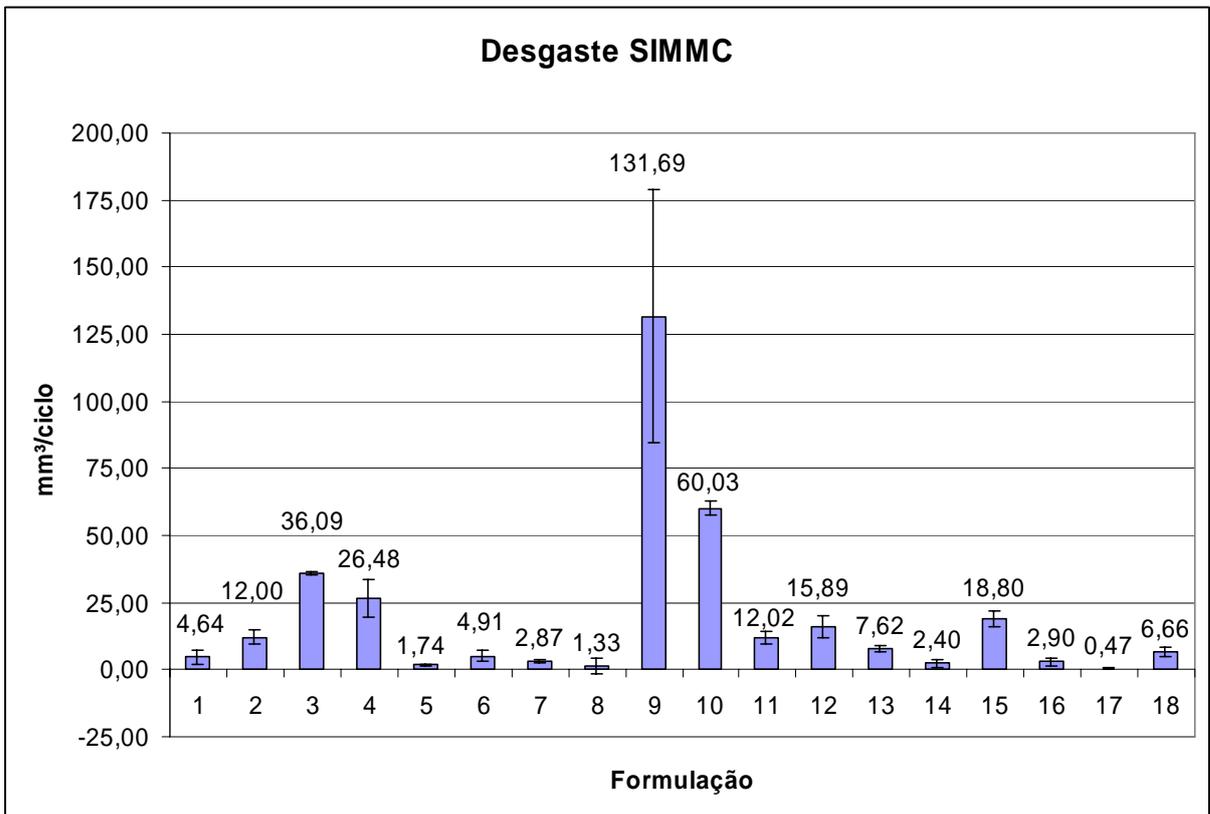


Figura 4.33 – Perda de volume nos ensaios desgaste SIMMC.

A Figura 4.34 apresenta alguns corpos de prova ensaiados com mesmo número de ciclos no SIMMC, onde a formulação 03 (Figura 4.34a) e 04 (Figura 4.34b), à base de isocianato TDI e polioli poliéter PPG curado com MOCA, apresentam um desgaste bastante severo. As formulações 07 (Figura 4.34c) e 08 (Figura 4.34d), por sua vez, apresentaram uma pequena perda de massa. Essas formulações têm como base isocianato MDI e polioli poliéter PTMEG curado com BDO.

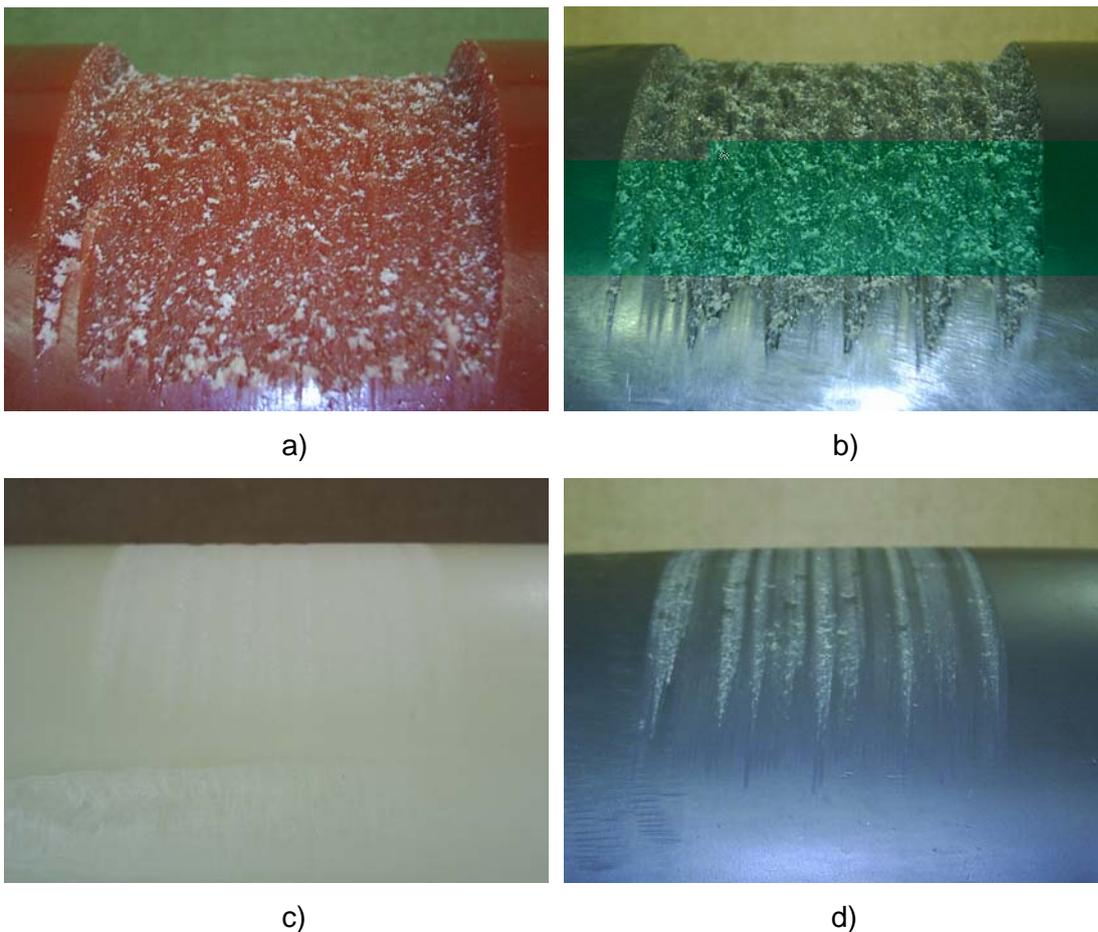


Figura 4.34 – Amostras ensaiadas no SIMMC após 1500 ciclos: a) Formulação 03, b) Formulação 04, c) Formulação 07 e d) Formulação 08.

Diferentemente dos resultados obtidos no ensaio DIN 53.516, em que uma parte dos materiais apresentou uma melhora e outra apresentou resultados iguais com a adição do lubrificante, mas nunca um pior desempenho, nos ensaios realizados no SIMMC, os resultados não apresentaram uma tendência clara. Houve materiais com melhores desempenhos (formulações 3-4, 9-10, 13-14 e 15-16), outros com igual (formulações 7-8 e 11-12) e os demais com piores desempenhos (formulações 1-2, 5-6 e 17-18) em relação à adição do lubrificante. Além disso, em alguns casos, os materiais que tiveram bom desempenho no DIN 53.516,

tiveram um desempenho inferior nos ensaios realizados no SIMMC e vice-versa. Isso mostra que os ensaios de desgaste DIN 53.516 e o ensaio realizado no SIMMC não possuem uma correlação direta. Estes são tribossistemas bem distintos, uma vez que o SIMMC gera eventos de dimensões muito maiores. RAMOS NETO (2003), trabalhando com PUs e outros materiais poliméricos, mostrou que no ensaio DIN 53.516 submerso, o microcorte é o micromecanismo de desgaste predominante. MORAES (2005), por sua vez, trabalhando com PU's, notou que, no SIMMC, há predominância de microtrincas e rompimento por fraturas frágeis.

Das formulações ensaiadas, seis tiveram um ótimo desempenho ao desgaste abrasivo no SIMMC, a saber: 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA), 07 (MDI-PTMEG-BDO), 08 (MDI-PTMEG-BDO-MoS₂), 14 (PPDI-PTMEG-BDO-MoS₂), 16 (NDI-PTMEG-BDO-MoS₂) e 17 (MDI-PCL-BDO). Nota-se, que nos materiais que apresentaram um melhor desempenho, não há uma tendência por uma matéria-prima específica entre os polióis e isocianatos utilizados, pois entre esses materiais de melhor desempenho há a presença de todas as matérias primas utilizadas nas formulações. Somente as formulações 07 e 08 tiveram um ótimo desempenho, tanto no material com lubrificante quanto no sem lubrificante. A surpresa nesse grupo é a formulação 05, que é uma blenda entre os polióis PTMEG e PPG. O bom desempenho da blenda pode ser explicado pelo fato de terem pesos moleculares diferentes, que produziu segmentos flexíveis atuando de forma diferente (polióis com menor peso molecular têm maior resistência mecânica, polióis com maior peso molecular tem maior resiliência e alongamento).

Assim como no ensaio de desgaste DIN 53.516, as formulações 03 (TDI-PPG-MOCA), 04 (TDI-PPG-MOCA-MoS₂), 09 (MDI-PPG-BDO) e 10 (MDI-PPG-BDO-MoS₂) com segmentos flexíveis a base de PPG apresentaram o pior desempenho no SIMMC. As demais formulações 01 (TDI-PTMEG-MOCA), 02 (TDI-PTMEG-MOCA-MoS₂), 06 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA-MoS₂), 11 (MDI-PTMEG-PPG-BDO), 12 (MDI-PTMEG-PPG-BDO-MoS₂), 13 (PPDI-PTMEG-BDO), 15 (NDI-PTMEG-BDO) e 17 (MDI-PCL-BDO-MoS₂) apresentaram um desempenho médio no desgaste realizado no SIMMC.

Comparando-se as propriedades mecânicas desses materiais com ótimo desempenho e médio desempenho, percebe-se que não há diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Isso sugere que a resistência ao desgaste produzido no SIMMC é o resultado de um conjunto de fatores, tornando difícil a substituição desse ensaio por outros. Todavia, modelos matemáticos podem ser utilizados, numa tentativa de correlacionar desgaste com outras propriedades, como será visto no final deste capítulo.

A seguir são apresentados fotomicrografias feitas em MEV das amostras após o ensaio de desgaste abrasivo no SIMMC (Figuras de 4.35 a 4.52).

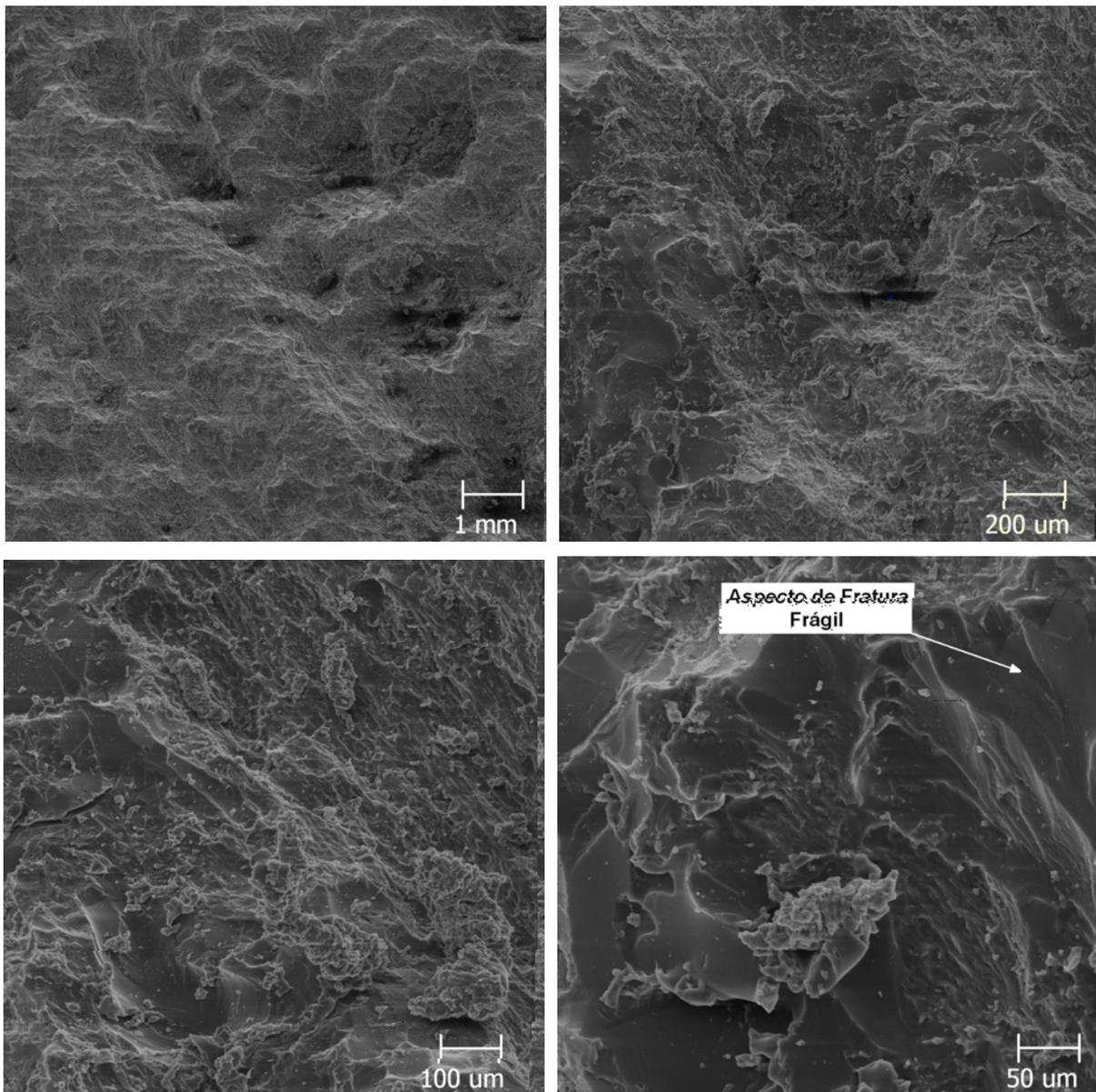


Figura 4.35 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 01 em diferentes ampliações.

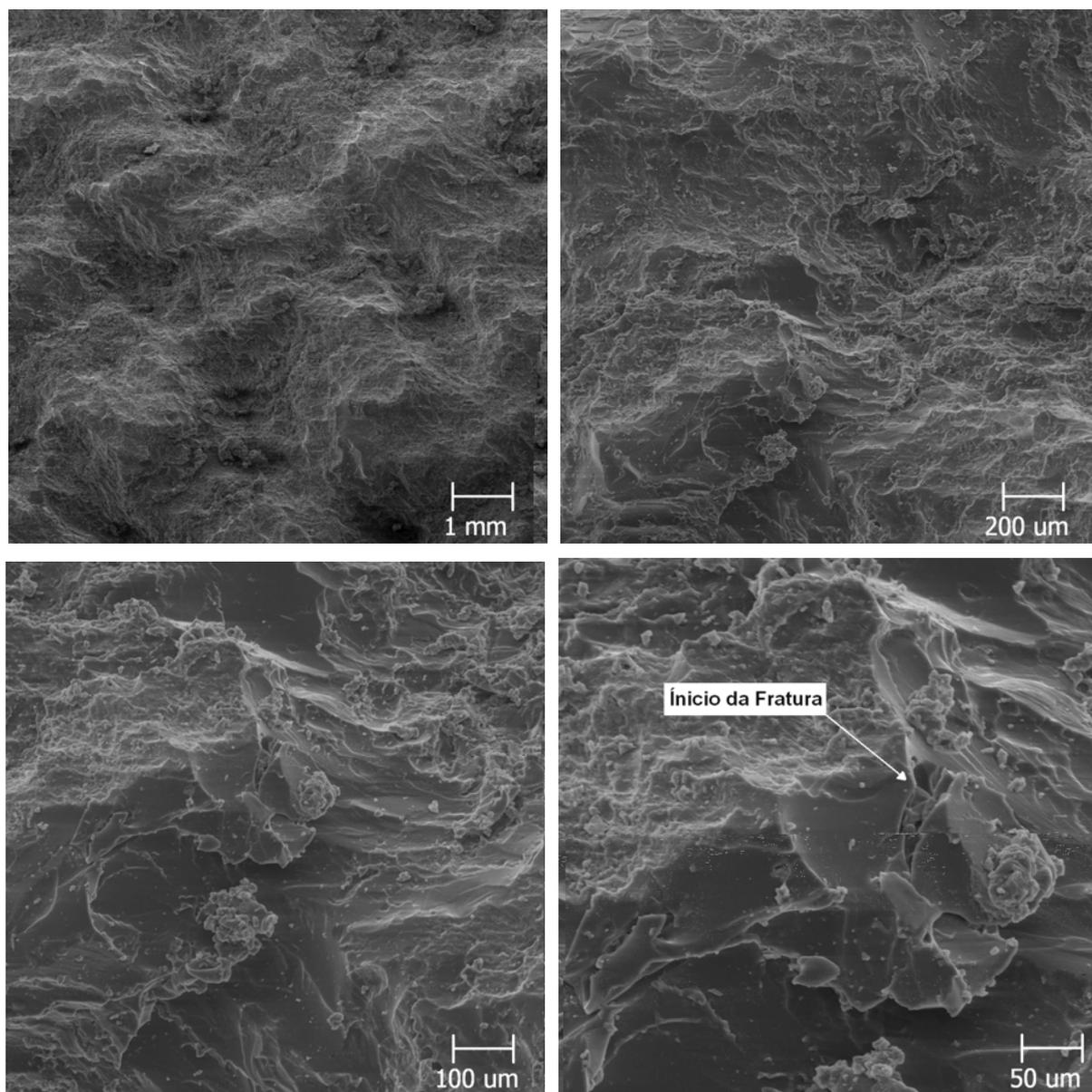


Figura 4.36 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 02 em diferentes ampliações.

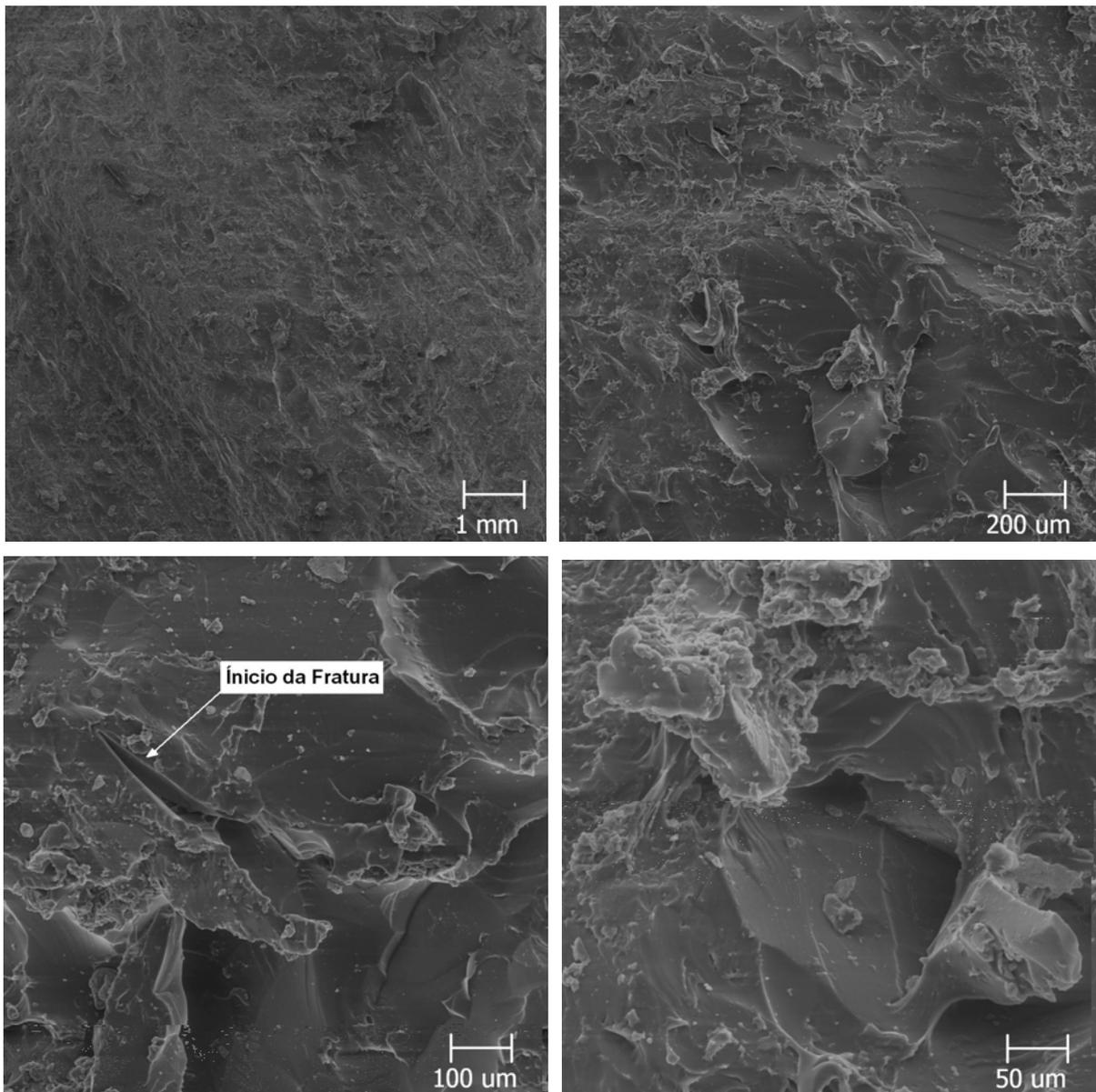


Figura 4.37 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 03 em diferentes ampliações.

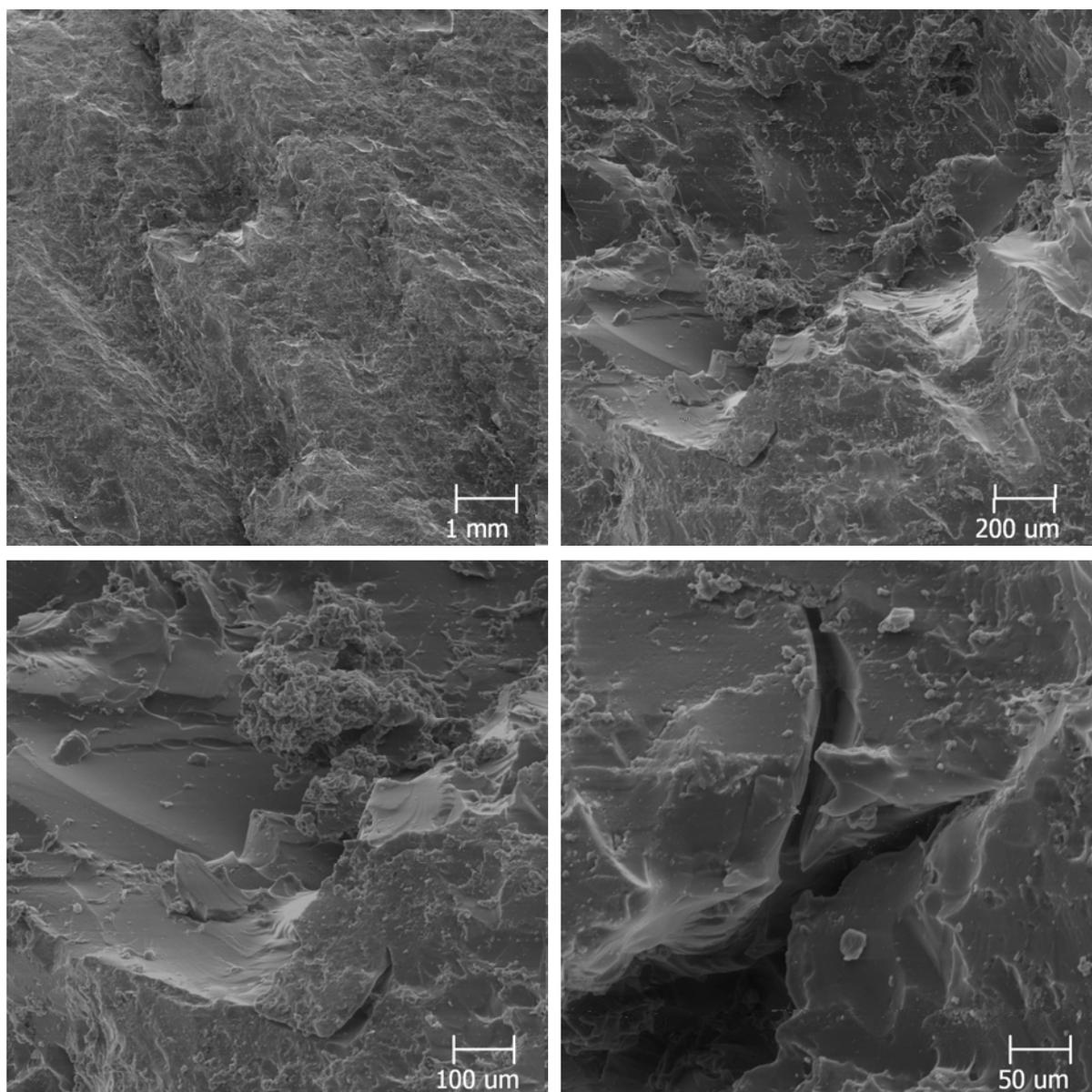


Figura 4.38 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 04 em diferentes ampliações.

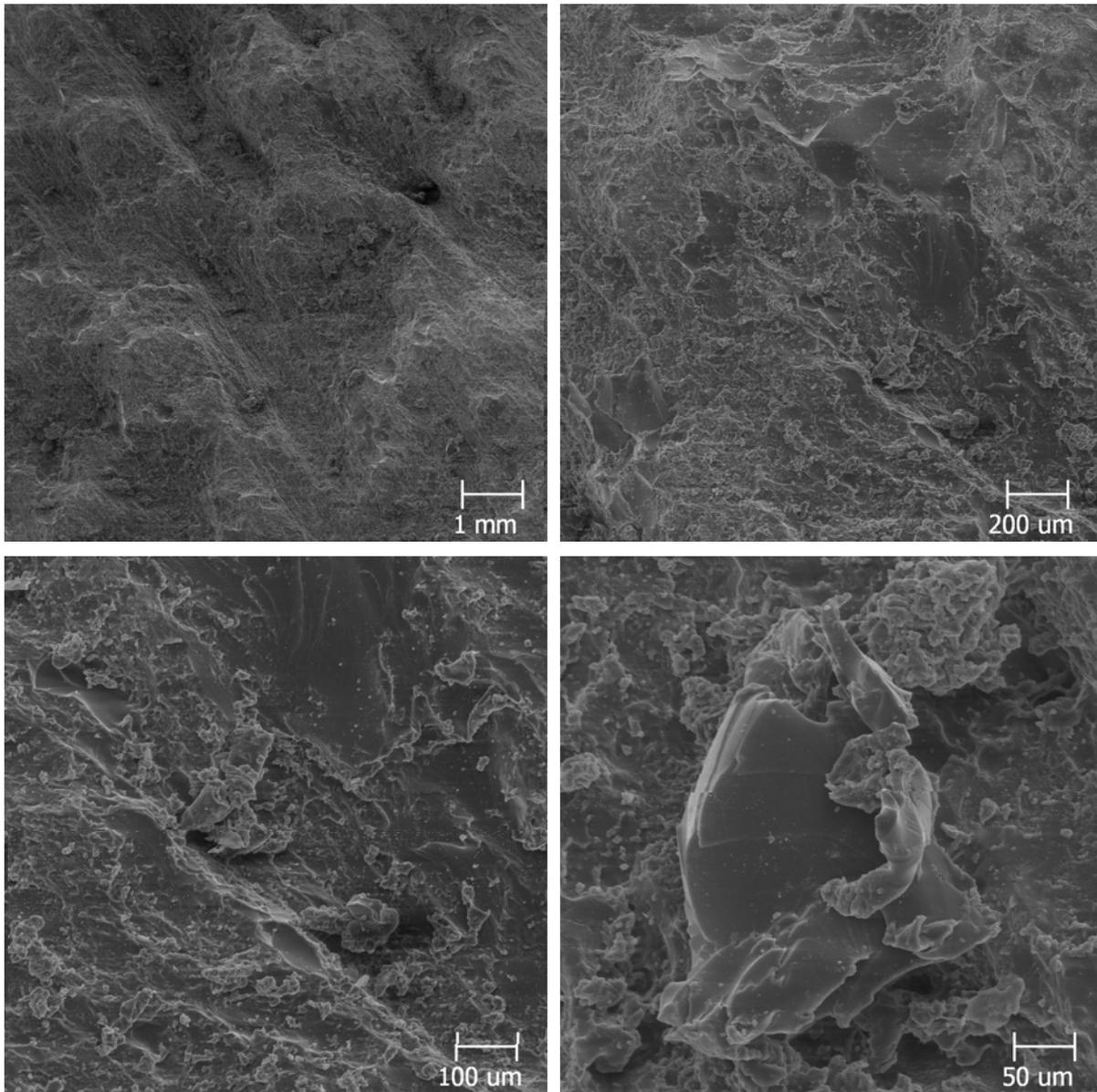


Figura 4.39 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 05 em diferentes ampliações.

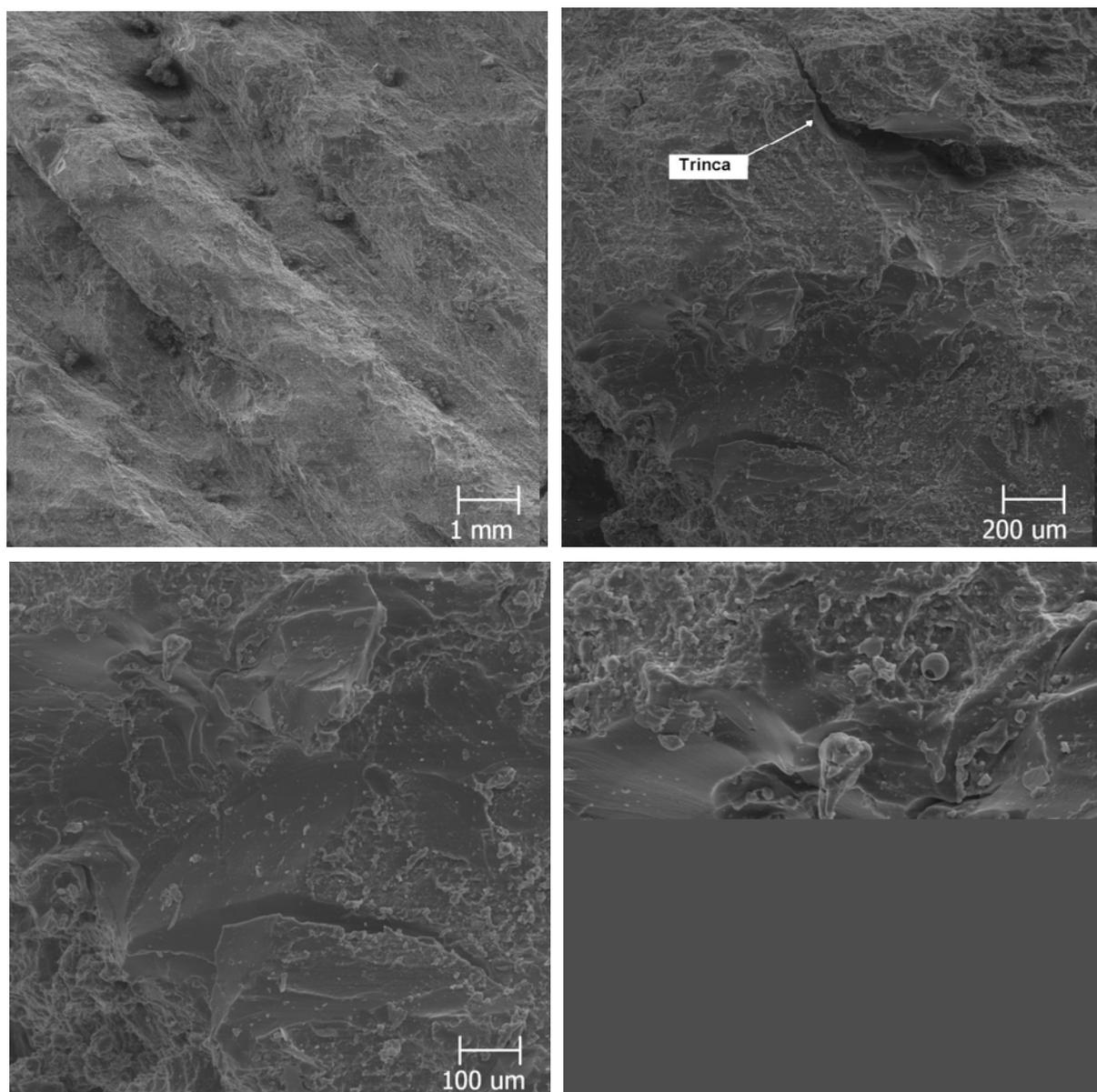


Figura 4.40 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 06 em diferentes ampliações.

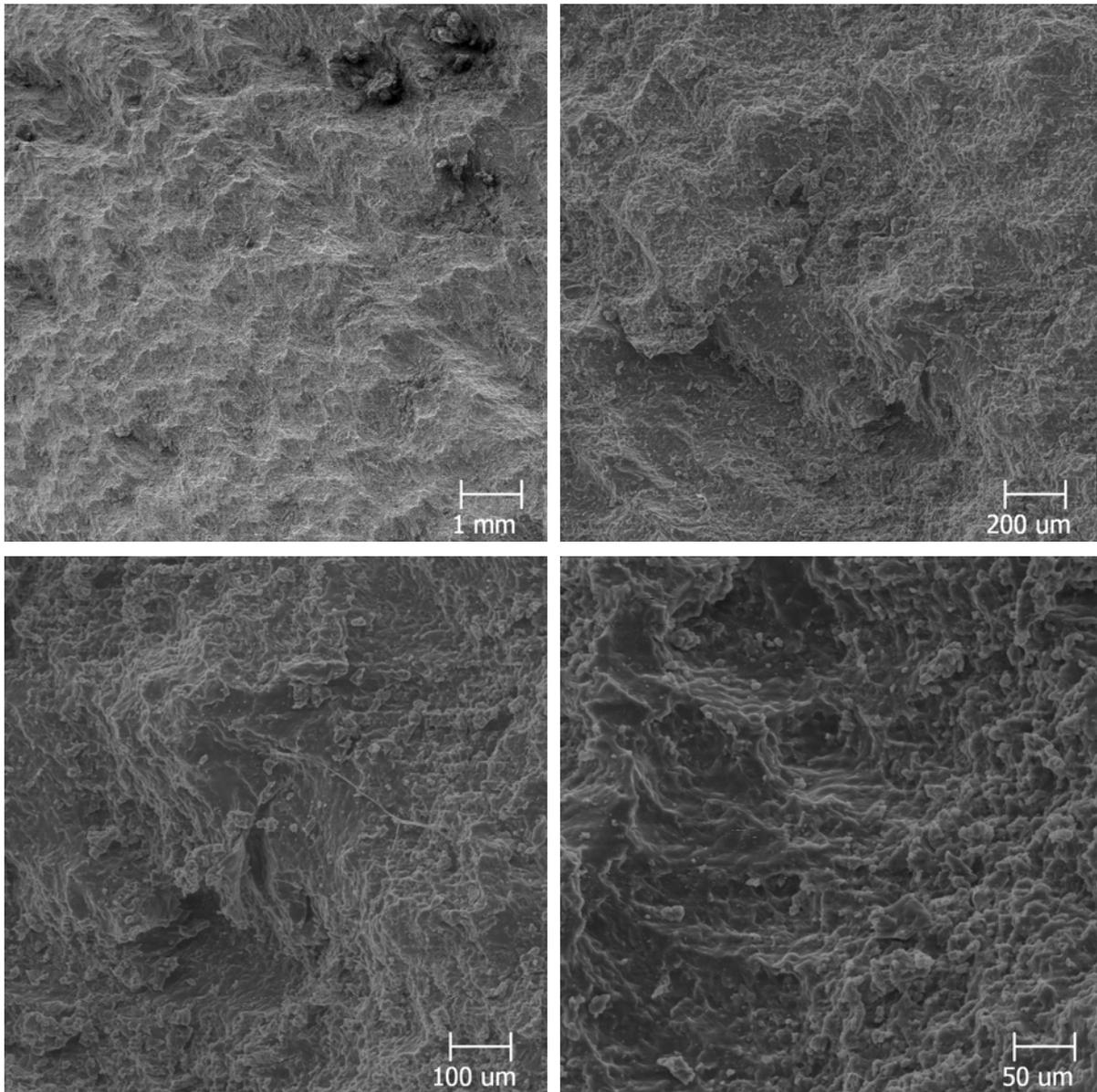


Figura 4.41 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 07 em diferentes ampliações.

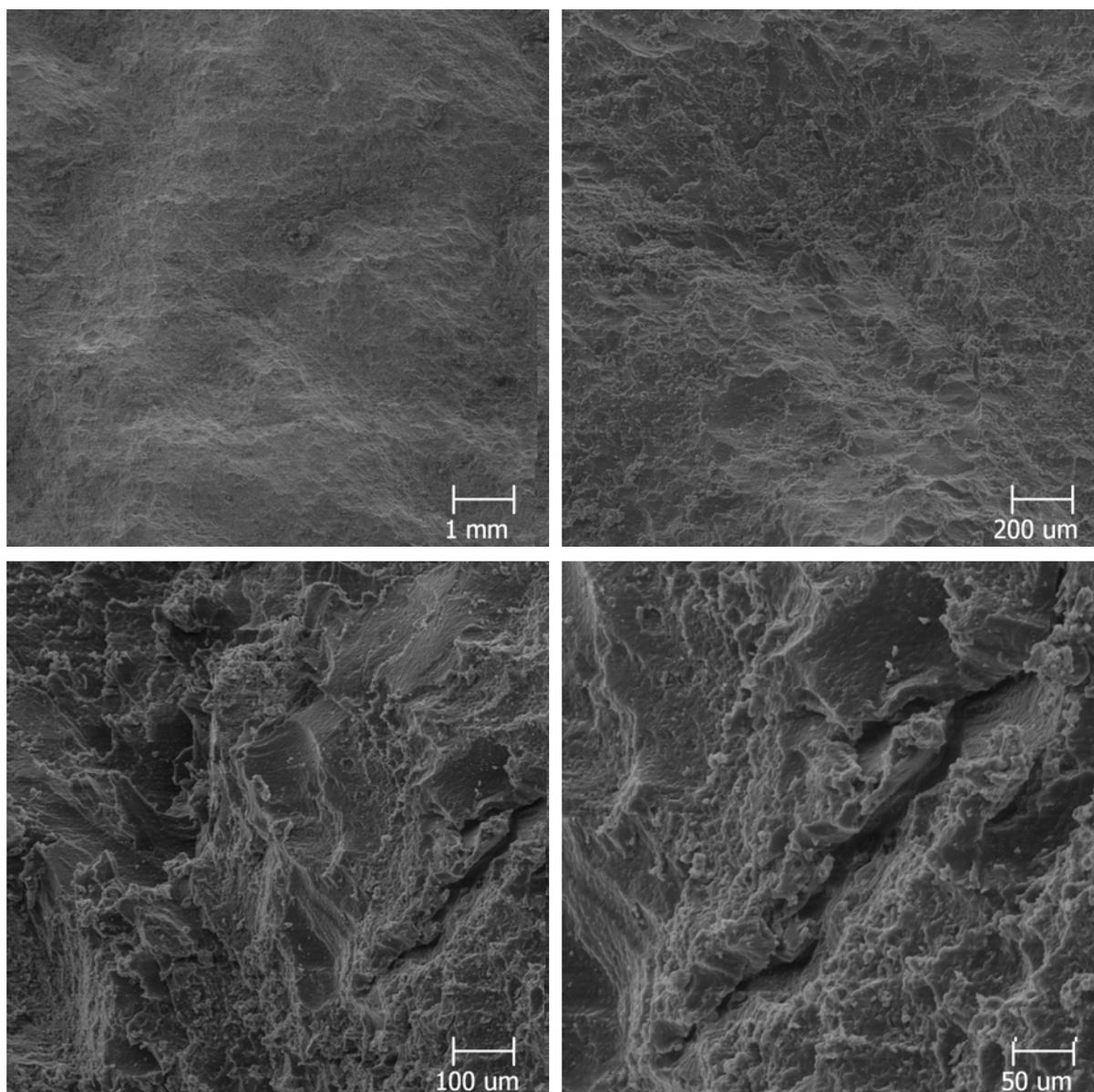


Figura 4.42 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 08 em diferentes ampliações.

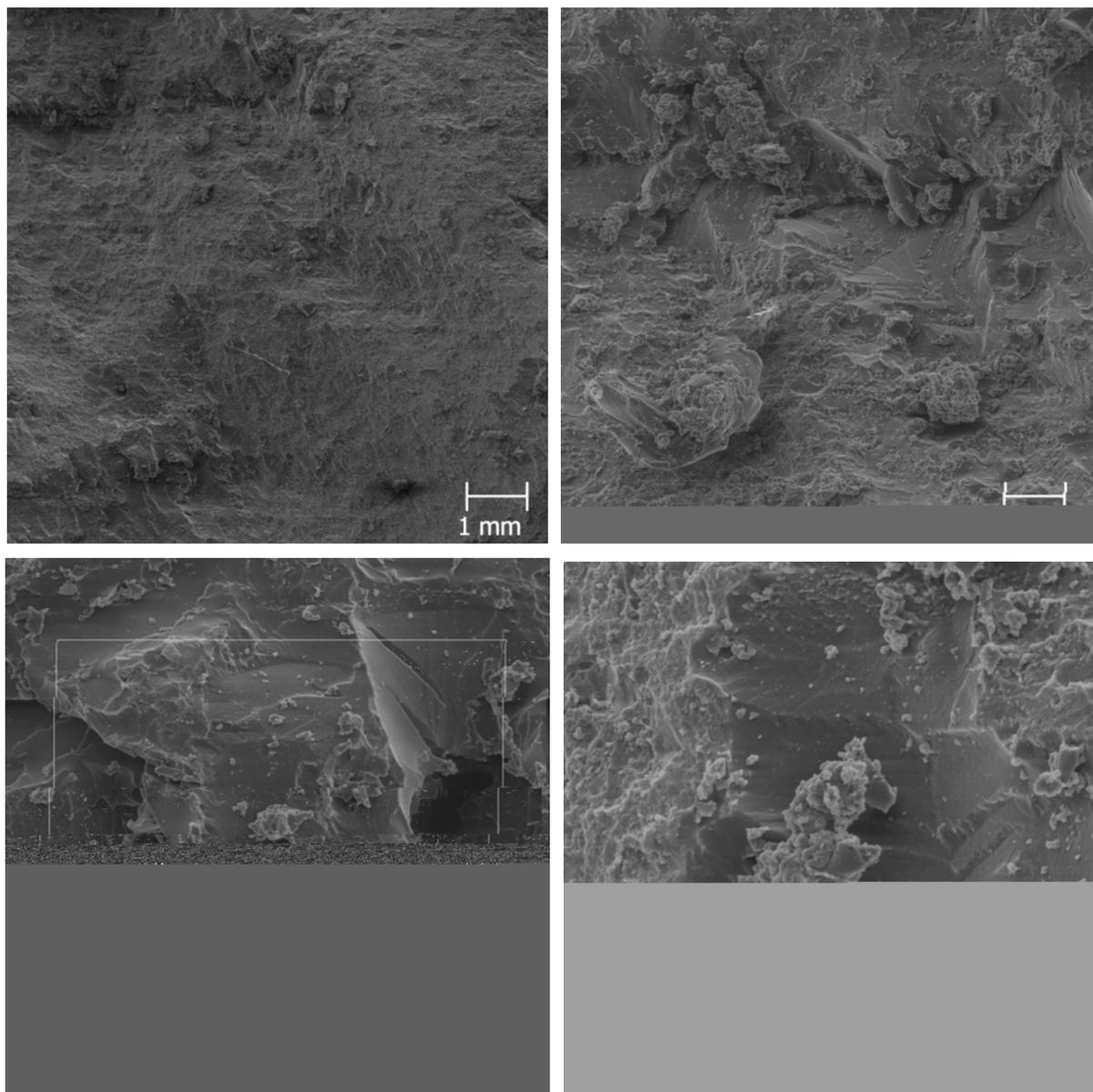


Figura 4.43 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 09: em diferentes ampliações.

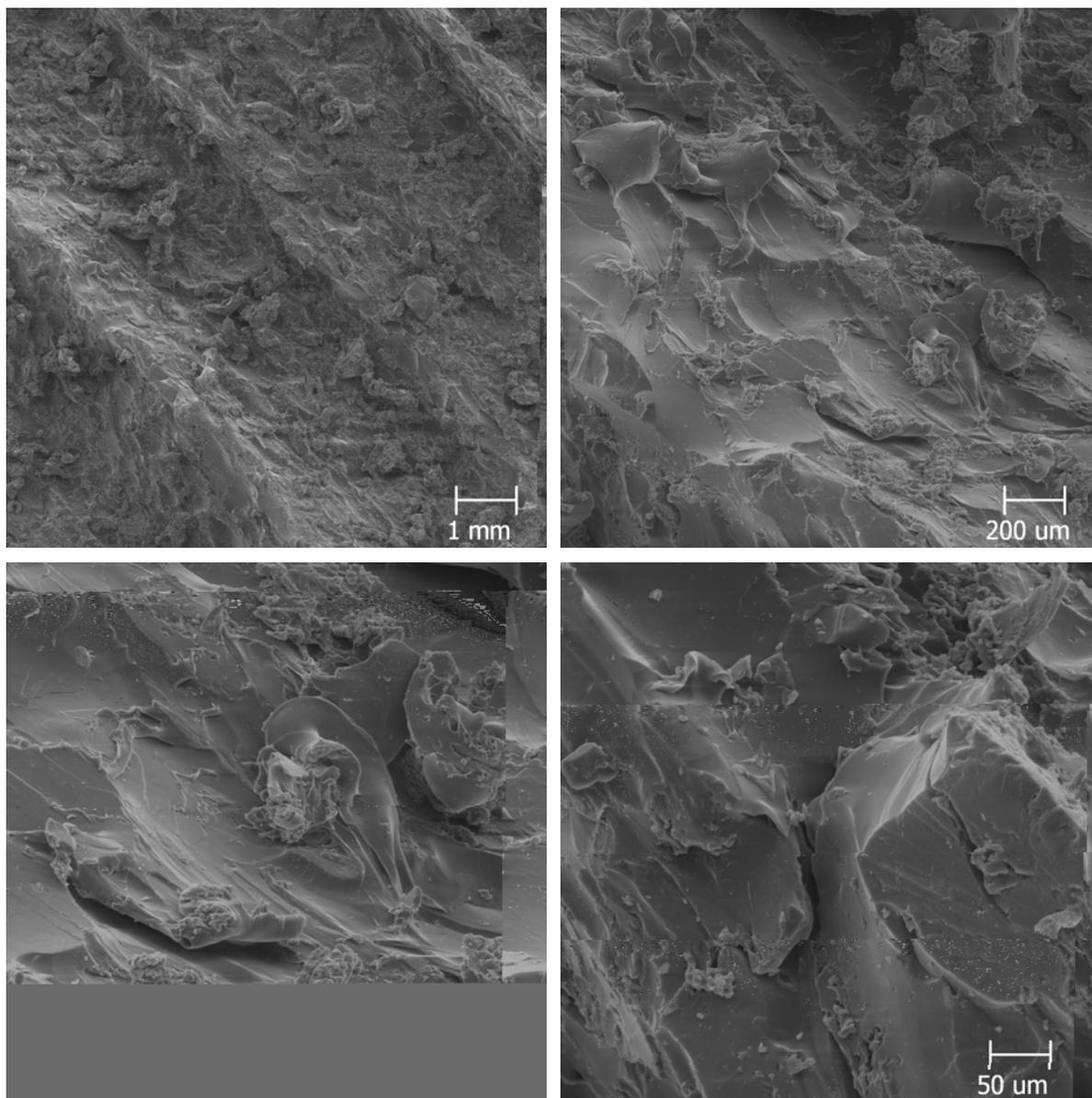


Figura 4.44 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 10 em diferentes ampliações.

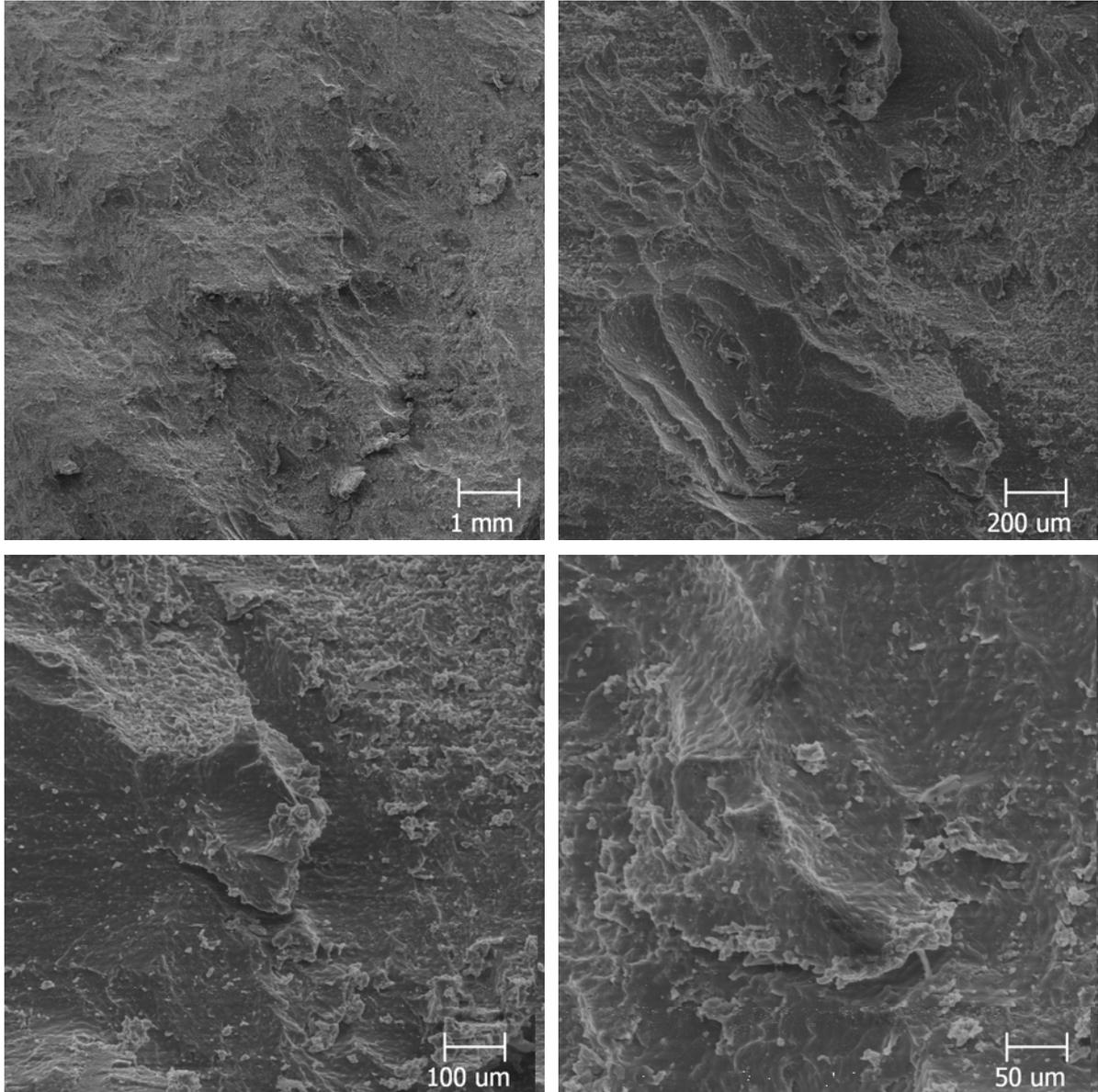


Figura 4.45 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 11 em diferentes ampliações.

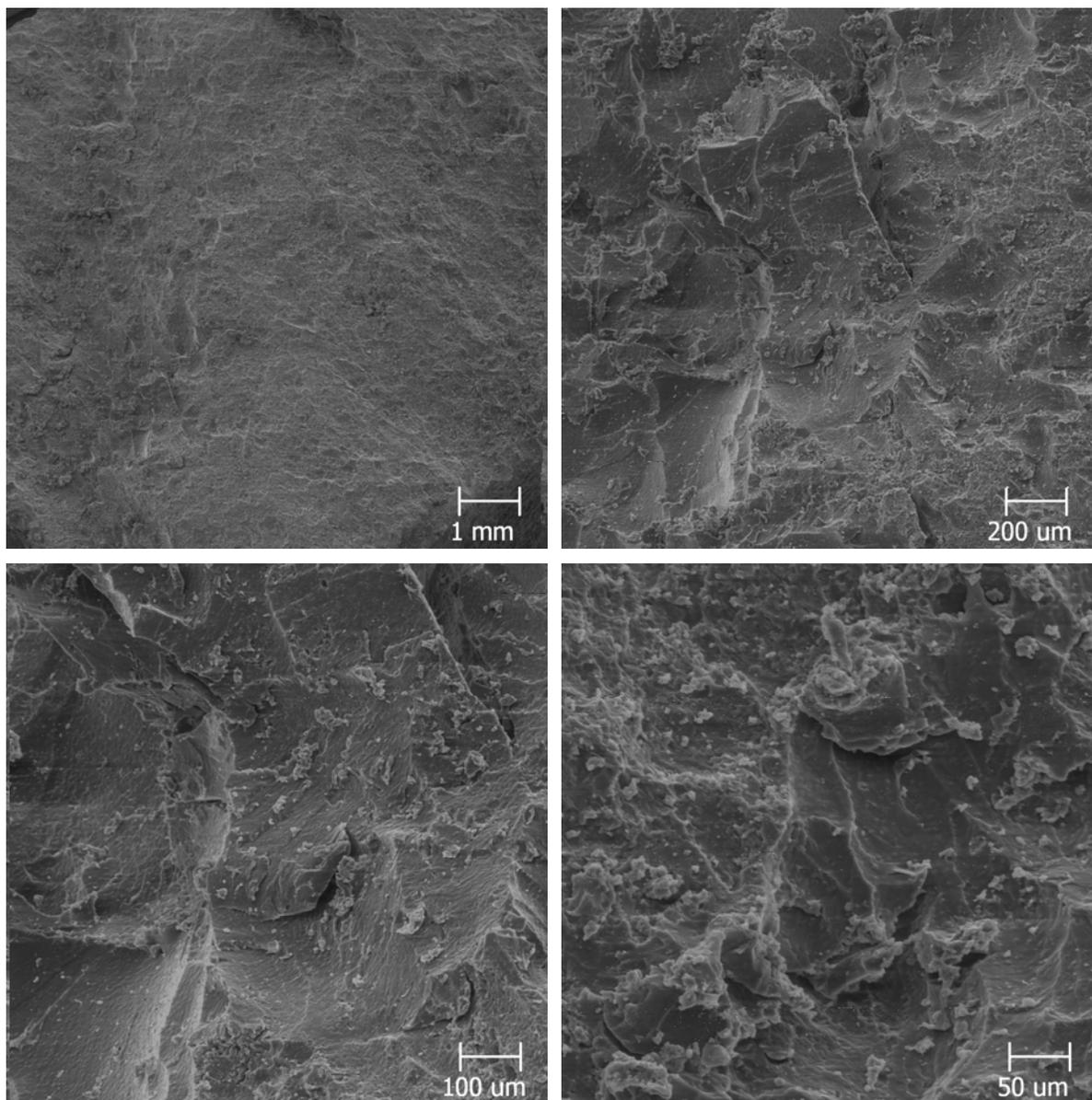


Figura 4.46 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 12 em diferentes ampliações.

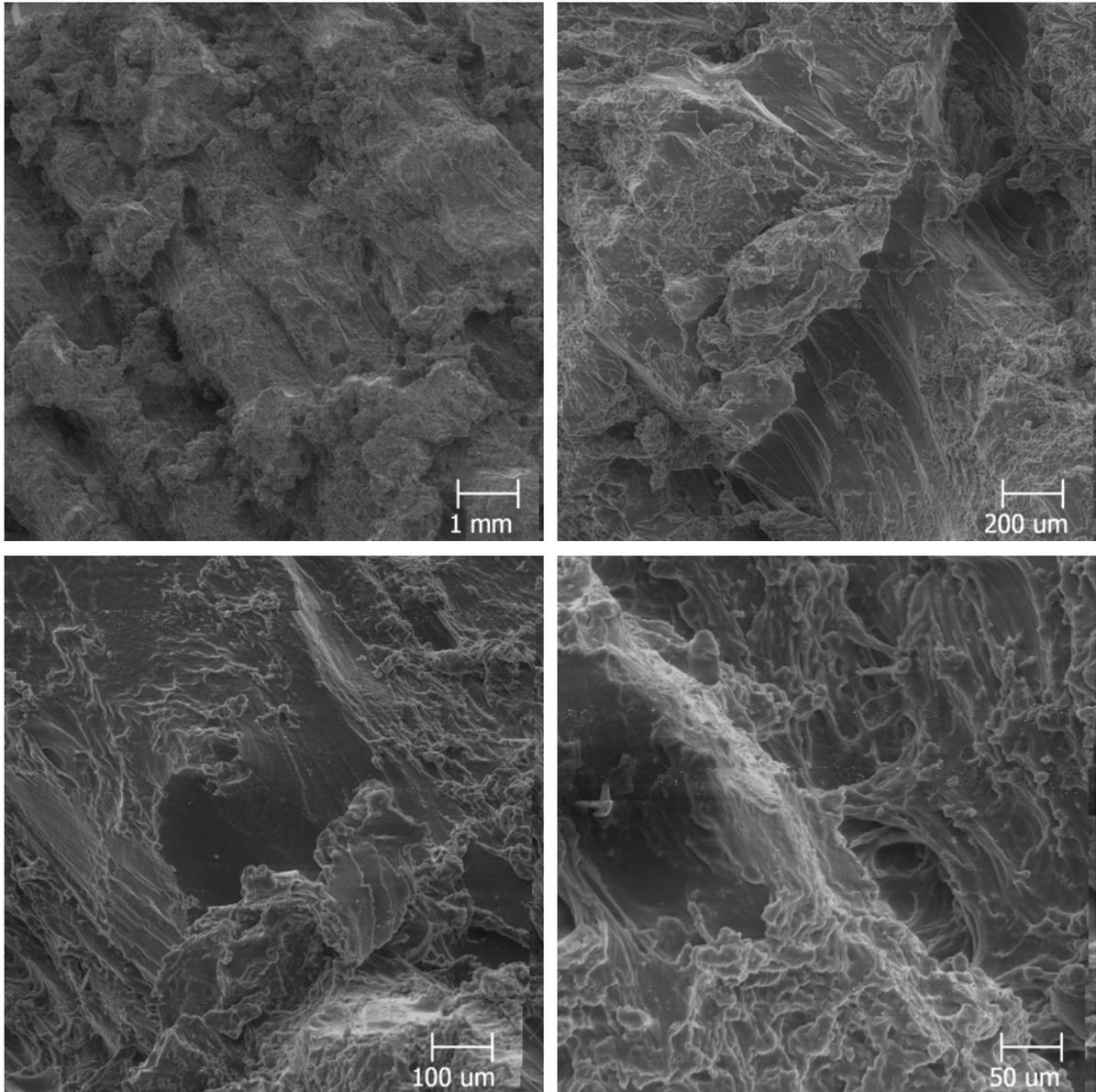


Figura 4.47 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 13 em diferentes ampliações.

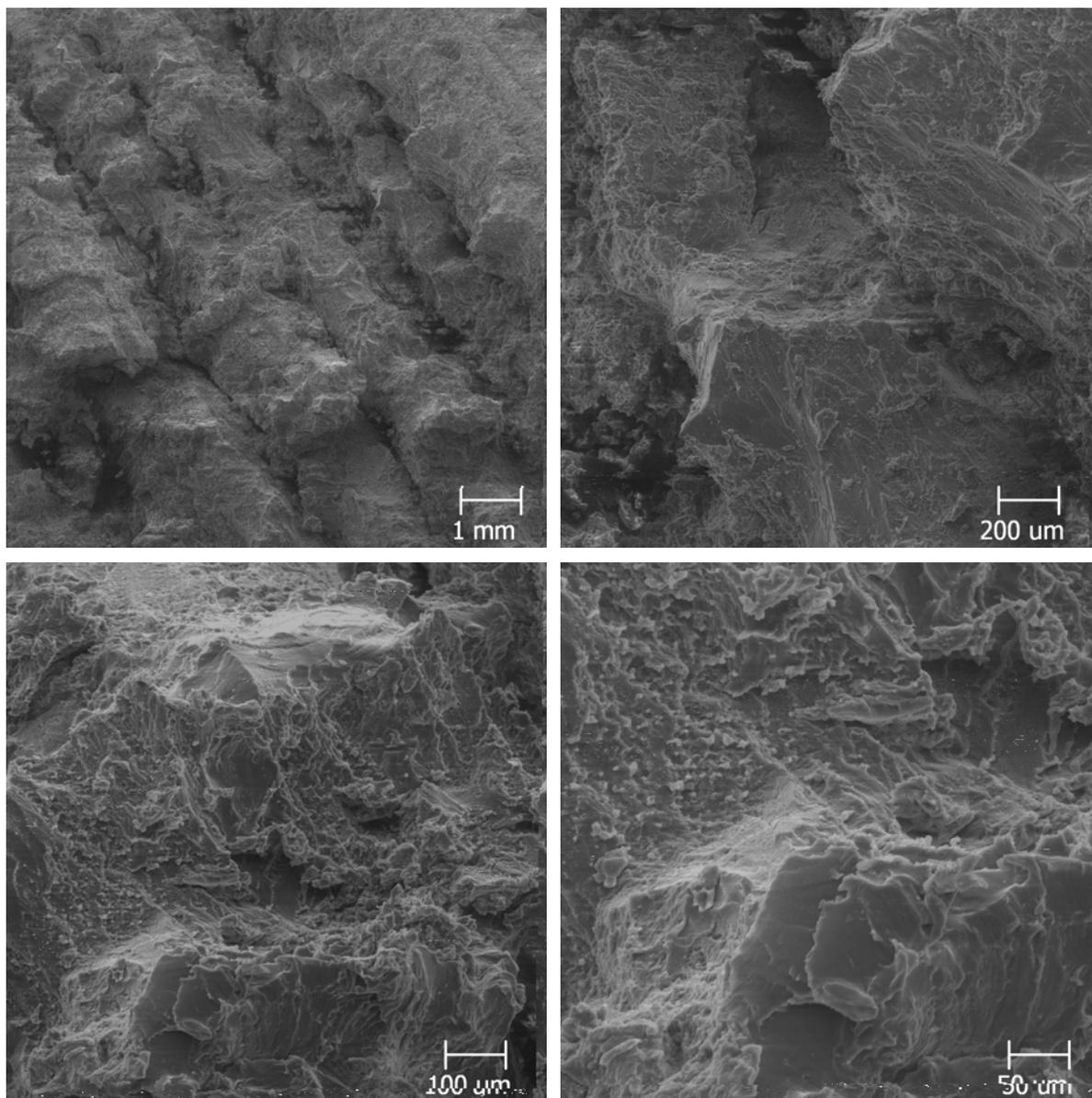


Figura 4.48 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 14 em diferentes ampliações.

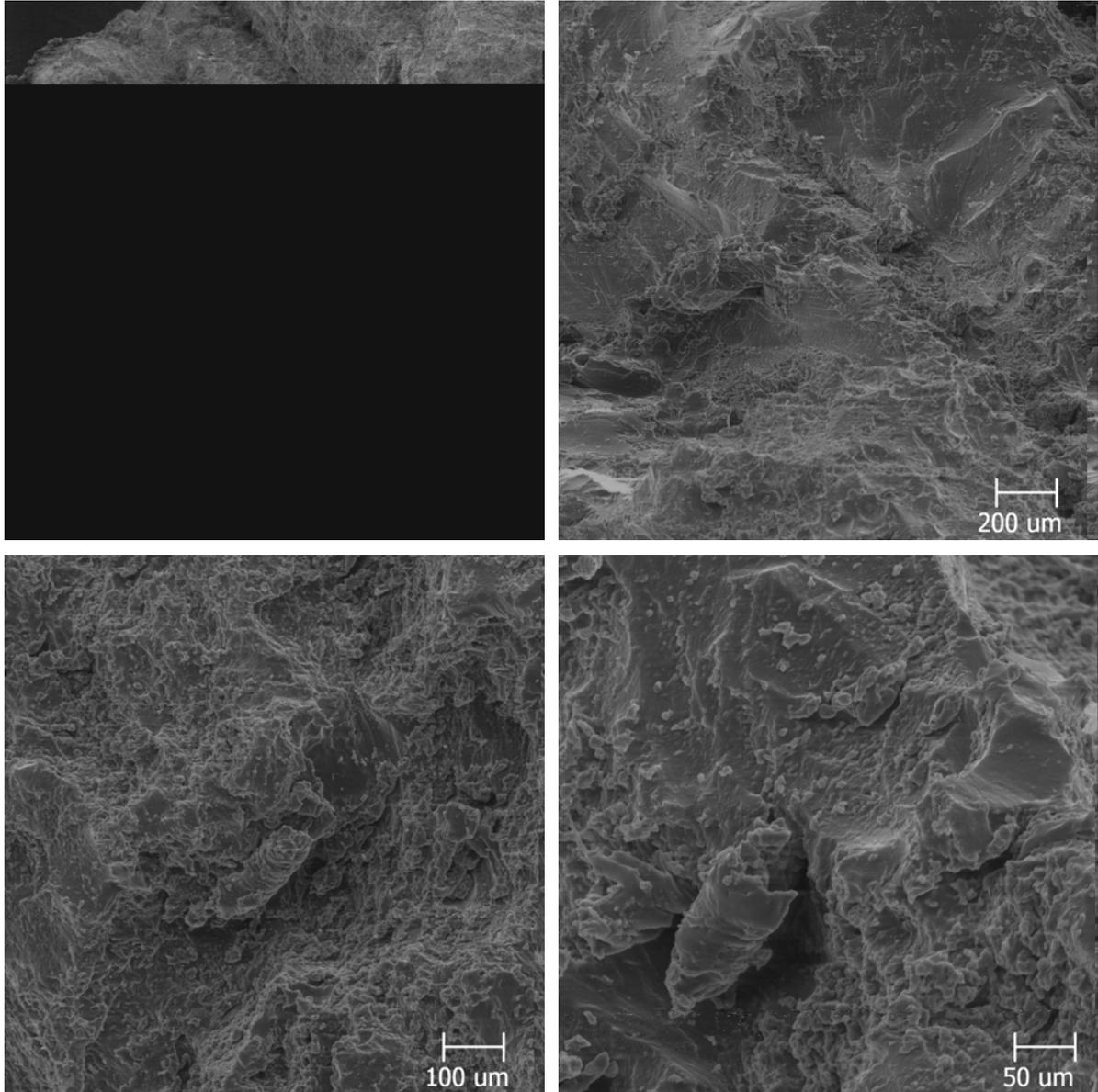


Figura 4.49 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 15 em diferentes ampliações.

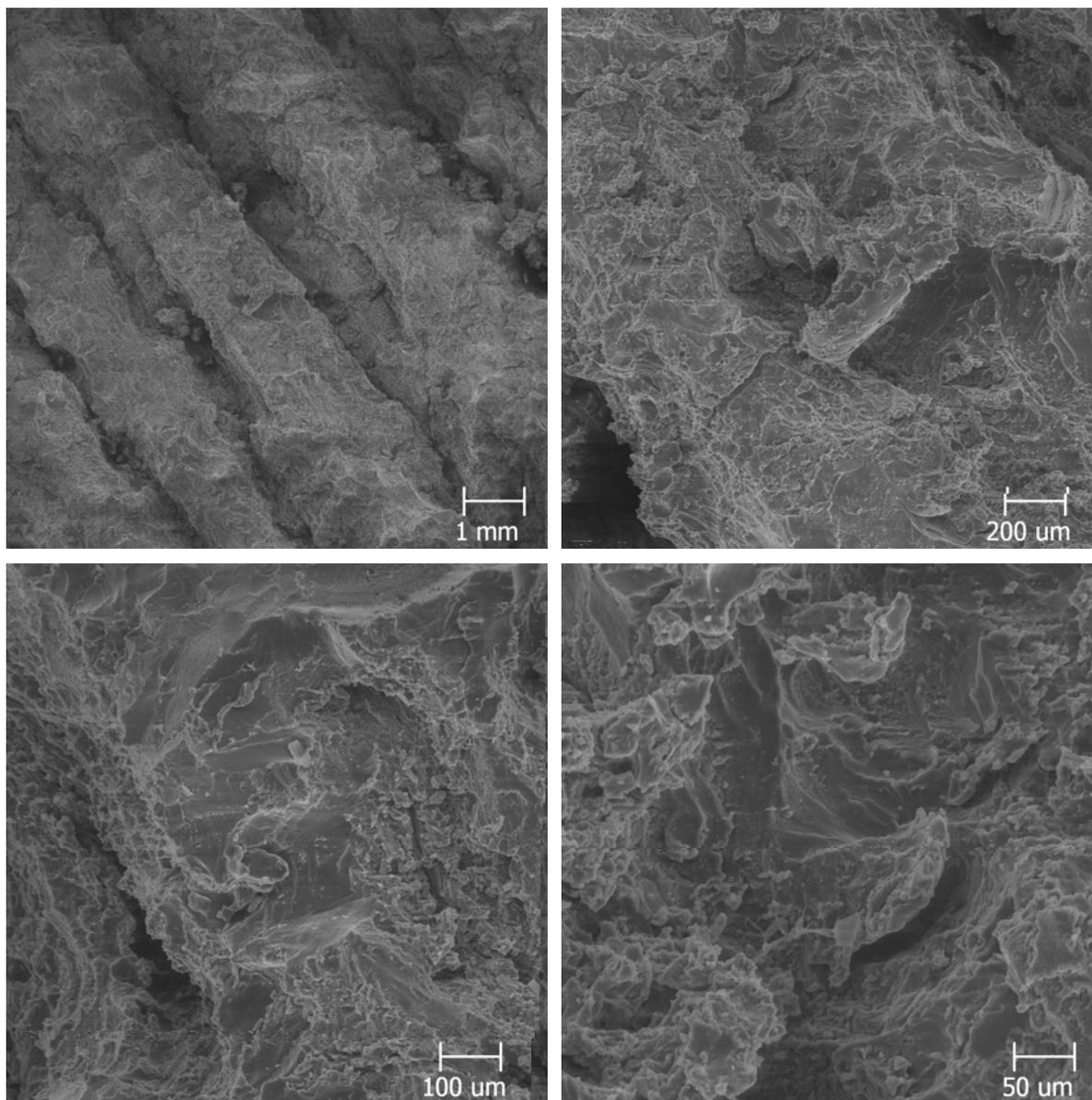


Figura 4.50 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 16 em diferentes ampliações.

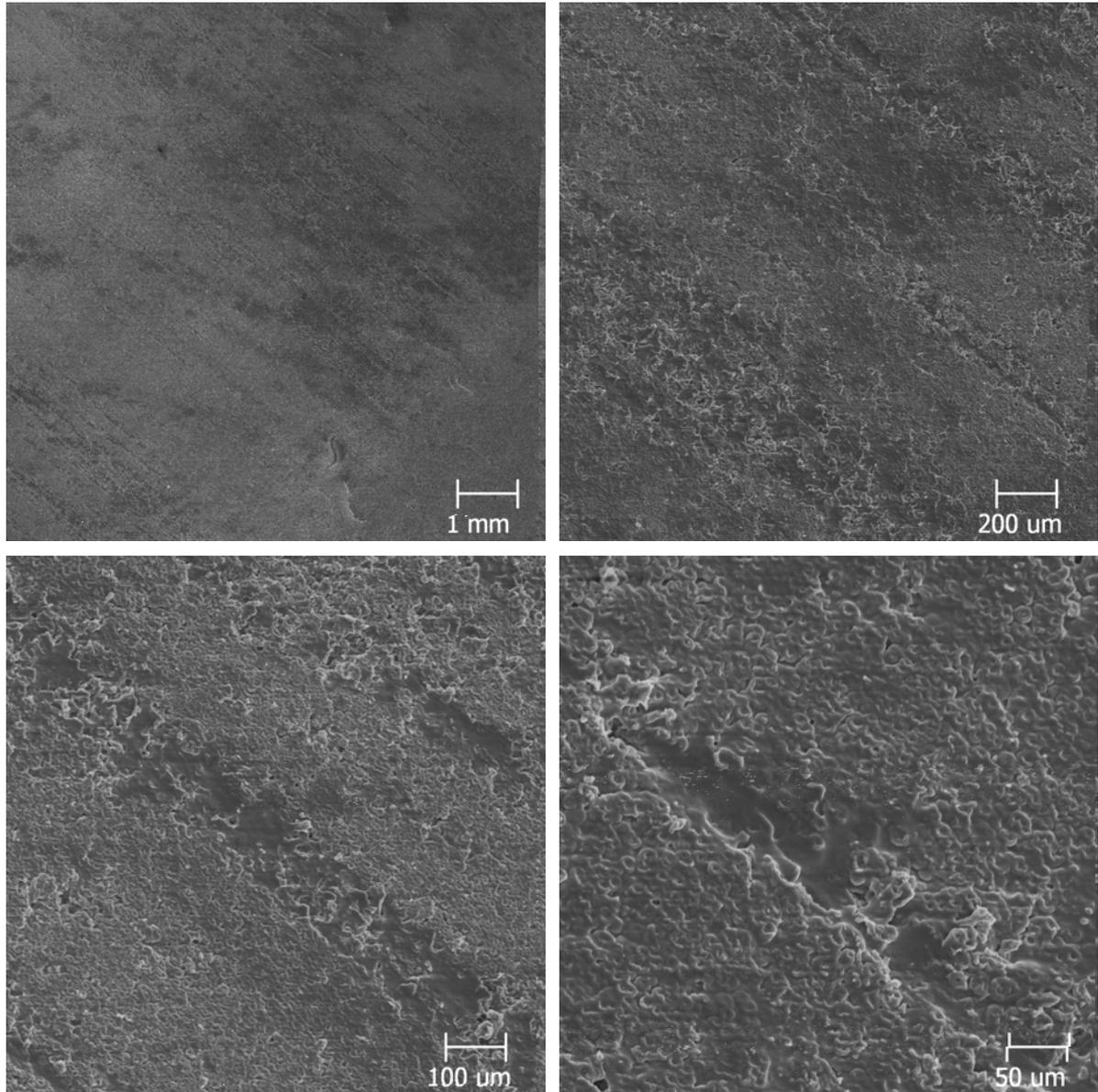


Figura 4.51 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 17 em diferentes ampliações.

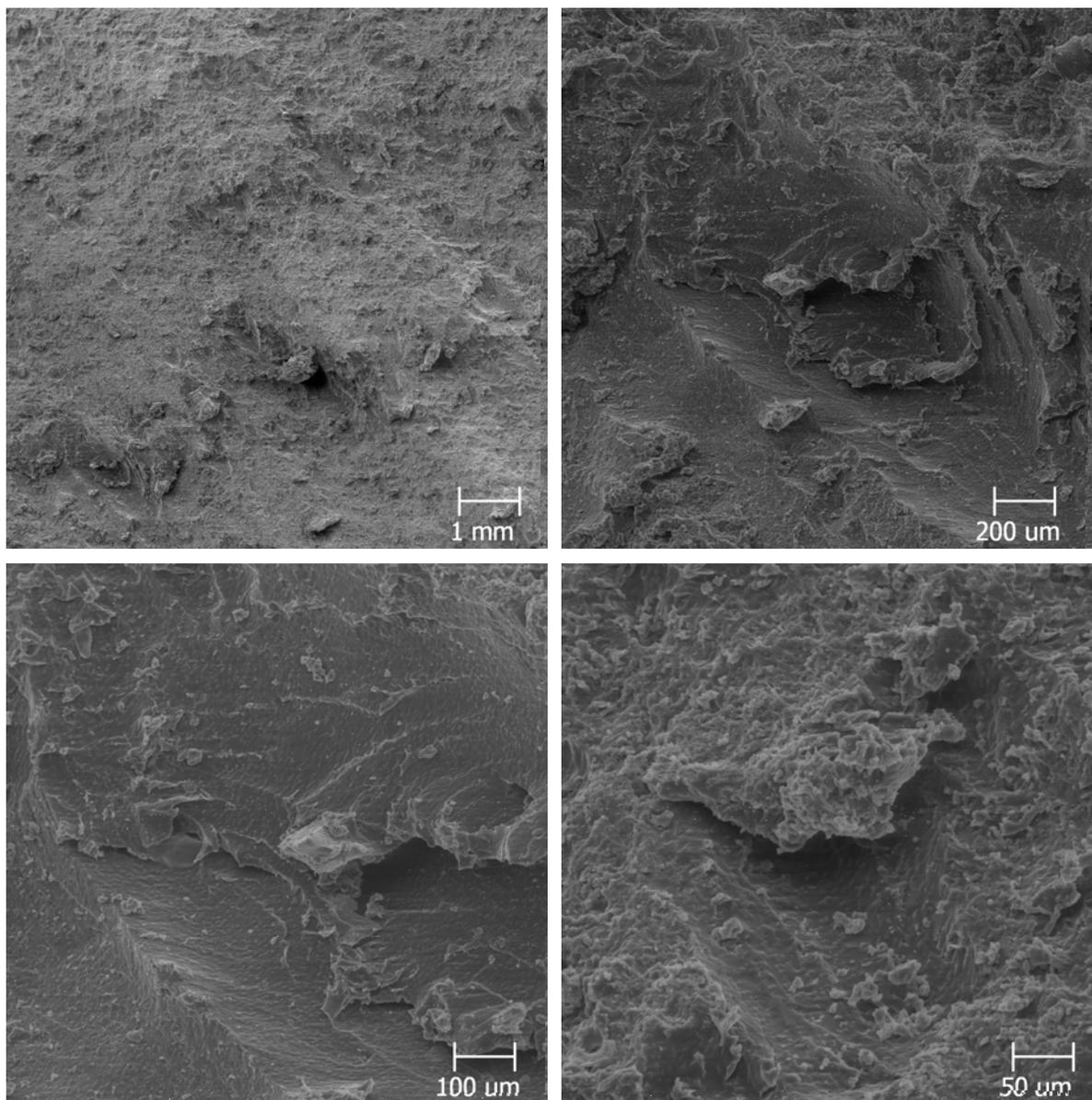


Figura 4.52 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 18 em diferentes ampliações.

No geral, as amostras apresentaram como mecanismo de desgaste o microtrincamento com aspecto semelhante à fratura frágil, tanto para as amostras com lubrificante quanto para as amostras sem lubrificante. Porém, a formulação 17 apresentou esse mesmo micromecanismo, mas com eventos de desgaste muito inferiores, o que justifica o seu melhor desempenho em relação a todos os outros materiais. Todavia, esse material apresentou problemas nos ensaios de desgaste SIMMC após a hidrólise a 200 bar/70°C, como será mostrado nas seções seguintes.

Os micromecanismos de desgaste observados nas fotomicrografias das Figuras 4.35 a 4.52 são similares aos mecanismos de desgaste obtidos nas fotomicrografias relativas aos ensaios de desgaste SIMMC realizados por MORAES (2005) (ver Figura 2.23, na revisão bibliográfica).

4.5 – Ensaio de Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

Nas seções seguintes são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo após envelhecimento em câmara hiperbárica com aquecimento de 70 °C. Esses ensaios foram realizados segundo a norma DIN 53.516 e em um Simulador de Interações Marítimo-Mecânicas em Calhas (SIMMC).

4.5.1 – Ensaio de Desgaste DIN 53.516 após Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

Os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo conforme norma DIN 53.516 antes e após o envelhecimento em câmara hiperbárica são apresentados na Tabela 4.18. Apresenta-se nessa tabela também o aumento em percentagem da taxa desgaste.

Tabela 4.18 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 antes e após ensaios de hidrólise em câmara hiperbárica (200 bar, 70 °C).

Formulação	Desgaste Antes	Desgaste Depois	Aumento no Desgaste
	(mm ³)	(mm ³)	(%)
5	99	186	87,9
6	89	146	64,0
7	62	81	30,6
8	58	78	34,5
13	72	142	97,2
14	55	59	7,3
17	63	71	12,7
18	56	71	26,8

Da tabela 4.18, nota-se que os valores de perda de massa, de modo geral, aumentaram de forma expressiva, podendo quase dobrar. Exceção é feita à formulação 14 com MoS₂, cuja perda de massa teve um aumento de apenas cerca de 7%, bem diferente da formulação 13, sem o MoS₂, que praticamente dobrou a taxa de desgaste. Nos ensaios prévios (Tabela 4.1) materiais similares à

formulação 07 e 17 foram hidrolisados por 670 horas a 70°C em condições normais de pressão e os resultados da taxa de desgaste em percentagem foram iguais à hidrólise em câmara hiperbárica. Isso mostra que, para o ensaio DIN 53.516, o aumento de pressão no ensaio de hidrólise na câmara hiperbárica não teve influência sobre a taxa de desgaste. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Efeito da hidrólise sobre a perda de massa no ensaio de desgaste DIN 53.516 para as formulações 07 e 17, após ensaios de hidrólise conforme norma ASTM D-471 e amostras hidrolisadas em câmara hiperbárica com aquecimento.

Formulação	ASTM D-471	Câmara Hiperbárica
	Aumento na Taxa de Desgaste	Aumento na Taxa de Desgaste
07	26,3%	30,6%
17	13,1%	12,7%

A Figura 4.53 mostra esses resultados sob a forma gráfica, contendo inclusive os respectivos desvios-padrão.

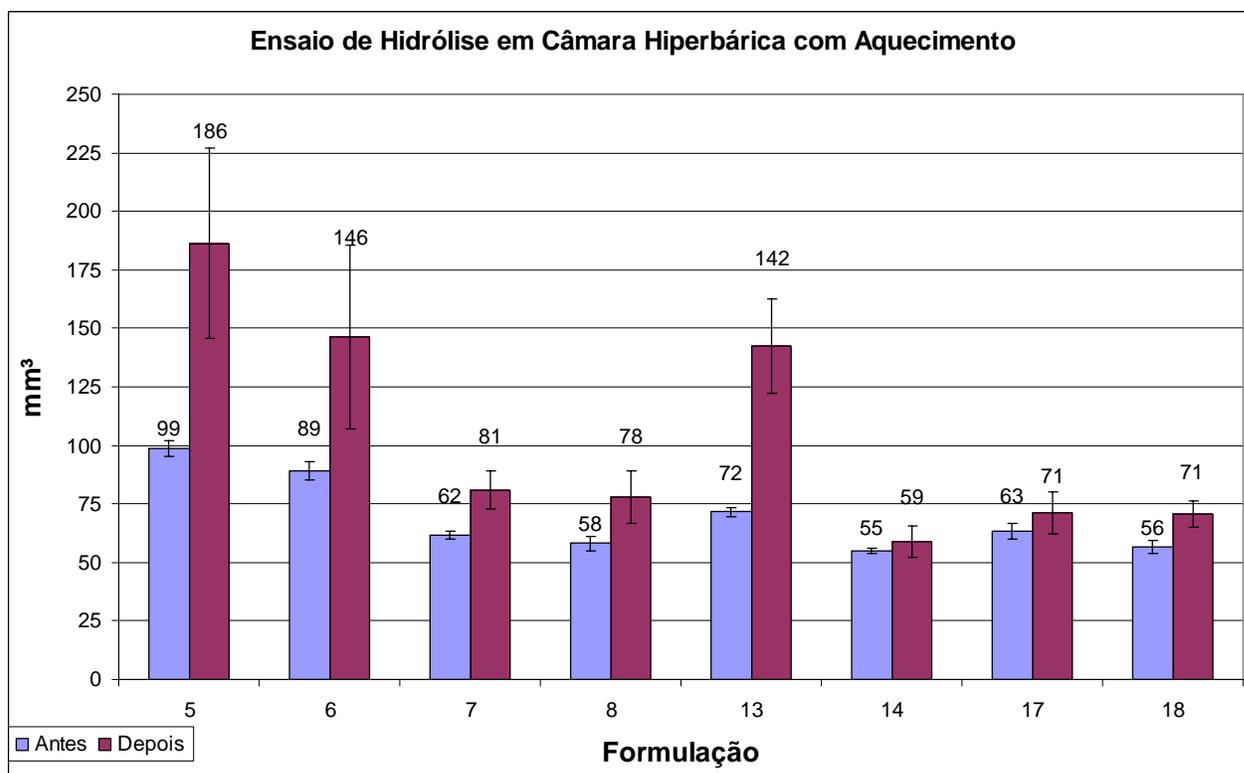


Figura 4.53 – Efeito da hidrólise em câmara hiperbárica (200 bar/70 °C) sobre a perda de massa no ensaio desgaste abrasivo DIN 53.516.

4.5.2 – Ensaio de Desgaste SIMMC após Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

Os resultados do ensaio de desgaste no equipamento SIMMC após o envelhecimento dos corpos de prova em câmara hiperbárica são apresentados na Tabela 4.20 e 4.21.

Tabela 4.20 – Resultados do ensaio de desgaste SIMMC após hidrólise em câmara hiperbárica (taxa de desgaste expressa em perda de massa por ciclo).

Formulação	Desgaste Antes	Desgaste Depois	Aumento no Desgaste
	(mg/ciclo)	(mg/ciclo)	(%)
5	1,88	18,42	879,8
6	5,31	17,78	234,8
7	3,15	12,36	292,4
8	1,46	8,52	483,6
13	7,92	13,54	70,9
14	2,50	4,70	88,0
17	0,55	36,84	6598,2
18	7,76	25,02	145,1

Tabela 4.21 – Ensaio de desgaste SIMMC em volume após hidrólise em câmara hiperbárica.

Formulação	Desgaste Antes	Desgaste Depois	Aumento no Desgaste
	(mm ³ /ciclo)	(mm ³ /ciclo)	(%)
5	1,74	17,07	881,0
6	4,91	16,43	234,6
7	2,87	11,25	292,0
8	1,33	7,75	482,7
13	7,62	13,02	70,9
14	2,40	4,51	87,9
17	0,47	31,68	6640,4
18	6,66	21,46	322,2

As Figuras 4.54 e 4.55 mostram os gráficos em massa e em volume do desgaste abrasivo produzido pelo SIMMC, antes e após o envelhecimento em câmara hiperbárica, com os respectivos desvios-padrão.

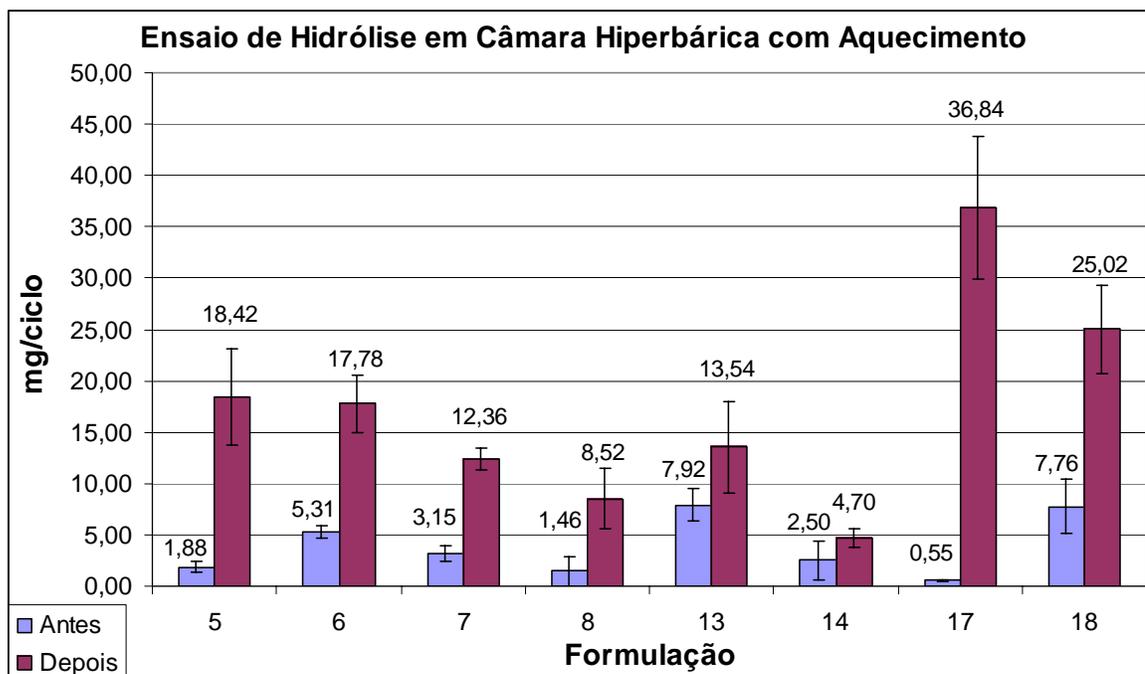


Figura 4.54 – Ensaio de hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento (SIMMC em massa).

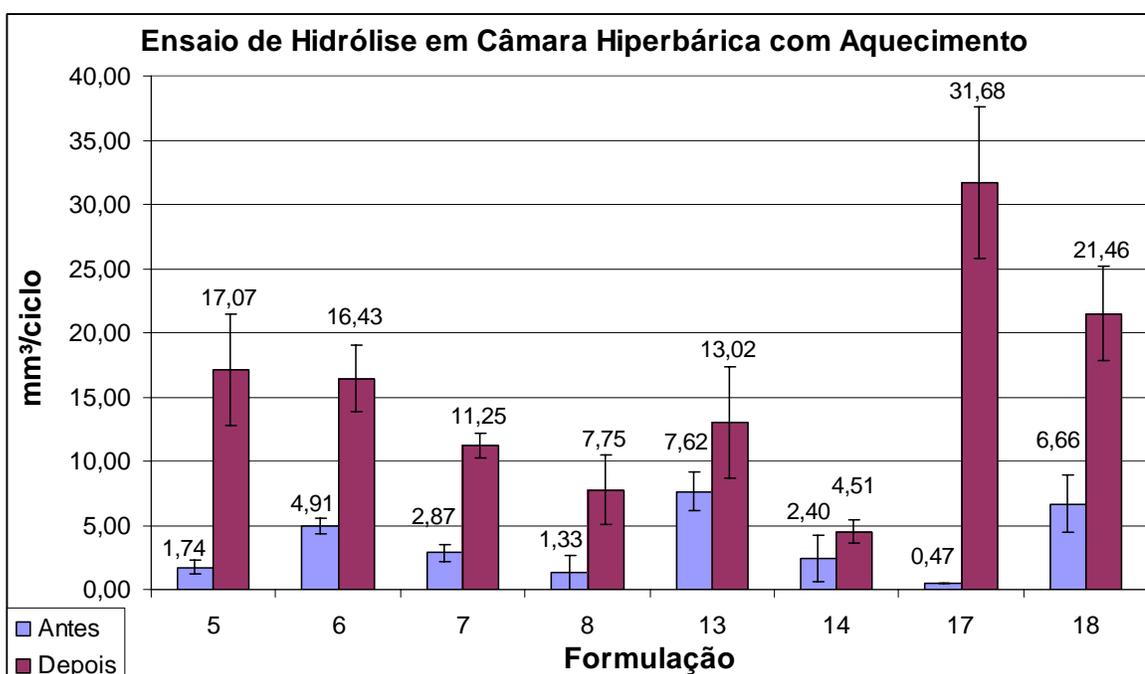


Figura 4.55 – Ensaio de hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento (SIMMC em volume).

Alguns fatos podem ser destacados nesse ensaio: Primeiro, a formulação 17, que teve o melhor desempenho antes da hidrólise e o pior desempenho depois da hidrólise no ensaio SIMMC. Isso pode ser explicado pelo fato da Policaprolactona ser derivada de um éster cíclico e com menor quantidade de grupamentos éster ao longo da cadeia. Com isso, ela tem uma maior resistência à hidrólise que um poliálcool poliéster convencional. Isso foi verificado nos ensaios prévios (Tabela 4.1) e também no ensaio DIN 53.516 após a câmara hiperbárica (Tabela 4.18). Todavia, constatou-se, que no ensaio SIMMC a superfície da amostra foi desgastada de forma muito severa, aumentando a taxa de desgaste de forma considerável (6640 %).

Ainda com relação à Figura 4.55, de modo geral, pode-se afirmar que todas as amostras tiveram um aumento na taxa de desgaste, mas nada comparado com o observado na formulação 17. As exceções foram as amostras 13 e 14, que quase dobraram a taxa de desgaste, alta por sinal, mas em comparação às demais amostras, observa-se um melhor desempenho. Isso pode ser explicado pelo fato dessas duas formulações serem à base de PPDI, que geram poliuretanos com alta resistência à temperatura. Segundo a literatura, esses PUs resistem a temperaturas de até 135 °C em trabalho contínuo (DU PONT, 2005).

As únicas amostras com poliálcool PPG na formulação, em forma de blenda com PTMEG, formam as formulações 05 e 06, que também tiveram um aumento significativo do desgaste. A classificação das formulações em ordem crescente de resistência ao desgaste abrasivo no SIMMC (em massa e em volume), após a hidrólise em câmara hiperbárica, foi o seguinte: 14 (PPDI-PTMEG-BDO-MoS₂) > 08 (MDI-PTMEG-BDO-MoS₂) > 07 (MDI-PTMEG-BDO) > 06 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA-MoS₂) > 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA) > 18 (MDI-PCL-BDO-MoS₂) > 17 (MDI-PCL-BDO).

Outro fato a ser destacado é a questão da presença do lubrificante. As amostras com lubrificante, que no ensaio SIMMC, antes da hidrólise, não seguiram uma tendência clara, no ensaio SIMMC após hidrólise em câmara hiperbárica apresentaram um desempenho melhor que as formulações originais sem o bissulfeto de molibdênio.

A seguir são mostradas fotomicrografias feitas em MEV das amostras hidrolisadas após o ensaio no SIMMC (Figuras de 4.56 a 4.57).

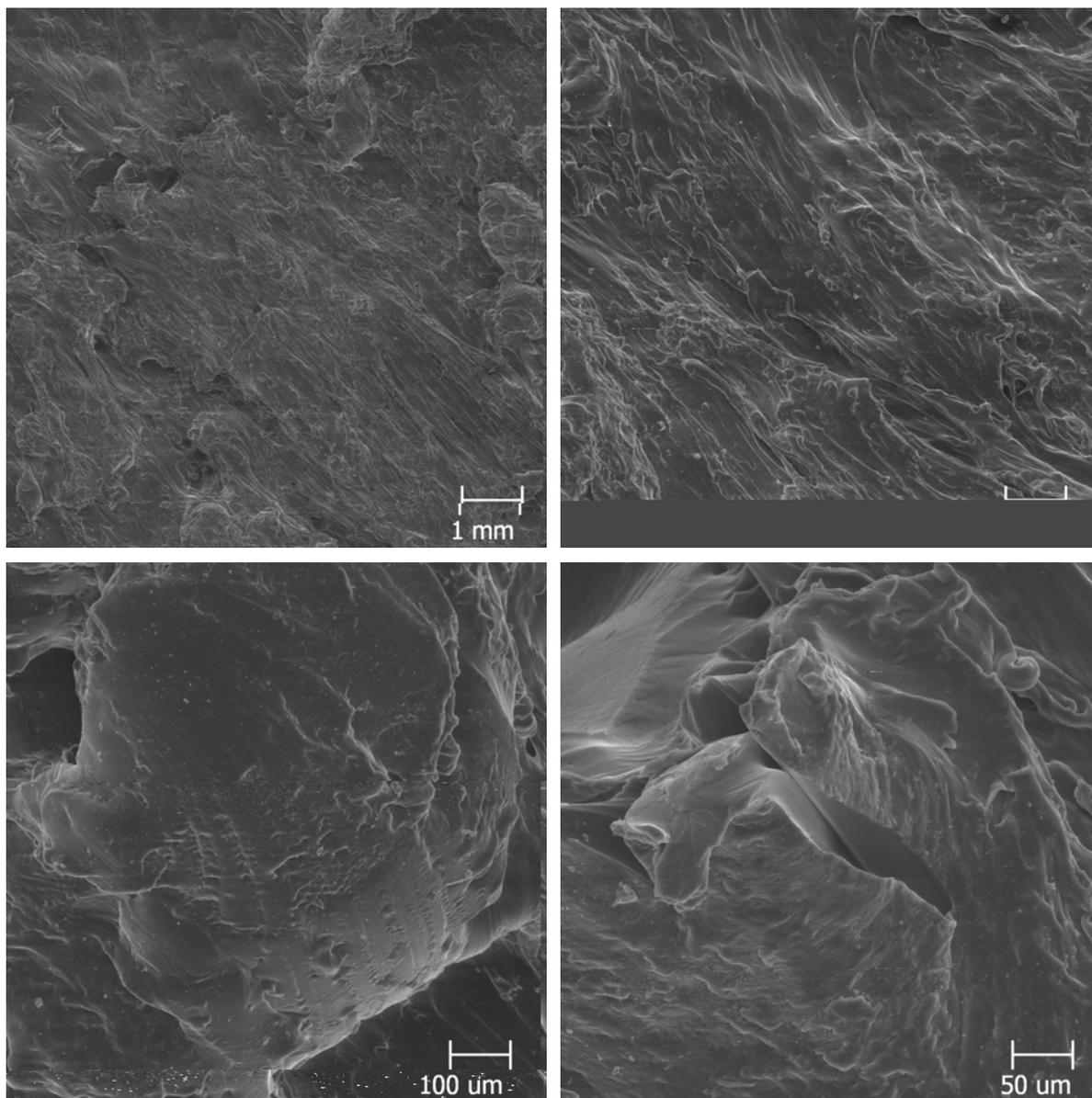


Figura 4.56 – Aspecto da superfície desgastada pelo SIMMC após hidrólise da formulação 05 em diferentes ampliações.

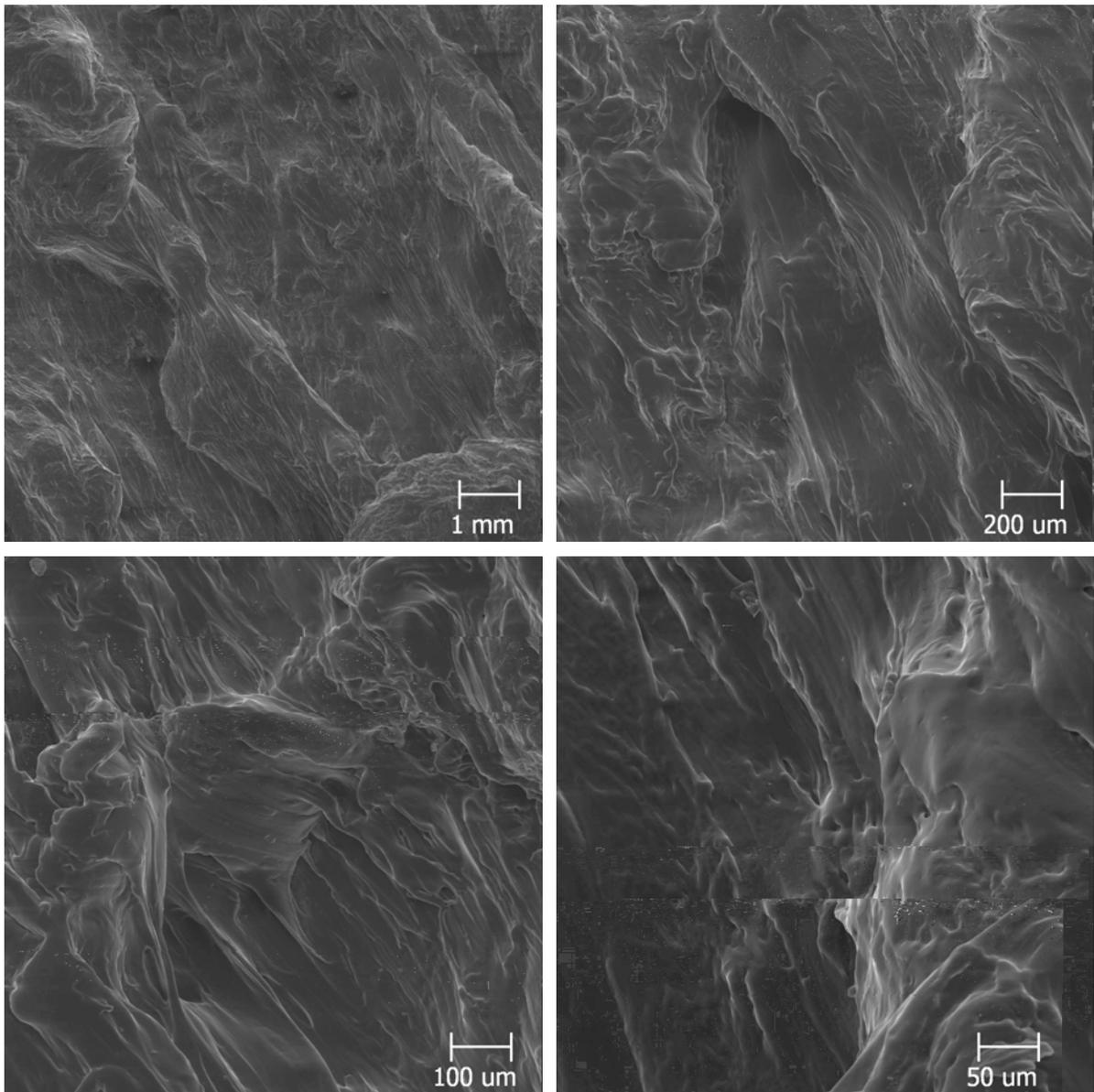


Figura 4.57 – Aspecto da superfície desgastada pelo SIMMC após hidrólise da formulação 06 em diferentes ampliações.

A aparência das amostras da formulação 05 e 06 após o ensaio do SIMMC é de que houve uma intensa deformação plástica, sem que houvesse a formação de cavacos próximo ao ponto de reversão do movimento. O desgaste foi bastante severo e as rebarbas foram retiradas manualmente. Observa-se, que o mecanismo de desgaste das Figuras 4.56 e 4.57 são muito diferentes das Figuras 4.39 e 4.40, antes da hidrólise. Isso mostra que a parte flexível composta de

poliol PPG das amostras blendadas (poliol PPG e PTMEG) não resistiu e foi severamente degradada, pois nas outras amostras à base somente de poliol PTMEG, esse fato não ocorreu. Ao longo desse trabalho percebeu-se que as formulações à base somente de poliol PPG não tiveram um bom desempenho. Fato parecido com esse ocorreu nos ensaios prévios com a amostra à base de poliol poliéster, quando submetida ao ensaio de desgaste DIN 53.516 após a hidrólise. A amostra deformou-se plasticamente ao longo do cilindro revestido com lixa abrasiva, não gerando cavaco.

4.6 – Ensaio de Envelhecimento em Petróleo

Após o envelhecimento em petróleo por 958 dias, à temperatura ambiente, os poliuretanos E-575A1, E-585A1, E-590A1 e E-595A1 (MORAES, 2003) foram submetidos a ensaios de tração, alongamento, resistência ao rasgo, dureza e abrasão. Os poliuretanos de Referência 1 (MORAES, 2005) e Referência 2 (PU-01 - RAMOS NETO, 2003) foram somente submetidos a ensaio de dureza e abrasão.

O módulo de tração com 100% de deformação dos PU's, após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.58.

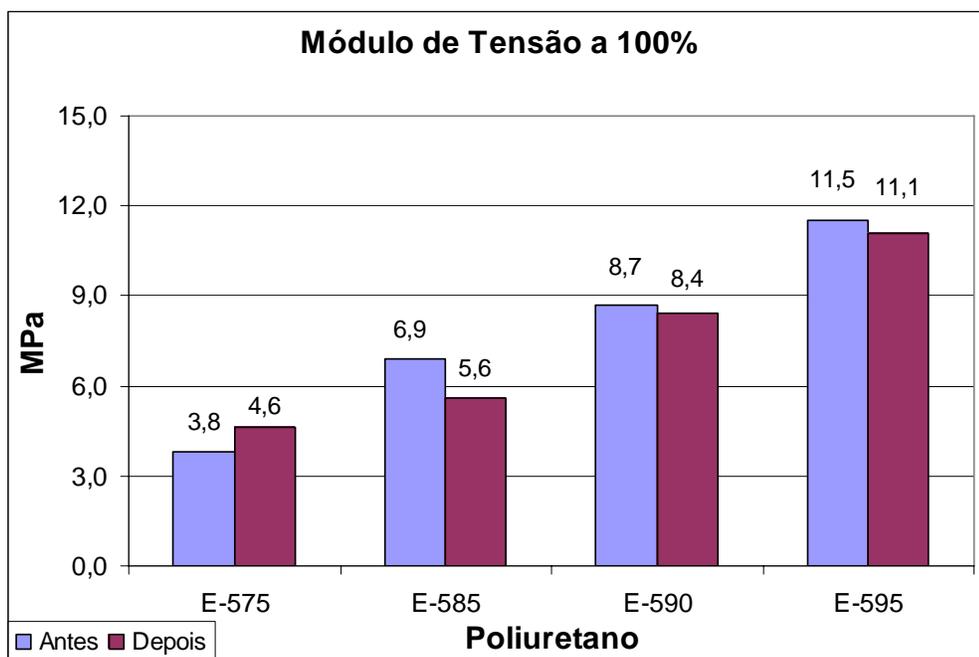


Figura 4.58 - Módulo de tração com 100% de deformação antes e após envelhecimento em petróleo.

Pode-se perceber que após esse envelhecimento em petróleo, o módulo de tração à 100% de deformação não foi afetado. O módulo de tração com 300% de deformação dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.59. Observa-se, que após esse envelhecimento em petróleo, o módulo de tração à 300% de deformação não foi afetado.

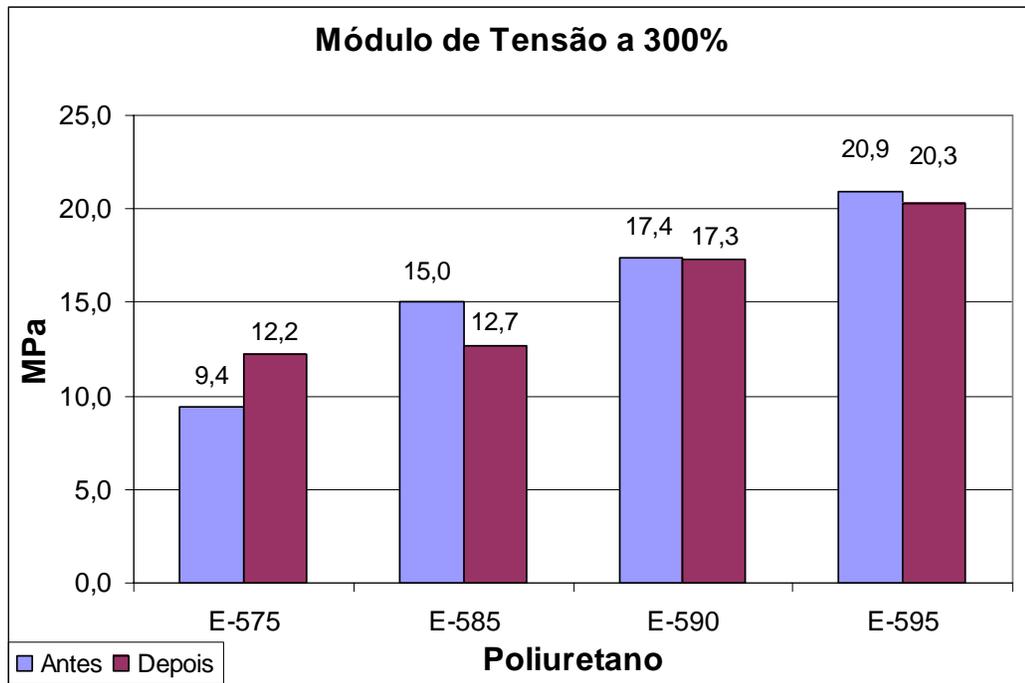


Figura 4.59 - Módulo de tração com 300% de deformação, antes e após o envelhecimento em petróleo.

A tensão na ruptura dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.60.

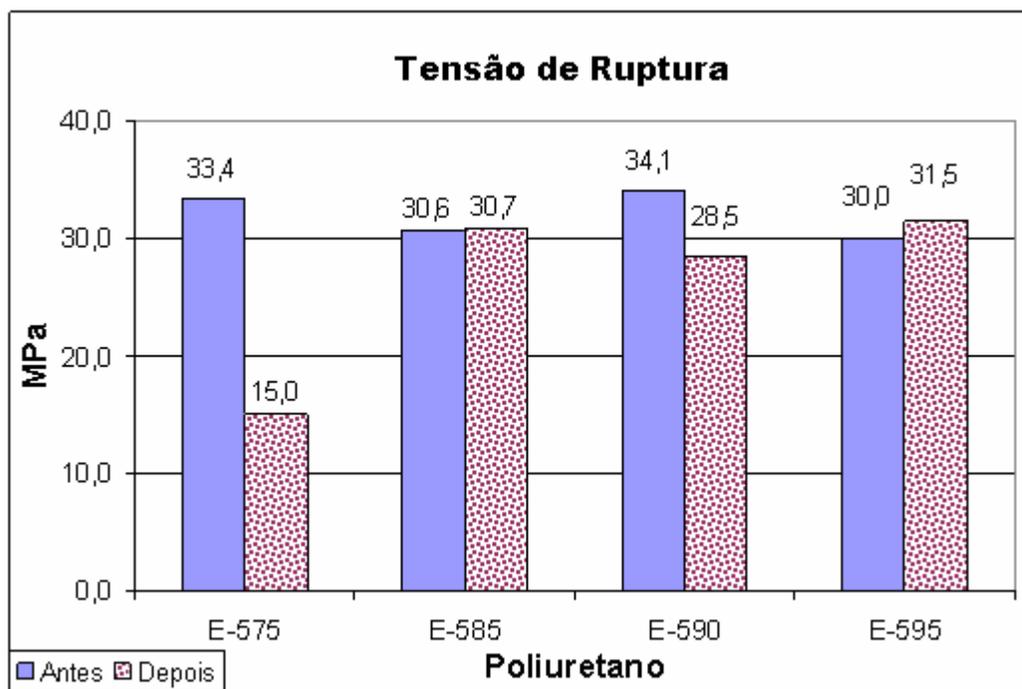


Figura 4.60 – Resistência à tração na ruptura antes e após o envelhecimento em petróleo.

O alongamento na ruptura dos PU's após o envelhecimento em petróleo é mostrado na Figura 4.61.

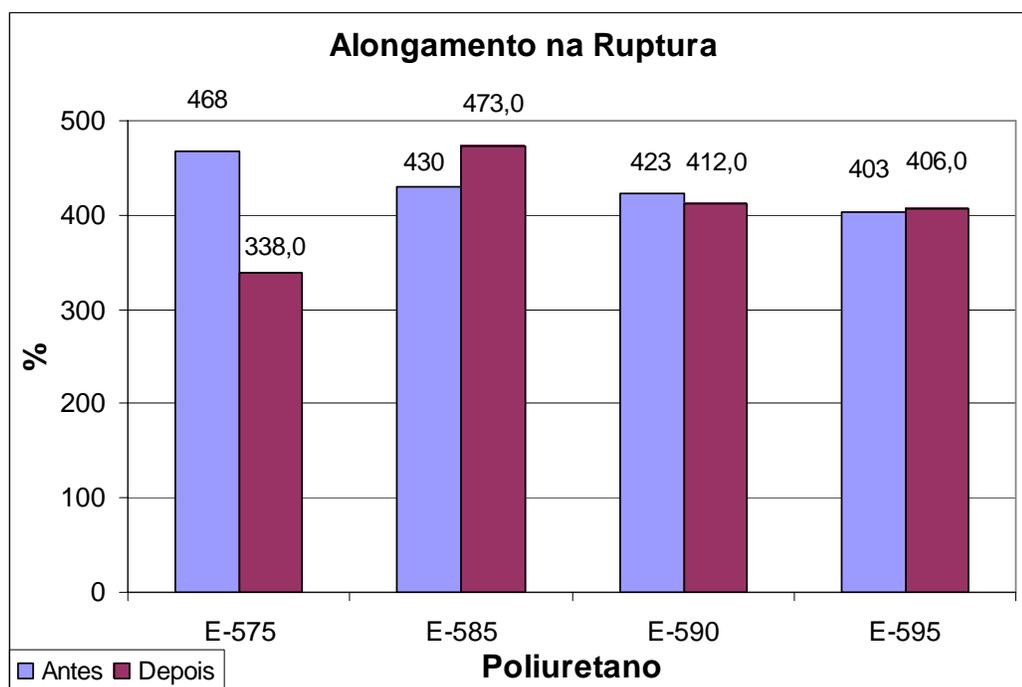


Figura 4.61 - Alongamento na ruptura antes e após o envelhecimento em petróleo.

De forma geral, as propriedades de tração na ruptura e alongamento na ruptura não foram afetados pelo envelhecimento em petróleo, com exceção do material E-575 de menor dureza e conseqüentemente menor quantidade de segmentos rígidos.

A resistência ao rasgo dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.62.

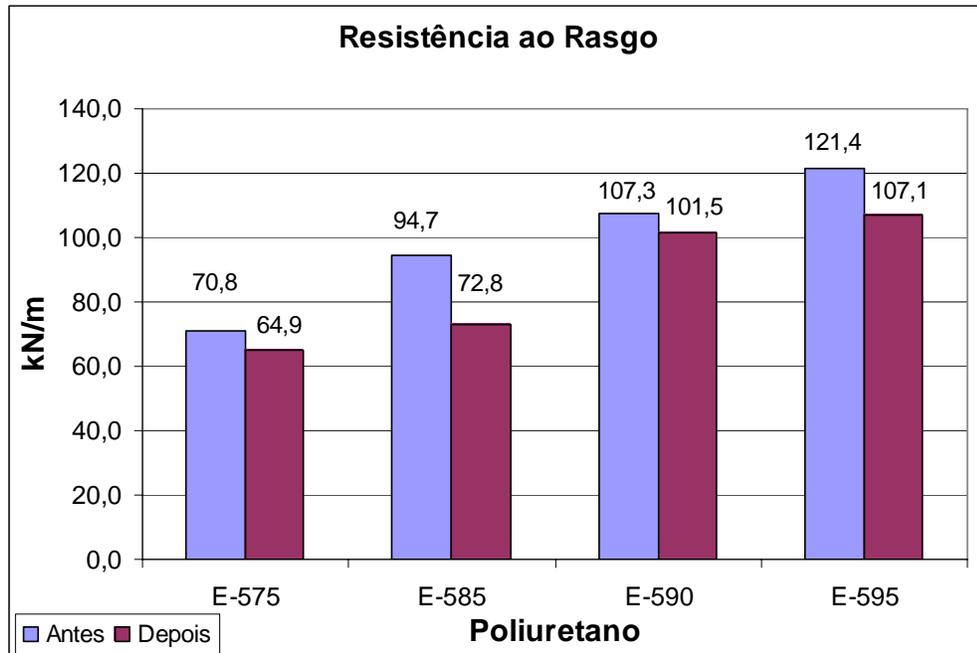


Figura 4.62 – Resistência ao rasgo antes e após envelhecimento em petróleo.

De forma geral os materiais apresentaram uma pequena queda na resistência ao rasgo.

A dureza dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.63.

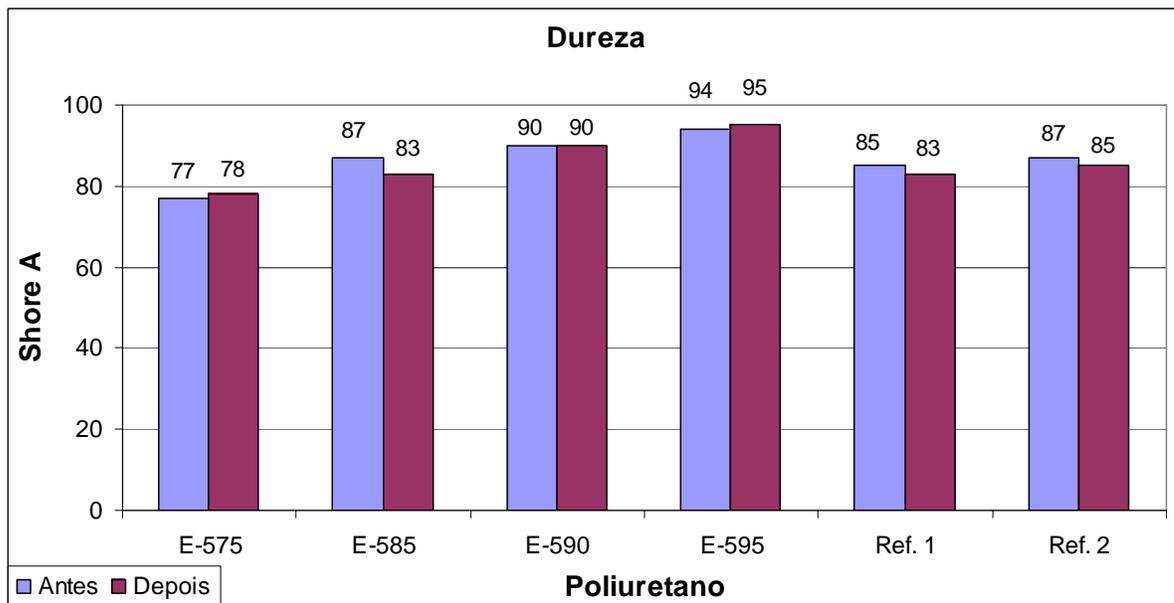
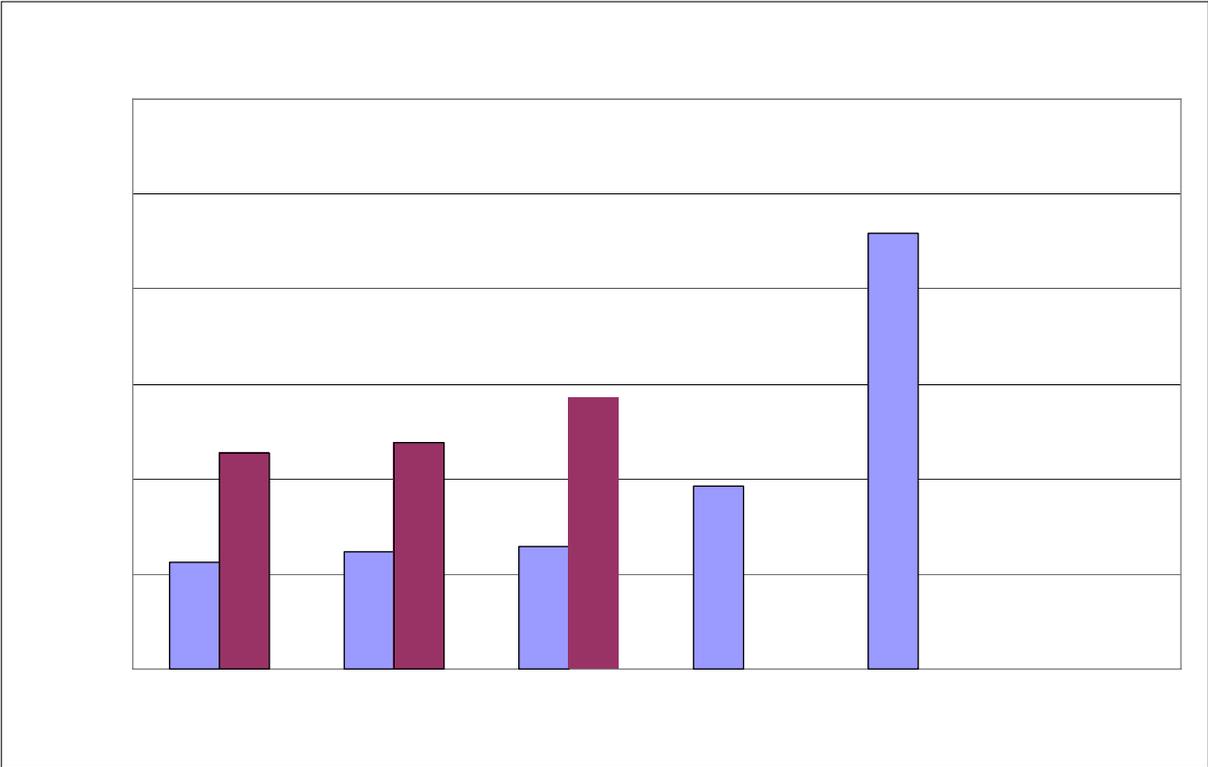
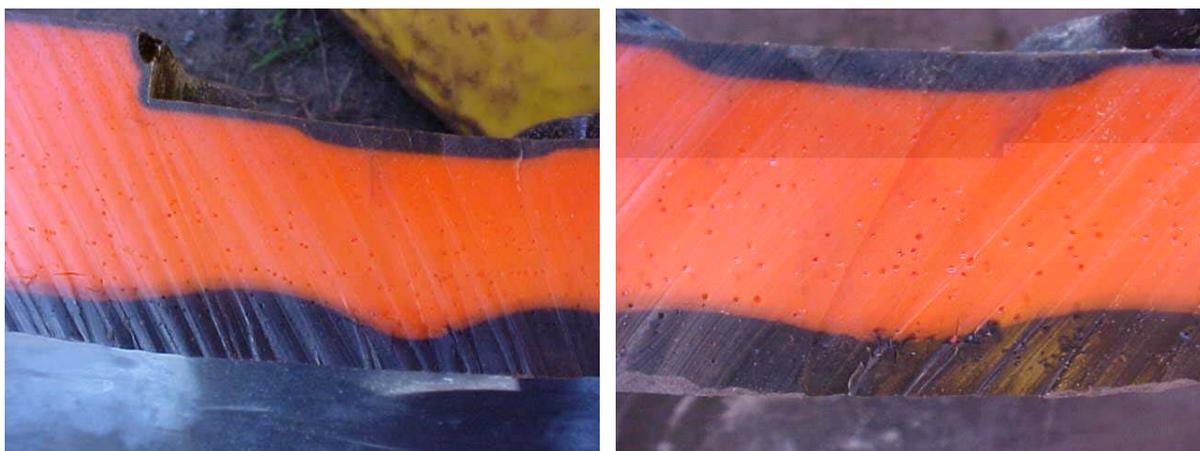


Figura 4.63 – Dureza de alguns PUs antes e após o envelhecimento em petróleo à pressão atmosférica.

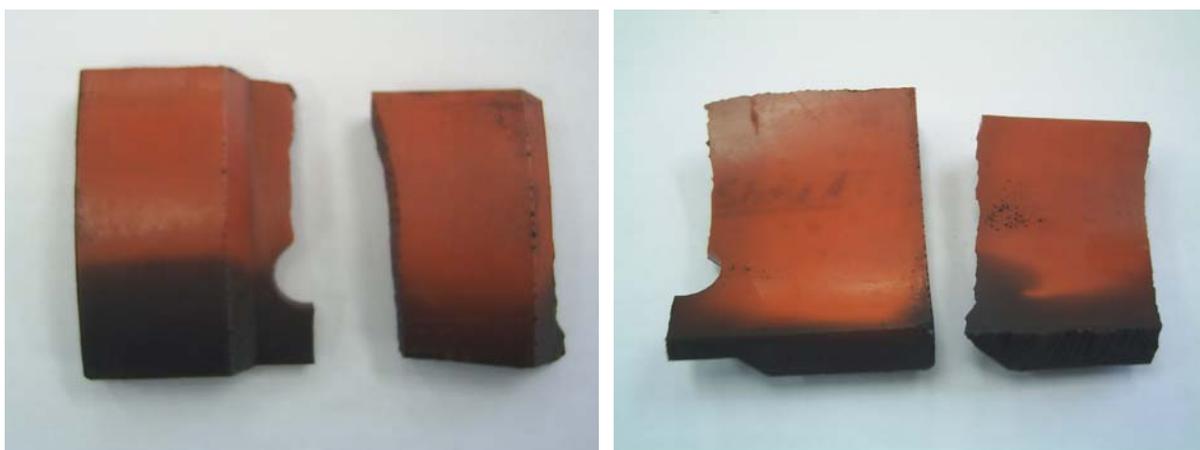
A dureza dos materiais também não foi afetada pelo envelhecimento em petróleo.

A resistência à abrasão dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.64.





a)



b)

Figura 4.65 – Poliuretano de referência 1: a) Retirado do fundo do mar; b) Envelhecido em Petróleo.

As amostras envelhecidas em petróleo tiveram um aspecto visual muito parecido com as calhas retiradas do fundo do mar. Porém, as calhas que estavam no fundo do mar estavam sob uma pressão de aproximadamente 200 bar, já as calhas envelhecidas em petróleo estavam sob condições normais de pressão.

Na Figura 4.66 pode-se comparar as amostras de E-575A1, E-585A1, E-590A1 e E-595A1 antes e após o envelhecimento em petróleo.

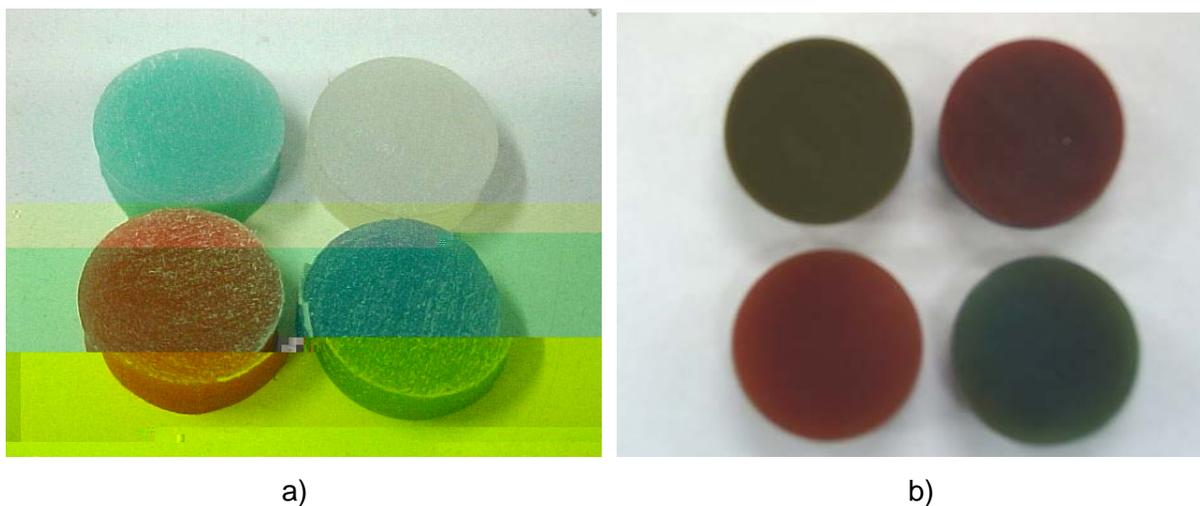


Figura 4.66 – Amostras envelhecidas em petróleo: a) antes do envelhecimento; b) depois do envelhecimento.

Na Figura 4.66, apesar de não se notar uma mancha negra como no material de referência, houve uma degradação da cor. Isso pode ter ocorrido, tanto na amostra referência, quanto nos demais materiais por absorção de petróleo pela amostra.

4.7 – Correlação entre Propriedades Mecânicas e os Resultados de Desgaste

No intuito de identificar propriedades mecânicas importantes na resistência ao desgaste abrasivo SIMMC, buscou-se correlacionar os valores obtidos de cada propriedade com os resultados dos ensaios de desgaste SIMMC.

Uma análise prévia pode ser obtida da Tabela 4.1 onde percebe-se, nos materiais testados, uma redução da resistência ao desgaste abrasivo devido a hidrólise. Juntamente com o desgaste, as propriedades de tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e resiliência também foram afetadas pela hidrólise, indicando uma possível correlação com a resistência ao desgaste.

A partir de dessa suposição, tentou-se encontrar uma correlação entre as propriedades de tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e resiliência com a taxa de desgaste obtido no ensaio SIMMC.

As Figuras 4.67, 4.68, 4.69 e 4.70 mostram o desgaste SIMMC em função dessas propriedades.

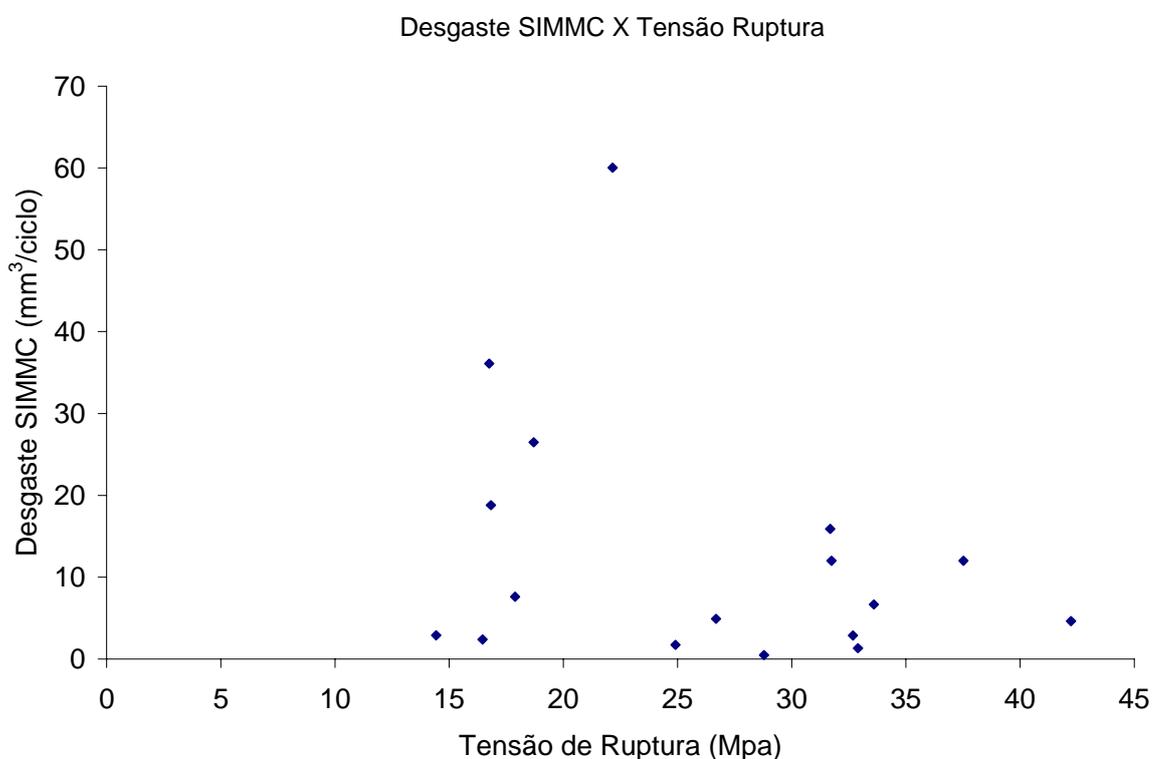


Figura 4.67 – Desgaste SIMMC em função da tensão de ruptura.

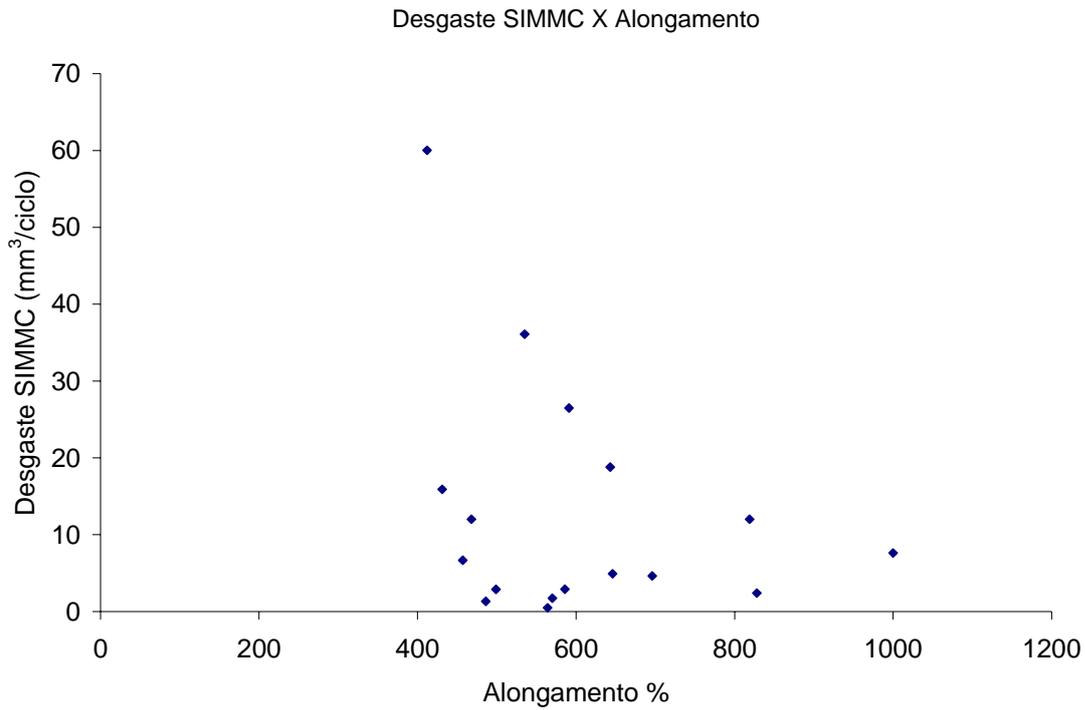


Figura 4.68 – Desgaste SIMMC em função do alongamento.

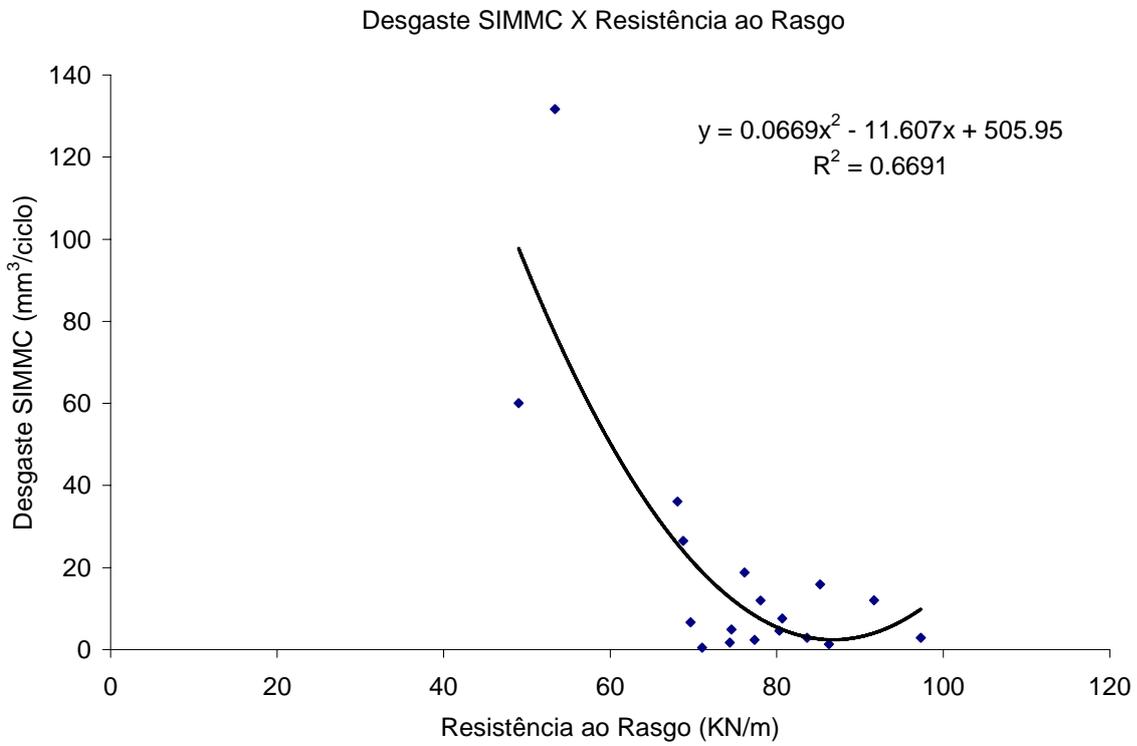


Figura 4.69 – Desgaste SIMMC em função da resistência ao rasgo. Resultados devem ser expressos em perda de volume por metro.

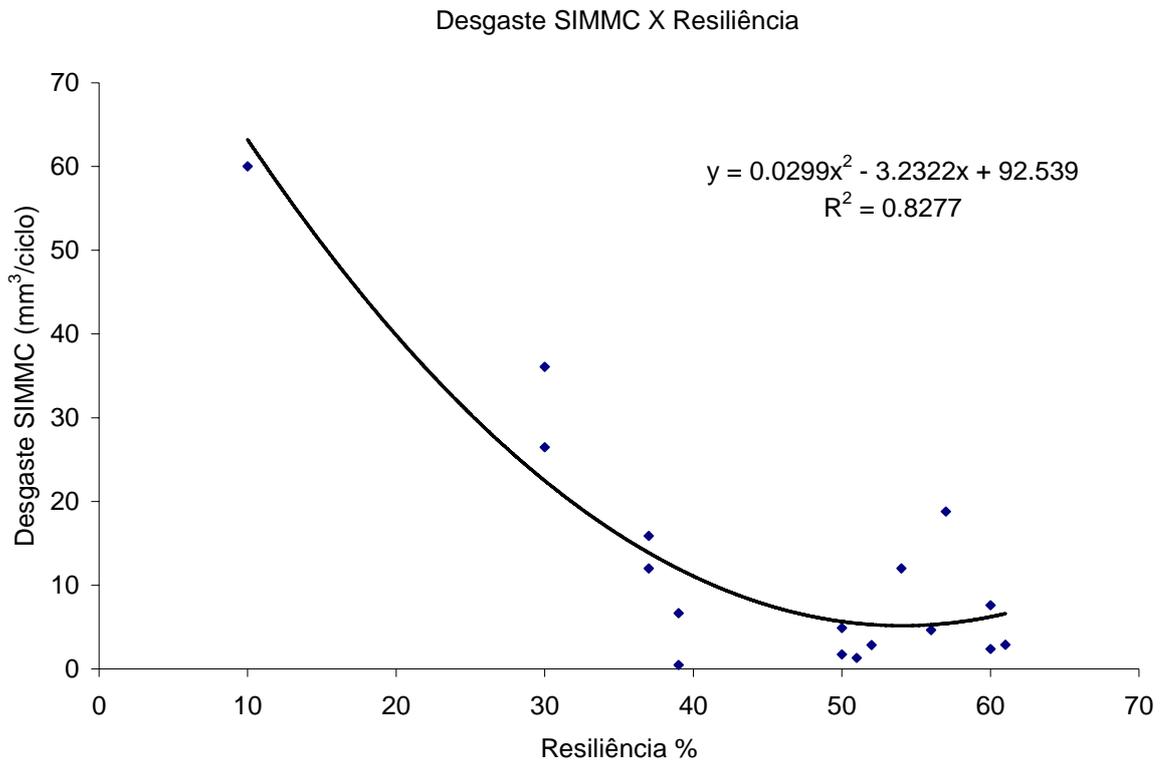


Figura 4.70 – Desgaste SIMMC em função da resiliência.

As Figuras 4.67 e 4.68 indicam uma distribuição aleatória entre os valores de Tensão de Ruptura e Alongamento em relação ao desgaste, não mostrando nenhuma correlação direta com o desgaste. As figuras 4.69 e 4.70, por sua vez, mostram uma boa correlação entre Resistência ao Rasgo e Resiliência com o desgaste, indicando uma correlação polinomial.

Baseado nessas tendências observadas é proposto um modelo simples onde, Tensão de Ruptura e Alongamento podem assumir um comportamento linear e Resistência ao Rasgo e Resiliência são propriedades que assumem uma relação polinomial quadrática com desgaste.

Assim, propõem-se um modelo matemático com a seguinte forma:

$$W_{\text{SIMMC}} = A + B \text{ TR} + C \text{ AI}/100 + D \text{ RR} + E \text{ RR}^2 + F \text{ Re} + G \text{ Re}^2 \quad \text{Eq.1}$$

Onde A, B, C, D, E, F e G são constantes e podem ser encontradas, a partir de uma regressão linear múltipla, conhecidos os valores de W_{SIMMC} , TR, AI, RR e Re.

O alongamento foi utilizado dividido por 100 apenas para que os valores das propriedades fossem numericamente mais próximos uns dos outros.

Assim, usando a matriz dos valores de resultados de desgaste e das propriedades selecionadas foi feita uma regressão chegando à seguinte expressão:

$$W_{\text{SIMMC}} = - 172 - 0.284 \text{ TR} - 0.79 \text{ AI}/100 + 8.82 \text{ RR} - 0.0543 \text{ RR}^2 - 6.57 \text{ Re} + 0.0645 \text{ Re}^2$$

Quando comparado os valores de desgaste medidos (**W_{real}**) com os valores de desgaste calculados (**W_{calc}**), o modelo obtido mostra uma correlação de $R^2 = 0.8775$ e uma inclinação de 0.95 na curva **W_{real} x W_{calc}**. Figura 4.71.

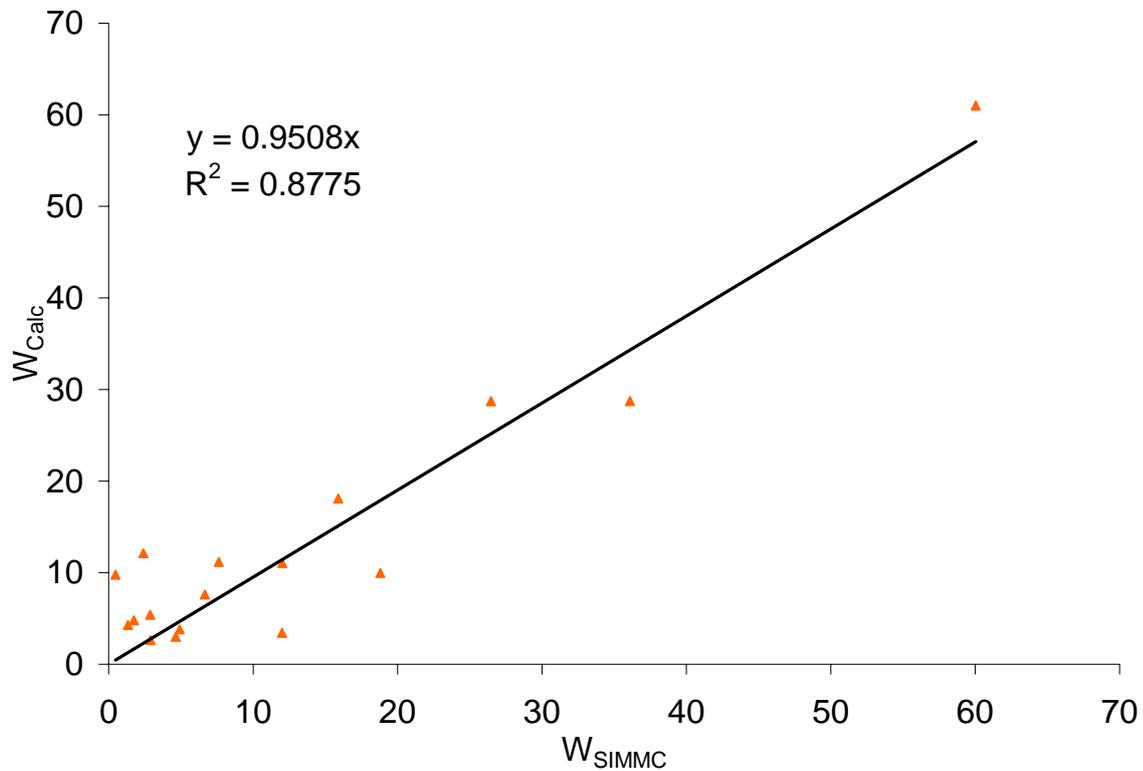


Figura 4.71 – Desgaste real versus desgaste calculado.

Esse modelo indica, com uma boa correlação, que para diminuir o desgaste, deve-se aumentar Tensão de Ruptura (TR) e a capacidade de alongamento (Al), porém, para as propriedades de resistência ao rasgo (RR) e resiliência (Re) existem pontos ótimos, pois estão representadas por um polinômio de segunda ordem.

Capítulo V

Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir:

- a) Através dos ensaios prévios, pode-se concluir que os poliuretanos produzidos com poliéster são materiais não recomendados para proteção das linhas flexíveis, pois sofrem hidrólise e, quando hidrolisados, a taxa de desgaste tem valores altíssimos;
- b) Os ensaios de caracterização estrutural permitiram concluir que a adição do bissulfeto de molibdênio nos PU's não altera a estrutura química e também não alteram de forma significativa as propriedades fisicoquímicas dos materiais;
- c) Os ensaios de caracterização mecânica não mostraram uma correlação direta com o desgaste produzido pelo SIMMC;
- d) Os ensaios de fratura frágil permitiram concluir que todos os poliuretanos tiveram um comportamento semelhante com o aparecimento de degraus e ramificações. Além disso, nenhuma bolha foi observada, atestando a qualidade do material produzido;
- e) Os ensaios de desgaste DIN 53.516 e SIMMC mostraram não estarem correlacionados diretamente, pois os micromecanismos predominantes são diferentes;
- f) Através dos ensaios de desgaste realizados pôde-se concluir que os materiais estão divididos em três níveis de proteção: alto desempenho, médio desempenho e baixo desempenho. Os ensaios realizados antes da câmara hiperbárica mostraram o seguinte desempenho das formulações dos PU's:
 - Alto desempenho: formulações 05, 07, 08, 14, 16 e 17;
 - Médio desempenho: formulações 01, 02, 06, 11, 12, 13, 15 e 18, e
 - Baixo desempenho: formulações 03, 04, 09 e 10.
- g) Após os ensaios de hidrólise em câmara hiperbárica, pôde-se concluir que dois materiais tiveram um desempenho superior aos demais, sendo esses, as formulações 08 e 14, ambas com o bissulfeto de molibdênio. Já os materiais 05 e 17, que tiveram um alto desempenho e 06 e 18 que tiveram um médio desempenho, passaram a ter um baixo desempenho;
- h) As formulações 5-6, 17-18 foram os PU's que tiveram o pior desempenho no ensaio de desgaste SIMMC após a hidrólise em câmara hiperbárica e esses materiais mais os

materiais a base de polioli PPG (formulações 3, 4, 9, 10, 11 e 12) apresentaram uma mudança na temperatura da Tg, do primeiro para o segundo ciclo de aquecimento. Isso mostra que há uma correlação entre esses ensaios quanto à degradação térmica do PU.

- i) A adição de lubrificante nos ensaios mecânicos e de desgaste abrasivo comportou-se aleatoriamente nos resultados, não podendo concluir claramente se ele é um bom aditivo para redução do desgaste abrasivo; Porém, após o ensaio em câmara hiperbárica com aquecimento, os materiais com lubrificante tiveram melhor desempenho no ensaio de desgaste SIMMC em relação formulações originais sem lubrificante.
- j) Através de uma correlação das propriedades mecânicas resistência à tração, alongamento, resistência ao rasgo e resiliência conseguiu-se um modelo matemático que representasse a resistência teórica dos PU's em relação desgaste produzido pelo SIMMC.
- k) Dessa forma, o presente trabalho mostrou que apesar dos poliuretanos aqui apresentados terem a mesma faixa de dureza, tiveram comportamentos bem diferentes em relação desgaste produzido pelo SIMMC. Por isso, para cada situação de trabalho deve-se fazer um estudo para a escolha do material apropriado, reproduzindo a medida do possível as condições reais a que o material será submetido;
- l) Comparando-se as duas formulações de melhor desempenho (08 e 14) e considerando-se o custo benefício e a processabilidade, a formulação mais indicada para fabricação da proteção das linhas flexíveis é a número 8.
- m) No trabalho adicional do envelhecimento dos poliuretanos em petróleo, obteve-se no poliuretano de referência 1 um aspecto parecido com as calhas retiradas do fundo do mar. Podendo assim concluir que as calhas podem ter absorvido petróleo ou algo parecido.

Capítulo VI

Trabalhos Futuros

Para continuação da otimização de poliuretanos com alta resistência à abrasão sugere-se que se trabalhe com os seguimentos flexíveis e rígidos dos poliuretanos de uma maneira diferente. Os polióis são responsáveis pelos seguimentos flexíveis e os agentes de cura são responsáveis pelos seguimentos rígidos. Uma forma diferente de trabalhar os seguimentos rígidos é através de blendas de polióis, sendo um de cadeia longa (segmento flexível) e um de cadeia curta (seguimento “rígido”). Neste trabalho utilizou-se blendas de polióis de alta e média *performance*. Para trabalhos futuros sugere-se que essa blenda seja de polióis de alta *performance* com cadeias poliméricas de tamanho diferente.

Além disso, deve-se aprofundar mais no uso do lubrificante bissulfeto de molibdênio nas formulações de melhor desempenho, pois não ficou claro seu benefício para resistência ao desgaste abrasivo. Dessa forma, sugere-se que repita-se as formulações diversas vezes para verificar a repetibilidade dos resultados dos ensaios mecânicos e de desgaste.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, Jorge Artur Cavalcanti. (1999), “*O plástico na prática*”. 2. ed. Porto Alegre: Sagra Luzzatto.
- ASTM D-412. (2002), “*Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension*”.
- ASTM D-471. (1998), “*Standard test method for vulcanized rubber property-effect of liquids*”.
- ASTM D-570. (2005), “*Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*”.
- ASTM D-624. (2000), “*Tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers*”.
- ASTM D-792. (2000), “*Density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement*”.
- ASTM D-2000. (2006), “*Standard classification system for rubber products in automotive applications*”.
- ASTM D-2240. (2005), “*Durometer hardness*”.
- CALLISTER JUNIOR, William D. (2002), “*Ciência e engenharia de materiais*”. 5. ed. Rio de Janeiro.
- CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. (2002), “*Ciência dos polímeros*”. São Paulo: Artliber.
- CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. (2003), “*Técnicas caracterização de polímeros*”. São Paulo: Artliber.
- DIN 53512. (2000), “*Determining the Rebound Resilience of rubber using the Schob pendulum*”.
- DIN 53516. (1987), “*Determination of abrasion resistance*”.
- DOYLE, E. N. (1971), “*The development and use of polyurethane products*”. New York: McGraw-Hill.
- DU PONT. *A linguagem da borracha*. Wilmington: 1963.
- DU PONT. (2005), “*Technical Information: Hylene® PPDF*”.
- FRANCO, S. D. (2002) “*Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de Elastômeros – Parte II*”, Uberlândia, relatório interno.

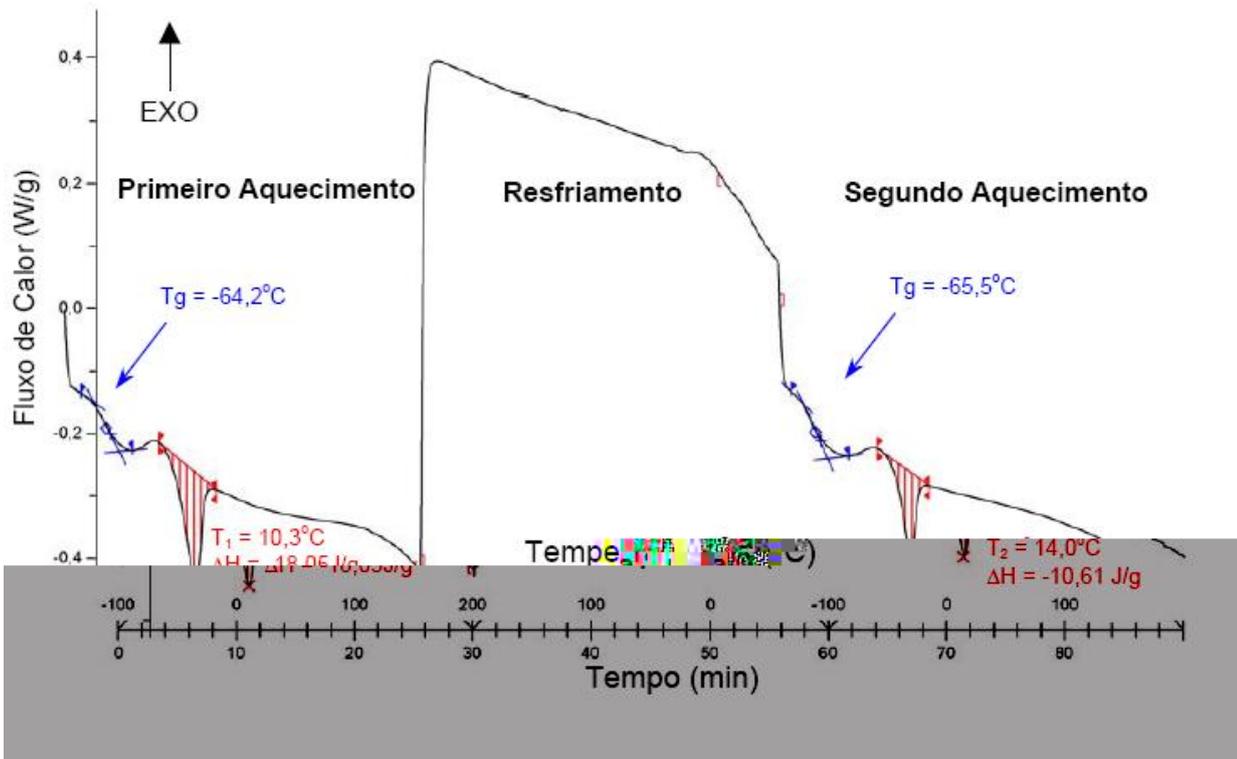
- HILL, D. J. T. et al (1996), "*Laboratory wear testing of polyurethane elastomers*". *Wear*, v 208, pp 155-160.
- HUNTSMAN. (2002), "*The polyurethanes book*". Everberg: Wiley.
- KAYSER JUNIOR, D.L. (2003), "Análise Dinâmica de Linhas Flexíveis com Elemento de pórtico não Linear Geométrico Híbrido", Dissertação de Mestrado Eng. Civil UFRJ.
- MANO, Eloísa Biasotto. (1985) "*Introdução a polímeros*". São Paulo: Edgard Blücher.
- MANO, Eloísa Biasotto. (2000), "*Polímeros como materiais de engenharia*". 2. ed. São Paulo.
- MEDEIROS, João Bosco. (1999), "*Redação científica*". 4. ed. São Paulo: Atlas.
- MORAES, Juliano Oseas. (2005), "Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de *Risers* Flexíveis – Proposição de uma Nova Metodologia de Teste". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU.
- OERTEL, Günter. (1985), "*Poyurethane handbook*". Munich: Hanser Publishers.
- PADILHA, Ângelo Fernando. (1997), "*Materiais de engenharia*". São Paulo: Hemus.
- RABELLO, Marcelo. (2000), "*Aditivação de polímeros*". São Paulo: Artliber.
- RADIAN, Corporation. (1987), "*Chemical additives for the plastics industry*". New Jersey, Noyes.
- RAMOS NETO, F.F. (2003), "*Desgaste Abrasivo em Materiais Poliméricos Utilizados na Proteção de Linhas Flexíveis de Condução de Petróleo*". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU.
- SOUZA, et al. (2000), "Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa". Rio de Janeiro: Boletim Técnico Petrobras.
- VILAR, Walter Dias. (2005), "*Química e Tecnologia de Poliuretanos*". 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Poliuretanos Ltda.
- ZUM GAHR, K. H. (1987), "*Microestruure and wear of materials*". Amsterdam: Elsevier.

Anexo A – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

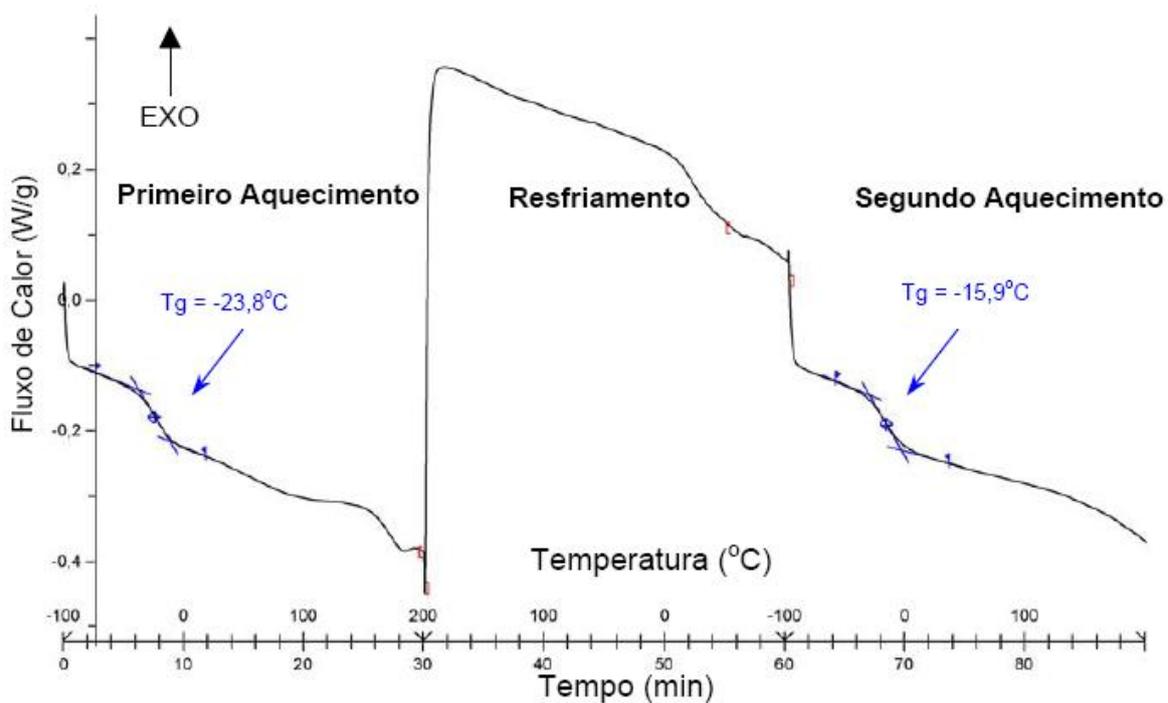
A1 – DSC formulação 01



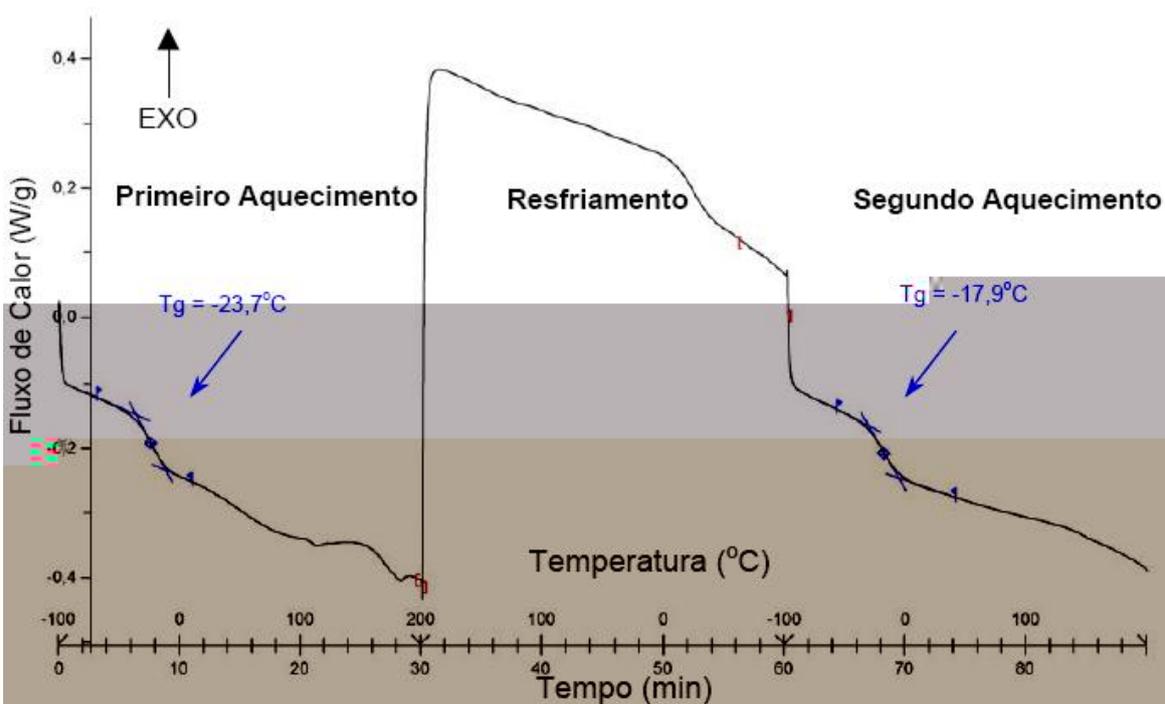
A2 – DSC formulação 02



A3 – DSC formulação 03



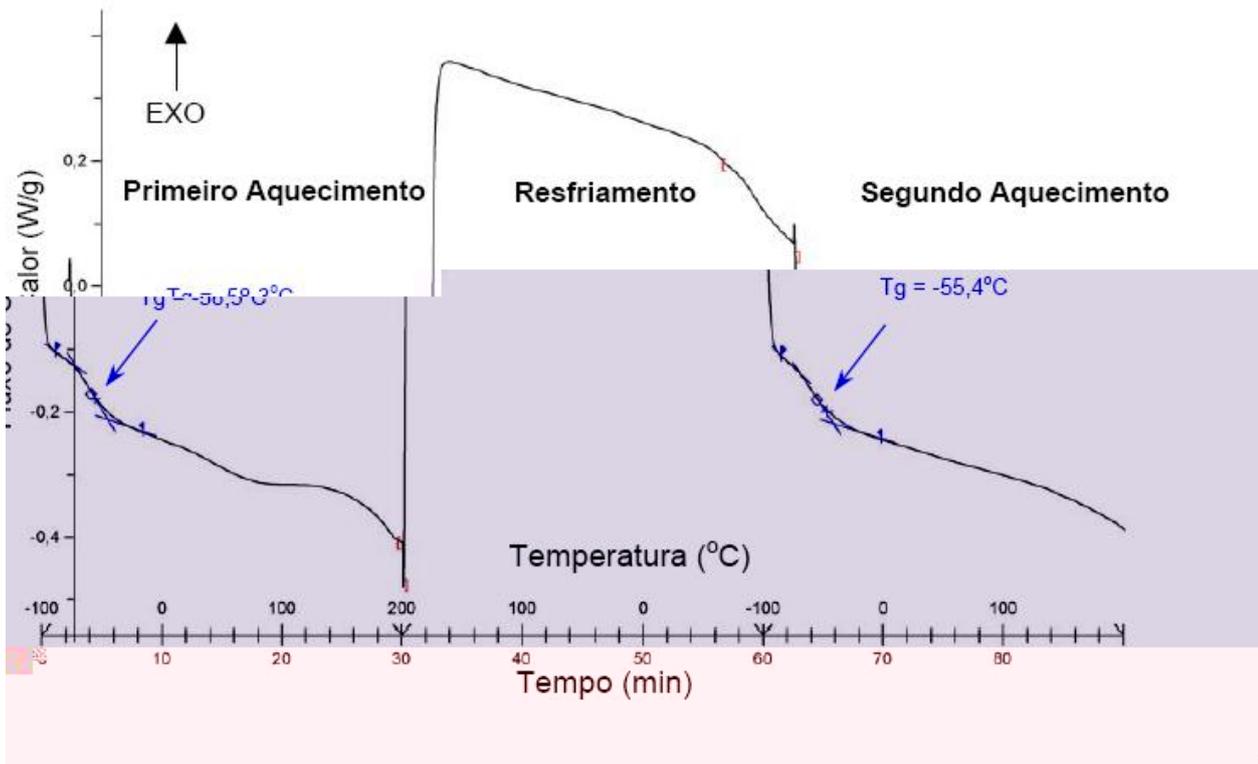
A4 – DSC formulação 04



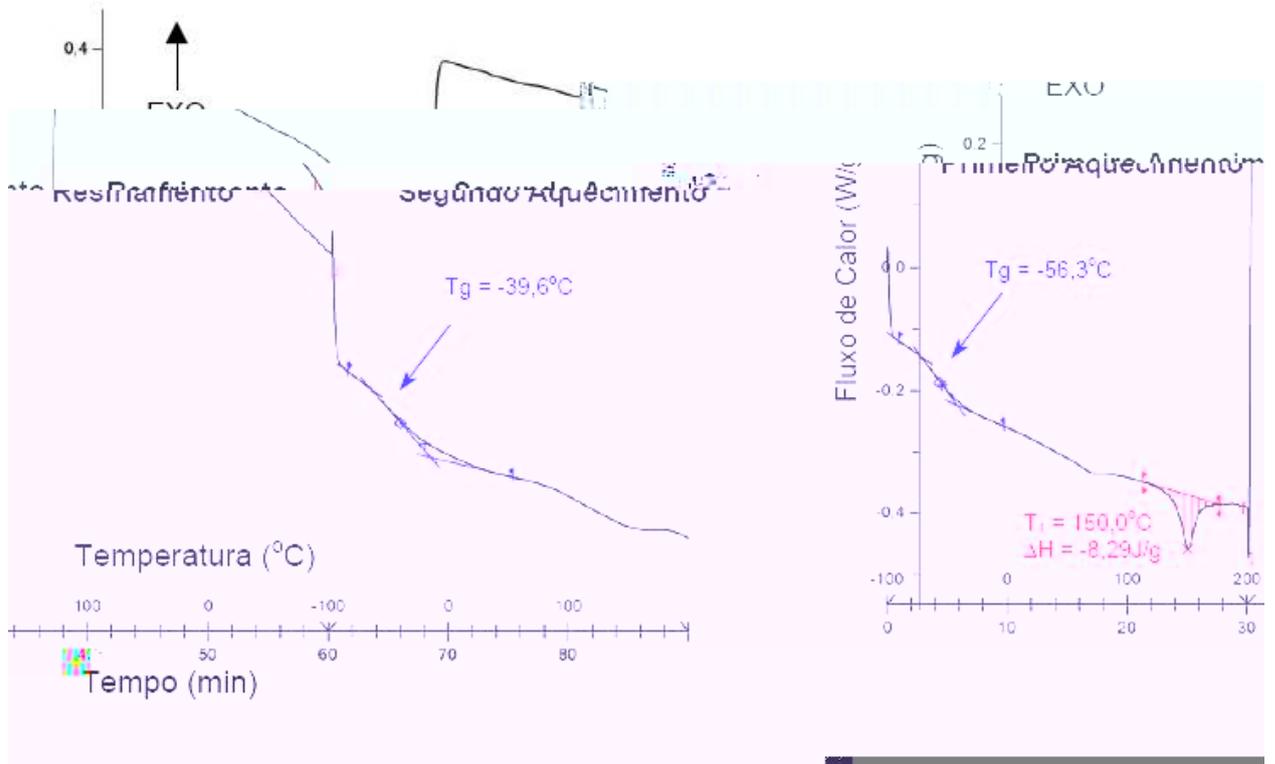
A5 – DSC formulação 05



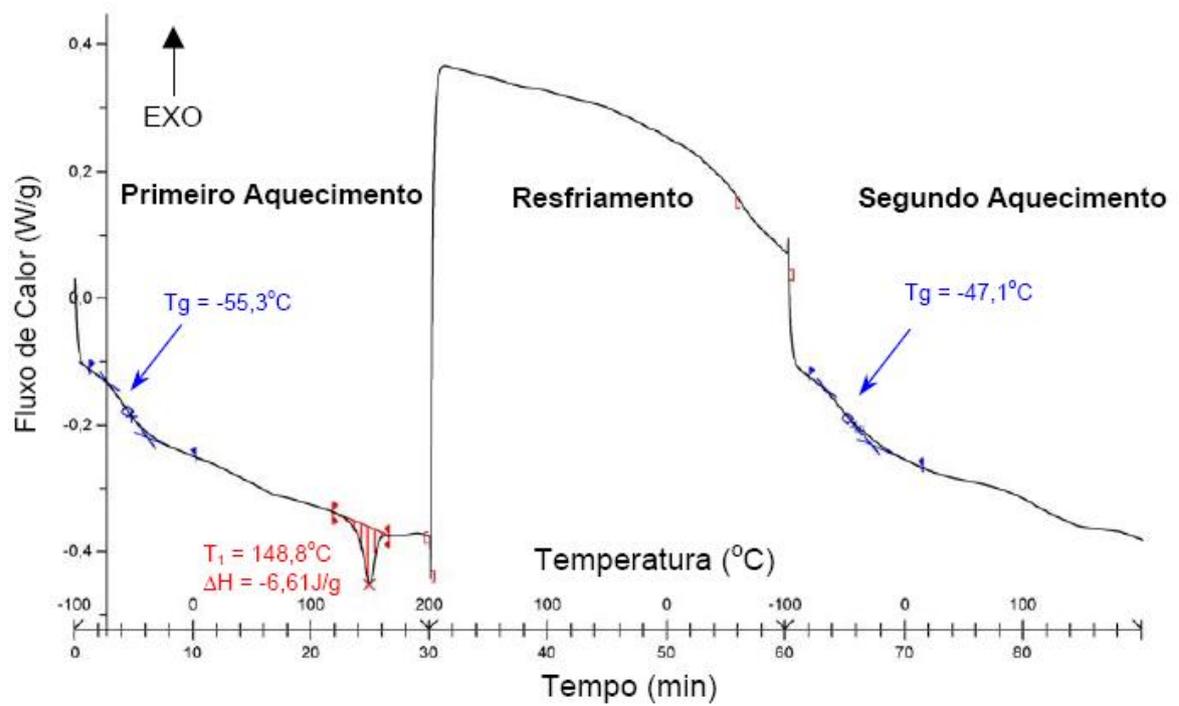
A6 – DSC formulação 06



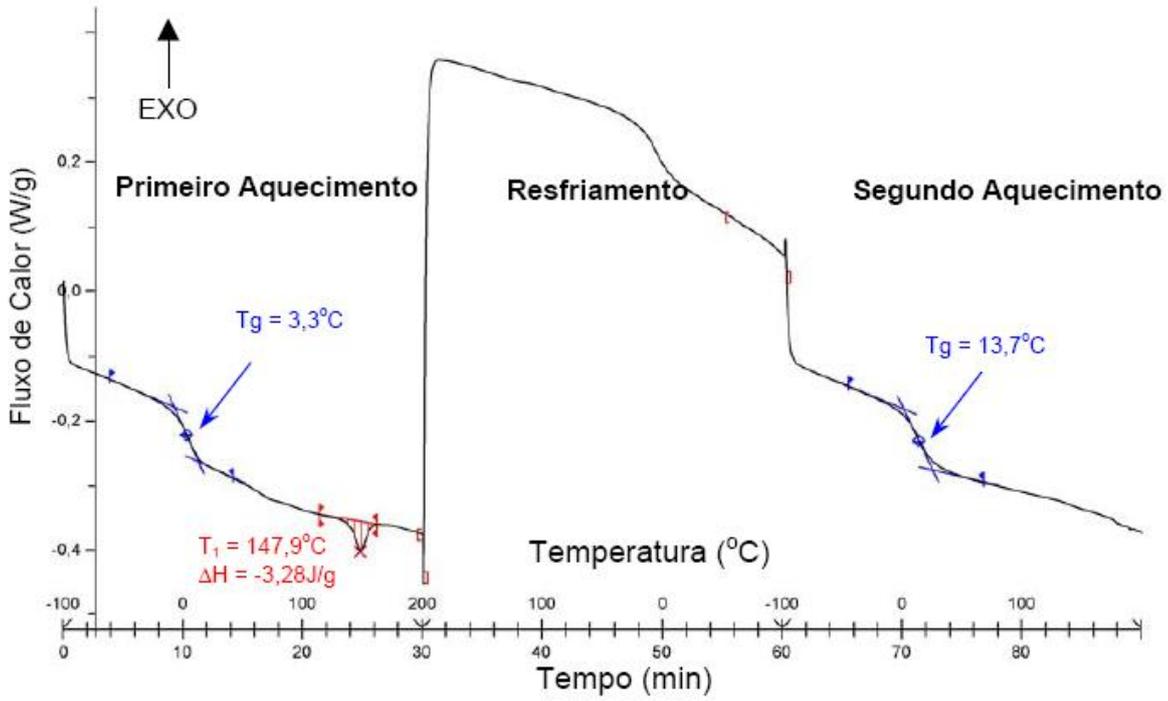
A7 – DSC formulação 07



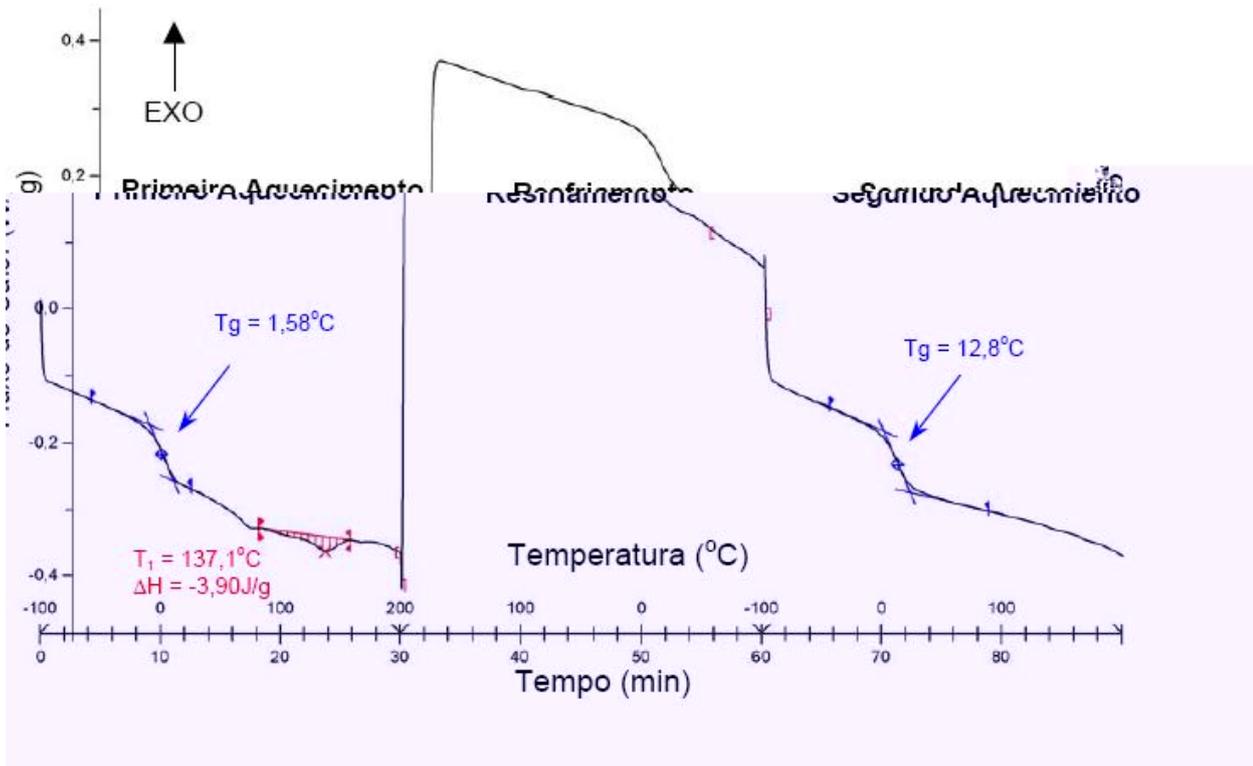
A8 – DSC formulação 08



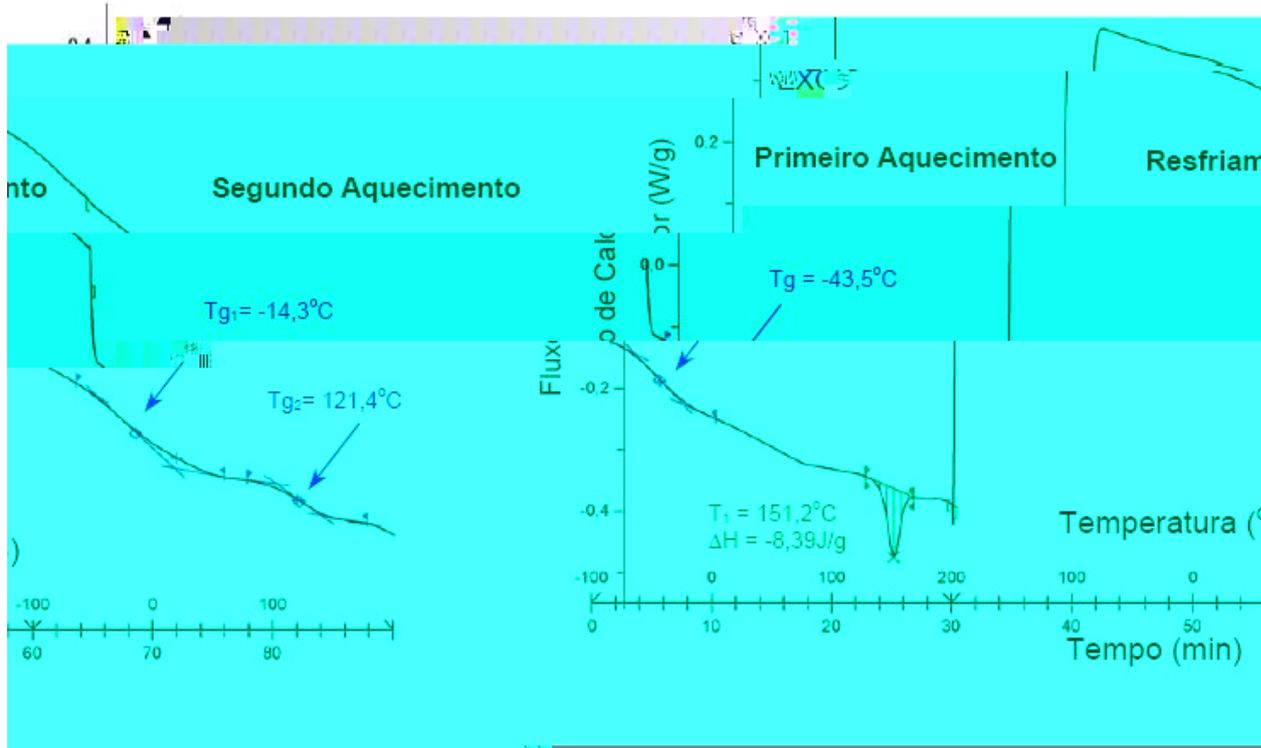
A9 – DSC formulação 09



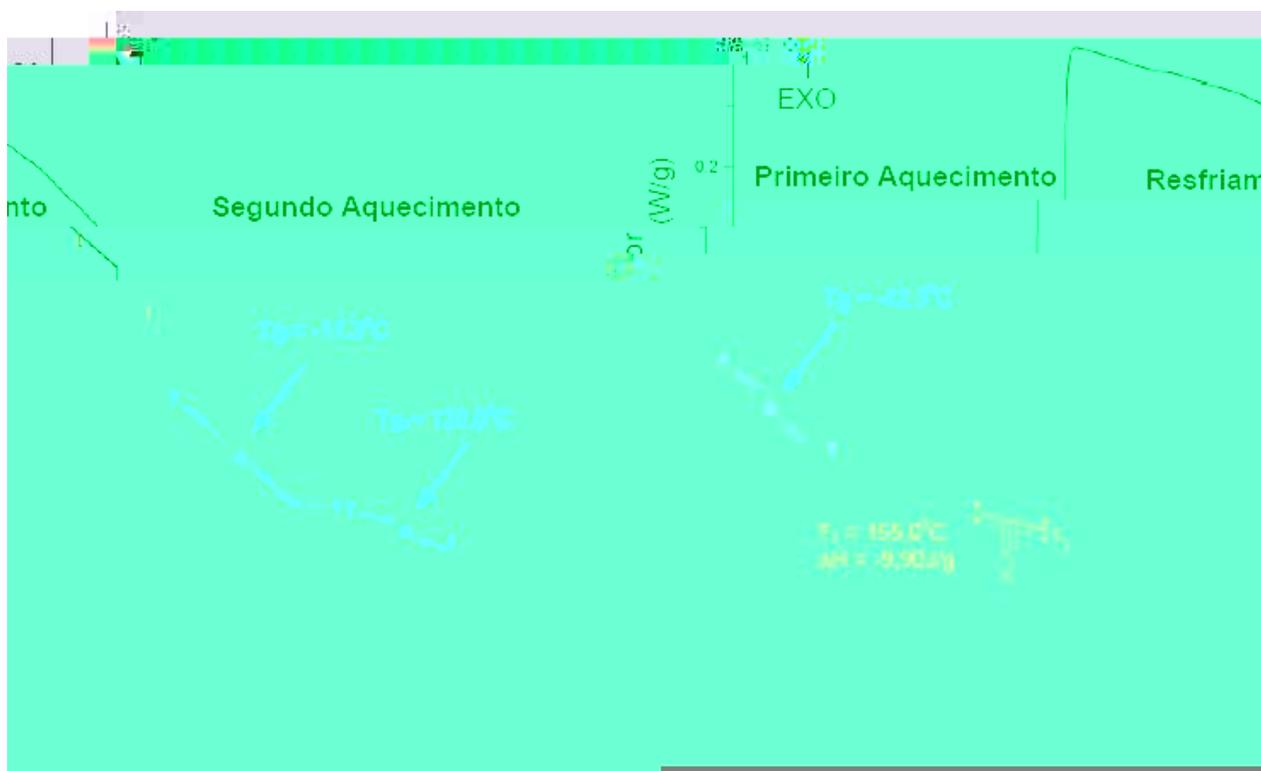
A10 – DSC formulação 10



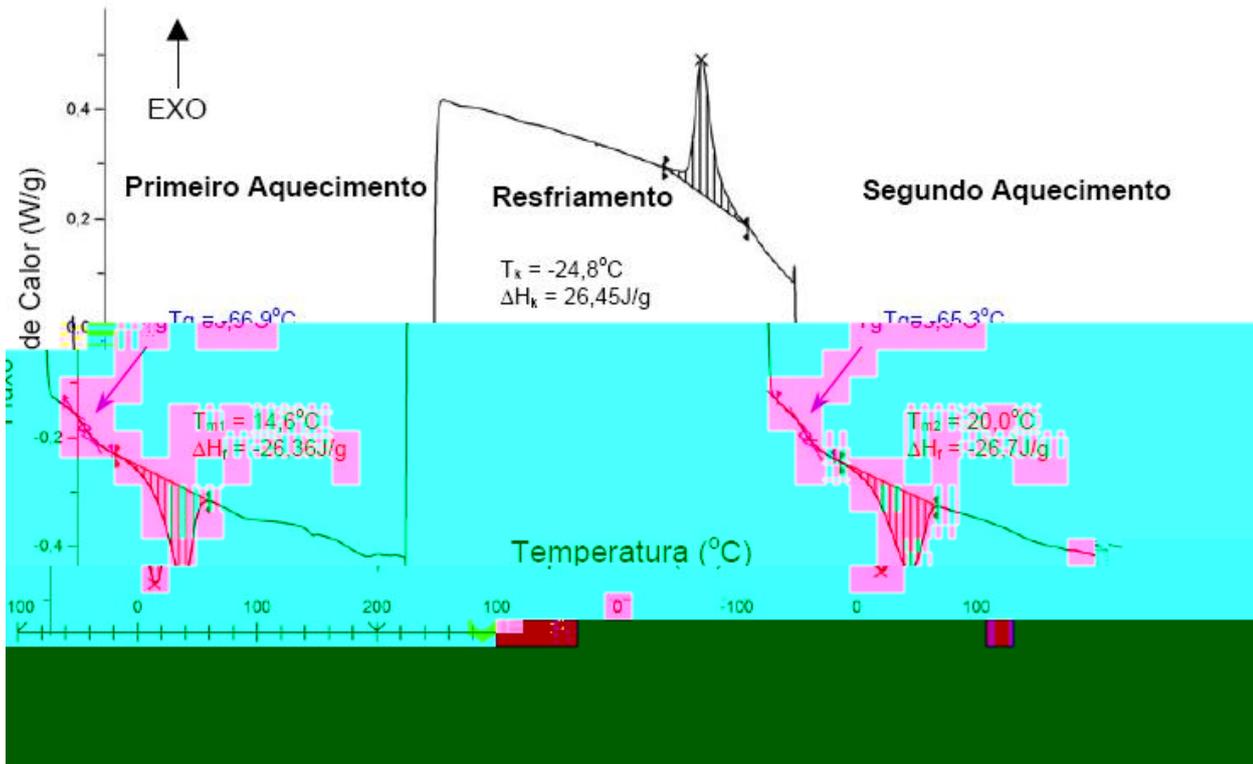
A11 – DSC formulação 11



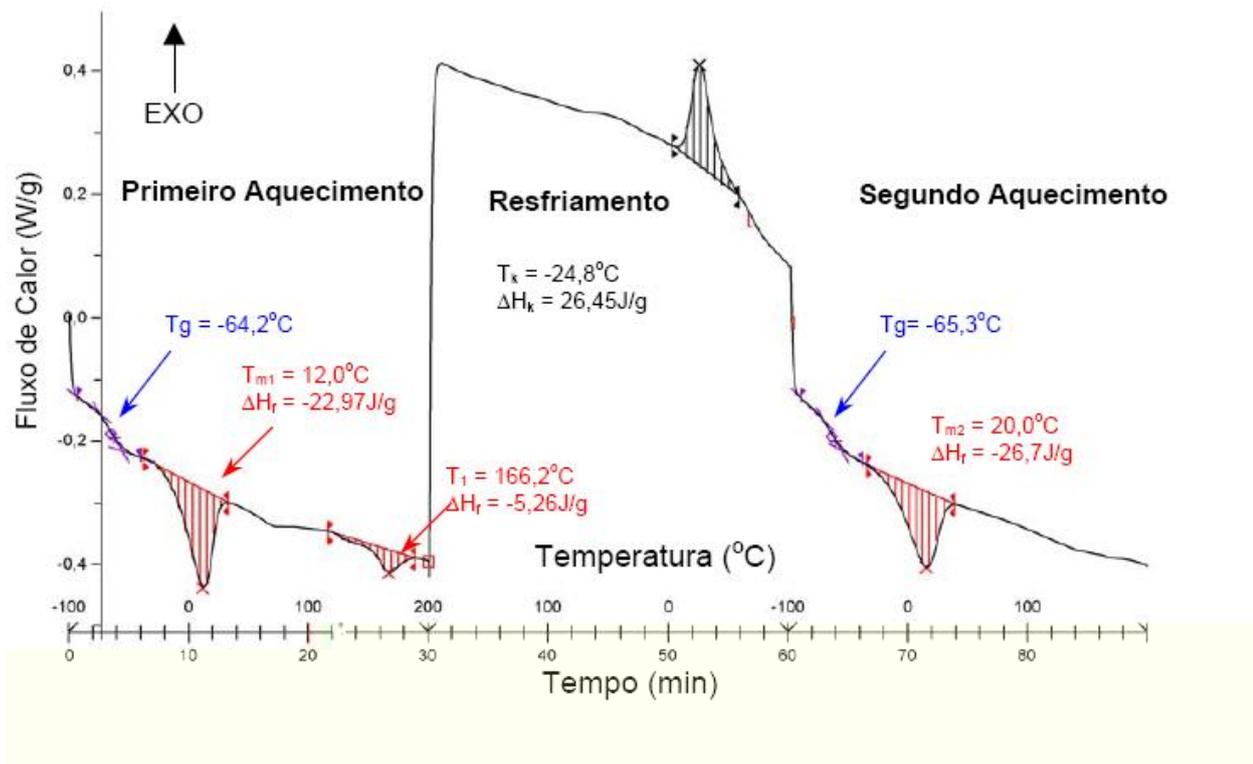
A12 – DSC formulação 12



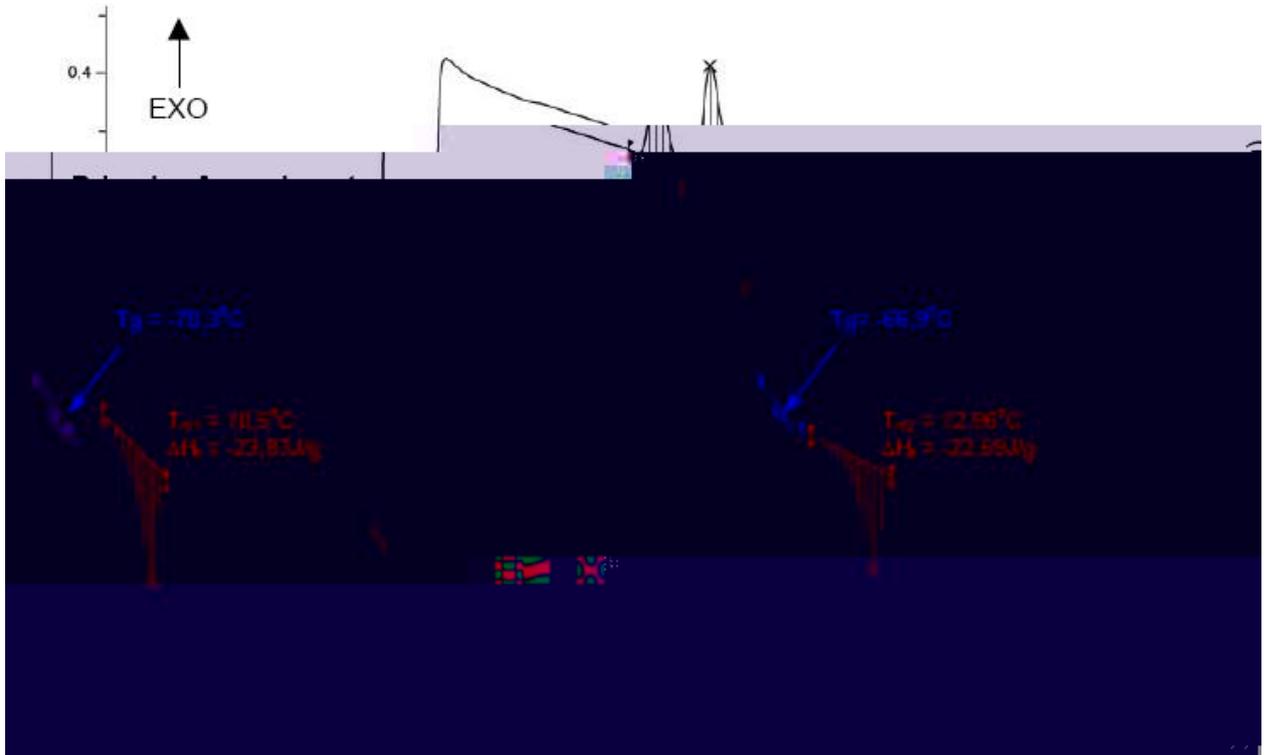
A13 – DSC formulação 13



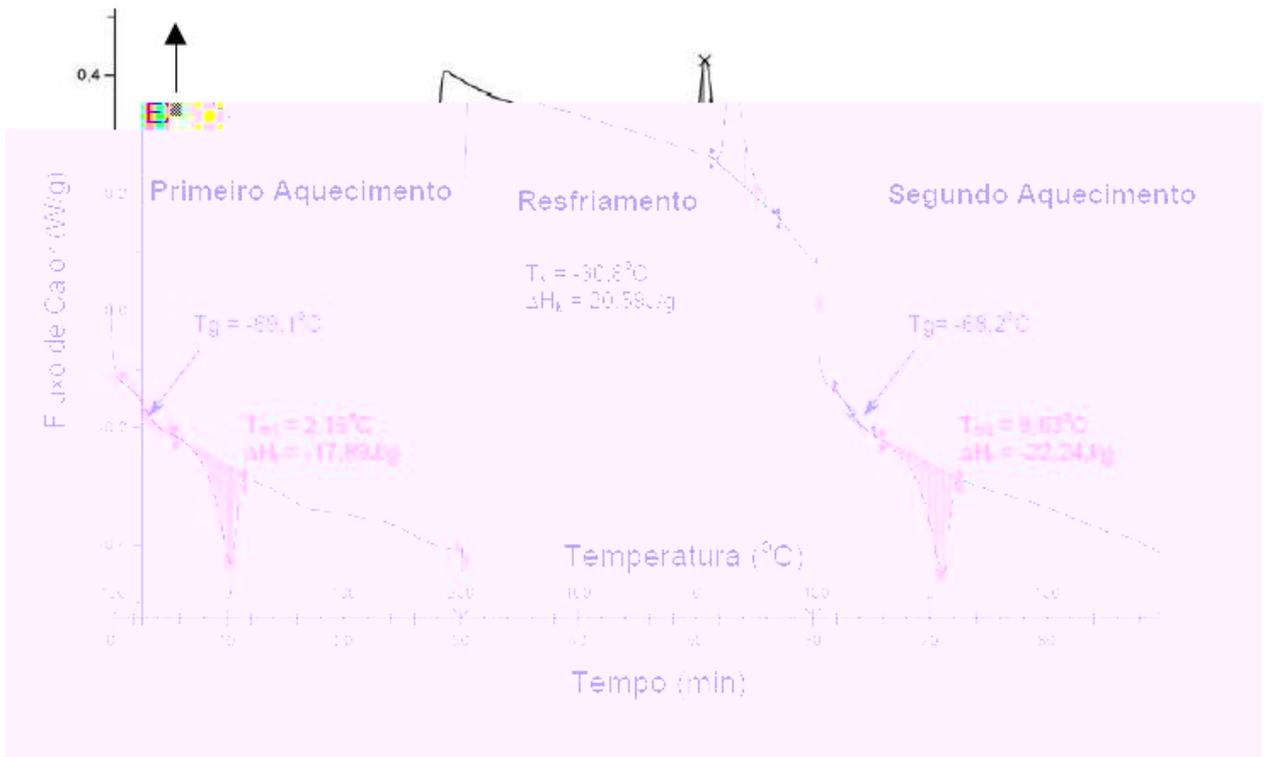
A14 – DSC formulação 14



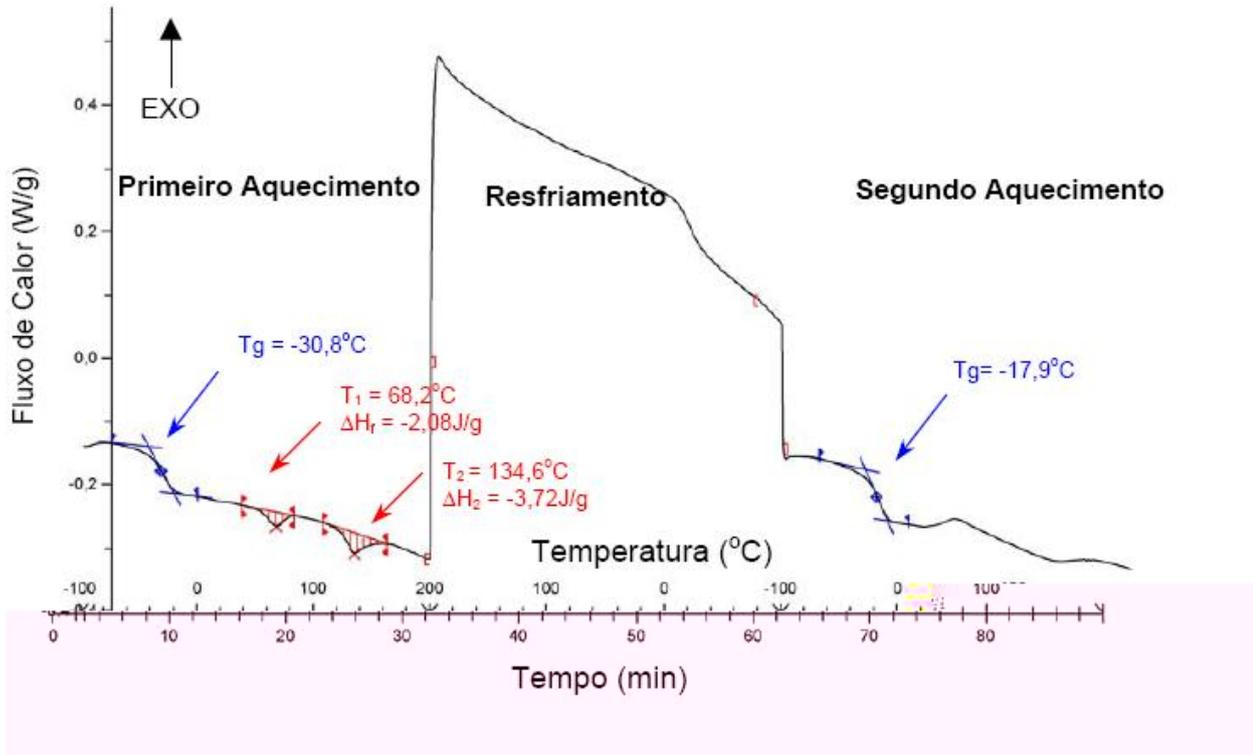
A15 – DSC formulação 15



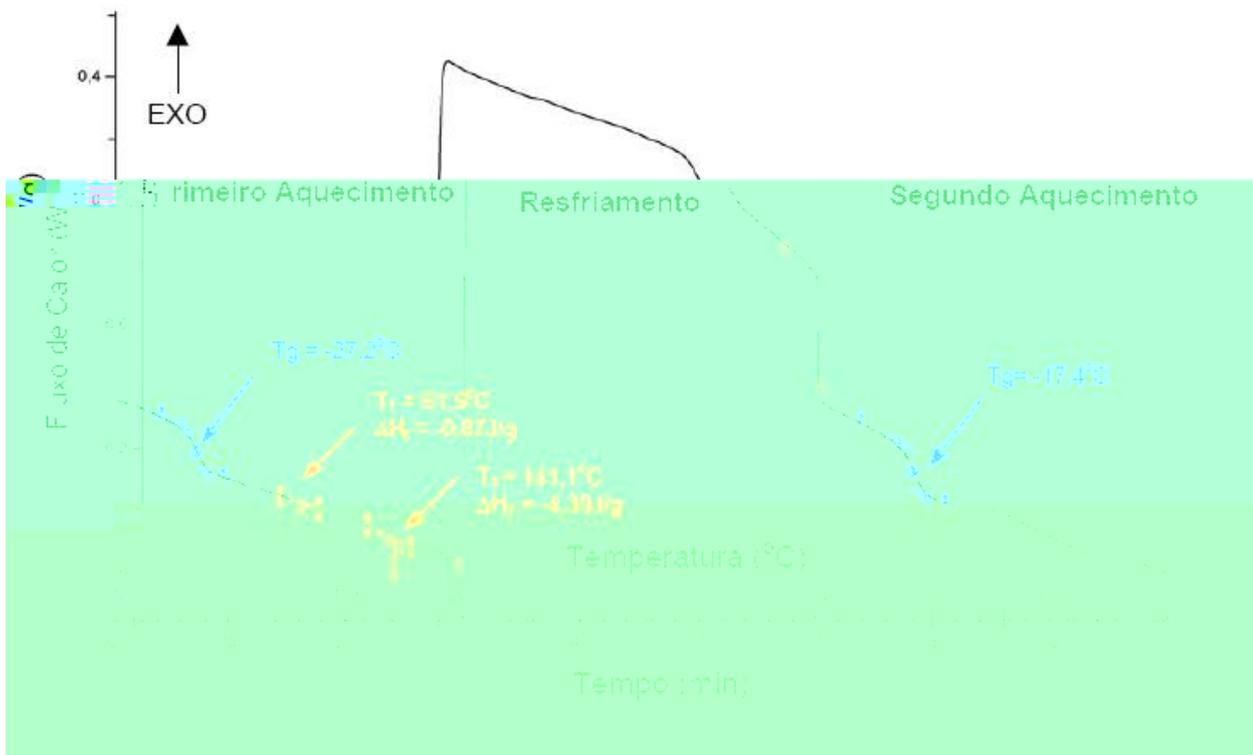
A16 – DSC formulação 16



A17 – DSC formulação 17

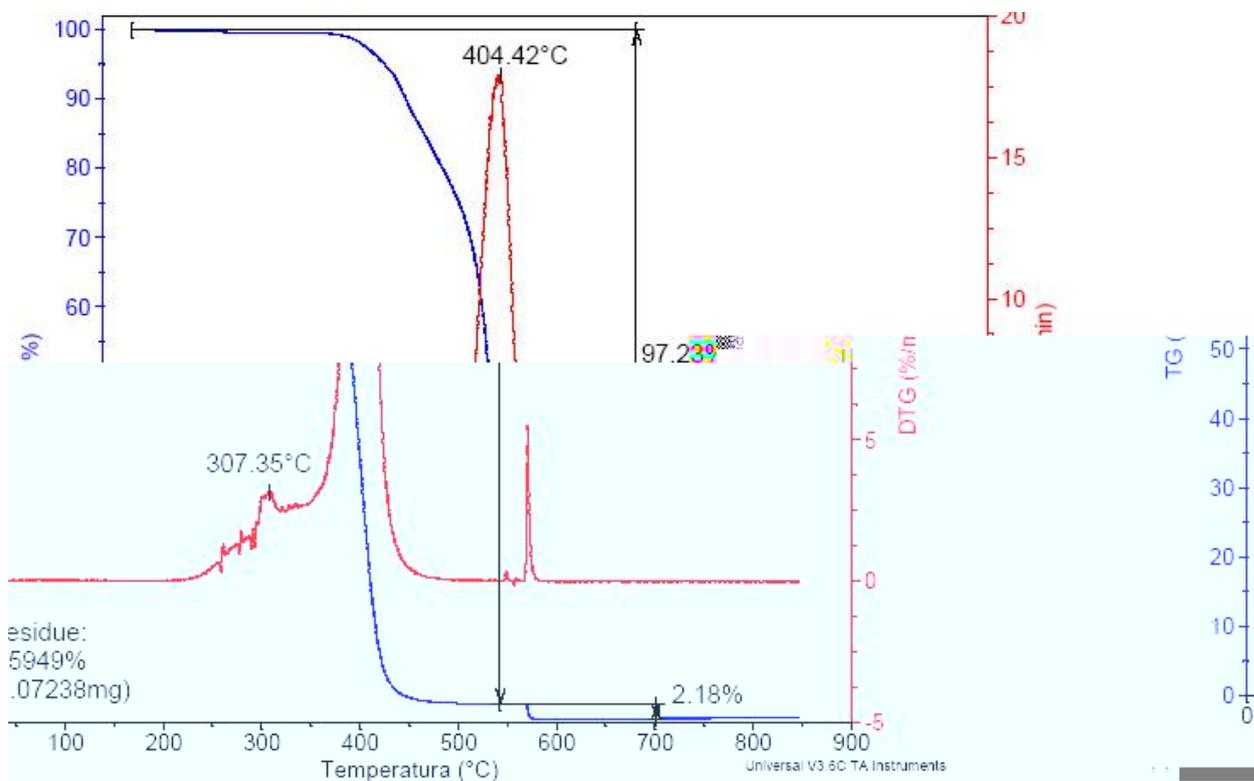


A18 – DSC formulação 18

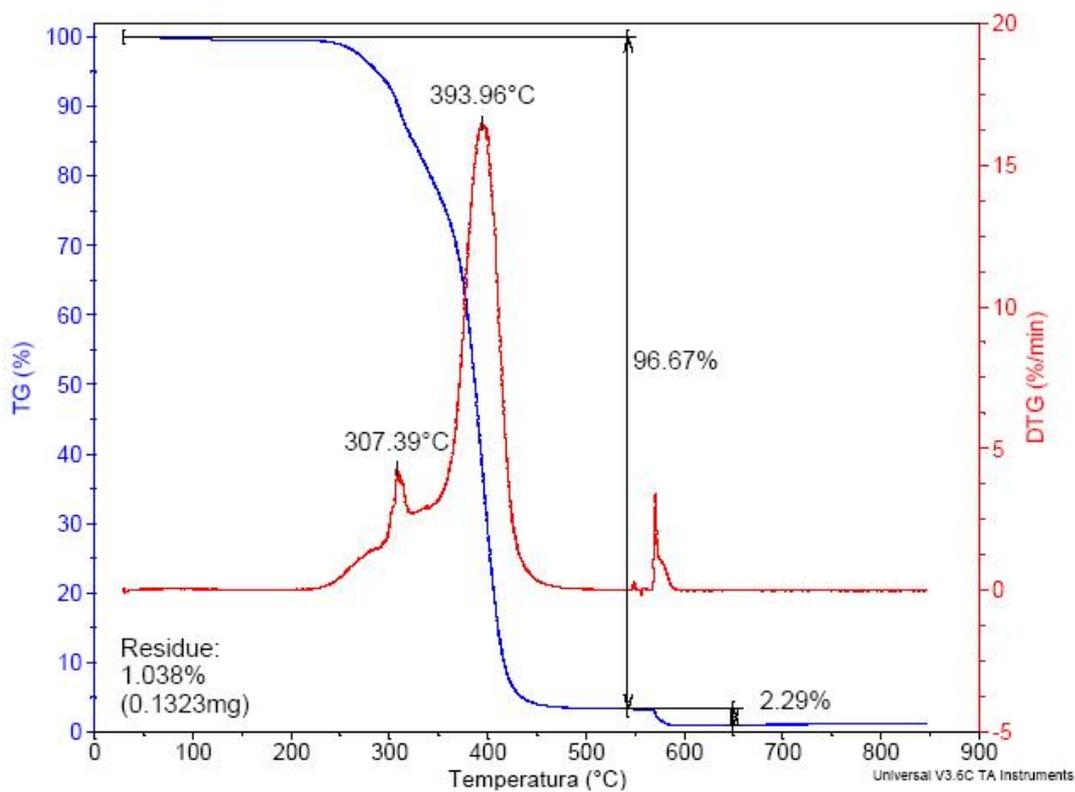


Anexo B – Termogravimetria (TG)

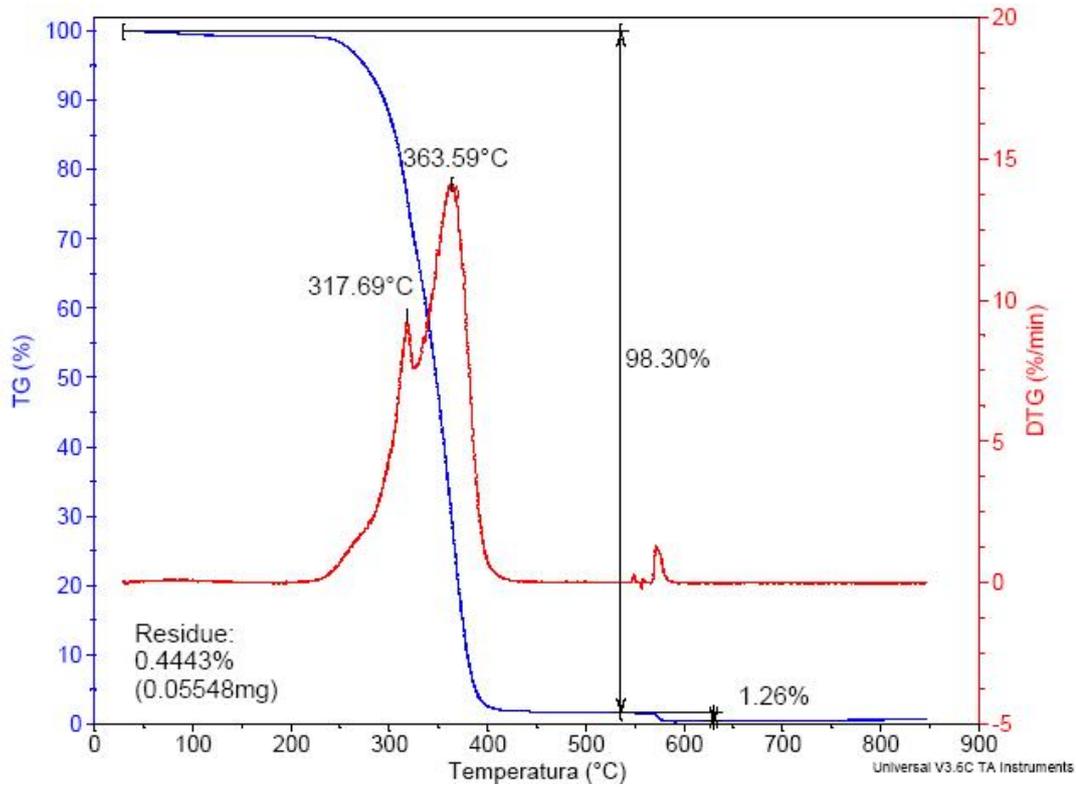
B1 – TG formulação 01



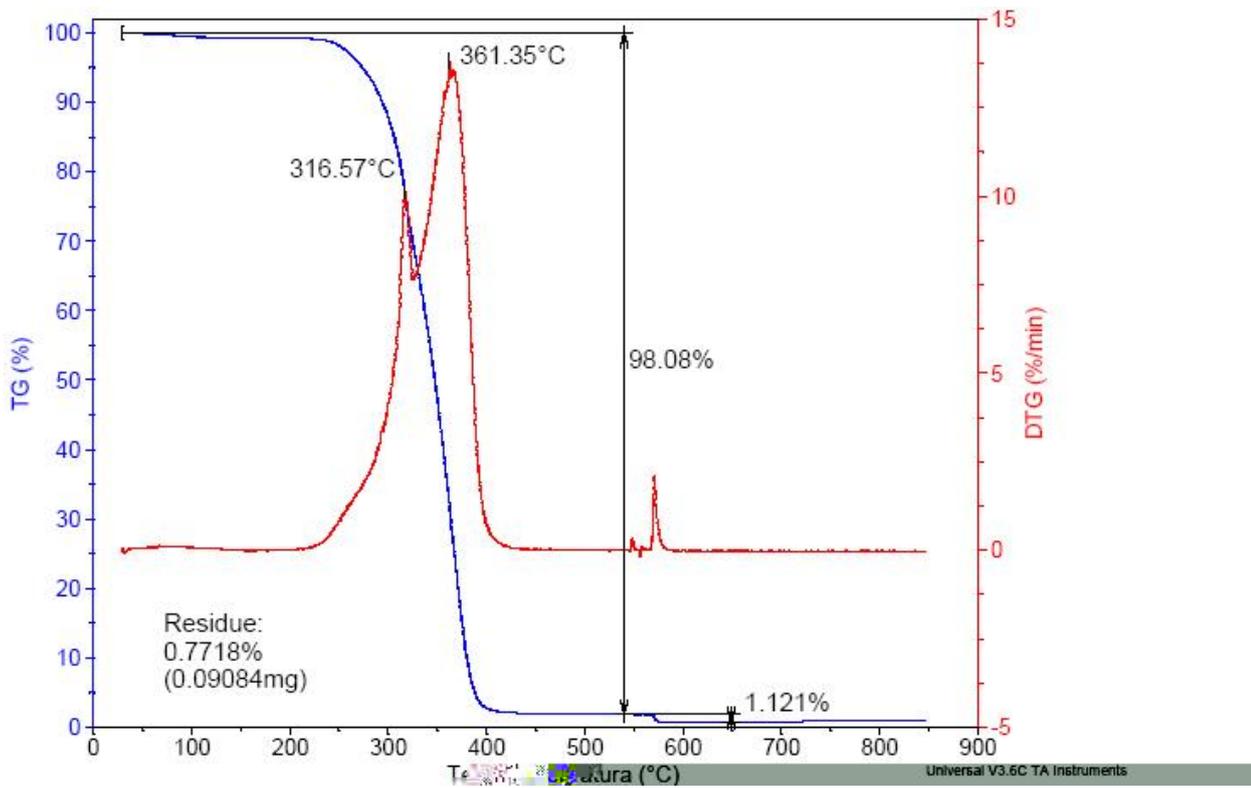
B2 – TG formulação 02



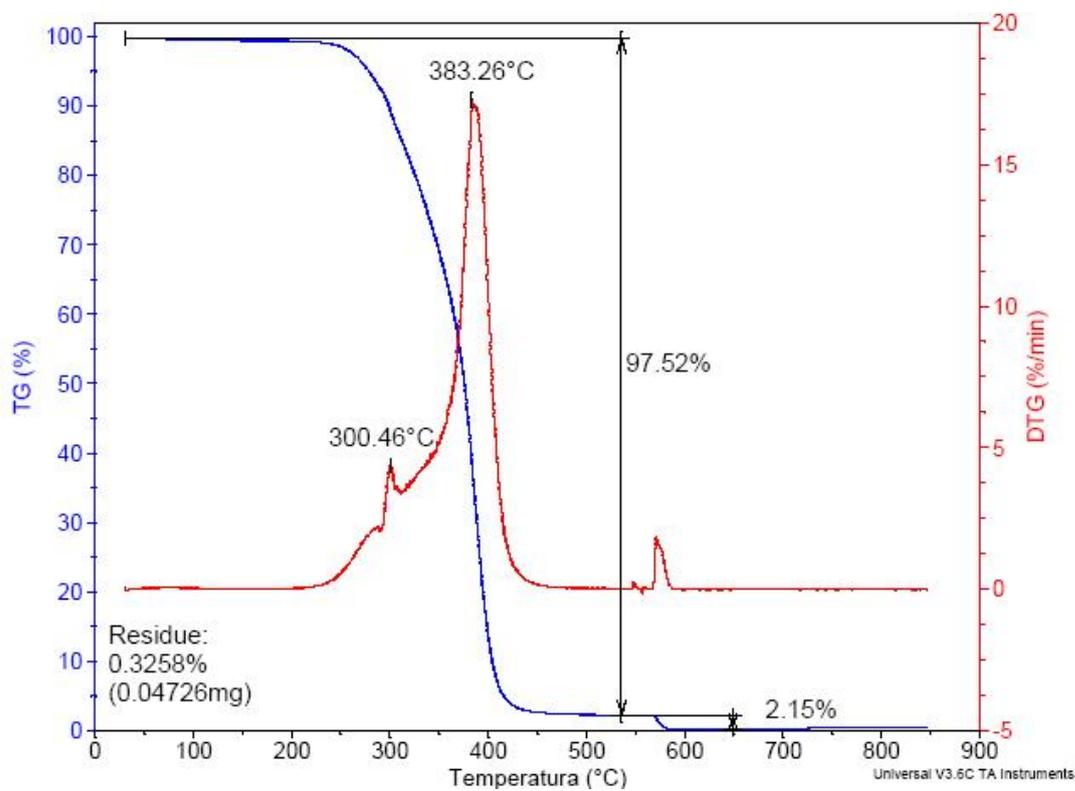
B3 – TG formação 03



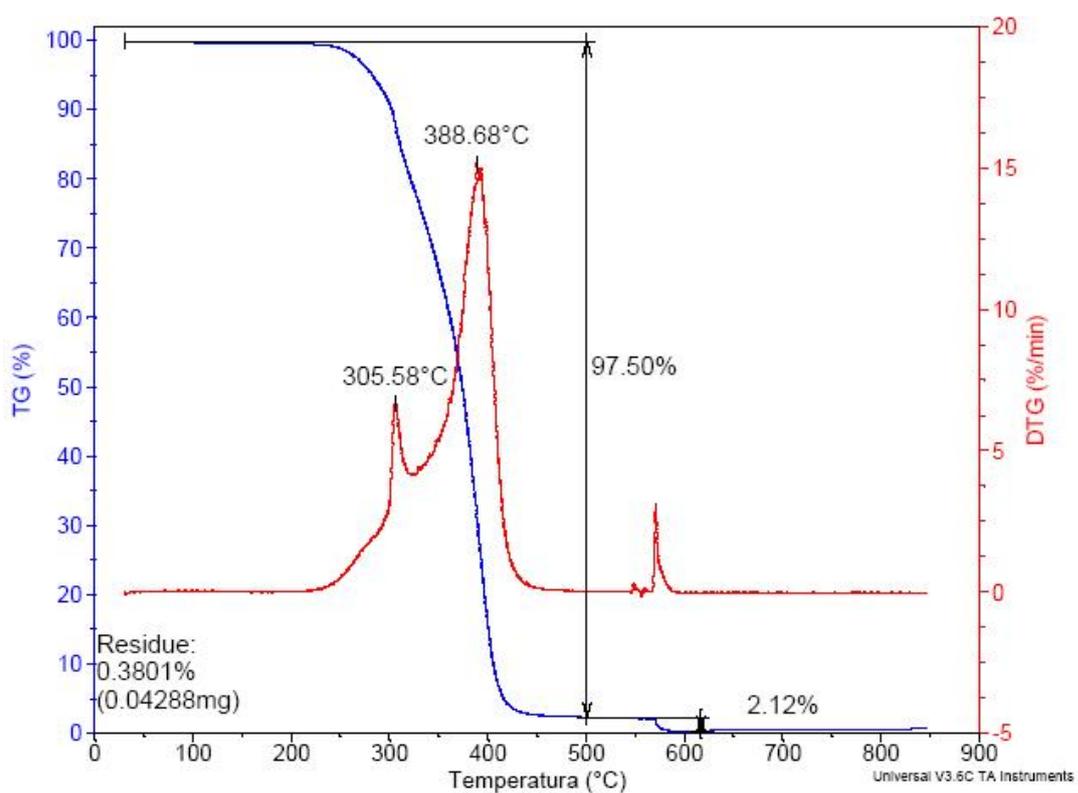
B4 – TG formação 04



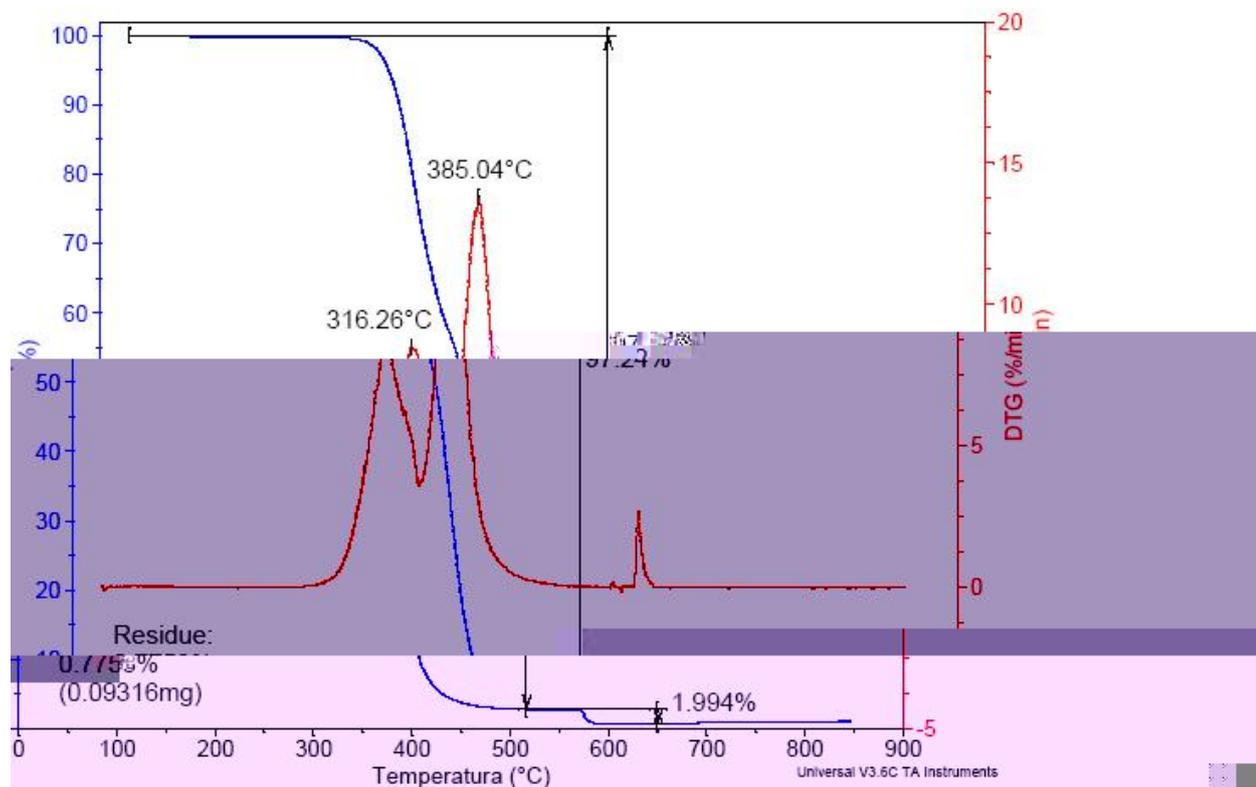
B5 – TG formação 05



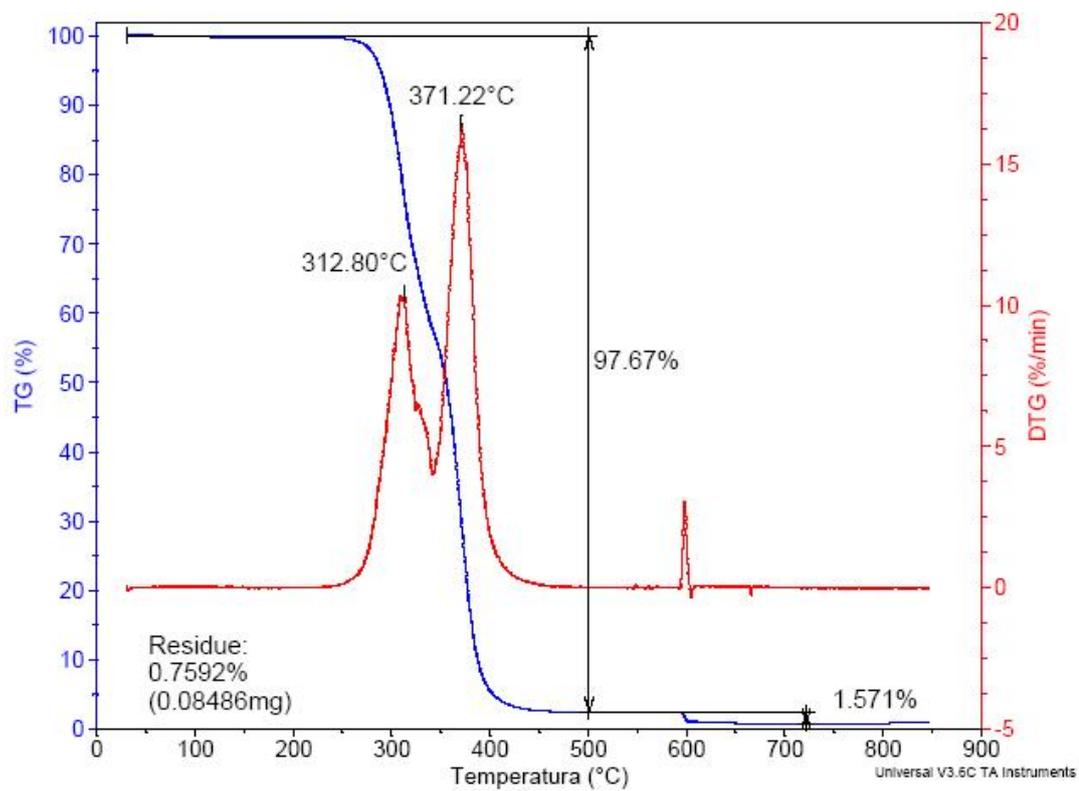
B6 – TG formação 06



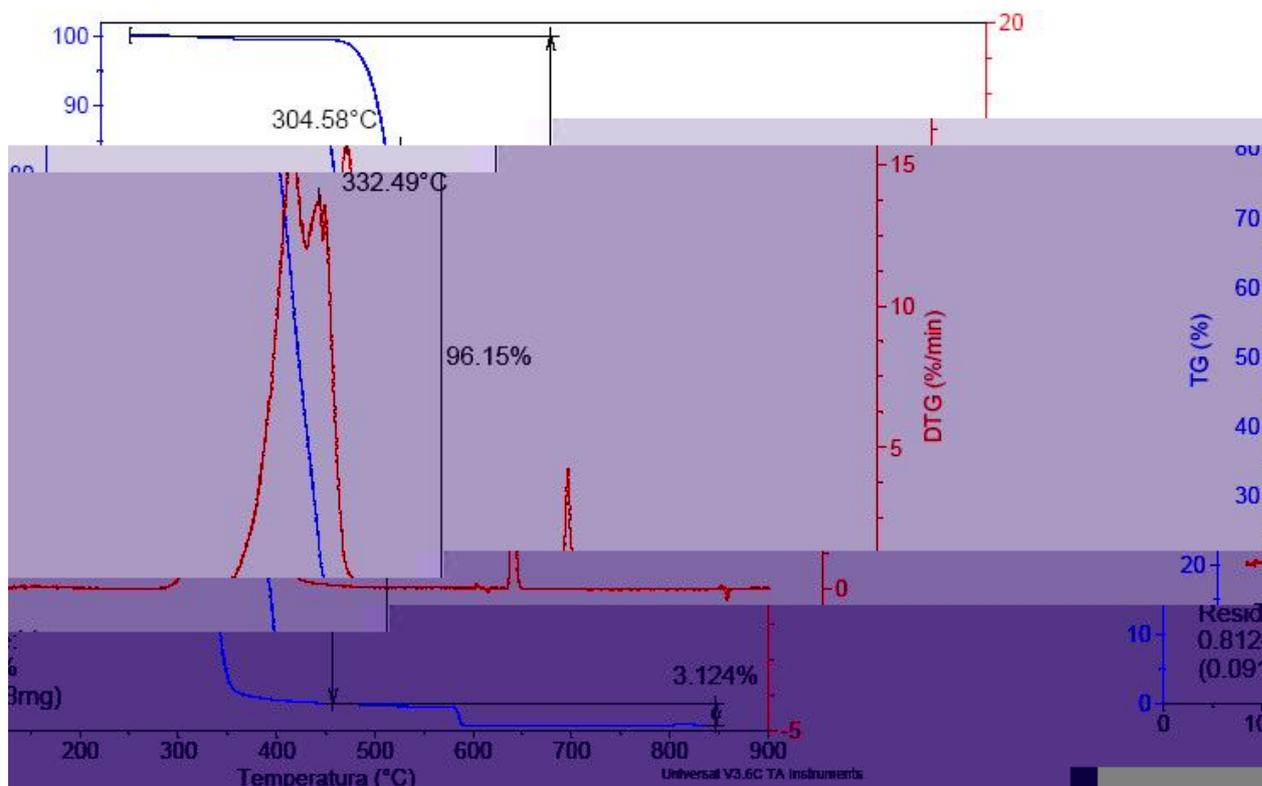
B7 – TG formação 07



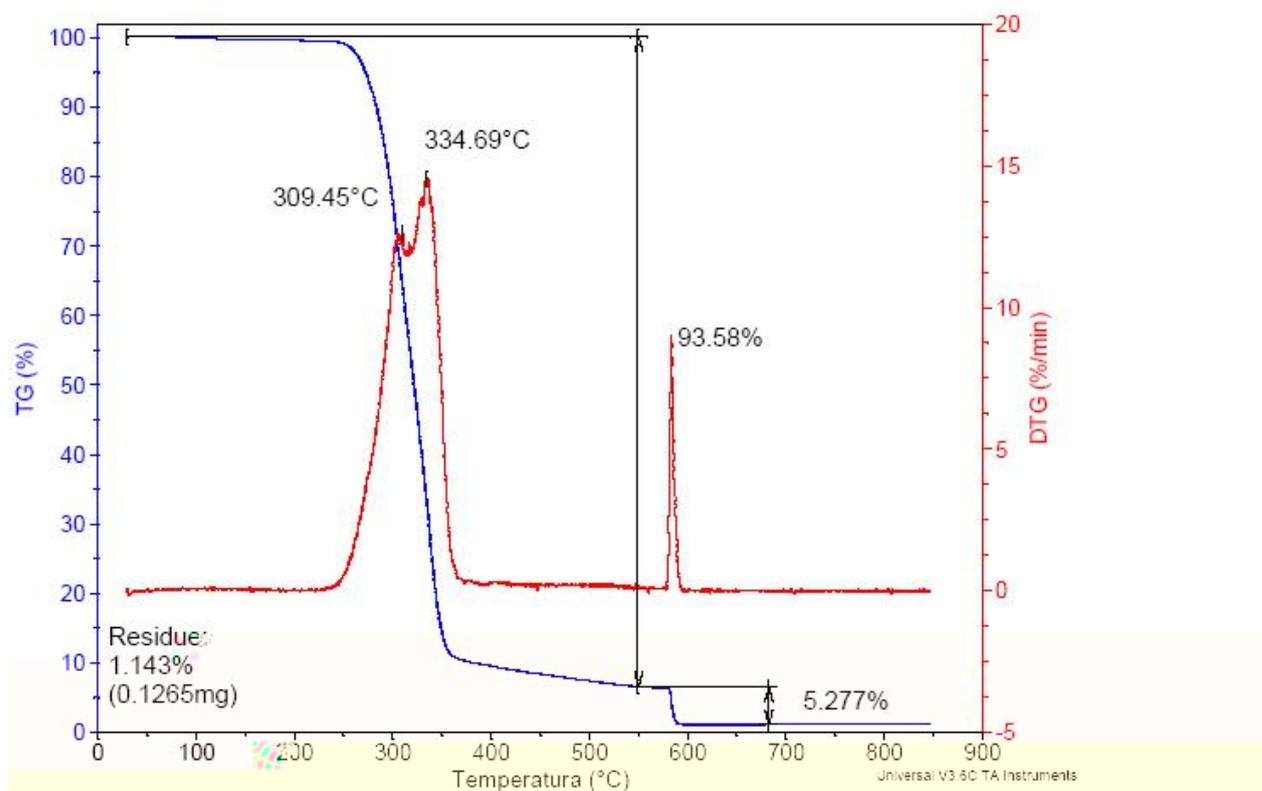
B8 – TG formação 08



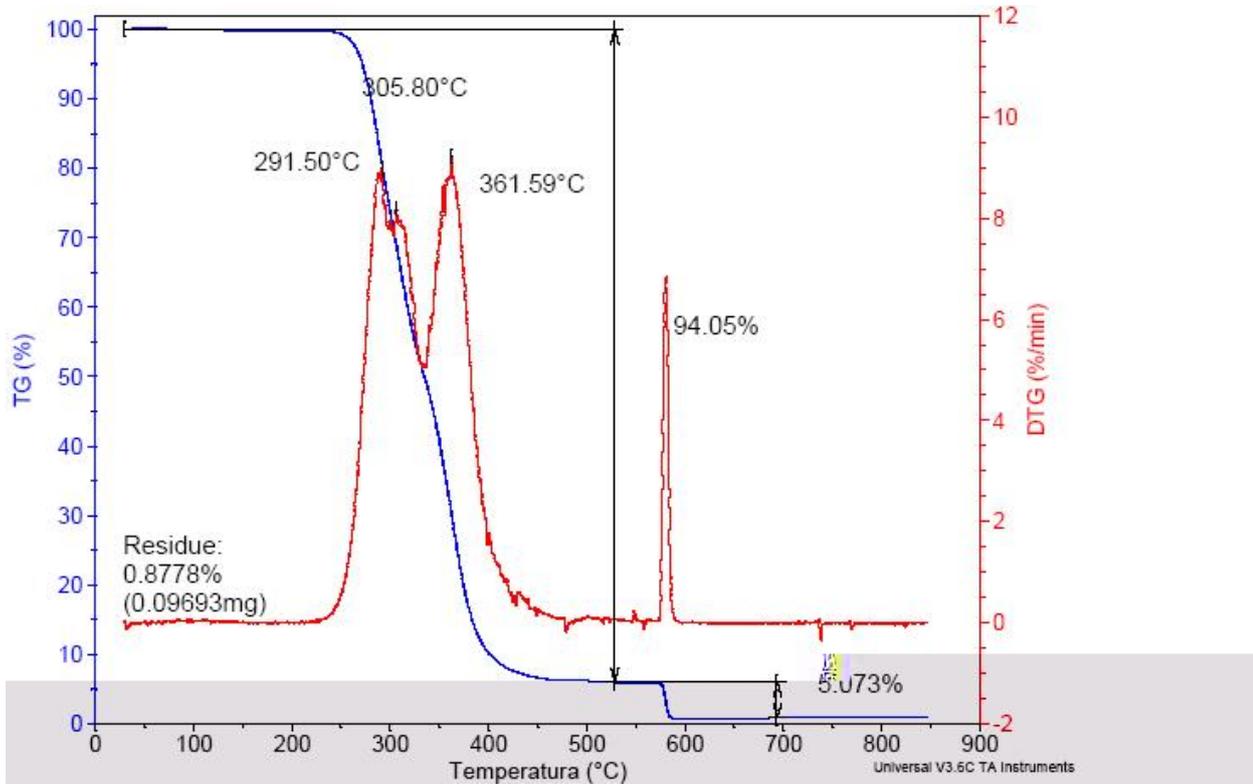
B9 – TG formação 09



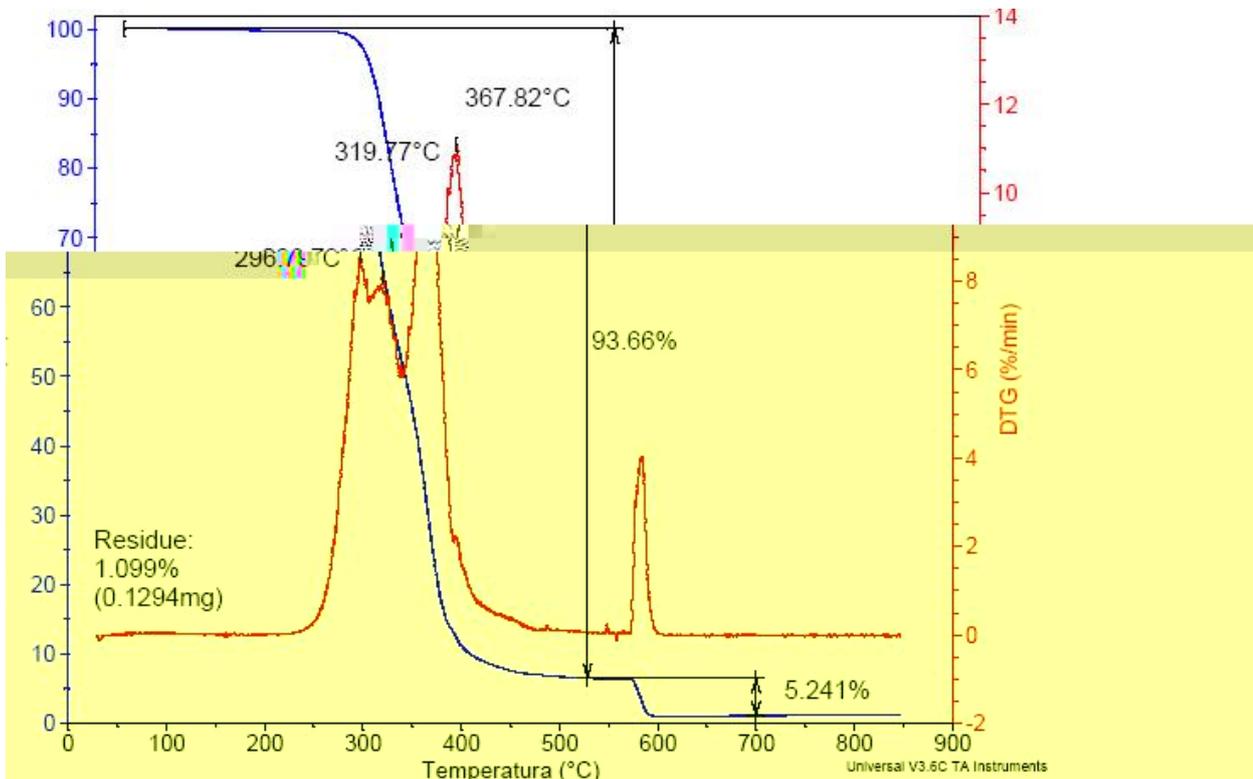
B10 – TG formação 10



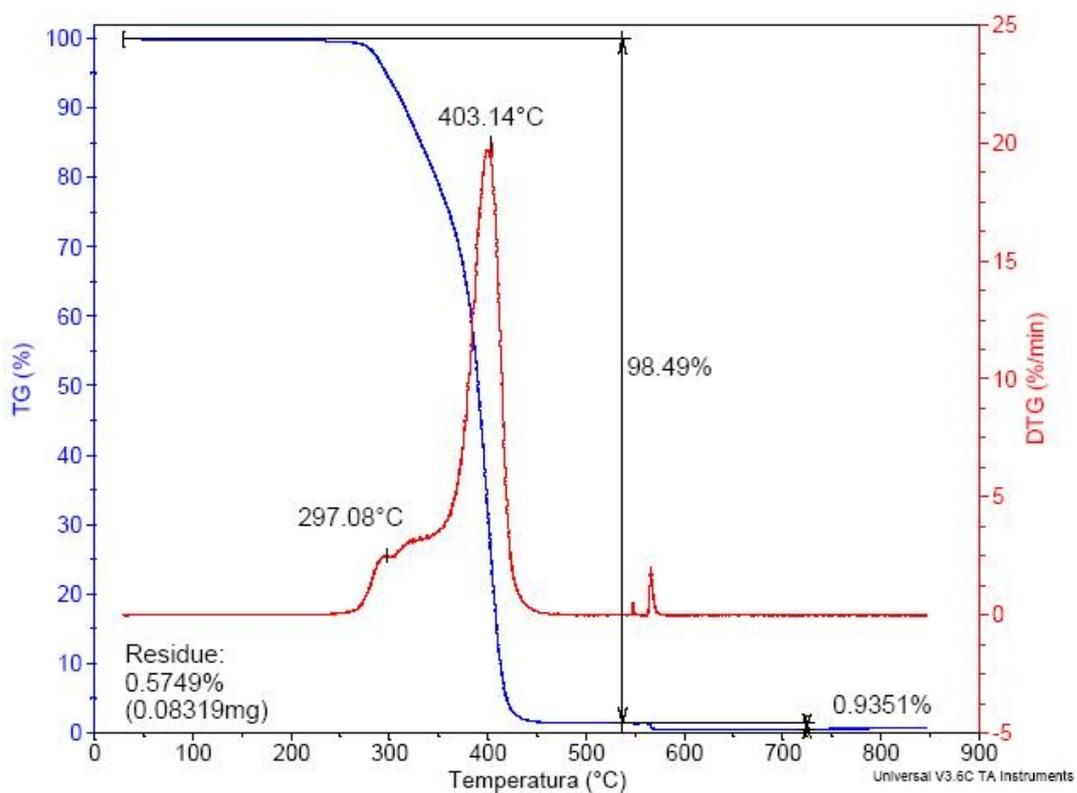
B11 – TG formulação 11



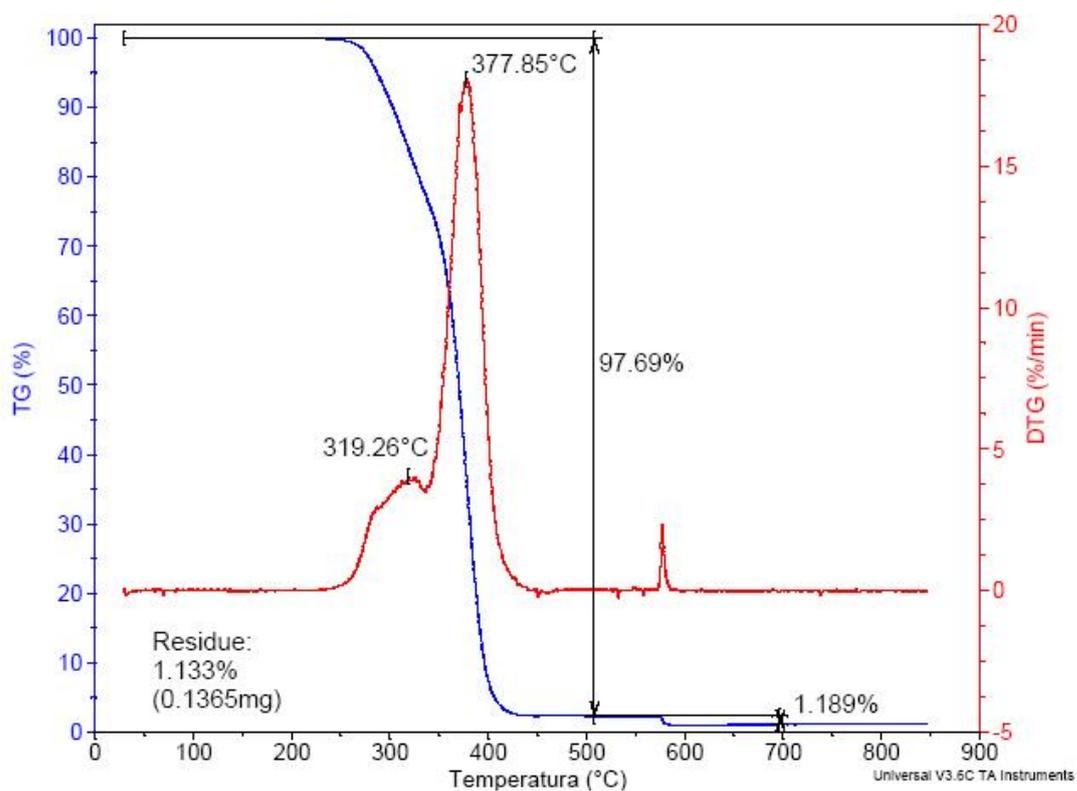
B12 – TG formulação 12



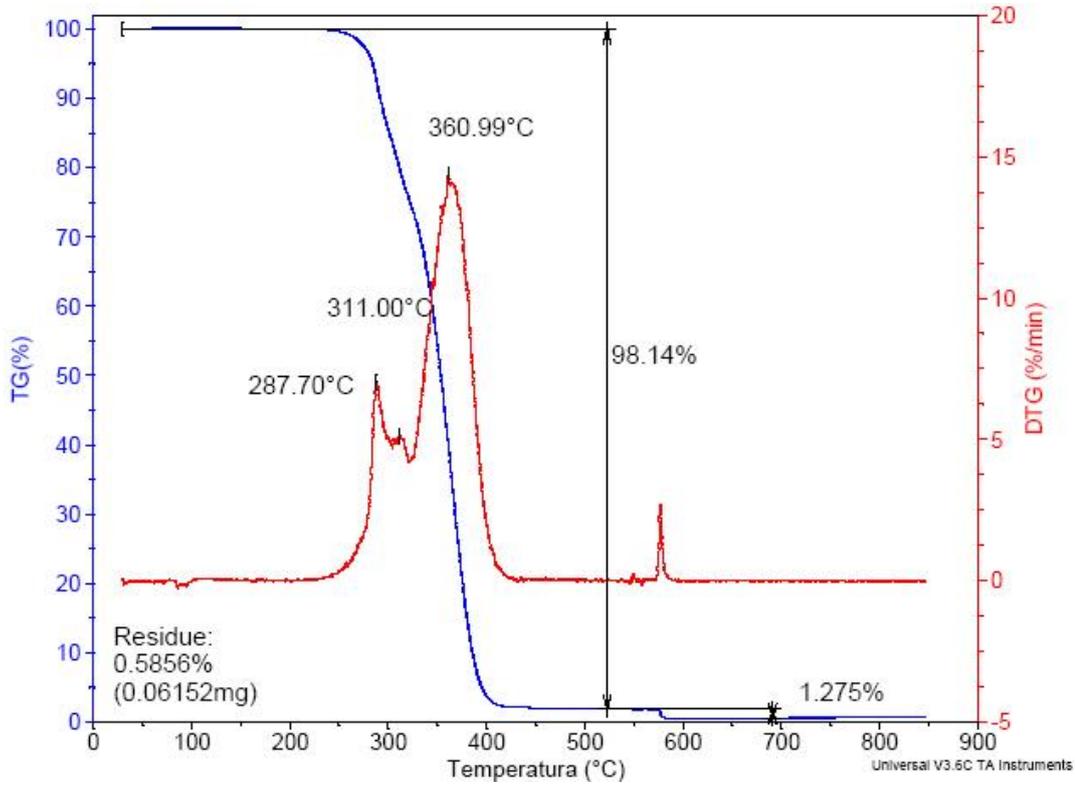
B13 – TG formulação 13



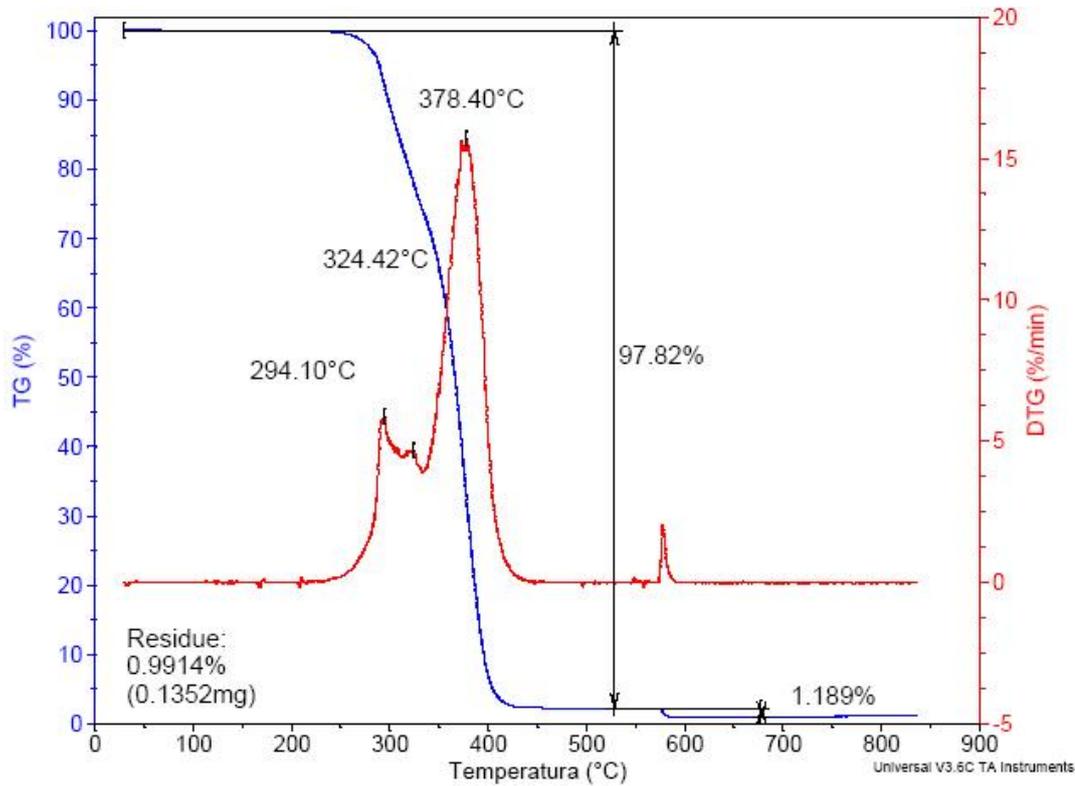
B14 – TG formulação 14



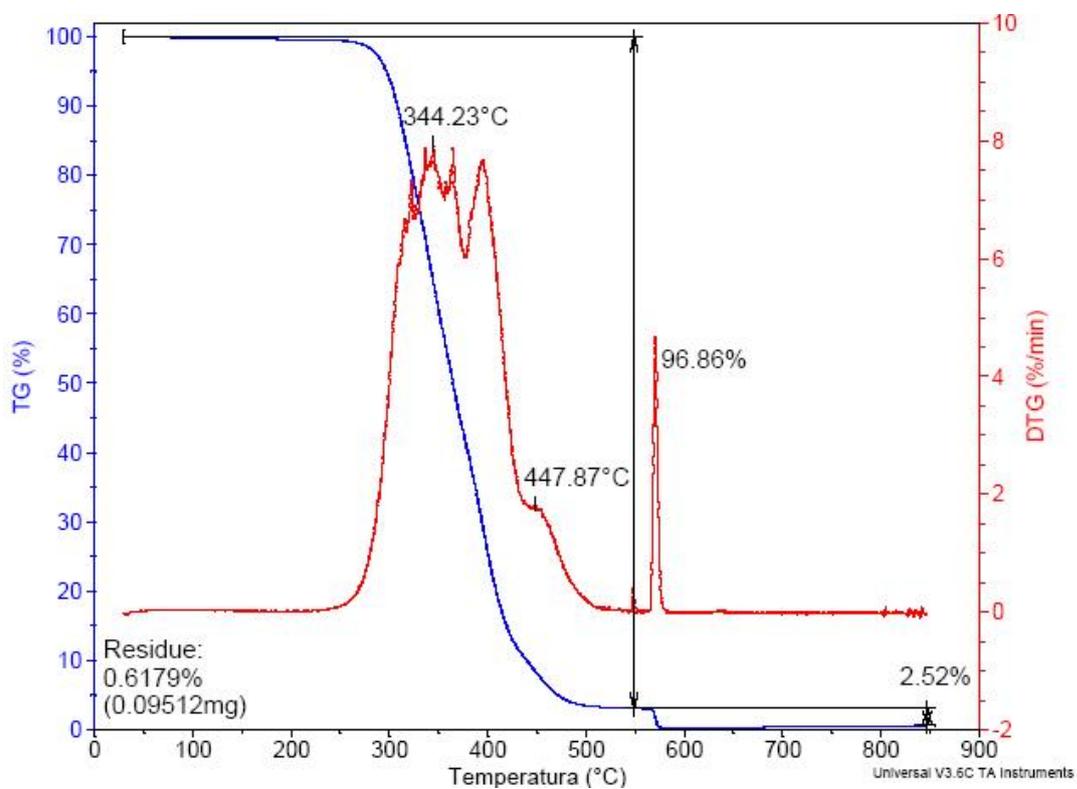
B15 – TG formulação 15



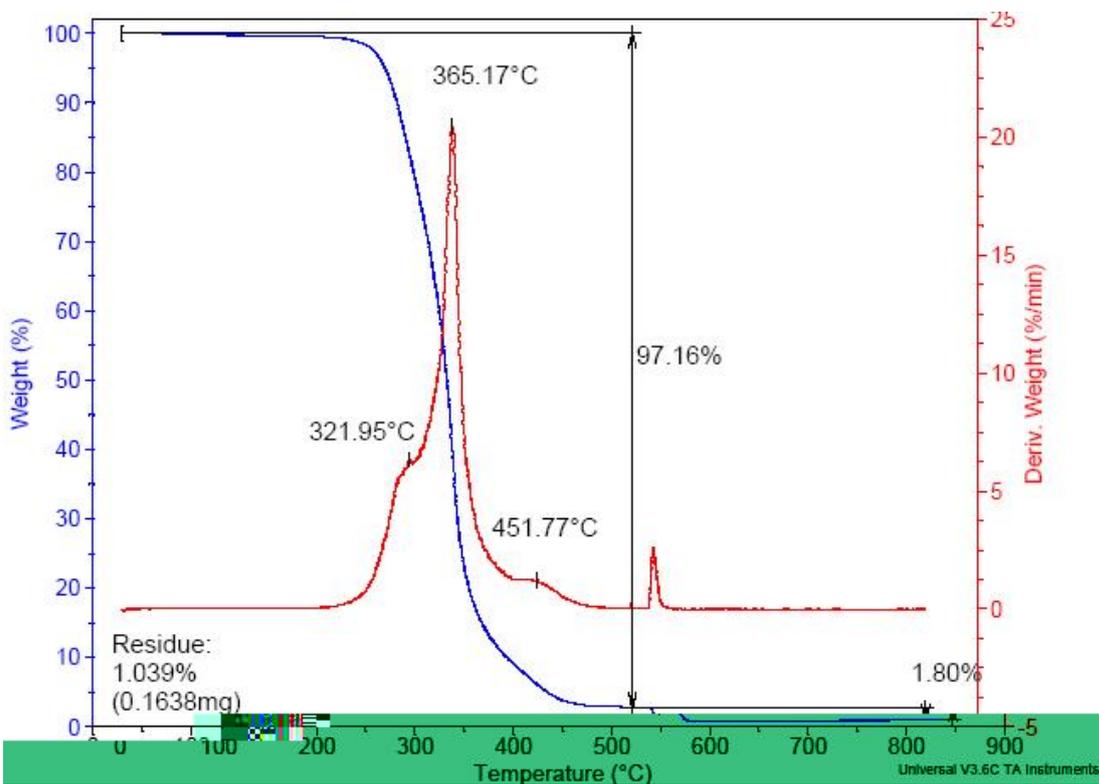
B16 – TG formulação 16



B17 – TG formulação 17

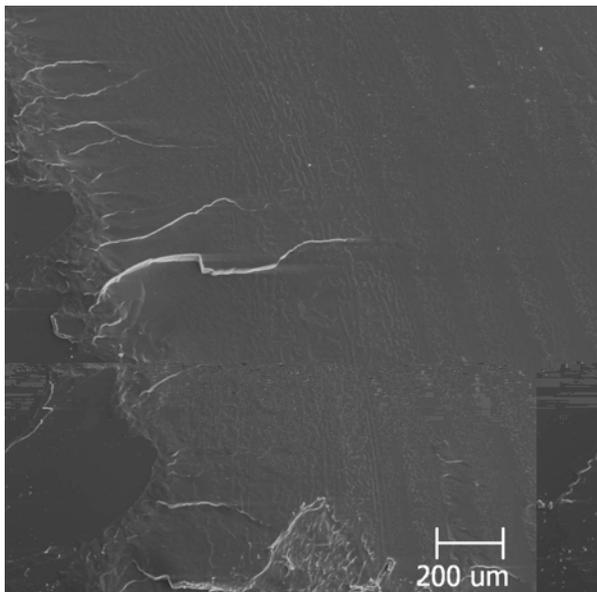


B18 – TG formulação 18



Anexo C – Fratura Frágil

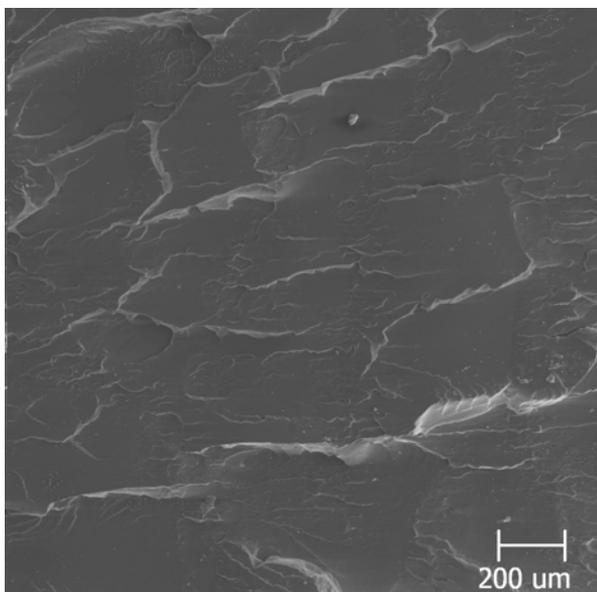
C1 – Fratura frágil: a) Formulação 01 vista geral, b) Formulação 01 vista detalhada, c) Formulação 02 vista geral e d) Formulação 02 vista detalhada.



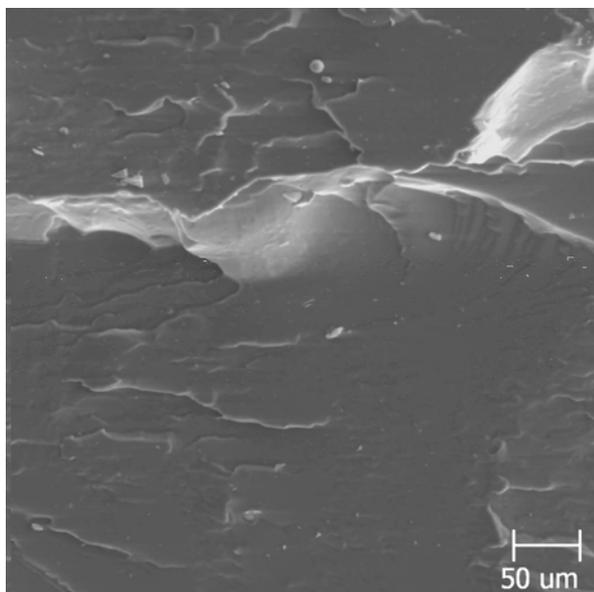
a)



b)

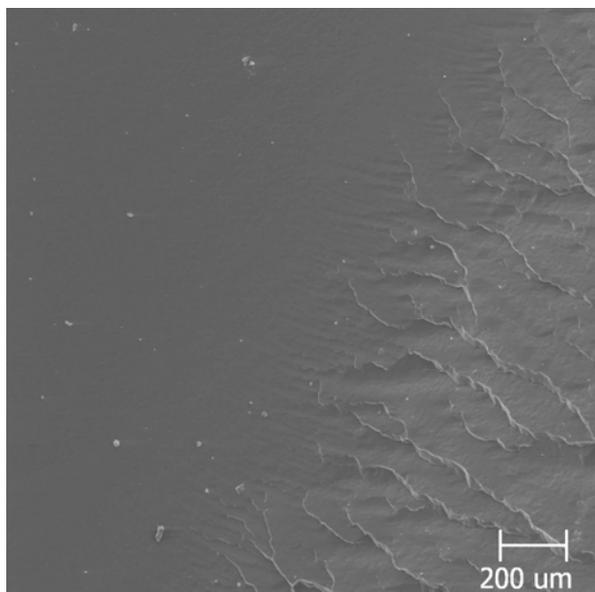


c)

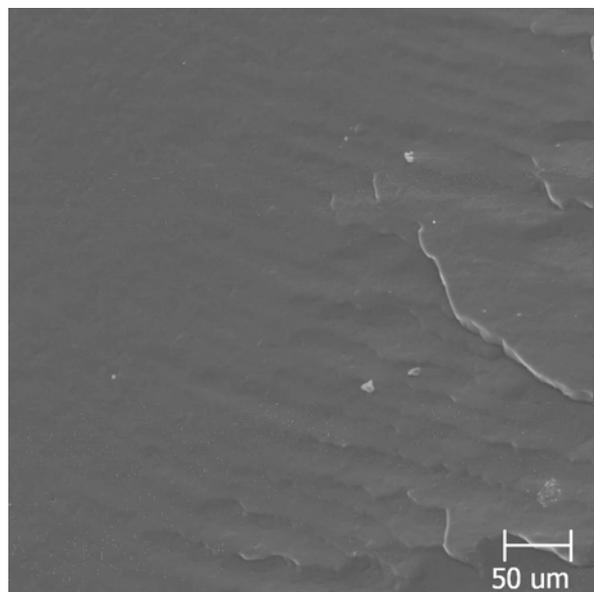


d)

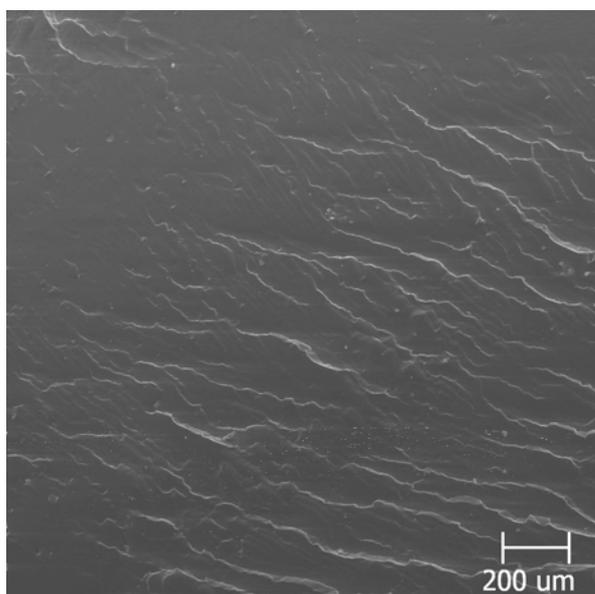
C2 – Fratura Frágil: a) Formulação 03 vista geral, b) Formulação 03 vista detalhada, c) Formulação 04 vista geral e d) Formulação 04 vista detalhada.



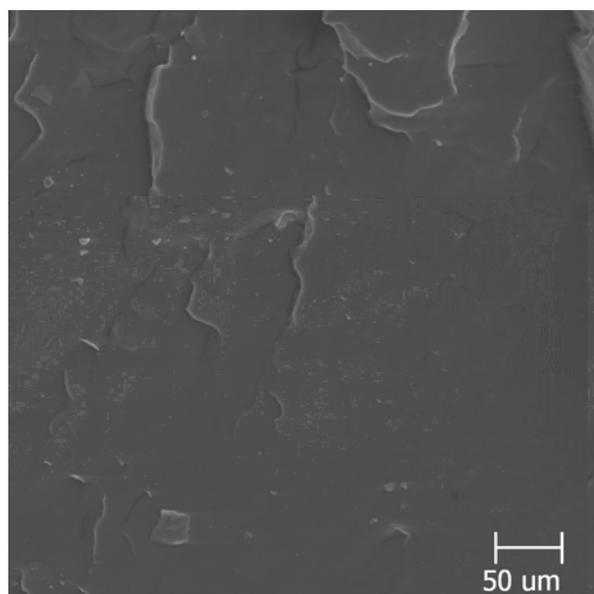
a)



b)

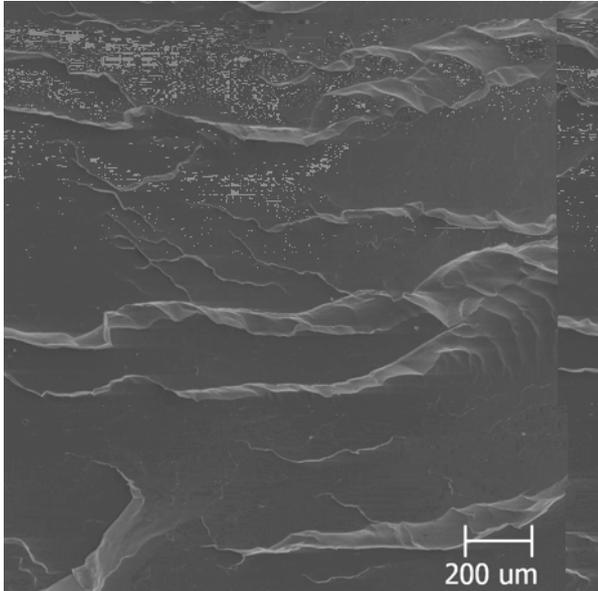


c)

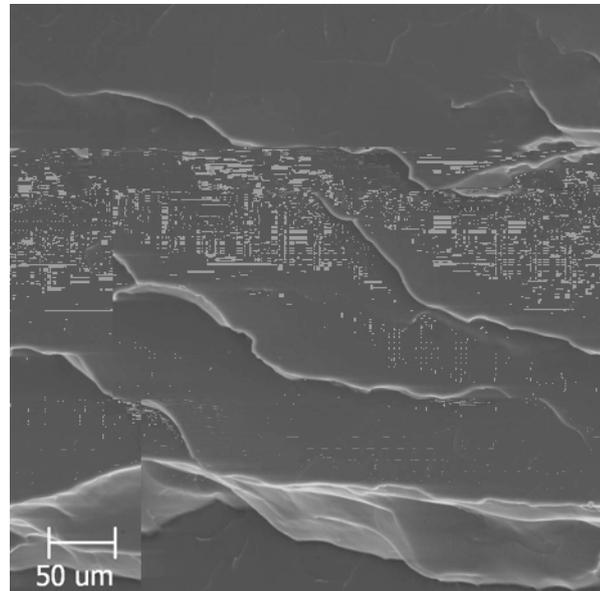


d)

C3 – Fratura Frágil: a) Formulação 05 vista geral, b) Formulação 05 vista detalhada, c) Formulação 06 vista geral e d) Formulação 06 vista detalhada.



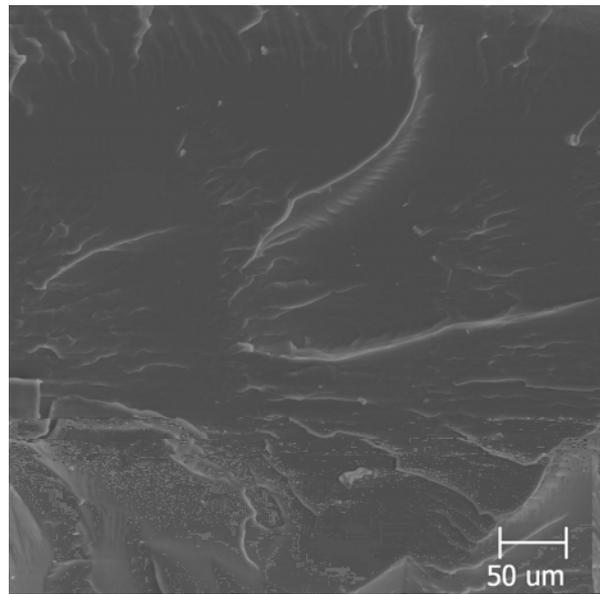
a)



b)

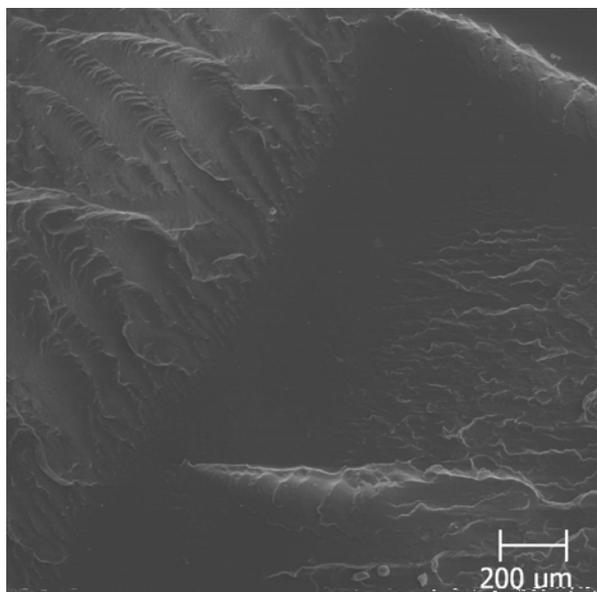


c)

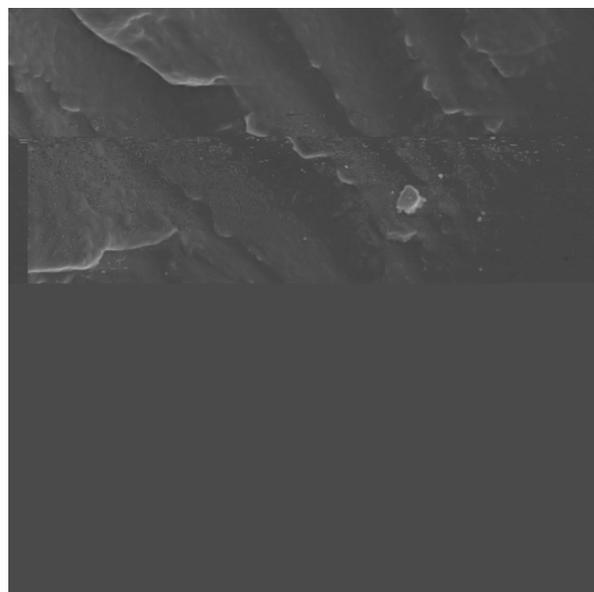


d)

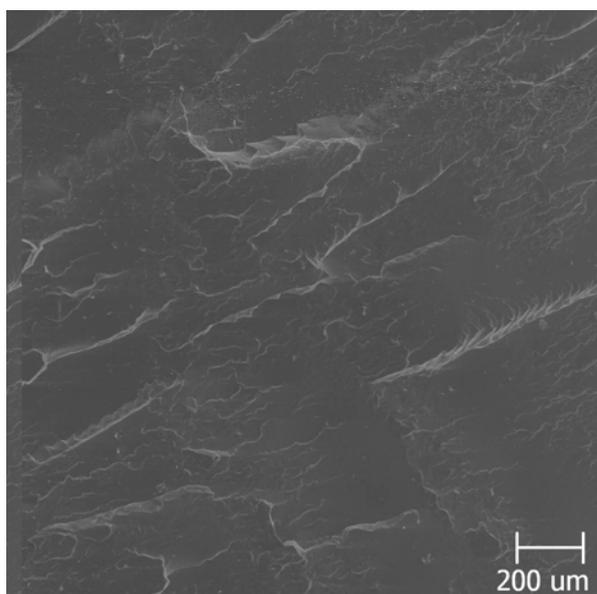
C4 – Fratura Frágil: a) Formulação 07 vista geral, b) Formulação 07 vista detalhada, c) Formulação 08 vista geral e d) Formulação 08 vista detalhada.



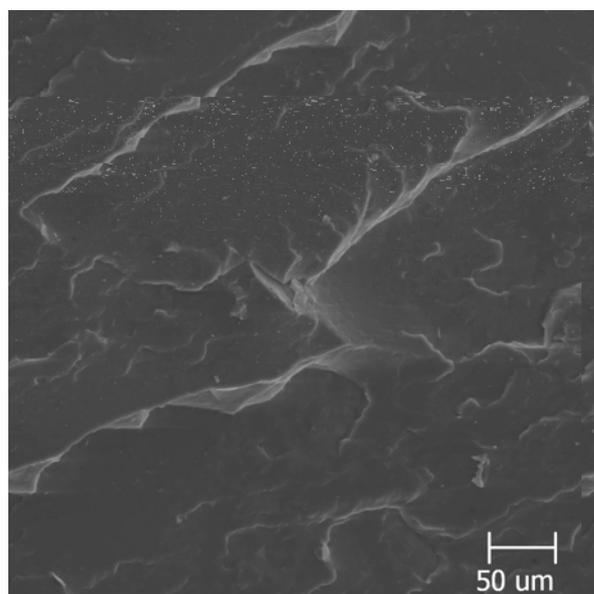
a)



b)

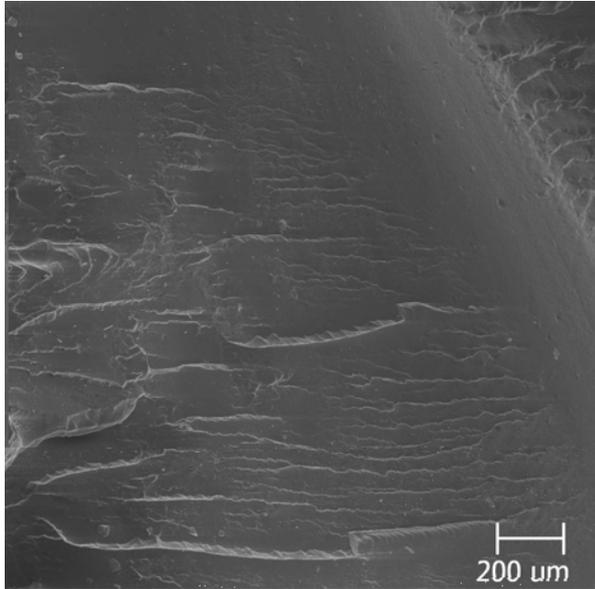


c)

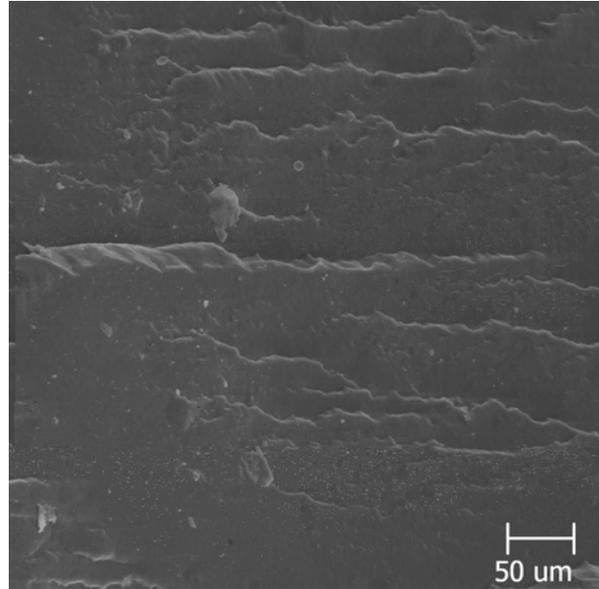


d)

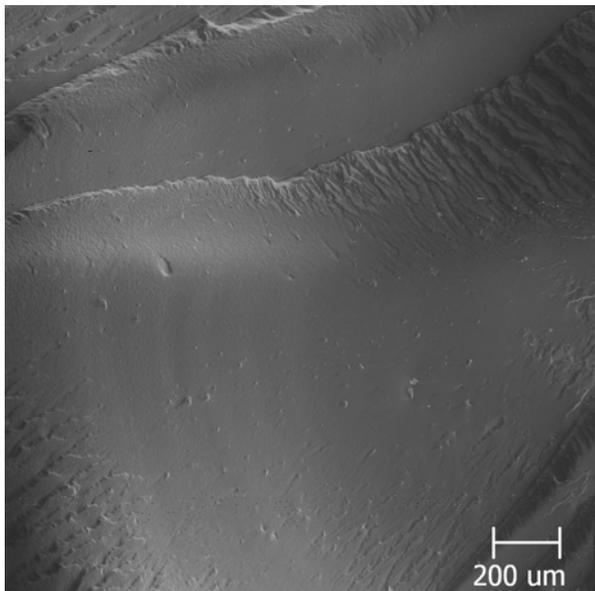
C5 – Fratura Frágil: a) Formulação 09 vista geral, b) Formulação 09 vista detalhada, c) Formulação 10 vista geral e d) Formulação 10 vista detalhada.



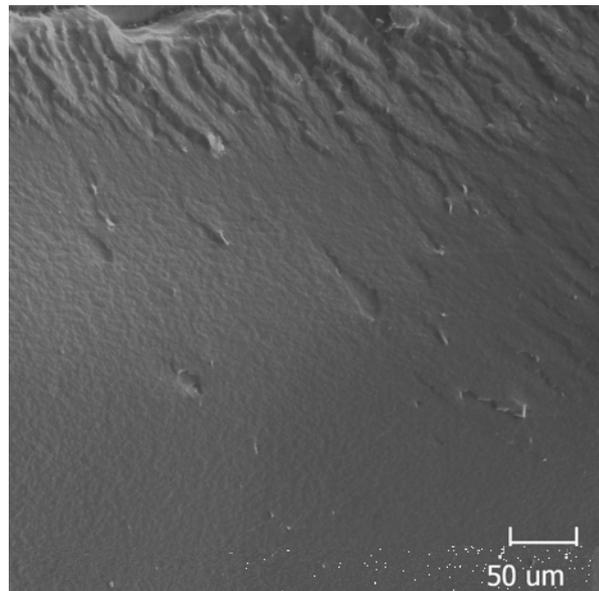
a)



b)

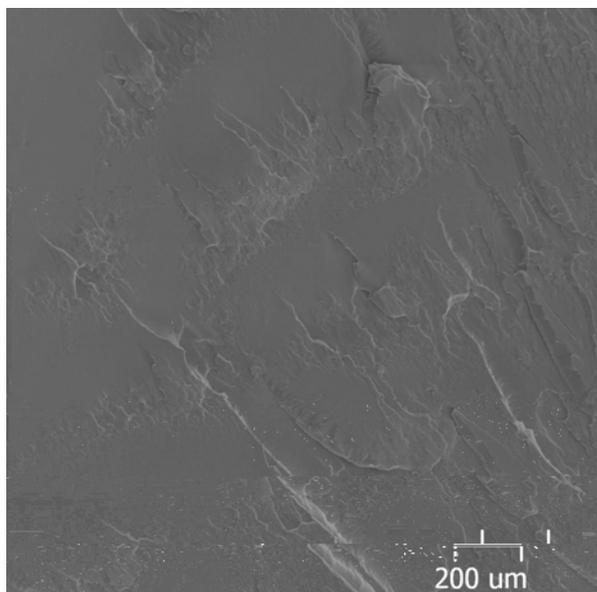


c)

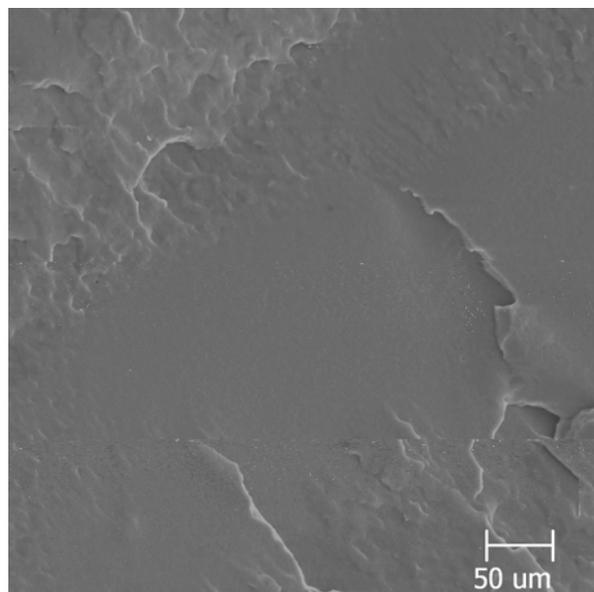


d)

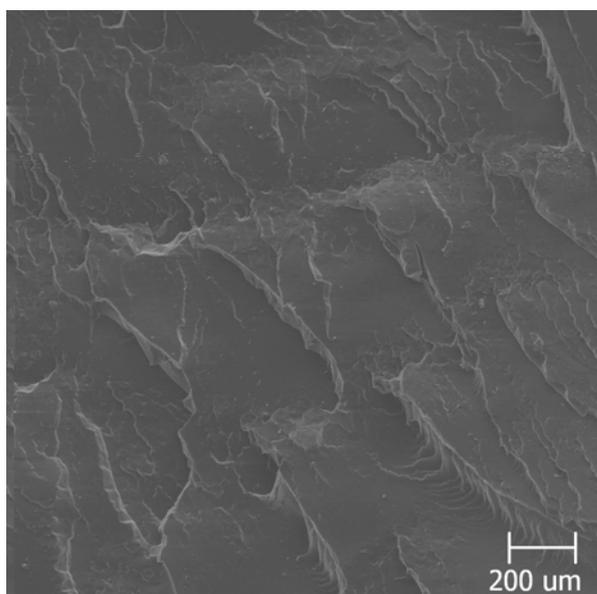
C6 – Fratura Frágil: a) Formulação 11 vista geral, b) Formulação 11 vista detalhada, c) Formulação 12 vista geral e d) Formulação 12 vista detalhada.



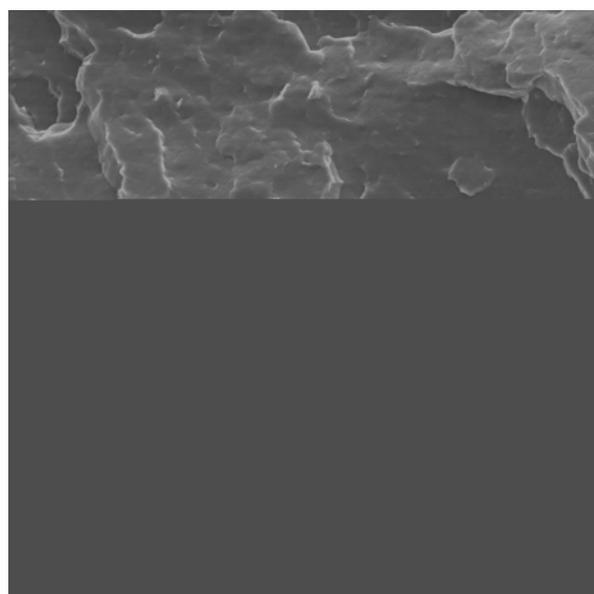
a)



b)

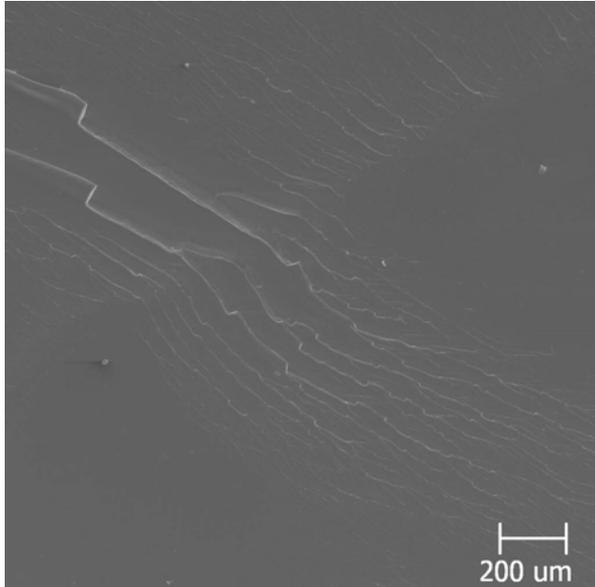


c)

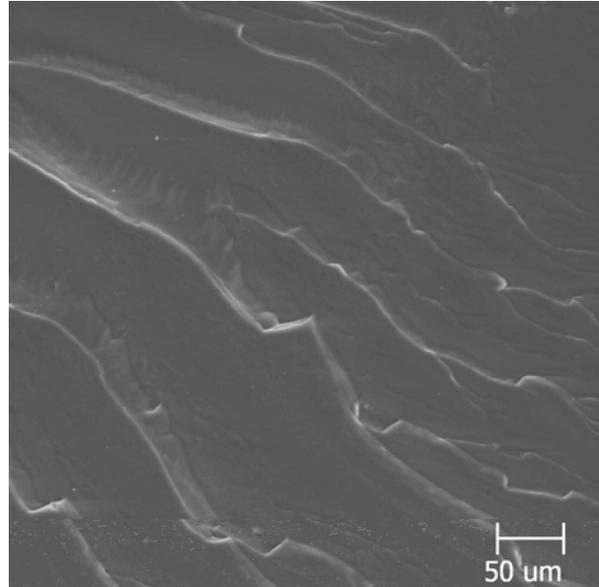


d)

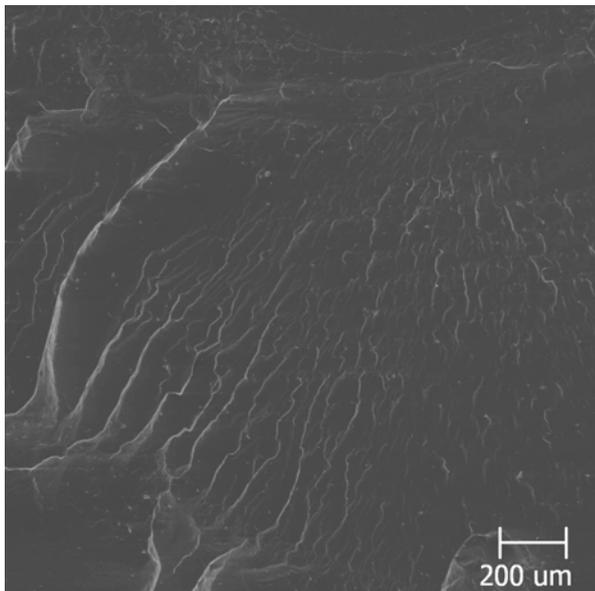
C7 – Fratura Frágil: a) Formulação 13 vista geral, b) Formulação 13 vista detalhada, c) Formulação 14 vista geral e d) Formulação 14 vista detalhada.



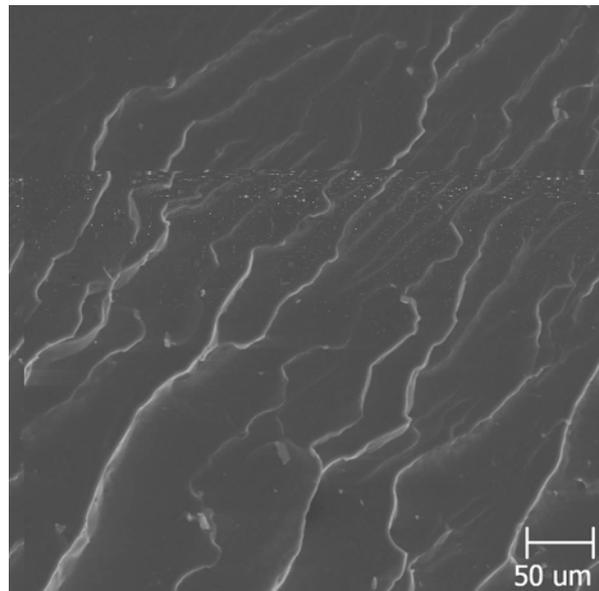
a)



b)

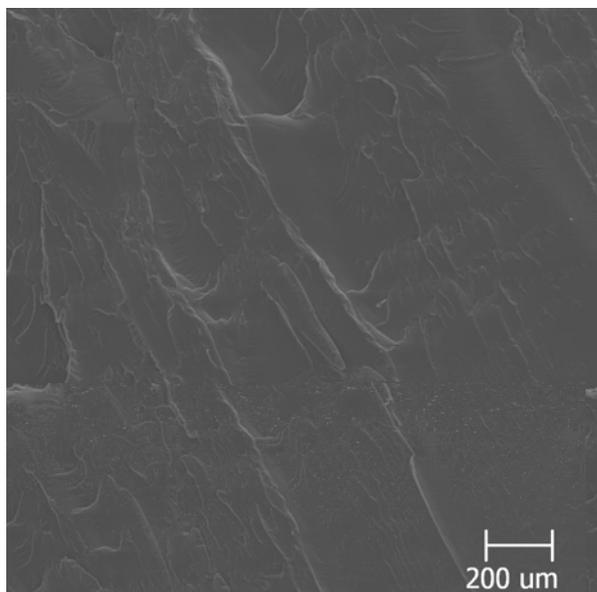


c)

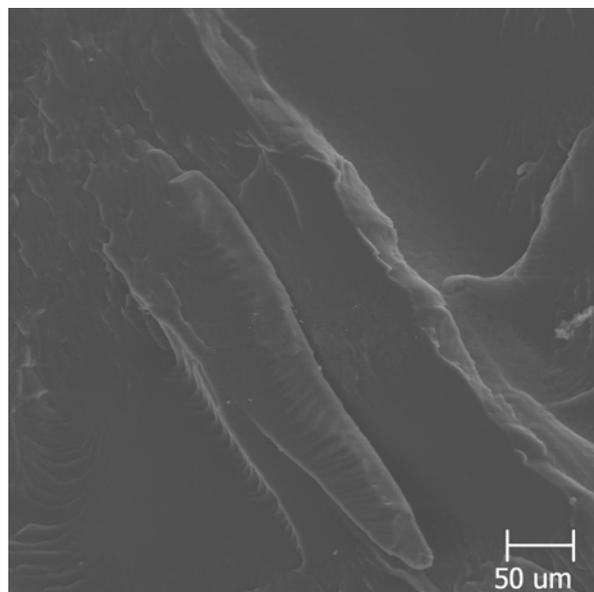


d)

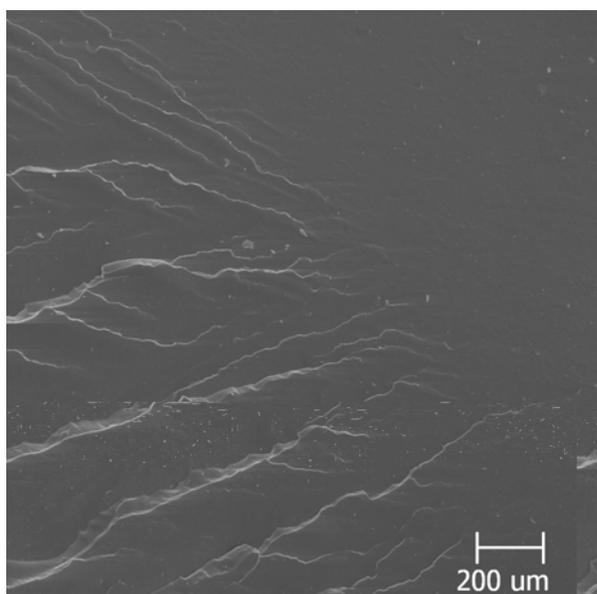
C8 – Fratura Frágil: a) Formulação 15 vista geral, b) Formulação 15 vista detalhada, c) Formulação 16 vista geral e d) Formulação 16 vista detalhada.



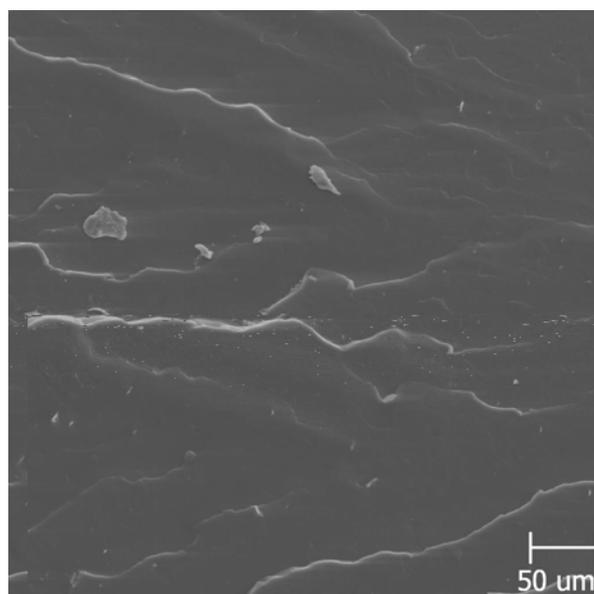
a)



b)

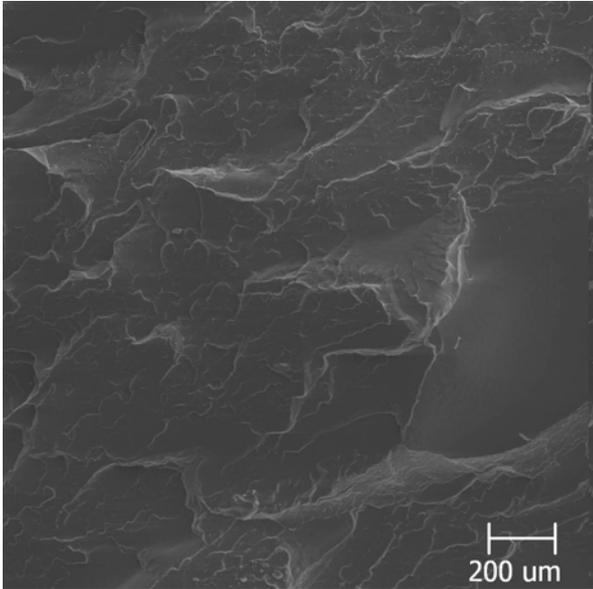


c)

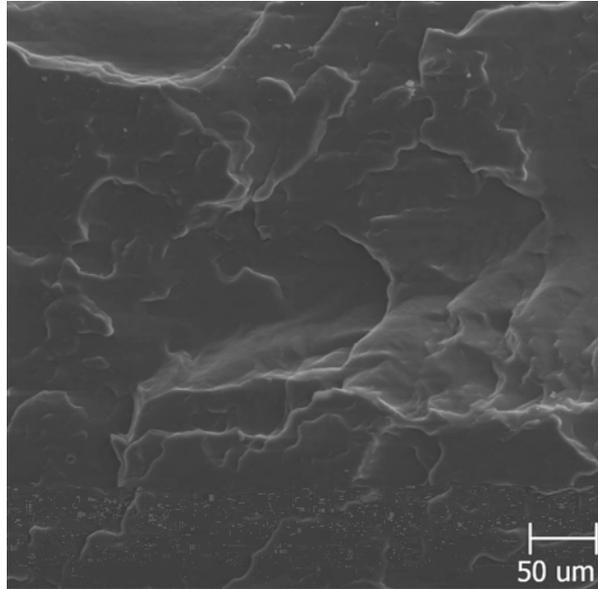


d)

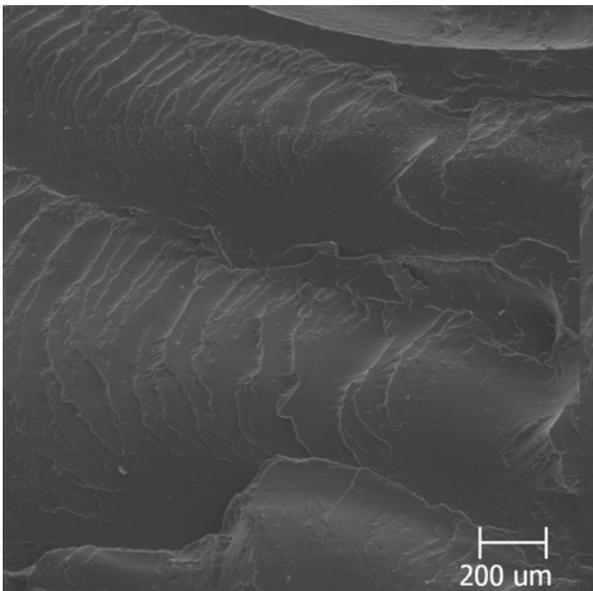
C9 – Fratura Frágil: a) Formulação 17 vista geral, b) Formulação 17 vista detalhada, c) Formulação 18 vista geral e d) Formulação 18 vista detalhada.



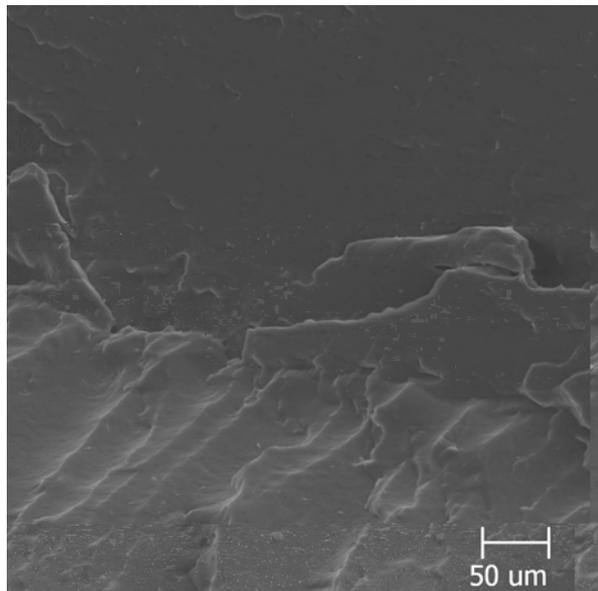
a)



b)



c)



d)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)