

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

FACUNDO JAVIER WEDEKAMPER

**AVALIAÇÃO DE RESINAS EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM *END FITTINGS*
DE DUTOS FLEXÍVEIS**

Porto Alegre
2017

FACUNDO JAVIER WEDEKAMPER

**AVALIAÇÃO DE RESINAS EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM END FITTINGS
DE DUTOS FLEXÍVEIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof^o Dr. Afonso Reguly

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-reitor: Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Wedekamper, Facundo Javier
AVALIAÇÃO DE RESINAS EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM END
FITTINGS DE DUTOS FLEXÍVEIS / Facundo Javier
Wedekamper. -- 2017.
104 f.

Orientador: Afonso Reguly.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Resina Epóxi. 2. Análise multicritério. 3. End
Fittings. I. Reguly, Afonso, orient. II. Título.

FACUNDO JAVIER WEDEKAMPER

**AVALIAÇÃO DE RESINAS EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM *END FITTINGS*
DE DUTOS FLEXÍVEIS**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Bancada Examinadora designada pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof^o Dr. Afonso Reguly

Prof^o Dr. Carlos Pérez Bergmann - Coordenador PPGE3M

BANCA EXAMINADORA

Dra. Joseane Ortiz Breitenbach - UFRGS

Prof^a Dra. Lisiane Trevisan - IFRS

Dra. Thaís Machado Farias - UFRGS

Dedico esta dissertação aos meus pais, Arturo Wedekamper e Teresa L. Machel, pela educação e preparação que me deram para fazer frente à vida, e por seu apoio incondicional em todos os meus desafios.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker pela orientação e por sua contribuição proporcionada neste trabalho.

Ao Professor Dr. Afonso Reguly pela orientação, ajuda e oportunidade cedida para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS e ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M pela oportunidade de desenvolver um trabalho de pesquisa.

A Karina B. Buckmayer pelo incansável apoio e auxílio nos momentos complicados ao longo de toda a realização deste trabalho.

Ao parceiro e colega MsC. Diego A. Lorio pela constante imensa ajuda e assistência incondicional desde o início até o final da realização deste trabalho.

Ao MsC. Facundo S. López, MsC. Fabiano Bertoni e MsC. Guillermo Mudry pela confiança, colaboração e contribuição na elaboração deste trabalho.

Ao grande grupo de professores, funcionários e alunos que compartilharam o seu tempo comigo no LAMEF - Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aos colegas do Grupo Tecnologia Submarina - TS do LAMEF, Manuel A. Suarez, Tiago Brun Coser, Marco A. Polo, Frederico Wallauer, Robson Brzostec, Felipe Aguiar e Facundo Arguello pela ajuda na realização dos ensaios, pela constante parceria e os conhecimentos compartilhados.

A Elaine S. Marczynski e ao pessoal da Universidade de Caxias do Sul - UCS pela ajuda com os ensaios de análise térmica.

RESUMO

Nas extremidades dos dutos flexíveis utilizados na indústria petroleira *offshore* são instalados os *end fittings*, ou conectores. Uma parte fundamental deste componente é o sistema de ancoragem, que consiste nos arames de aço da armadura de tração embebidos em resina epóxi, onde seu propósito é transmitir os esforços que provêm do duto. Este estudo tem como objetivo apresentar uma avaliação de três diferentes resinas epóxi (Huntsman: SW404/HY404, AW4804/HW4804 e XAW1395/HY950) comparando as propriedades mecânicas e a influência do ambiente de serviço, a fim de definir qual melhor se adequa para este fim. As propriedades mecânicas das resinas epóxi foram determinadas através de ensaios de compressão, tração, cisalhamento, *pullout* e medições de dureza. Os denominados ensaios de *pullout* representam um modelo simplificado do sistema de ancoragem e possibilitam o estudo da interface entre a resina e o aço da armadura de tração. Para avaliar o efeito da exposição do polímero às condições ambientais de serviço, amostras foram envelhecidas numa solução de água marinha na temperatura constante de 60°C, durante um período de 6 meses. Após este período, realizaram-se ensaios de compressão, cisalhamento e *pullout*, cujos resultados foram comparados com os obtidos de amostras sem nenhum período de exposição.

A influência das elevadas temperaturas sobre a propriedade de adesão nas diferentes resinas foi avaliada mediante ensaios de *pullout* realizados à temperatura de 100°C. Além disto, foi realizada uma análise térmica através de ensaios de TGA e DMTA. Por fim, às propriedades determinadas nos diferentes ensaios e medições lhes foram atribuídas um peso quantitativo de acordo com sua importância dentro do sistema de ancoragem. Os valores das propriedades e seus pesos foram introduzidos a uma matriz de análise de multicritérios, que permitiu selecionar a resina epóxi com a melhor combinação de propriedades para ser aplicada em *end fittings*. Finalmente, é proposta a determinação de alguns parâmetros adicionais das resinas epóxi para complementar o estudo realizado.

Palavras-chave: Resina Epóxi, Análise multicritério, *End Fittings*.

ABSTRACT

End fittings are components that are installed at the ends of flexible pipes used in the offshore oil industry. A fundamental part of this component is the anchoring system, which consists of the steel wires of the tensile armour embedded in epoxy resin, which its purpose is to transmit the loads that come from the pipe. This study aims to present an evaluation of three different epoxy resins (Huntsman: SW404/HY404, AW4804/HW4804 e XAW1395/HY950), comparing the mechanical properties and studying the influence of the service environment, in order to define which material is best suited for this application. The mechanical properties of the epoxy resins were determined by tests such as compression, tensile, shear and pullout tests and hardness measurements. The pullout tests represent a simplified model of the anchoring system and they allow the study of the interface between the resin and the steel of the tensile armour. To evaluate the effect of the exposition of the polymer material to environmental conditions found in service, some samples were immersed in a bath of sea water at a constant temperature of 60°C during a period of 6 months. After this period, compression, shear and pullout tests were performed and the results were compared with those obtained from samples without degradation. The influence of the high temperatures on the adhesion property of the different epoxy resins was evaluated with pullout tests performed at a temperature of 100°C. Furthermore, a thermal analysis was realized through TGA and DMTA tests. Finally, to the properties determined in the different tests and measurements were given a quantitative weight according to their importance within the anchoring system. The values of the properties and their weights were introduced into a matrix of multicriterial analysis that allowed selecting the epoxy resin with the best combination of properties to be applied in end fittings. Finally, it was proposed the determination of other epoxy resins parameters to complement this study.

Keywords: Epoxy Resin, End Fittings, Multicriterial Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura do trabalho.....	21
Figura 2: Dutos flexíveis: <i>risers</i> , <i>jumpers</i> e <i>flowlines</i>	23
Figura 3: Duto flexíveis de camadas aderentes	23
Figura 4: Camadas do duto flexível <i>unbonded</i>	24
Figura 5: Perfil da carcaça intertravada.....	24
Figura 6: Perfis da armadura de pressão. a) Tipo Z; b) Tipo C; c) Tipo T	25
Figura 7: Exemplo de <i>end fitting</i> para dutos flexíveis <i>unbonded</i>	26
Figura 8: <i>End fitting</i> comercial NOV	27
Figura 9: Sistema de ancoragem dentro do <i>end fitting</i>	28
Figura 10: Estrutura do anel oxirano ou epóxi.....	28
Figura 11: Injeção de resina epóxi dentro do <i>end fitting</i>	31
Figura 12: a) Pobre molhabilidade e b) boa molhabilidade do adesivo	32
Figura 13: Curva típica de ensaio de <i>pullout</i>	34
Figura 14: Tipos de corpos de prova para ensaio de <i>pullout</i>	34
Figura 15: Força de compressão nas amostras de <i>pullout</i>	35
Figura 16: Região anular dos dutos flexíveis.....	35
Figura 17: Falha da camada polimérica externa	36
Figura 18: Degradação das cadeias poliméricas pela hidrólise.....	37
Figura 19: Água deslocando o adesivo da superfície do substrato	37

Figura 20: Propriedades do epóxi em relação à temperatura	38
Figura 21: Esquema de equipamento TGA	40
Figura 22: Tensão (σ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) no DMA	40
Figura 23: Fluxograma de seleção de resina epóxi.....	41
Figura 24: Amostras de arame da armadura de tração.....	42
Figura 25: Recinto para cura dos CPs	43
Figura 26: a) cuba para envelhecimento b) amostras na água do mar	44
Figura 27: Corpos de prova para ensaios de compressão.....	45
Figura 28: Ensaio de compressão.....	45
Figura 29: Curvas típicas de ensaios de compressão.....	46
Figura 30: Corpo de prova para ensaio de tração	47
Figura 31: Curvas típicas de ensaios de tração	47
Figura 32: Dispositivo para ensaios de cisalhamento	48
Figura 33: Corpos de prova para ensaios de cisalhamento	48
Figura 34: Ensaio de cisalhamento	49
Figura 35: a) durômetro digital b) medição de dureza.....	49
Figura 36: Corpos de prova para ensaios de <i>pullout</i>	50
Figura 37: Ensaio de <i>pullout</i>	51
Figura 38: Curva resultante do ensaio de <i>pullout</i>	51
Figura 39: Tensão no ensaio de <i>pullout</i>	52

Figura 40: Ensaio de <i>pullout</i> sob alta temperatura	53
Figura 41: Analisador termogravimétrico.....	54
Figura 42: Curvas típicas do ensaio DMTA.....	55
Figura 43: Procedimento passo a passo da metodologia TOPSIS.....	56
Figura 44: Ensaio de compressão no epóxi A	57
Figura 45: Ensaio de compressão no epóxi B	57
Figura 46: Ensaio de compressão no epóxi C	58
Figura 47: Ensaio de tração no epóxi A.....	59
Figura 48: Ensaio de tração no epóxi B.....	59
Figura 49: Ensaio de tração no epóxi C	60
Figura 50: Ensaio de cisalhamento do epóxi A.....	61
Figura 51: Ensaio de cisalhamento do epóxi B.....	61
Figura 52: Ensaio de cisalhamento do epóxi C	62
Figura 53: Curvas dos ensaios de tração nos arames	64
Figura 54: Ensaio de <i>pullout</i> do epóxi A	64
Figura 55: Ensaio de <i>pullout</i> do epóxi B	65
Figura 56: Ensaio de <i>pullout</i> do epóxi C	65
Figura 57: Ensaio de compressão do epóxi A após envelhecimento	67
Figura 58: Ensaio de compressão do epóxi B após envelhecimento	68
Figura 59: Ensaio de compressão do epóxi C após envelhecimento	68

Figura 60: Ensaio de cisalhamento do epóxi A após envelhecimento.....	70
Figura 61: Ensaio de cisalhamento do epóxi B após envelhecimento.....	70
Figura 62: Ensaio de cisalhamento do epóxi C após o envelhecimento.....	71
Figura 63: Ensaio de <i>pullout</i> do epóxi A após envelhecimento	72
Figura 64: Ensaio de <i>pullout</i> do epóxi B após envelhecimento	73
Figura 65: Ensaio de <i>pullout</i> do epóxi C após envelhecimento	73
Figura 66: Amostras de <i>pullout</i> envelhecidas após o ensaio	74
Figura 67: Ensaio de <i>pullout</i> sob 100°C do epóxi A	75
Figura 68: Ensaio de <i>pullout</i> sob 100°C do epóxi B	76
Figura 69: Ensaio de <i>pullout</i> sob 100°C do epóxi C	76
Figura 70: Curvas de TGA e DTGA do epóxi A.....	78
Figura 71: Curvas de TGA e DTGA do epóxi B.....	78
Figura 72: Curvas de TGA e DTGA do epóxi C.....	79
Figura 73: Curvas DMTA do epóxi A	80
Figura 74: Curvas DMTA do epóxi B.....	80
Figura 75: Curvas DMTA do epóxi C.....	81
Figura 76: Resultado da análise TOPSIS.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos sistemas epóxi utilizados	42
Tabela 2: Propriedades compressivas dos epóxis	58
Tabela 3: Propriedades em tração dos epóxis	60
Tabela 4: Propriedades de cisalhamento dos epóxis	62
Tabela 5: Medições de dureza nos epóxis	63
Tabela 6: Propriedades mecânicas dos arames	64
Tabela 7: Propriedades de <i>pullout</i> nos epóxis.....	67
Tabela 8: Propriedades compressivas nos epóxis após envelhecimento	69
Tabela 9: Propriedades de cisalhamento nos epóxis após envelhecimento	71
Tabela 10: Propriedades de <i>pullout</i> dos epóxis após envelhecimento.....	74
Tabela 11: Tensão limite de adesão dos ensaios de <i>pullout</i> sob 100°C	77
Tabela 12: Valores característicos dos ensaios TGA.....	79
Tabela 13: Valores característicos dos ensaios DMTA	82
Tabela 14: Pesos atribuídos aos critérios na análise TOPSIS	82
Tabela 15: Valores dos atributos utilizados na análise TOPSIS.....	83
Tabela A1: Propriedades compressivas do epóxi A	93
Tabela A2: Propriedades compressivas do epóxi B	93
Tabela A3: Propriedades compressivas do epóxi C	93
Tabela B1: Propriedades em tração do epóxi A.....	94

Tabela B2: Propriedades em tração do epóxi B	94
Tabela B3: Propriedades em tração do epóxi C	94
Tabela C1: Propriedades de cisalhamento do epóxi A	95
Tabela C2: Propriedades de cisalhamento do epóxi B	95
Tabela C3: Propriedades de cisalhamento do epóxi C	95
Tabela D1: Medições de dureza no epóxi A	96
Tabela D2: Medições de dureza no epóxi B	96
Tabela D3: Medições de dureza no epóxi C	96
Tabela E1: Propriedades mecânicas dos arames	97
Tabela F1: Propriedades de pullout do epóxi A	98
Tabela F2: Propriedades de pullout do epóxi B	98
Tabela F3: Propriedades de pullout do epóxi C	98
Tabela G1: Propriedades compressivas do epóxi A após envelhecimento	99
Tabela G2: Propriedades compressivas do epóxi B após envelhecimento	99
Tabela G3: Propriedades compressivas do epóxi C após envelhecimento	99
Tabela J1: Propriedades de cisalhamento do epóxi A após envelhecimento	100
Tabela J2: Propriedades de cisalhamento do epóxi B após envelhecimento	100
Tabela J3: Propriedades de cisalhamento do epóxi C após envelhecimento	100
Tabela K1: Propriedades de <i>pullout</i> do epóxi A após envelhecimento	101
Tabela K2: Propriedades de <i>pullout</i> do epóxi B após envelhecimento	101

Tabela K3: Propriedades de <i>pullout</i> do epóxi C após envelhecimento	101
Tabela L1: Tensão de limite de adesão de <i>pullout</i> do epóxi A sob 100°C	102
Tabela L2: Tensão de limite de adesão de <i>pullout</i> do epóxi B sob 100°C	102
Tabela L3: Tensão de limite de adesão de <i>pullout</i> do epóxi C sob 100°C	102
Tabela M1: Matriz de decisão normalizada	103
Tabela M2: Matriz de decisão normalizada ponderada e soluções ideais	103
Tabela M3: Separação para cada alternativa.....	104
Tabela M4: Proximidade relativa à solução ideal	104

LISTA DE ABREVIATURAS

HDPE	Polietileno de alta densidade
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
DTG	Termogravimetria Derivada
DMTA	<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>
DMA	<i>Dynamic mechanical analysis</i>
CP	Corpos de Prova
TOPSIS	<i>Technique for Order Preference by Smilarity to Ideal Solution</i>
DP	Desvio Padrão

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Tensão
ϵ	Deformação
F	Força
δ	Ângulo de defasagem
σ_y	Tensão de limite de elasticidade
σ_M	Tensão máxima
σ_B	Tensão de ruptura
E_c	Módulo de elasticidade compressivo
E_t	Módulo de elasticidade em tração
α	Nível de significância
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
$\tan \delta$	Tangente de perda
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
M_a	Varição porcentual de massa
m_o	Massa inicial da amostra
m_t	Massa da amostra no tempo t
E_f	Módulo de elasticidade da fibra
E_m	Módulo de elasticidade da matriz

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Sistemas de dutos flexíveis	22
3.1.1	Conceitos gerais	22
3.1.2	Estrutura dos dutos flexíveis	23
3.2	<i>End fitting</i> de dutos flexíveis <i>unbonded</i>	26
3.2.1	Sistema de ancoragem	27
3.3	Resinas Epóxi	28
3.3.1	Aditivos para sistemas epóxi.....	29
3.3.2	Cargas para sistemas epóxi.....	30
3.3.3	Propriedades do sistema epóxi antes da cura	30
3.3.4	Materiais do tipo epóxi para <i>end fittings</i>	32
3.4	Ensaio de <i>pullout</i> em sistemas epóxi-aço	32
3.5	Permeação de água do mar no epóxi	35
3.5.1	Água no sistema epóxi-aço.....	36
3.6	Altas temperaturas sobre o sistema de ancoragem	37
3.6.1	Aquecimento do epóxi	38
3.6.2	Aquecimento do sistema de ancoragem.....	39
3.6.3	Análise térmica	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Resinas epóxi	41
4.2	Preparação de corpos de prova	42
4.2.1	Arames de aço da armadura de tração.....	42

4.2.2 Resinagem de corpos de prova	43
4.3 Envelhecimento dos corpos de prova.....	44
4.4 Ensaios de Compressão.....	45
4.5 Ensaios de Tração.....	46
4.6 Ensaios de Cisalhamento	48
4.7 Medições de dureza	49
4.8 Ensaios de <i>Pullout</i>.....	50
4.8.1 Ensaios de <i>pullout</i> na temperatura ambiente.....	50
4.8.2 Ensaios de <i>pullout</i> sob alta temperatura.....	52
4.9 Análise TGA	53
4.10 Análise DMTA	54
4.11 Análise comparativa e seleção.....	55
4.11.1 Avaliação de fatores ambientais	55
4.11.2 Seleção de resina epóxi	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Avaliação mecânica do epóxi.....	57
5.1.1 Ensaios de Compressão.....	57
5.1.2 Ensaios de Tração	59
5.1.3 Ensaios de Cisalhamento	61
5.1.4 Medições de Dureza.....	63
5.2 Caracterização do Sistema de Ancoragem	63
5.2.1 Propriedades do Arame de Armadura de Tração	63
5.2.2 Ensaios de <i>Pullout</i>	64
5.3 Avaliação da Influência da Água do Mar no Epóxi	67
5.3.1 Ensaios de Compressão após envelhecimento	67

5.3.2	Ensaio de Cisalhamento após envelhecimento.....	69
5.3.3	Ensaio de <i>Pullout</i> após envelhecimento	72
5.4	Avaliação da Influência da Elevada Temperatura no Epóxi	75
5.4.1	Ensaio de <i>Pullout</i> sob 100°C	75
5.4.2	Ensaio de TGA.....	78
5.4.3	Ensaio de DMTA	80
5.5	Análise TOPSIS.....	82
5.5.1	Pesos dos critérios.....	82
5.5.2	Valores dos atributos	83
5.5.3	Seleção da resina epóxi.....	83
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A – ENSAIOS DE COMPRESSÃO.....	93
	APÊNDICE B – ENSAIOS DE TRAÇÃO	94
	APÊNDICE C – ENSAIOS DE CISALHAMENTO.....	95
	APÊNDICE D – MEDIÇÕES DE DUREZA	96
	APÊNDICE E – ENSAIOS DE TRAÇÃO EM ARAMES DE AÇO	97
	APÊNDICE F – ENSAIOS DE <i>PULLOUT</i>.....	98
	APÊNDICE G – ENSAIOS DE COMPRESSÃO APÓS ENVELHECIMENTO	99
	APÊNDICE J – ENSAIOS DE CISALHAMENTO APÓS ENVELHECIMENTO	100
	APÊNDICE K – ENSAIOS DE <i>PULLOUT</i> APÓS ENVELHECIMENTO	101
	APÊNDICE L – ENSAIOS DE <i>PULLOUT</i> SOB 100°C	102
	APÊNDICE M – CÁLCULO TOPSIS	103

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a fronteira da indústria petrolífera *offshore* se manteve em constante expansão, ultrapassando limites que, no passado, eram inatingíveis. A exploração e produção de óleo e gás em águas profundas e ultraprofundas representa um constante desafio para a tecnologia existente, isto é, principalmente pelo alto grau de dificuldade nas complicadas condições climáticas e do ambiente marinho, assim como pelas grandes distâncias entre os poços no leito marinho e as plataformas na superfície, e as longas distâncias entre as plataformas e o continente (MORAIS, 2013). Neste contexto, os dutos flexíveis têm um papel importante, formando complexos arranjos submarinos que permitem transportar fluidos como óleo, gás e água. Estes sistemas flexíveis devem se adequar ao elevado nível de exigências que as difíceis condições da indústria impõem.

Os dutos flexíveis são estruturas formadas, principalmente, por camadas cilíndricas poliméricas e metálicas dispostas em arranjos helicoidais. O projeto, instalação e serviço deste componente representa grandes desafios de engenharia. Um ponto crítico dos sistemas flexíveis é o denominado *end fitting* ou conector, sendo este o terminal instalado nos extremos das linhas, com o objetivo de vincular o corpo do duto com as diferentes unidades utilizadas na produção. Uma das principais funções do conector é transmitir, do duto para os demais componentes, as cargas mecânicas originadas pelo peso próprio da linha, pelas correntes marinhas, pelas pressões do fluido escoando, etc. A maior parte dos esforços dentro do conector é transmitida pelo sistema de ancoragem, que é formado pelos arames da armadura de tração embebidos em resina epóxi. As etapas de projeto e montagem de um conector demandam muitas análises de engenharia, principalmente pela quantidade de materiais envolvidos e as dificuldades de um processo de instalação quase artesanal.

Nos últimos anos vários trabalhos foram desenvolvidos visando estudar diferentes aspectos deste complexo componente, por exemplo, XAVIER (2009) propõe um novo modelo de conector e faz a sua avaliação da vida em fadiga; DAFLON (2010) realiza um estudo da aderência entre os arames da armadura de tração e a resina epóxi; no trabalho de CAMPELLO, G. *et al.* (2012) é proposto um novo conceito de conector, que evita as deformações plásticas e tensões residuais das dobras dos

arames da armadura de tração introduzidas na montagem; o estudo de TORRES *et al.* (2015) avalia o efeito que têm a proporção de resina epóxi e o endurecedor sobre a ancoragem dos arames; CAMPELLO, G. C., (2014) sugere uma metodologia de cálculo para o projeto de conectores e propõe uma nova tecnologia associada; já no trabalho de LORIO (2016) são sugeridas e analisadas várias metodologias de ancoragem. O conhecimento dos materiais utilizados dentro dos *end fittings* assume uma grande importância dentro do projeto de dutos flexíveis. Assim, as normas API 17J (2014) e ISO 13628-2 (2000) estabelecem os principais requerimentos para os materiais do tipo epóxi utilizados nos *end fittings*.

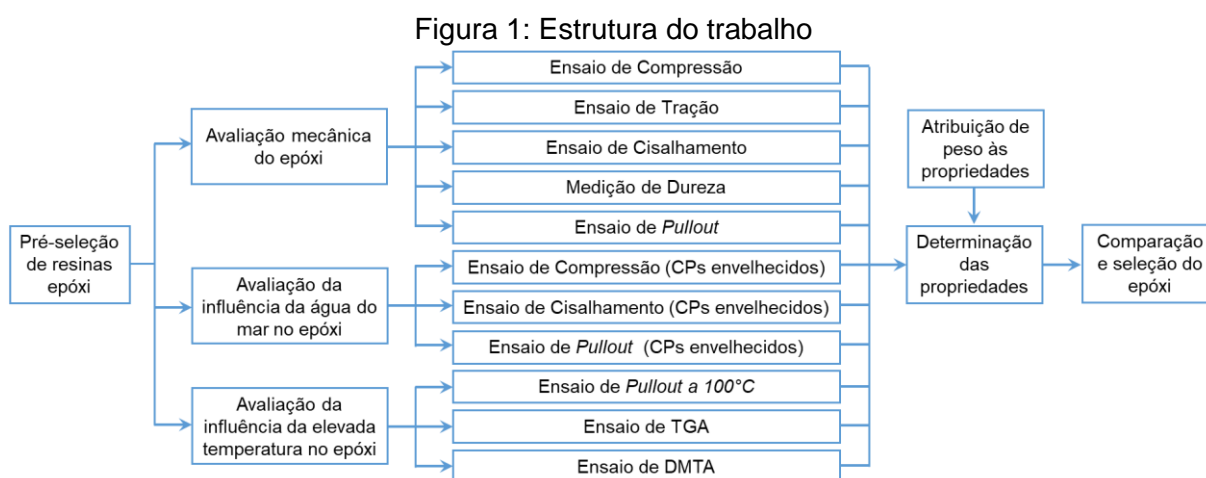
Neste cenário, o presente trabalho pretende avaliar as propriedades de diferentes resinas epóxi para serem aplicadas no sistema de ancoragem dos *end fittings*, propondo e aplicando uma metodologia de comparação que permita determinar qual das resinas analisadas possui a melhor combinação de propriedades que permita tanto um projeto eficiente quanto um bom desempenho estrutural durante a vida em serviço do componente.

2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO

A integridade estrutural dos *end fittings* é crítica na utilização de dutos flexíveis, pois uma eventual falha pode derivar em graves consequências ambientais e econômicas. Portanto, a ancoragem adequada da armadura de tração na resina epóxi possui extrema importância. Neste contexto, este trabalho visa atingir os seguintes objetivos:

- Propor e aplicar uma metodologia que permita seleção e comparação entre resinas epóxi destinadas à ancoragem no *end fitting*.
- Prover um maior entendimento das resinas epóxi quando utilizadas nos *end fittings* de dutos flexíveis.
- Comparar algumas resinas epóxi que são utilizadas atualmente nos sistemas de ancoragem de dutos flexíveis.
- Avaliar, mediante uma metodologia experimental, fatores ambientais que possam afetar o desempenho estrutural deste material.

Para atingir os alvos apresentados previamente, o trabalho baseia-se na estrutura apresentada na Figura 1, que consiste em pré-selecionar várias resinas epóxi, submetê-las a ensaios e medições e quantificar diferentes propriedades. Em seguida, um peso relativo a cada propriedade será atribuído de acordo com a sua importância no sistema de ancoragem e, finalmente, após uma comparação, a resina epóxi mais adequada, dentre as estudadas, é indicada.



Fonte: O AUTOR (2017)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas de dutos flexíveis

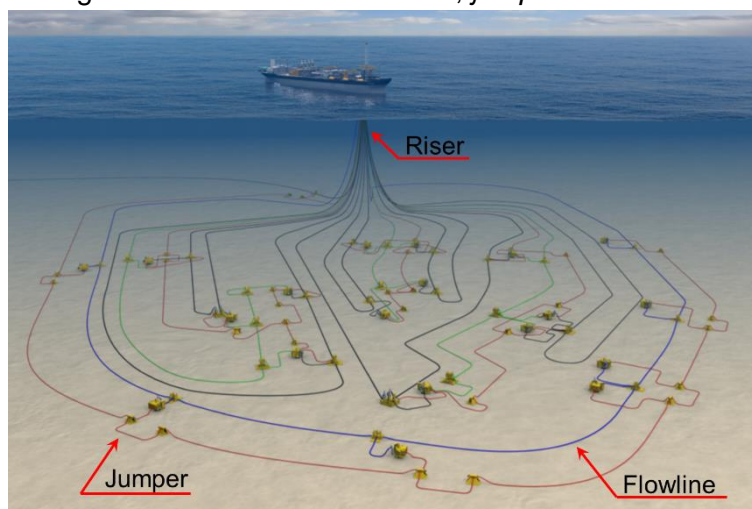
3.1.1 Conceitos gerais

Os dutos flexíveis são formados por uma estrutura tubular de múltiplas camadas concêntricas superpostas de materiais poliméricos e de aço em forma de arranjos helicoidais. Em casos específicos, também podem ser utilizados materiais compósitos (NEGREIROS, 2016). Na indústria *offshore*, estes dutos são utilizados para o escoamento de vários fluidos (isto é, petróleo, gás, água) entre as unidades de produção. A configuração dos dutos flexíveis possibilita um raio mínimo de curvatura sensivelmente menor (até 25 vezes) quando comparado com os tubos de aço rígidos da mesma capacidade (FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

Em geral, os dutos flexíveis apresentam várias vantagens frente aos rígidos, dentre as quais se destacam o menor custo de transporte e instalação, em virtude de seu armazenamento em bobinas de menor diâmetro, e a possibilidade de conexão permanente entre as embarcações com grandes deslocamentos e as instalações submarinas (COSER, 2016).

Na Figura 2 observa-se uma disposição de dutos flexíveis, que de acordo com a sua aplicação, classificam-se em *flowlines*, *jumpers* ou *risers*. Os *flowlines* são dutos submetidos predominantemente a cargas estáticas. Os *jumpers* são trechos pequenos de dutos flexíveis, utilizados para vincular unidades no leito marinho ou no *topside*. Finalmente, os *risers* são os dutos destinados para interligar as unidades de superfície com as instalações submarinas, sofrendo principalmente cargas dinâmicas (COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014).

Figura 2: Dutos flexíveis: *risers*, *jumpers* e *flowlines*



Fonte: Adaptado de FMC TECHNOLOGIES (2017)

3.1.2 Estrutura dos dutos flexíveis

As diferentes camadas pelas quais estão formados os dutos flexíveis possuem aplicações estruturais ou funcionais bem definidas. Segundo o grau de liberdade entre camadas, as tubulações flexíveis se classificam como dutos de camadas aderentes (em inglês, *bonded flexible pipe*) ou dutos de camadas não aderentes (em inglês, *unbonded flexible pipe*) (LEMOS, 2005).

- Dutos flexíveis de camadas aderentes (*bonded*): as camadas, neste tipo de dutos, não possuem liberdade para se movimentar uma em relação à outra (LEMOS, 2005). Estes dutos são formados por uma combinação de materiais metálicos, fibras e tecidos embebidos num elastômero vulcanizado (ver Figura 3). Este tipo de linha flexível possui algumas limitações como, por exemplo, o comprimento máximo de fabricação, limitado pelo equipamento envolvido no processo de vulcanização (autoclave).

Figura 3: Duto flexíveis de camadas aderentes



Fonte: CONTITECH OIL & MARINE (2017)

- Dutos flexíveis de camadas não aderentes (*unbonded*): a construção destes dutos permite que as camadas tenham a liberdade de se mover uma em

relação à outra (LEMOS, 2005). Este tipo de duto é constituído, principalmente, por camadas metálicas e poliméricas. A Figura 4 ilustra as camadas dos dutos não aderentes (*unbonded*).

Figura 4: Camadas do duto flexível *unbonded*



Fonte: Adaptado de LORIO (2016)

Os dutos flexíveis *unbonded* são manufacturados de maneira que cada camada é montada separadamente, uma a continuação da outra, no sentido de dentro para fora. Em seguida, são descritas, brevemente, as principais camadas:

- **Carcaça intertravada:** o objetivo desta camada é suportar a pressão externa e prevenir o colapso quando ocorrer descompressão interna repentina. Além disto, a carcaça contribui para resistir o esmagamento originado pelos carregamentos radiais dos tensionadores nos navios na etapa de instalação dos dutos (COSER, 2016; LEMOS, 2005; NEGREIROS, 2016). A carcaça é formada por uma fita de aço inoxidável conformada com a geometria apresentada na Figura 5. Existem dutos que não possuem carcaça, sendo denominados *smooth bore*; enquanto os que a possuem são denominados *rough bore*.

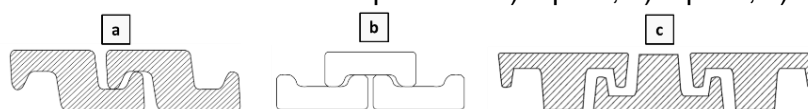
Figura 5: Perfil da carcaça intertravada



Fonte: API 17B (2002)

- Camada de pressão interna: é uma camada fabricada de polímero termoplástico extrudado. A sua função é garantir a estanqueidade do duto flexível, impedindo que o fluido transportado entre em contato com as camadas mais externas e, eventualmente, com o ambiente externo. Normalmente, é manufaturada utilizando polietileno de alta densidade (HDPE), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e poliamida (Nylon) (API 17B, 2002; COSER, 2016; NEGREIROS, 2016).
- Armadura de pressão: o objetivo mais importante desta camada é resistir às forças tangenciais causadas pela pressão interna ou externa. Além disto, também fornece resistência frente às cargas radiais aplicadas durante a instalação e manuseio do duto (COSER, 2016; LEMOS, 2005; NEGREIROS, 2016). A armadura de pressão é fabricada, geralmente, em aço carbono e, dependendo do fabricante, pode possuir diferentes perfis. Na Figura 6 são apresentados alguns deles.

Figura 6: Perfis da armadura de pressão. a) Tipo Z; b) Tipo C; c) Tipo T



Fonte: API 17B (2002)

- Fita anti-desgaste: é uma camada de material polimérico colocada entre duas camadas metálicas para diminuir o atrito, e, assim, evitar falhas por desgaste nos carregamentos dinâmicos. Geralmente, nesta camada, são usados polietilenos e poliamidas, aplicados em forma de fita helicoidal (NEGREIROS, 2016).
- Armadura de tração: o objetivo desta camada é prover resistência mecânica frente às cargas de tração originadas pela pressão interna, pelo peso do duto, pela movimentação das unidades de produção, etc. A armadura de tração é composta por duas ou quatro camadas de arames dispostos de forma contra-helicoidal, cuja seção é quase retangular e o material utilizado, em geral, é aço carbono (COSER, 2016; NEGREIROS, 2016).
- Fita de reforço de alta resistência: a função desta camada é suportar deslocamentos excessivos na direção radial dos arames da armadura de tração, para evitar os *gaps* quando o duto sofre altas cargas compressivas em

águas profundas. Geralmente, estas fitas são de material não metálico de alta resistência, por exemplo, aramida (LEMOS, 2005; NEGREIROS, 2016).

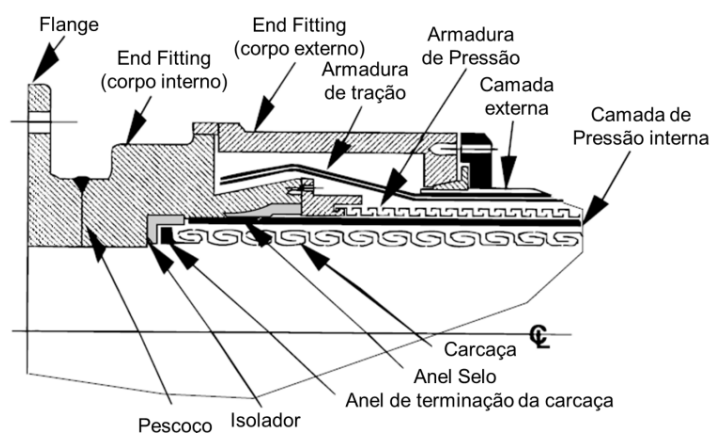
- Camada externa polimérica: o principal objetivo desta camada é proteger as armaduras de tração da exposição permanente ao ambiente marinho, evitando a corrosão e o desgaste causado pelo leito marinho ou pelo contato com outros dutos. Esta capa é fabricada por extrusão em camadas simples ou múltiplas, normalmente de Nylon 11 ou polietileno (LEMOS, 2005; LORIO, 2016).

Os fabricantes de dutos flexíveis *unbonded* mais conhecidos são a General Electric (GE), National Oilwell Varco (NOV), Techinp e DeepFlex. Especificações de manufatura e instalação para este tipo de dutos podem ser encontradas nas normativas API 17B (2002), API 17J (2014) e ISO 13628-2 (2000).

3.2 End fitting de dutos flexíveis *unbonded*

Nos extremos dos dutos flexíveis são instalados os *end fittings* ou também chamados de conectores (ver Figura 7). Este elemento é o vínculo entre o corpo do duto e os diferentes sistemas de produção. Segundo a norma API 17B (2002), os dois principais propósitos do *end fitting* são: 1) prover de terminação a todos os membros o duto, para que as cargas axiais e os momentos de flexão sejam transmitidos sem afetar adversamente as camadas que contêm o fluido; 2) proporcionar uma adequada transição entre o corpo do duto e o conector.

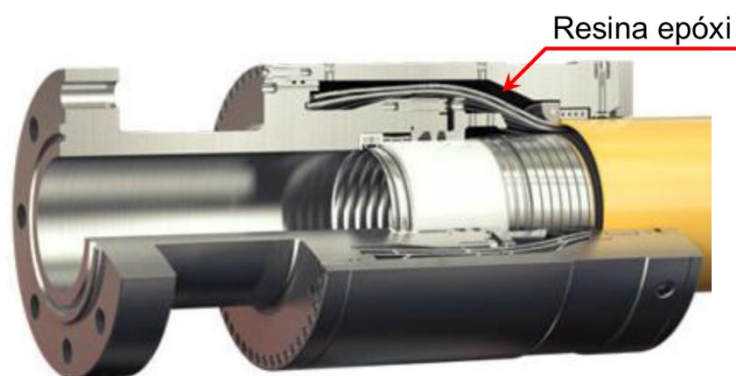
Figura 7: Exemplo de *end fitting* para dutos flexíveis *unbonded*



Fonte: Adaptado de API 17B (2002)

Os *end fittings* podem ser montados nas linhas flexíveis durante a própria fabricação do duto ou ser instalados a bordo de um navio. Este componente é formado, principalmente, por um corpo metálico interno forjado que, por um lado, tem um flange e, pelo outro, possui um perfil em forma de cone sobre o qual se assentam os arames da armadura de tração, os quais, em seguida, são encapsulados pela jaqueta externa. O espaço vazio compreendido entre o corpo interno e a jaqueta externa é preenchido com resina epóxi líquida (ver Figura 8), que após o processo de cura forma um bloco rígido (CAMPELLO, G. C., 2014; DAFLON, 2010).

Figura 8: *End fitting* comercial NOV

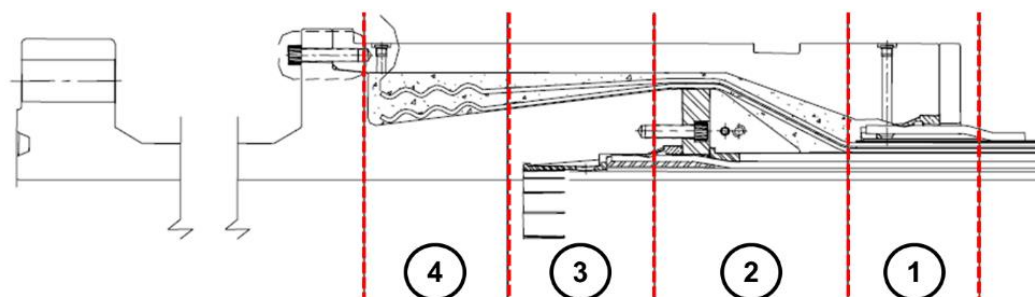


Fonte: Adaptado de FERNANDO; KARABELAS, (2014)

3.2.1 Sistema de ancoragem

Dentro do *end fitting* os arames da armadura de tração são embebidos em resina epóxi, sendo que, após a cura desta, fica constituído o que se denomina sistema de ancoragem. Devido ao fato de que este sistema tem a finalidade de receber e transmitir os esforços que provêm do duto, a resina epóxi utilizada precisa apresentar certas qualidades, tanto mecânicas quanto adesivas, para garantir a ancoragem dos arames e não comprometer a integridade estrutural do componente durante sua vida de serviço. No sistema de ancoragem, é possível diferenciar quatro regiões dentro do *end fitting*, como mostrado na Figura 9. Na região 1, os arames permanecem de forma helicoidal, como no corpo tubular. Depois, na região 2, os arames mudam de direção no início (chamada de zona do canule) e no final da mesma. Já na região 3, os arames assentam-se sobre a seção afunilada do corpo interno do *end fitting*. Finalmente, na região 4, os arames são conformados mecanicamente para aumentar a sua ancoragem na resina epóxi (LORIO, 2016; SHEN *et al.*, 2008).

Figura 9: Sistema de ancoragem dentro do end fitting

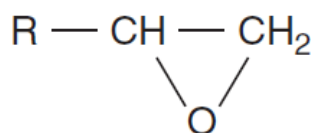


Fonte: Adaptado de SHEN *et al.* (2008)

3.3 Resinas Epóxi

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos cujas moléculas formam uma rede reticulada tridimensional, têm pelo menos dois grupos epóxis terminais que são também conhecidos como grupos oxirano e etoxilina (ver Figura 10) (DAFLON, 2010; MUDRY, G. A., 2011). Estes tipos de resina estão disponíveis comercialmente há mais de meio século, sendo um dos polímeros mais versáteis e sendo aplicados numa ampla variedade de indústrias. A oferta de epóxis é centralizada em poucos fabricantes a nível mundial, entre os mais importantes encontram-se: Shell, Dow Chemical e Huntsman (PETRIE, 2005). Dentre as principais características das resinas epóxi destacam-se a facilidade para variar as suas propriedades, a sua extraordinária resistência química (quando exposta ao óleo, umidade, solventes, etc.), as excelentes propriedades mecânicas, a capacidade de suportar altas temperaturas de serviço e suas características adesivas frente a vários substratos (PETRIE, 2005).

Figura 10: Estrutura do anel oxirano ou epóxi



Fonte: PETRIE (2005)

Os adesivos comerciais de tipo epóxi são compostos por duas partes essenciais, a resina epóxi e um agente de cura (endurecedor). Quando são misturadas as duas partes inicia-se uma reação química exotérmica, denominada processo de polimerização ou cura, onde forma-se uma rede tridimensional infusível de moléculas ligadas entre si. O resultado deste processo é um polímero termoestável sólido de

rede reticulada. A cura da resina pode acontecer sob altas temperaturas ou à temperatura ambiente. A elevada temperatura de cura resulta numa maior reticulação, resultando em mais elevada resistência mecânica e menos susceptibilidade à degradação do ambiente (KERSTING, 2004; MUDRY, G. A., 2011; PETRIE, 2005).

Os endurecedores utilizados na mistura definem a maioria das regras do processo de cura e determinam propriedades finais, tais como o acabamento e o controle da reticulação dos produtos obtidos com base na resina epóxi. Os tipos de endurecedores que geralmente são utilizados são as aminas alifáticas, aminas aromáticas, anidridos e endurecedores catalíticos. Estas classes de endurecedores podem ser misturadas com o objetivo de modificar o ciclo de cura de um polímero e as propriedades resultantes da cura (KERSTING, 2004).

Nas misturas, raras vezes são utilizadas apenas uma combinação de resina epóxi e endurecedor, geralmente são adicionados agentes modificadores com o objetivo de obter certas propriedades no material resultante. A adição de componentes como aditivos e cargas tem a finalidade de controlar a viscosidade, estender a faixa de temperaturas de trabalho, melhorar a tenacidade, mudar o coeficiente de expansão térmica, reduzir a contração térmica, aumentar a aderência e modificar a condutividade elétrica e térmica (PETRIE, 2005).

3.3.1 Aditivos para sistemas epóxi

Segundo a bibliografia (KERSTING, 2004; MUDRY, 2011; PETRIE, 2005), existem vários aditivos destinados a aprimorar propriedades específicas da mistura resina e endurecedor e do material resultante. Entre os mais comuns estão:

- Flexibilizantes: flexibilizam o composto, melhoram a resistência ao alongamento e ao impacto, também aumentam a adesão, resistência química e modificam as propriedades elétricas.
- Tenacificadores (*Tougheners*): reduzem a fragilidade para evitar o crescimento de trincas. De forma contrária aos flexibilizantes, este aditivo não reduz a densidade de reticulação.

- Diluentes: reduzem a viscosidade. Existem dois tipos: os diluentes reativos, que possuem grupos epóxi na sua formulação e os não reativos, que não têm grupos epóxi disponíveis para reagir.
- Retardadores de chama: aumentam a resistência à flamabilidade, evitando a combustão do material.
- Estabilizantes: incrementam a resistência à degradação do material pelo ambiente, evitando o deterioro pela exposição à radiação ultravioleta e pela reação de oxidação.
- Pigmento e corantes: determinam a coloração da resina. Os corantes são dissolvidos até formar parte da estrutura molecular da resina, no entanto, os pigmentos não se dissolvem.

3.3.2 Cargas para sistemas epóxi

As cargas são materiais inertes, na forma de pós ou fibras, que são incorporados à resina ou endurecedor para melhorar alguma propriedade ou diminuir o custo do produto. Em geral, as cargas representam um dos principais componentes em peso da mistura, em ocasiões as cargas podem chegar até 80% do produto final. As partículas adicionadas podem ser de natureza orgânica ou inorgânica, permanecendo em suspensão quando incorporadas à mistura (PETRIE, 2005). A adição de cargas pode melhorar as propriedades mecânicas, aumentar a resistência à abrasão, modificar a viscosidade da resina antes da cura, incrementar o tempo de manuseio da resina, diminuir a exotermia do processo de cura, reduzir a contração volumétrica durante a cura, aumentar a condutividade térmica, reduzir a expansão térmica e incrementar a estabilidade química.

3.3.3 Propriedades do sistema epóxi antes da cura

Existem várias propriedades da mistura resina e endurecedor antes da cura que podem influir sobre a performance do polímero que forma o sistema de ancoragem dentro do *end fitting*. As propriedades mais destacadas são: a pressão de vapor, a viscosidade, a molhabilidade e a reatividade.

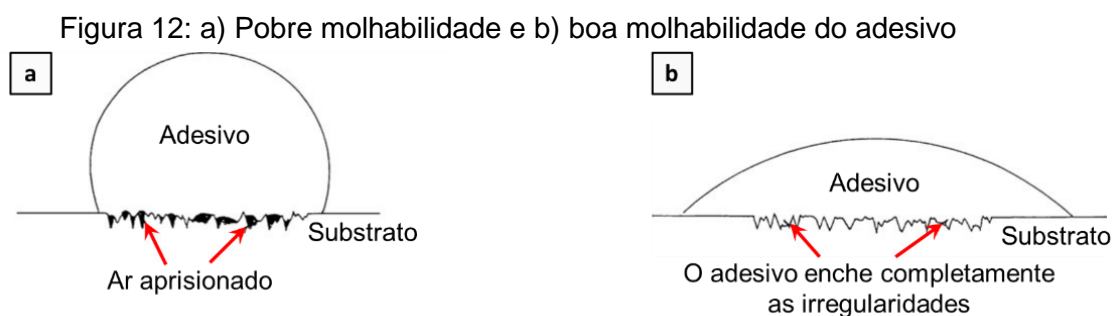
Figura 11: Injeção de resina epóxi dentro do *end fitting*



Fonte: DAFLON (2010)

- Pressão de vapor: se define como a pressão da fase gasosa de uma substância em equilíbrio com a sua fase líquida. Quando a pressão de vapor é igual à pressão circundante a substância ferve, o seu valor aumenta com o incremento da temperatura (PETRIE, 2005). Então, os materiais de alta pressão de vapor fervem em temperaturas relativamente baixas. Os vapores gerados formam bolhas, que, por causa da complexidade geométrica do espaço dentro do *end fitting* e os poucos condutos na jaqueta para sua saída, ficam confinadas dentro originando regiões *que ficam sem de preencher com resina epóxi*.
- Viscosidade: é definida como a resistência de um material líquido ao escoamento. A viscosidade da mistura não é definida apenas pelo valor desta propriedade na resina, já que os agentes de cura e modificadores também podem afetar a viscosidade do composto. Por exemplo, as cargas podem aumentar significativamente a viscosidade e os diluentes podem diminuí-la (PETRIE, 2005). Um baixo valor de viscosidade do sistema epóxi utilizado facilita o preenchimento do complexo espaço vazio dentro do *end fitting* e promove o escorregamento de bolhas de ar que possam ficar em suspensão no material, quando sólido.
- Molhabilidade: é a capacidade do adesivo de adaptar-se à superfície do substrato em micro e macro escala. Uma boa molhabilidade permite que as pequenas bolhas de ar causadas pela rugosidade da superfície do substrato sejam facilmente deslocadas pelo adesivo (ver Figura 12). O resultado de uma apropriada molhagem é que há uma maior área de contato entre o substrato e o adesivo sobre a qual as forças de adesão (*i. e.* forças de van der Waals) possam agir. Para atingir uma boa molhagem, a energia livre superficial do

adesivo líquido (resina epóxi) deve ser menor que a do substrato (arame de aço da armadura de tração) (DAFLON, 2010; PETRIE, 2005).



Fonte: Adaptado de PETRIE (2005)

- **Reatividade:** esta propriedade é definida, principalmente, pelo tipo de resina epóxi e agente de cura utilizado. A reatividade depende fortemente da estrutura da molécula polimérica e do número e tipo de grupos funcionais, assim como, também, da temperatura da cura. Uma alta reatividade da mistura eleva a exotermia da reação, elevadas temperaturas exotérmicas podem degradar os outros elementos poliméricos dentro do *end fitting*, reduzir a sua vida útil e até mesmo queimar a própria resina epóxi.

3.3.4 Materiais do tipo epóxi para *end fittings*

Os materiais utilizados na indústria de óleo e gás devem cumprir uma série de requerimentos e especificações para sua qualificação. Os requerimentos para os materiais do tipo epóxi, utilizados em *end fittings* de dutos flexíveis *unbonded*, podem encontrar-se nas normas API 17J (2014) e ISO 13628-2 (2000). Entre as exigências estão: ensaios de compressão, ensaios cisalhamento, determinação da temperatura de transição vítrea, ensaios de envelhecimento, grau de cura mediante ensaios DSC.

3.4 Ensaios de *pullout* em sistemas epóxi-aço

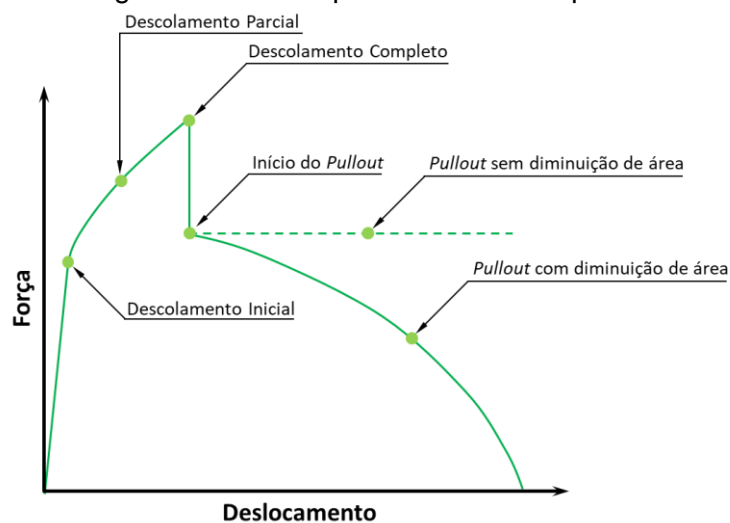
O sistema de ancoragem pode ser analisado como um material compósito constituído por uma matriz de resina epóxi, reforçado com fibras de arame de aço. A técnica de ensaio de *pullout* ou arrancamento constitui um método amplamente utilizado para a análise da adesão entre a fibra e a matriz de materiais compósitos. O ensaio de *pullout* é um teste estático, onde uma única fibra é embutida numa matriz polimérica, a fibra é puxada fora da matriz com velocidade constante numa máquina

de tração uniaxial, sendo medida a força aplicada sobre a fibra durante o ensaio. Vários autores (CAMPELLO, G. C., 2014; DAFLON, 2010; OTTE FILHO *et al.*, 2015; TORRES *et al.*, 2015) já utilizaram este tipo de ensaio para estudar o comportamento na interface entre os arames da armadura de tração e a resina epóxi.

O estudo de KHARRAT *et al.* (2006) divide a análise dos ensaios de *pullout* em dois estágios. O primeiro deles baseia-se na tensão de cisalhamento na interface aço-epóxi antes de produzir-se o descolamento entre materiais. O segundo estágio acontece quando o atrito interfacial entre os materiais governa o comportamento do ensaio. Geralmente é aceito, para a análise da resistência de adesão entre o aço e a resina epóxi, que a tensão de cisalhamento na interface até a descolagem tenha uma distribuição uniforme ao longo de todo o comprimento da fibra embebido na resina. Mas diversos estudos (HSUEH, 1990a, 1990b) evidenciaram que a tensão não se distribui uniformemente e é influenciada tanto pelo comprimento de interface fibra-resina quanto pelas propriedades dos materiais envolvidos.

Uma curva típica obtida nos ensaios de *pullout* é apresentada na Figura 13. Nela, pode-se apreciar as diferentes etapas do ensaio. Esta curva de força vs. deslocamento, no início, apresenta uma relação linear correspondente com o carregamento elástico de um material compósito com interface aderida. Em materiais de alta resistência, onde não se espera o escoamento, a relação linear termina quando se produz o início do descolamento. A região de descolamento parcial vai aumentando até chegar ao descolamento completo entre a fibra e a matriz, coincidindo com o valor de força máxima no ensaio. Neste ponto, a força cai repentinamente até um novo valor determinado pelo atrito entre os materiais, dando início ao denominado *pullout*, que é quando a fibra começa a ser retirada da matriz polimérica. Na curva da Figura 13 a força, uma vez iniciado o *pullout*, começa a decair até chegar ao valor zero, no momento em que a fibra é totalmente extraída da matriz. Isto acontece porque a matriz polimérica é alocada num extremo da fibra (Figura 14.a), então a força diminui conforme a área de interface fibra-matriz é menor.

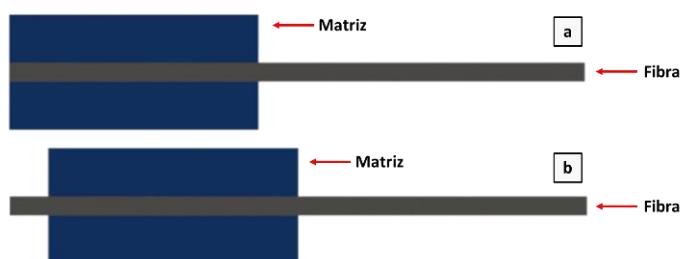
Figura 13: Curva típica de ensaio de pullout



Fonte: Adaptado de HUSEH (1990.a)

No modelo de ensaio de *pullout* realizado no estudo de CAMPELLO (2014), os corpos de prova são feitos com um trecho de arame sobressaindo em ambos extremos (Figura 14.b). Nesta variante de ensaio espera-se que a carga depois de produzido o descolamento completo e iniciado o *pullout*, adote uma tendência de valor constante (linha de traços na Figura 13) porque não há diminuição de área de interface entre a matriz e a fibra.

Figura 14: Tipos de corpos de prova para ensaio de *pullout*

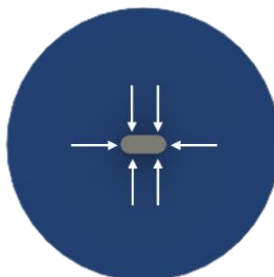


Fonte: O AUTOR

Uma vez que iniciou o deslocamento relativo, entre o epóxi e o arame, a força de *pullout* é originada pelo atrito entre as superfícies de interface. O atrito depende da tensão residual de compressão da matriz sobre a superfície da fibra. Este esforço residual compressivo é gerado pela contração do epóxi durante o resfriamento do processo da cura e a diferença de coeficientes de expansão térmica da fibra e a matriz (KHARRAT *et al.*, 2006; OTTE FILHO *et al.*, 2015). O coeficiente de expansão térmica da resina epóxi é maior que o coeficiente do aço, conseqüentemente, durante o

resfriamento, a resina vai se contrair várias vezes mais que o arame, originando uma força compressiva atuando nas faces do arame (ver Figura 15).

Figura 15: Força de compressão nas amostras de *pullout*

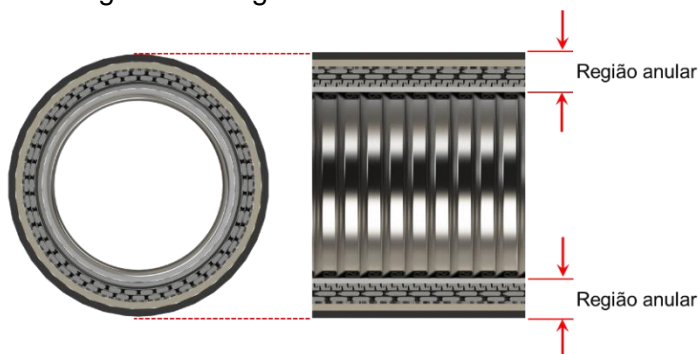


Fonte: O AUTOR (2017)

3.5 Permeação de água do mar no epóxi

A região anular é determinada como o espaço confinado entre a camada polimérica de pressão interna, ou também chamada de estanqueidade, e a camada polimérica externa polimérica (ver Figura 16). Logo após a finalização da fabricação do duto, esse espaço fica preenchido com ar atmosférico, mas falhas da capa externa ou permeações pelo polímero podem levar ao alagamento da região anular com água do mar.

Figura 16: Região anular dos dutos flexíveis



Fonte: O AUTOR (2017)

Na etapa de instalação dos dutos flexíveis, frequentemente, se produzem danos na camada externa (ver Figura 17). Também, o bloqueio do sistema de ventilação de gases do *end fitting* pode levar ao incremento da pressão na região anular e, conseqüentemente, a uma ruptura das capas poliméricas externas. Estas situações, além da própria permeação das camadas poliméricas, podem resultar no alagamento da região anular (COSER, 2016; FERGESTAD; LØTVEIT, 2014; NEGREIROS, 2016).

Figura 17: Falha da camada polimérica externa



Fonte: MARTINS (2008)

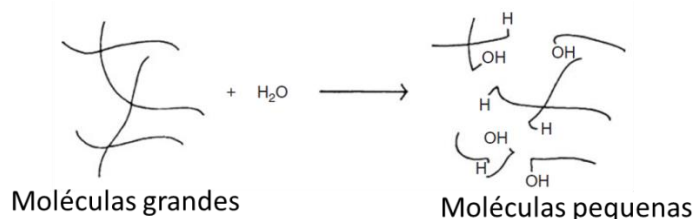
Uma vez produzido o alagamento da região anular, o sistema de ancoragem fica em contato com a água do mar. A água é uma molécula muito polar e permeia a maioria dos polímeros em diferença com outros fluidos como lubrificantes e combustíveis, que são de polaridade baixa. Então, sendo o epóxi um material polimérico pode ser degradado pela absorção de água num processo chamado envelhecimento, o que pode comprometer o desempenho da ancoragem dos arames da armadura de tração.

3.5.1 Água no sistema epóxi-aço

O sistema de ancoragem é formado pela união de dois materiais: o adesivo, que é a resina epóxi e o substrato, que são os arames de aço da camada de tração do duto. PETRIE (2005) enumera as seguintes maneiras de como a água pode degradar uma união depois da cura do adesivo: degradação das propriedades do material adesivo em si mesmo, degradação das propriedades da interface adesivo-substrato e degradação de propriedades físicas e alterações do substrato.

- Degradação das propriedades do material adesivo: a degradação interna dentro do adesivo ocorre, principalmente, pela absorção de moléculas de água na estrutura, induzindo fissuras, reagindo quimicamente com o polímero (processo chamado hidrólise) ou mudando a temperatura de transição vítrea. A hidrólise é o resultado das quebras das cadeias moleculares dentro do polímero base, transformando moléculas grandes em moléculas menores (ver Figura 18), fazendo com que o material perca resistência e dureza.

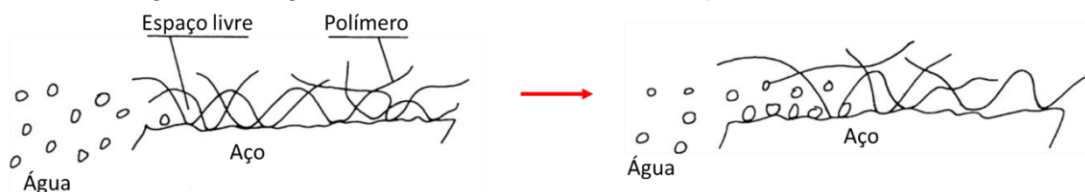
Figura 18: Degradação das cadeias poliméricas pela hidrólise



Fonte: Adaptado de PETRIE (2005)

- Degradação das propriedades da interface adesivo-substrato: pode ocorrer que na permeação a água migre preferencialmente para a região interfacial entre o adesivo e o substrato, deslocando o material para a resina epóxi da interface, como se ilustra na Figura 19.

Figura 19: Água deslocando o adesivo da superfície do substrato



Fonte: Adaptado de PETRIE (2005)

- Degradação de propriedades físicas e alterações do substrato: outra forma na qual a umidade pode prejudicar a resistência das uniões adesivas é através da corrosão do substrato, formando uma camada de óxido de metal na interface. A união entre a camada de corrosão e o adesivo é muito mais fraca que a união entre o adesivo e o metal base.

3.6 Altas temperaturas sobre o sistema de ancoragem

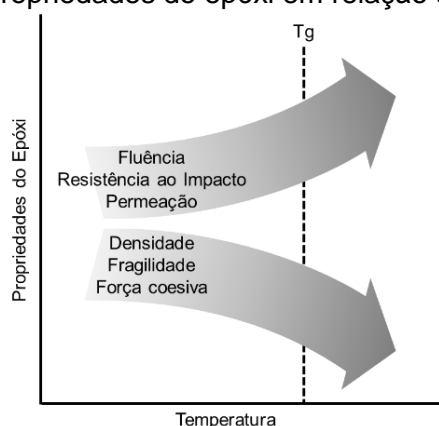
A produção de petróleo em águas profundas e ultra-profundas exige a adoção de técnicas para manter elevada a temperatura de extração dos fluidos extraídos, e, desta forma, diminuir a possibilidade de formação de hidratos e parafinas, mantendo uma viscosidade mínima no fluido, garantindo seu escoamento pelo duto. Os hidratos são uma mistura de água com gás natural que, sob condições de alta pressão e baixas temperaturas, formam cristais. Nas baixas temperaturas da água do mar os hidratos e as parafinas se depositam como compostos sólidos no interior da tubulação, levando à obstrução da passagem do petróleo (MORAIS, 2013). Quando extraído, a temperatura do petróleo pode ser de até 100°C na boca do poço (LE GAC *et al.*, 2013).

3.6.1 Aquecimento do epóxi

As resinas epóxis são polímeros, portanto, sua estrutura molecular e suas propriedades são marcadamente dependentes da temperatura de serviço. No interior do material, as moléculas estão em um estado de movimento contínuo. Quando aquecido o material, as moléculas recebem mais energia e há um aumento no seu movimento relativo, isso faz com que o material fique mais flexível. Inversamente, se o material for arrefecido, se produz uma diminuição de mobilidade molecular e o material torna-se mais rígido (CRAWFORD, 1998).

Segundo PETRIE (2005), a temperatura de transição vítrea (T_g) é uma medida da mobilidade das cadeias moleculares na rede de polímero, como uma função da temperatura. Sendo a transição vítrea uma mudança reversível de um polímero, a partir de um estado semelhante à borracha para uma condição de estado duro e relativamente vítreo. A movimentação molecular neste ponto não envolve moléculas inteiras, mas nesta região a deformação começa a se tornar não recuperável pelo deslocamento das moléculas. Quando a temperatura excede a temperatura de transição vítrea, segmentos da cadeia podem mover-se facilmente e muitas propriedades são influenciadas, por exemplo, a fragilidade é reduzida e a flexibilidade aumenta (ver Figura 20).

Figura 20: Propriedades do epóxi em relação à temperatura



Fonte: Adaptado de PETRIE (2005)

Nos polímeros termorrígidos as ligações cruzadas impedem que as cadeias possam se deslizar uma sobre as outras, conseqüentemente não apresentam a T_m (Temperatura de fusão) e não há mudanças uma vez ultrapassada a temperatura de transição vítrea, até que o polímero começa a queimar e degradar (MENARD, 2002).

3.6.2 Aquecimento do sistema de ancoragem

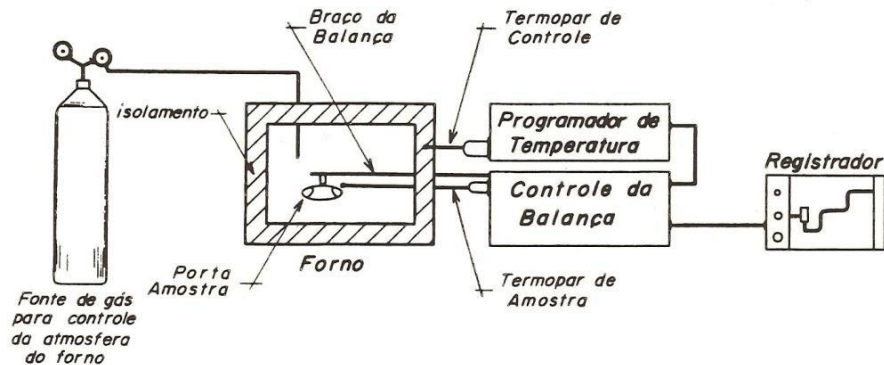
O coeficiente de expansão térmica desempenha um papel importante nas uniões entre o adesivo epóxi e o substrato de aço. Devido à resina epóxi possuir um coeficiente de expansão térmica muito maior ao arame de aço, que está totalmente embebido na resina, a contração térmica do polímero no resfriamento da cura gera tensões internas compressivas, com tendência de fortalecer a união entre os materiais diferentes (ver Figura 15). Então, sempre que a temperatura de serviço do adesivo for diferente de sua temperatura de solidificação vão existir essas tensões (PETRIE, 2005). Como o petróleo escoava através do *end fitting* numa temperatura elevada, aquece o epóxi até uma temperatura que pode ser próxima à de solidificação, ocasionando uma diminuição das tensões internas compressivas que afetam o desempenho da união entre os materiais.

3.6.3 Análise térmica

As técnicas termoanalíticas constituem métodos de análise térmicas que permitem o estudo das mudanças de diferentes propriedades dos materiais (principalmente poliméricos), em função da temperatura. Entre estas técnicas existem as denominadas TGA e DMTA, as quais são descritas à continuação.

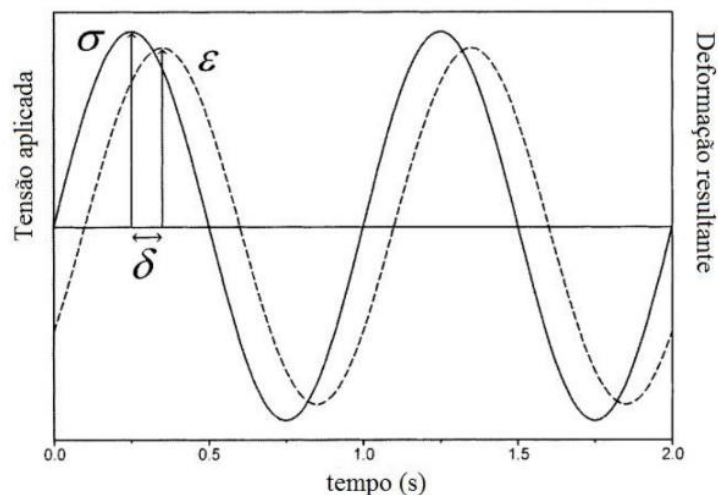
- Thermogravimetric Analysis (TGA): a análise termogravimétrica (TGA) pode ser definida como uma técnica termoanalítica que acompanha a variação de massa de uma amostra, em função do tempo e da temperatura (DENARI, 2013). Como complemento desta técnica de análise existe a Termogravimetria Derivada (DTG), na qual é analisada a derivada da variação de massa em relação ao tempo. A DTG é a derivada primeira da TGA. Dentre as principais aplicações para este método de análise destaca-se o estudo da decomposição, desidratação e oxidação do material.

Figura 21: Esquema de equipamento TGA



Fonte: DENARI (2013)

- *Dynamic Mechanical Thermal Analysis* DMTA: a técnica do DMA pode ser descrita como a aplicação de uma força oscilante sobre uma amostra, analisando a resposta do material pela força aplicada (MENARD, 2002). Os resultados destes ensaios são utilizados para conhecer o comportamento mecânico de materiais poliméricos, também a sua estrutura, a sua morfologia e o seu comportamento viscoelástico (LORANDI; CIOFFI; JR, 2016). Identificar a transição vítrea é a principal aplicação da técnica DMA em análise térmica (DMTA). O método consiste na aplicação de uma tensão oscilante senoidal sobre um material submetido sob uma taxa constante de variação de temperatura, onde o módulo de armazenamento pode ser expresso como componente em fase e a componente fora de fase é o módulo de perda (ver Figura 22). A razão entre o módulo de perda pelo de armazenamento resulta na tangente δ , que mede a energia de dissipação do material.

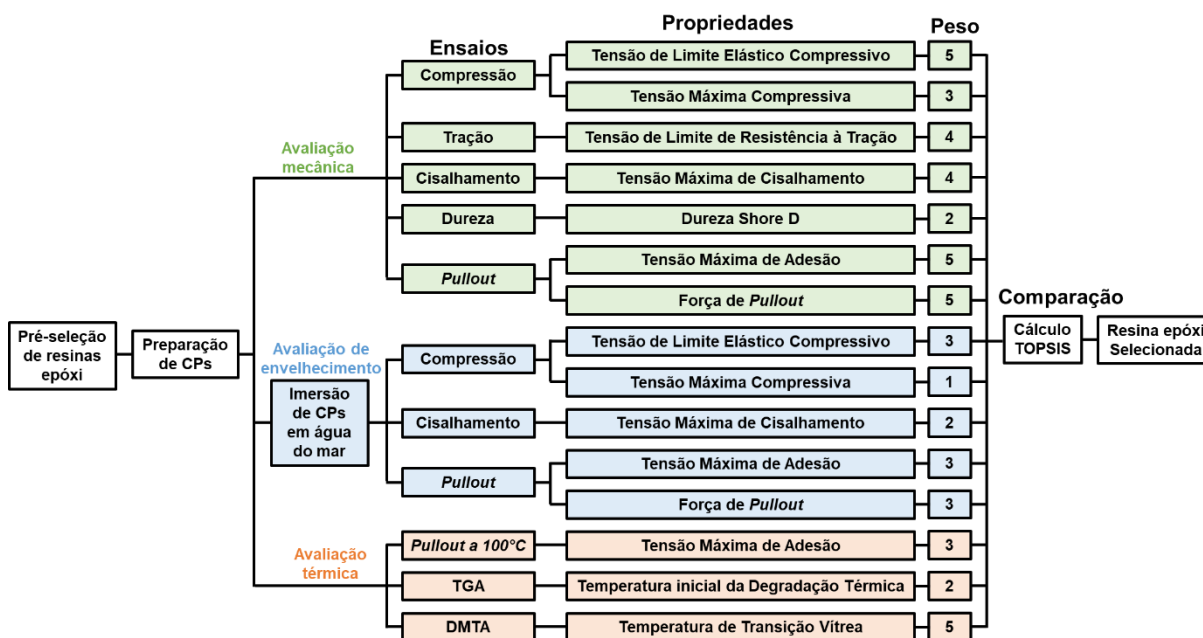
Figura 22: Tensão (σ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) no DMA

Fonte: LORANDI; CIOFFI; JR (2016)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, técnicas e métodos utilizados na elaboração deste trabalho são descritos nesta seção. As etapas principais propostas para o método de seleção de material epóxi são: a pré-seleção das resinas, a preparação de amostras, a realização dos ensaios, a determinação de propriedades, a valoração de cada propriedade em função de sua importância para a aplicação, e, finalmente, a comparação e seleção de um dos materiais avaliados. O fluxograma que esquematiza a metodologia proposta é apresentado na Figura 23.

Figura 23: Fluxograma de seleção de resina epóxi



Fonte: O AUTOR (2017)

4.1 Resinas epóxi

Neste estudo foram utilizados três sistemas epóxis do tipo bicomponente (resina/endurecedor), da marca comercial Huntsman: SW404/HY404, AW4804/HW4804 e XAW1395/HY950, os quais no texto são nomeados como “A”, “B” e “C”, respectivamente, para facilitar a sua identificação. A pré-seleção de resinas epóxi de apenas uma marca comercial, responde ao alto custo económico e escassa disponibilidade no mercado deste tipo de materiais, e considerando que as resinas escolhidas já foram aplicadas em *end fittings* comerciais ou experimentais para dutos flexíveis do tipo *unbonded*.

As principais características que apresenta o sistema resina/endurecedor “A” são: possui carga inorgânica, tem elevada resistência à abração, excelente resistência mecânica e química, além de apresentar uma superfície muito dura (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, 2010). O sistema “B” é um sistema epóxi carregado de alumínio que tem excelente resistência à temperatura, alta dureza e boa resistência química (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, 2009). Finalmente, o sistema epóxi “C” é um adesivo de alta resistência a solventes, ácidos, álcalis, sais e água (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, 2007).

Tabela 1: Características dos sistemas epóxi utilizados

Característica	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C
Resina	SW404	AW4804	XAW1395
Endurecedor	HY404	HW4804	HY950
Proporção da Mistura em Peso	100:9	100:15	100:5
Tempo de Uso a 25°C (min)	20-30	Aprox. 240	50-80
Aspecto ou Cor	Azul	Cinza	Bege

Fonte: Adaptado de Huntsman Advanced Materials, 2007, 2009, 2010.

4.2 Preparação de corpos de prova

4.2.1 Arames de aço da armadura de tração

Para a elaboração dos corpos de prova empregados nos ensaios de *pullout* foram utilizadas amostras de arame de aço (AISI/SAE 1060) extraídos da camada de tração de um duto flexível do tipo *flowline* de 2,5 polegadas de diâmetro nominal, sendo a seção transversal dos arames de 2 mm de espessura e 5 mm de largura (ver Figura 24).

Figura 24: Amostras de arame da armadura de tração



Fonte: O AUTOR (2017)

As amostras de arame retiradas do duto possuem a forma helicoidal característica da armadura de tração, motivo pelo qual foram submetidas a uma conformação mecânica com a finalidade de deixá-las retas. No estudo realizado por

DAFLON (2010), foi estabelecido que o desfazimento da helicoide não afeta a resistência mecânica do arame de aço.

Para prevenir a formação de oxidação que origine um perfil de rugosidade que afete os resultados dos ensaios, logo extraídas as amostras de arame foram tratadas com WD-40 (solução de óleo multiuso). Antes da resinagem dos corpos de prova de *pullout*, as superfícies dos arames de aço foram descontaminadas utilizando acetona isopropilica.

4.2.2 Resinagem de corpos de prova

O processo de manufatura dos corpos de prova (CP) começou misturando a resina e o endurecedor (nas proporções estabelecidas pelo fabricante), até obter uma solução homogênea. Imediatamente, a mistura foi vertida dentro de moldes de alumínio, os quais, previamente, foram cobertos por uma fina película de desmoldante. Os moldes preenchidos foram introduzidos dentro de um recinto fechado, isolado termicamente com controle de temperatura e circulação interna de ar (ver Figura 25). Assim, o processo de cura da resina epóxi ocorreu numa temperatura homogênea de $30\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Figura 25: Recinto para cura dos CPs



Fonte: O AUTOR (2017)

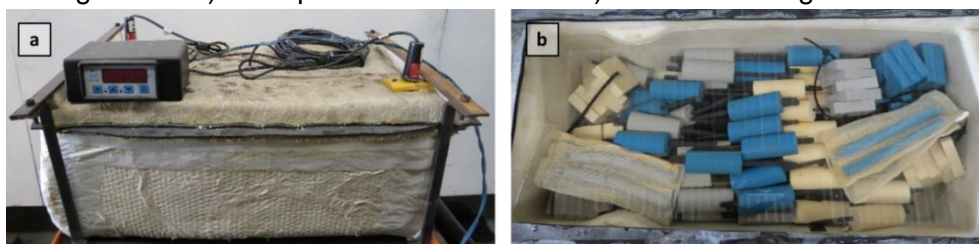
Quando finalizado o processo de cura da resina epóxi, os corpos de prova foram extraídos dos moldes de alumínio e usinados para, assim, eliminar as irregularidades nas superfícies originadas na operação de injeção da resina no molde.

4.3 Envelhecimento dos corpos de prova

Um total de 6 CPs de compressão, 5 de cisalhamento e 6 de *pullout*, foi submetido a um processo de envelhecimento acelerado antes de serem ensaiados. O médio de envelhecimento foi água do mar, preparada segundo a norma ASTM D 1141 – 98 (2003), na temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$. Valor de temperatura utilizado previamente no estudo de ABENOJAR *et al.* (2015) no envelhecimento deste tipo de materiais.

Para o processo de envelhecimento foi utilizada uma cuba isolada termicamente que também possui um sistema de aquecimento controlado (ver Figura 26.a). Em primeira instância, a cuba foi preenchida com água do mar sintética e as amostras foram imersas dentro, como se ilustra na Figura 26.b. Logo, a cuba foi aquecida até a temperatura de 60°C , mantendo-se assim por um período de 6 meses. Por fim, as amostras foram retiradas e imediatamente ensaiadas. Durante o período de imersão das amostras, o valor de pH da água marinha foi frequentemente monitorado utilizando tiras de papel indicador (Merck 1.09535.0001), já para manter o valor de pH por volta de 8,2, foi necessário renovar a água marinha, aproximadamente cada 30 dias.

Figura 26: a) cuba para envelhecimento b) amostras na água do mar



Fonte: O AUTOR (2017)

Com o objetivo de avaliar a absorção de água durante o período de envelhecimento, através do ganho de massa, as amostras destinadas aos ensaios de compressão e cisalhamento foram pesadas antes e depois de percorridos os 6 meses de imersão. Na pesagem foi utilizada uma balança da marca BEL, modelo 210A. A equação utilizada para quantificar a absorção de água nas amostras foi a seguinte:

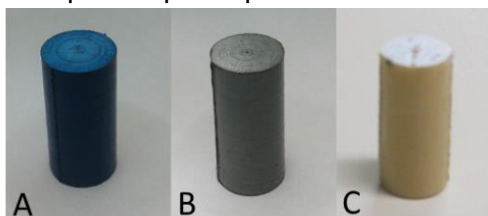
$$M_a = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

Onde M_a representa o percentual de incremento de massa nas amostras, m_0 é a massa antes da imersão na solução de água do mar e m_t é a massa da amostra depois dos 6 meses de imersão.

4.4 Ensaio de Compressão

Os ensaios de compressão nas amostras de resina epóxi foram realizados conforme as especificações da norma ASTM D695-10 (2010). Na Figura 27, se enxergam corpos de prova manufaturados para este tipo de ensaio, cujas dimensões são: 12,7 mm de diâmetro e 25,4 mm de comprimento.

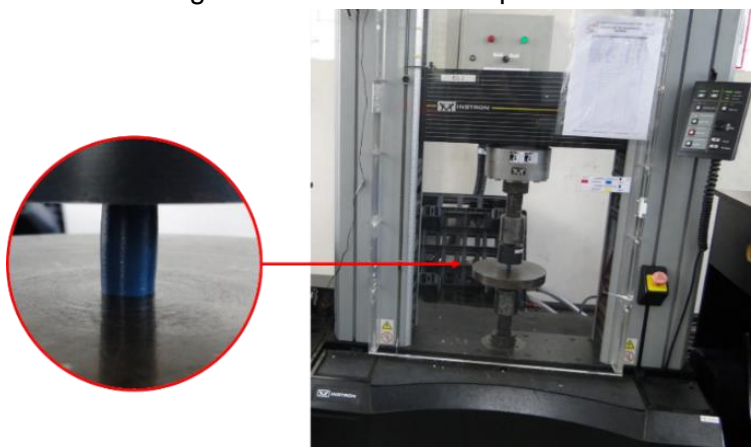
Figura 27: Corpos de prova para ensaios de compressão



Fonte: O AUTOR (2017)

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de compressão foi uma máquina de ensaios eletromecânica da marca Instron, do modelo 5585H, a qual foi programada com uma taxa de deslocamento constante de 1,30 mm/min (ver Figura 28).

Figura 28: Ensaio de compressão

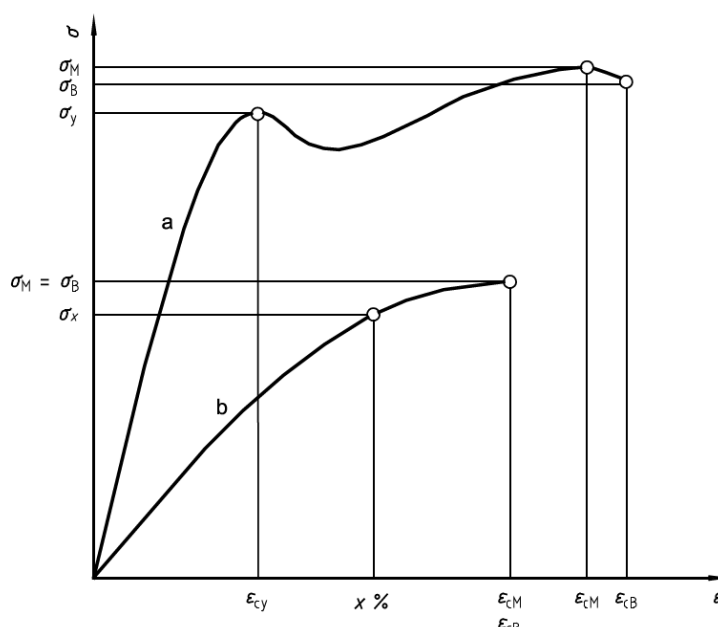


Fonte: O AUTOR (2017)

A determinação das propriedades compressivas das resinas foi realizada de acordo com as considerações da norma ISO 604:2002 (2002), que define a tensão

compressiva no limite de elasticidade (σ_y) como o primeiro valor de tensão, no qual se produz um aumento de deformação sem aumento da tensão (ver Figura 29, curva “a”). A tensão máxima (σ_M) é definida como a máxima tensão que resiste a amostra durante o ensaio, e a tensão de ruptura (σ_B) é a tensão na qual a amostra apresenta a falha. Na Figura 29, são exibidas duas curvas típicas dos ensaios compressivos em materiais plásticos. A curva “b” não apresenta o limite de elasticidade definido e a tensão máxima se produz no momento da ruptura. Já na curva “a”, é evidente o limite de elasticidade e a tensão máxima acontece antes da ruptura.

Figura 29: Curvas típicas de ensaios de compressão



Fonte: NORMA ISO 604:2002 (2002)

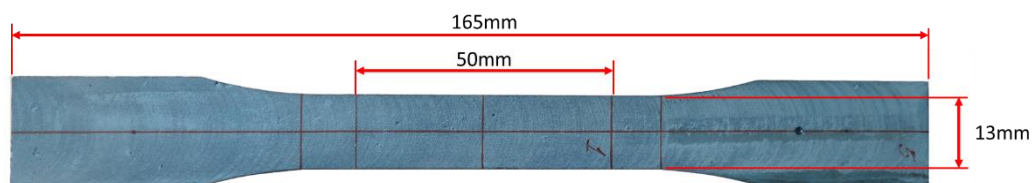
O módulo de elasticidade compressivo (E_c) foi determinado pela Equação 2, onde $\epsilon_1 = 0,0005$ e $\epsilon_2 = 0,0025$; σ_1 e σ_2 são os valores de tensão correspondentes para esses valores de deformação, respectivamente.

$$E_c = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (2)$$

4.5 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo os requerimentos da norma ASTM D 638 – 03 (2003). As dimensões dos corpos de prova utilizados referem-se ao “Tipo I” desta norma, adotando uma espessura de 7 mm (ver Figura 30).

Figura 30: Corpo de prova para ensaio de tração

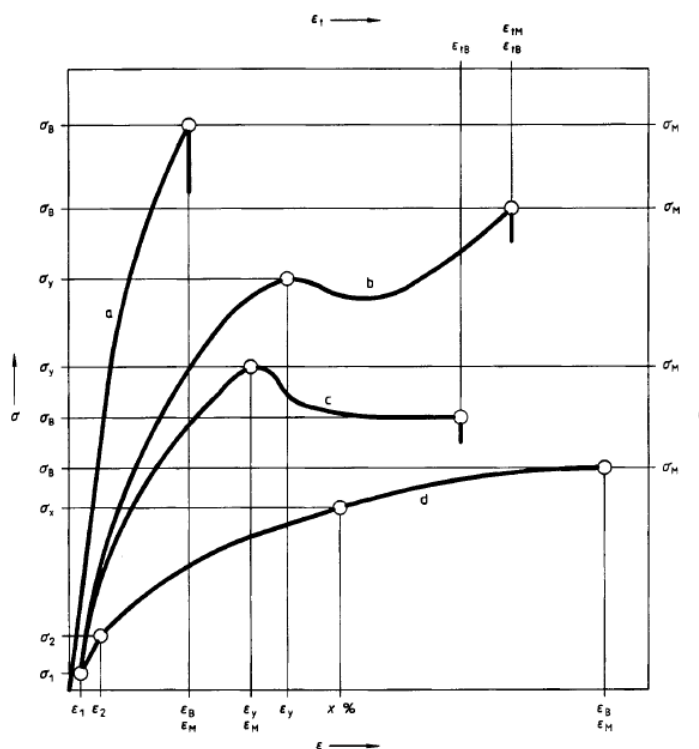


Fonte: O AUTOR (2017)

A máquina utilizada é da marca Instron, do modelo 5585H. A taxa de deslocamento empregada foi de 5,00 mm/min, em acordo com a norma ASTM D 638 – 03 (2003).

A Figura 31 apresenta diferentes curvas que podem resultar dos ensaios de tração em materiais poliméricos, segundo a norma ISO 527-1:1993 (1996). Os materiais frágeis apresentam curvas do tipo “a”, os casos das curvas “b” e “c” são de materiais duros com tensão de limite de escoamento, e a curva “d” é exibida em materiais duros sem tensão de escoamento.

Figura 31: Curvas típicas de ensaios de tração



Fonte: NORMA ISO 527-1:1993 (1996)

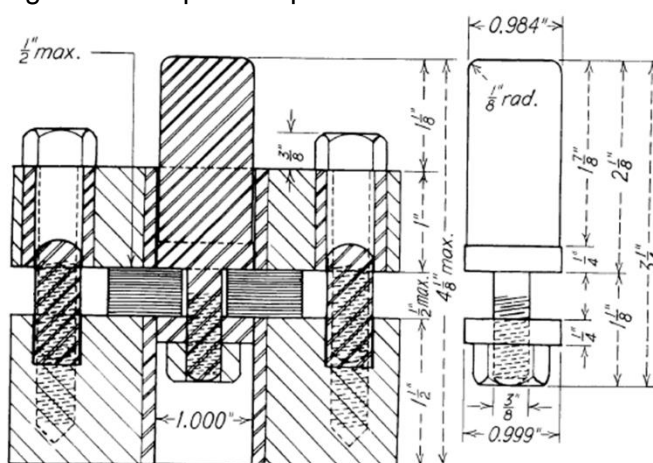
O módulo de elasticidade em tração (E_t) para o caso da curva “d” fica estabelecido pela Equação 3, onde $\epsilon_1 = 0,0005$ e $\epsilon_2 = 0,0025$; σ_1 e σ_2 são os valores de tensão correspondentes para esses valores de deformação, respectivamente.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3)$$

4.6 Ensaios de Cisalhamento

Os ensaios de cisalhamento foram realizados de acordo com a norma ASTM D732 – 02 (2002). O dispositivo de cisalhamento utilizado segue as especificações da norma e é mostrado na Figura 32. Neste dispositivo, o corpo de prova de resina epóxi fica preso, no entanto, um punção pressiona o CP aplicando um esforço de cisalhamento puro. Durante o ensaio são monitorados a força e o deslocamento.

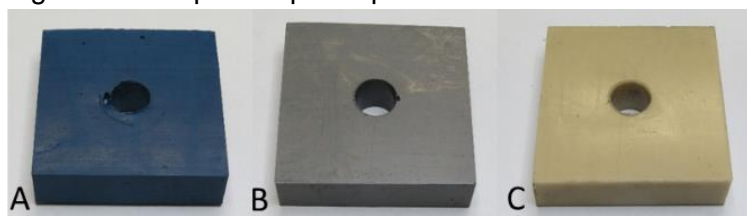
Figura 32: Dispositivo para ensaios de cisalhamento



Fonte: ASTM D732 – 02 (2002)

Os corpos de prova dos três tipos de epóxi avaliados para os ensaios de cisalhamento são ilustrados na Figura 33. As suas dimensões geométricas são: 50 mm de comprimento, 50 mm de largura, 12,7 mm de espessura e o furo central é de 11 mm de diâmetro.

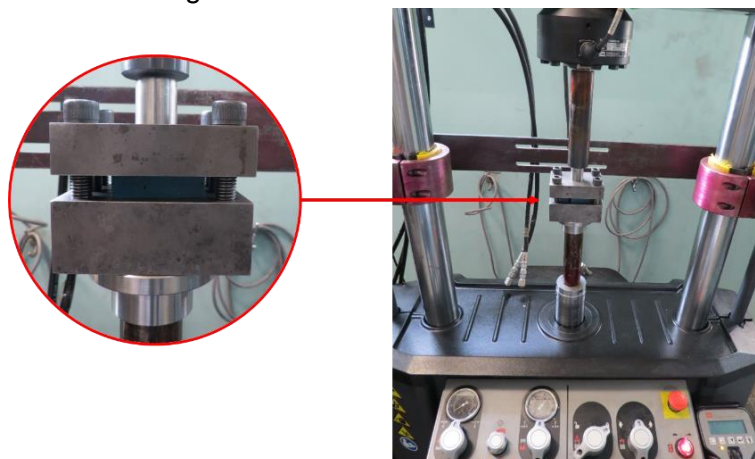
Figura 33: Corpos de prova para ensaios de cisalhamento



Fonte: O AUTOR (2017)

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios mecânicos de funcionamento servo-hidráulico, da marca MTS, do modelo Landmark 370 (ver Figura 34). A taxa de deslocamento aplicada nos ensaios foi de 1,25 mm/min.

Figura 34: Ensaio de cisalhamento



Fonte: O AUTOR (2017)

A tensão de cisalhamento é definida pela norma ASTM D732 – 02 (2002) como o cociente entre a carga aplicada e a área cisalhada da amostra. Então, a área pode ser considerada como o produto da espessura da amostra pela circunferência do punção.

4.7 Medições de dureza

As medições de dureza foram realizadas conforme as especificações da norma ASTM D2240 – 05 (2010). As indentações efetuaram-se na superfície de amostras do tipo de cisalhamento, manufaturadas exclusivamente para essas medições. A medição da dureza foi realizada através de um durômetro digital TM-TH210, em conjunto com uma base para aplicar a carga constante da marca Digimess, utilizando a escala Shore D (ver Figura 35).

Figura 35: a) durômetro digital b) medição de dureza



Fonte: O AUTOR (2017)

4.8 Ensaios de *Pullout*

Para a avaliação da ancoragem entre o arame da armadura de tração e a resina epóxi foram propostos os ensaios de *pullout*, não normalizados. A metodologia adotada, tanto para a confecção de corpos de prova, quanto para a realização dos ensaios, foi similar às utilizadas nos trabalhos de CAMPELLO (2014) e MUDRY (2011). Os corpos de prova para os ensaios de *pullout* consistem em um arame de armadura de tração (ver Figura 24) endireitado e embebido num cilindro de resina epóxi de 30 mm de diâmetro e 65 mm de comprimento (ver Figura 36). Em ambos extremos do cilindro de epóxi um trecho de arame sobressai, assim, na medida em que o arame é puxado no ensaio, a área de contato entre os dois materiais será sempre a mesma.

Figura 36: Corpos de prova para ensaios de *pullout*

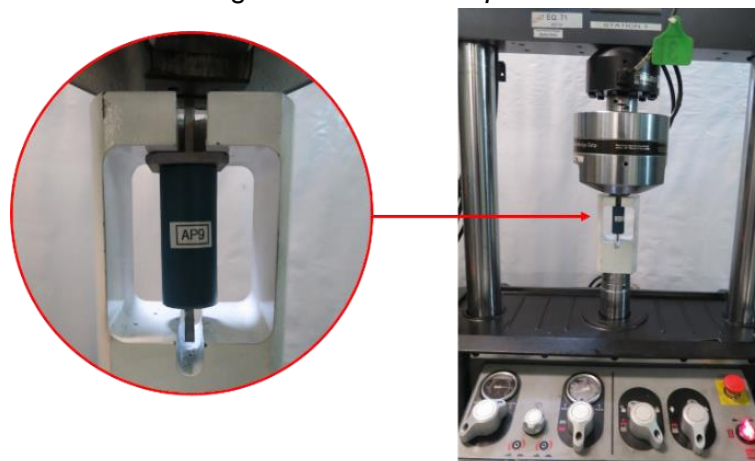


Fonte: O AUTOR (2017)

Os arames de aço utilizados no corpos de prova de *pullout* foram caracterizados mecanicamente através de ensaios de tração baseados na norma ASTM E8/E8M-11 (2000). Esses ensaios foram realizados numa máquina de ensaios eletromecânica da marca Instron, do modelo 5585H, e a taxa de deslocamento aplicada nos ensaios foi de 0,75 mm/min.

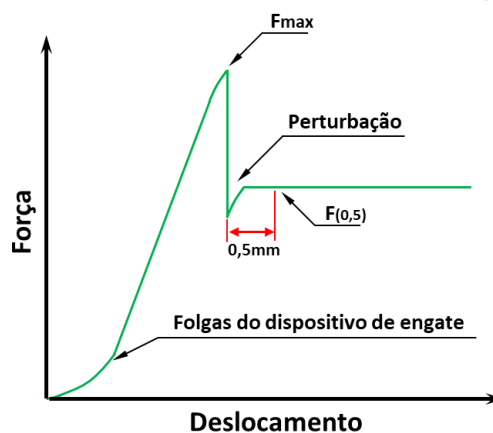
4.8.1 Ensaios de *pullout* na temperatura ambiente

A Figura 37 ilustra os ensaios de *pullout*, que foram realizados utilizando um pórtico para ensaios mecânicos da marca MTS, do modelo Landmark 370. A taxa de deslocamento aplicada nos ensaios foi de 1 mm/min.

Figura 37: Ensaio de *pullout*

Fonte: O AUTOR (2017)

A partir dos resultados dos ensaios de *pullout* foram obtidas curvas como a ilustrada na Figura 38. Onde observa-se dois valores de força característicos, um dependente da adesão e outro dependente do atrito entre materiais. Empregando esses valores de força, foram determinados dois parâmetros de interesse no sistema de ancoragem.

Figura 38: Curva resultante do ensaio de *pullout*

Fonte: O AUTOR (2017)

O primeiro dos parâmetros é denominado tensão máxima de adesão e é estabelecido como a maior tensão cisalhamento na interface entre o arame de aço e a resina polimérica (Equação 4). Este valor identifica o limite de adesão entre o adesivo (epóxi) e o substrato (aço), e fica determinado pelo cociente entre a força máxima antes do descolamento e a área de contato entre o arame e a resina

(DAFLON, 2010; TORRES *et al.*, 2015). A área de contato corresponde ao perímetro da seção transversal vezes o comprimento do cilindro de epóxi (ver Figura 39).

$$\tau_{max} = \frac{F_{max}}{(2l + 2e) \times h} \quad (4)$$

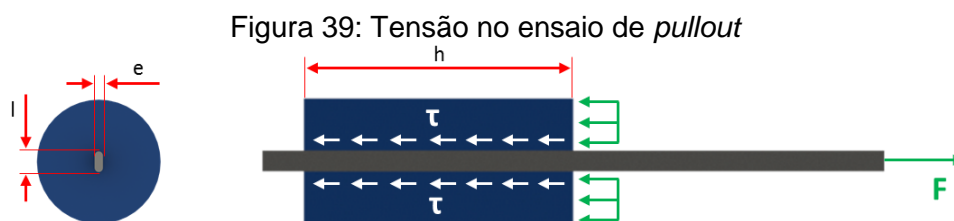


Figura 39: Tensão no ensaio de *pullout*

Fonte: O AUTOR (2017)

O segundo parâmetro característico avaliado foi a força de *pullout*, que aparece logo depois da descolagem entre o adesivo e o substrato. Este valor de força fica governado, principalmente, pelo atrito produzido na interface de aço e resina epóxi (CAMPELLO, G. C., 2014). No ensaio, quando produzido o descolamento entre materiais, a grande queda de força instantânea que pode perturbar o sistema de controle da máquina, afetando numa determinada região o valor de força monitorado (ver Figura 38). Em consequência, o valor de força de arrancamento foi considerado uma vez percorrido 0,5 mm do descolamento completo, evitando assim a região perturbada. Para padronizar este parâmetro, foi utilizado um procedimento similar ao utilizado no trabalho de TORRES *et al.* (2015), onde o valor de força determinado foi dividido pelo comprimento medido de cada amostra (Equação 5). Assim, a força de *pullout* relativa ao comprimento fica expressada na unidade de kN/mm, valor que é chamado de “força padrão”, neste trabalho.

$$F_p = \frac{F_{(0,5)}}{h} \quad (5)$$

4.8.2 Ensaios de *pullout* sob alta temperatura

Para realizar os ensaios de *pullout* sob alta temperatura, ao pórtico universal de ensaios foi adicionado um sistema de aquecimento por resistências elétricas com controle de temperatura (ver Figura 40). Para a temperatura de ensaio foi adotada 100°C, a que estima-se escoar o petróleo dentro do duto flexível (LE GAC *et al.*, 2013).

Antes de realizar os ensaios, foram efetuadas provas de aquecimento sobre as amostras. Nestas provas, foram incluídos três termopares tipo K em diferentes locais do aquecedor, e também numa perfuração feita na amostra. Através destas provas,

foi determinado o tempo necessário de aquecimento para que, dentro do recinto e na amostra, a temperatura esteja homogeneamente em 100°C.

Figura 40: Ensaio de *pullout* sob alta temperatura



Fonte: O AUTOR (2017)

Quanto à avaliação dos parâmetros resultantes dos ensaios de *pullout* efetuados na temperatura de 100°C, foi considerada apenas a tensão máxima de adesão. Foi considerado que, devido às condições de contorno impostas pelos corpos de prova, a força de *pullout* logo do descolamento completo não é representativa do sistema de ancoragem.

4.9 Análise TGA

Os ensaios termogravimétricos (TGA) foram realizados de acordo com a norma ASTM E1131 – 08 (2014). Para estes ensaios foram preparadas uma amostra de cada um dos três tipos de epóxi depois da cura, na forma de disco de 3 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, com aproximadamente 10 mg de peso. Para executar os ensaios foi usado um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, do modelo TGA-T50, como se ilustra na Figura 41. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (50 ml/min), na faixa de temperaturas entre 25°C até 900°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 41: Analisador termogravimétrico



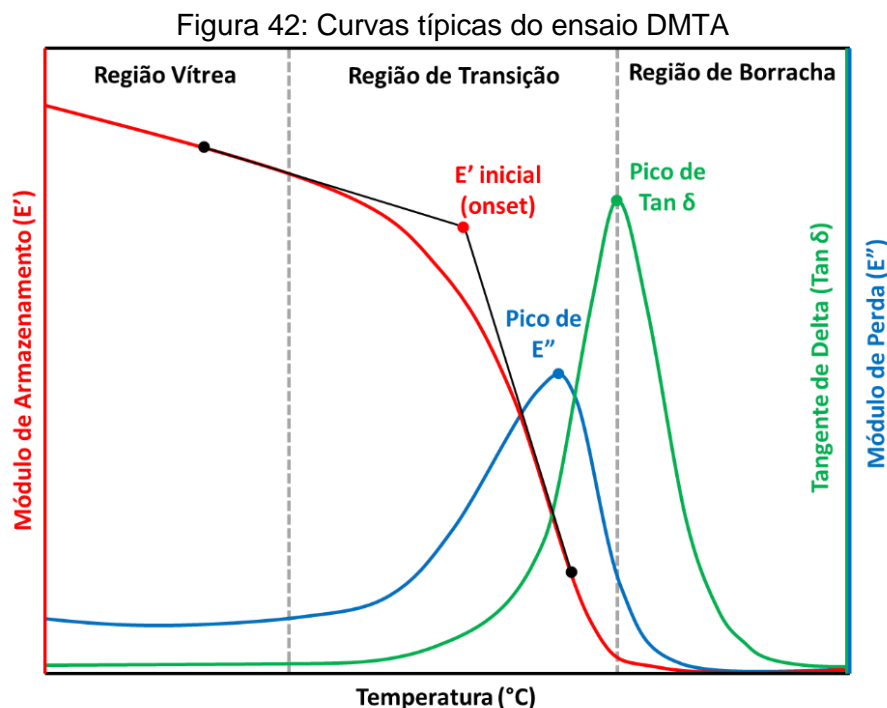
Fonte: SHIMADZU (2017)

Nas análises termogravimétricas foi monitorado o tempo, a massa da amostra e a derivada primeira em função do tempo. Com os valores obtidos foram construídas curvas de porcentagem de massa, em função da temperatura e a derivada primeira, em função da temperatura.

4.10 Análise DMTA

Os testes de DMTA foram realizados de acordo com a norma ASTM D5279 – 13 (2013), utilizando um reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101 com um sistema de fixação tipo “*Single Cantilever*”. A taxa de aquecimento no ensaio foi de 5,00°C/min, a frequência de carregamento foi de 3 Hz e a faixa de temperaturas considerada foi de 30 até 250°C. Para os ensaios DMTA foram manufaturadas 3 amostras (uma de cada resina) na geometria retangular com 18 mm de comprimento, 12 mm de largura e 3 mm de espessura.

A partir dos ensaios DMTA, foram elaborados gráficos como o apresentado na Figura 42, onde podem ser identificados tanto o ponto inicial (*onset*) da curva do módulo de armazenamento (E') quanto o pico do módulo de perda (E'') e o pico da tangente de perda ($\tan \delta$). Esses pontos determinam a região de transição do material entre o estado vítreo e o borrachoso (NETO, 2014).



Fonte: Adaptado de NETO (2014)

4.11 Análise comparativa e seleção

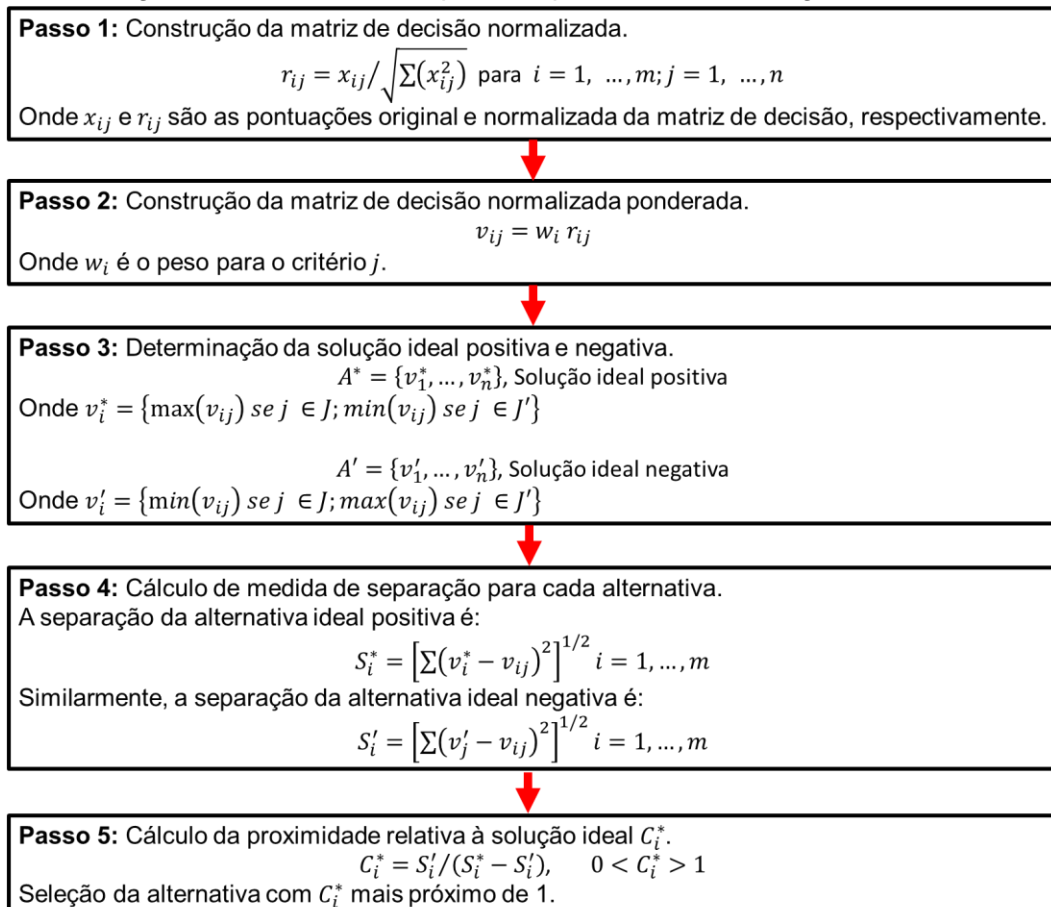
4.11.1 Avaliação de fatores ambientais

Em primeira instância, foram realizadas análises comparativas, caso por caso, dos resultados e propriedades obtidos nos ensaios para as três resinas epóxi avaliadas. Muitas vezes, uma simples comparação do valor da média não evidencia a influência de um fator sobre um lote de ensaios, pois, devido à dispersão dos resultados, as conclusões adotadas podem não ser contundentes. Por isto, foi empregado o método do teste de t-Student com nível de significância $\alpha = 0,05$ para determinar se as diferenças apresentadas nos resultados dos diferentes lotes de ensaios são estatisticamente significativas. Este método é comumente utilizado para avaliar as diferenças entre as médias de dois grupos. A avaliação estatística de t-Student foi empregada para evidenciar a existência ou não de uma influência do envelhecimento com água do mar sobre o epóxi, comparando os resultados das amostras com e sem envelhecimento. Desta mesma maneira, foram comparados os resultados dos ensaios de *pullout* realizados à temperatura ambiente e os obtidos nos ensaios realizados a 100°C .

4.11.2 Seleção de resina epóxi

Para determinar qual das três resinas epóxi avaliadas é a que melhor se ajusta para a aplicação em *end fittings* de dutos flexíveis do tipo *unbonded*, é preciso tomar uma decisão considerando uma multiplicidade de critérios. Para realizar este tipo de análise, foi adotada a metodologia TOPSIS (*Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution*), que é uma técnica para avaliar o desempenho das alternativas, através da sua similaridade com a solução ideal. A técnica baseia-se em considerar que a melhor alternativa seria aquela que é a mais próxima da solução ideal positiva (melhores valores atingíveis) e a mais distante da solução ideal negativa (piores valores atingíveis) (KROHLING; PACHECO, 2015). O algoritmo de cálculo da metodologia TOPSIS é apresentado na Figura 43. Esta técnica possibilita uma comparação quantitativa das propriedades de interesse da resina epóxi, permitindo a seleção da melhor alternativa dentre os materiais de características similares que foram pre-selecionados.

Figura 43: Procedimento passo a passo da metodologia TOPSIS



Fonte: Adaptado de BEHZADIAN *et al.* (2012)

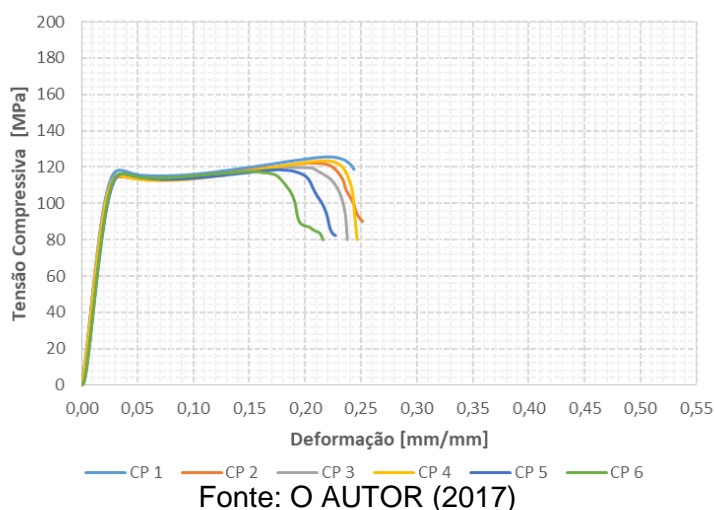
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação mecânica do epóxi

5.1.1 Ensaio de Compressão

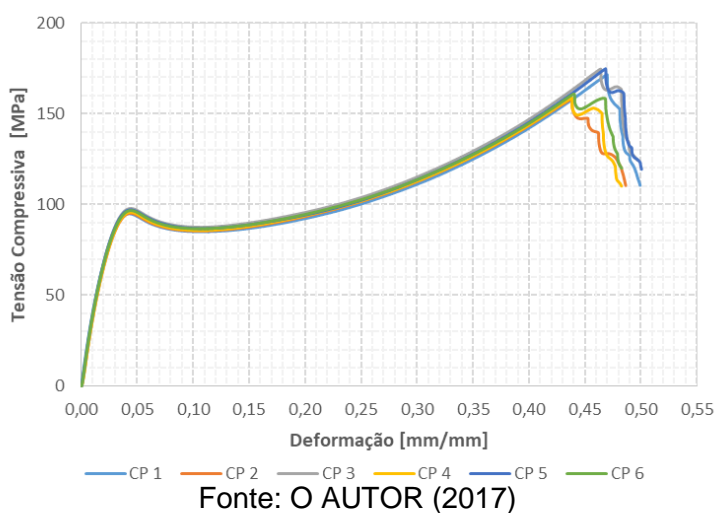
Na Figura 44, são expostas as curvas obtidas a partir de 6 ensaios de compressão no epóxi A. Na Tabela 2, são apresentados os valores determinados das propriedades de tensão compressiva no limite de elasticidade (σ_y), tensão máxima (σ_M) e tensão de ruptura (σ_B).

Figura 44: Ensaio de compressão no epóxi A



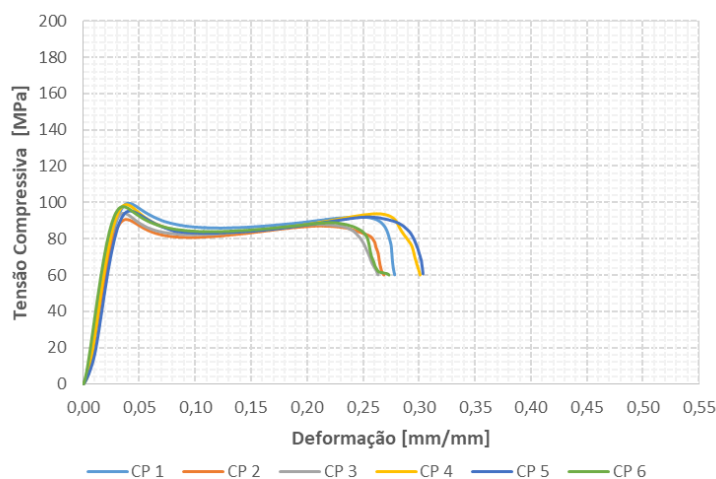
As curvas resultantes dos 6 ensaios de compressão do epóxi B são expostas na Figura 45. As propriedades compressivas determinadas para a resina epóxi B são mostradas na Tabela 2.

Figura 45: Ensaio de compressão no epóxi B



A Figura 46 mostra as curvas obtidas nos 6 ensaios de compressão no epóxi C. As propriedades compressivas são apresentadas na Tabela 2.

Figura 46: Ensaios de compressão no epóxi C



Fonte: O AUTOR (2017)

No estudo realizado por XAVIER (2009) para três modelos diferentes de ancoragem dentro do *end fitting*, se evidencia que a maior parte da resina está solicitada sob tensões compressivas, apresentando valores de tensões principais compressivas várias vezes maiores às de tração. Este fato mostra a importância das propriedades compressivas do material polimérico utilizado no sistema de ancoragem. Analisando os valores médios dos ensaios, a tensão máxima (σ_M) da resina B (177,17 MPa) é sensivelmente maior quando comparada com a resina A (125,32 MPa) e C (98,13 MPa). Tanto o epóxi A quanto o C possuem valores de tensão máxima similares aos valores de tensão de limite elástico, no entanto, o epóxi B tem a capacidade de resistir mais à tensão após ultrapassar esse limite, apresentando maior tenacidade. Esse incremento de tenacidade pode estar relacionado com o conteúdo de carga de alumínio no sistema epóxi.

Tabela 2: Propriedades compressivas dos epóxios

Epóxi	Tensão de Limite Elástico [MPa]		Tensão Máxima [MPa]		Tensão de Ruptura [MPa]		Módulo de Elasticidade [GPa]	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
A	119,87	5,51	125,32	5,51	108,68	5,51	4,81	5,51
B	102,59	3,81	177,17	3,81	172,12	3,77	4,57	0,17
C	98,13	1,91	98,19	1,90	72,10	14,57	2,26	0,80

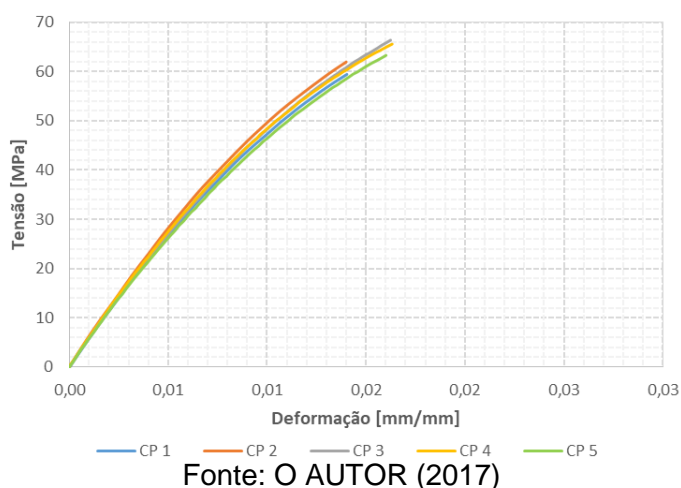
Fonte: O AUTOR (2017)

A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 2 é de 0,86 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela A1, Tabela A2 e Tabela A3, disponíveis no Apêndice A, apresentam os valores determinados para todos os CPs nos ensaios de compressão.

5.1.2 Ensaios de Tração

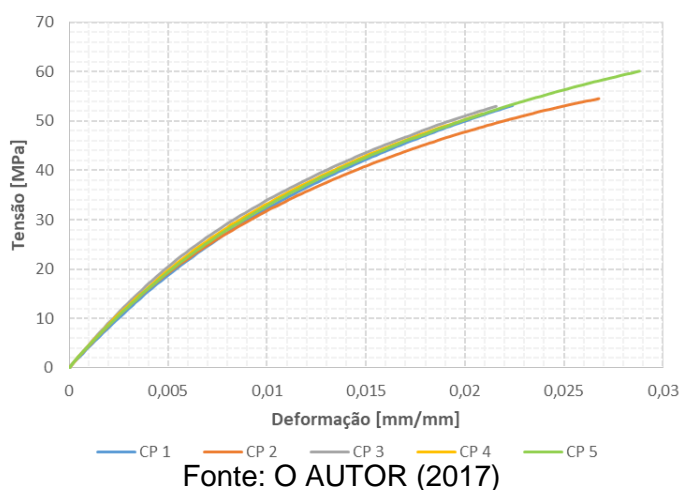
Na Figura 47, observa-se as curvas dos 5 ensaios de tração na resina epóxi A. A Tabela 3 apresenta os valores do limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade, determinados a partir dos ensaios realizados.

Figura 47: Ensaios de tração no epóxi A

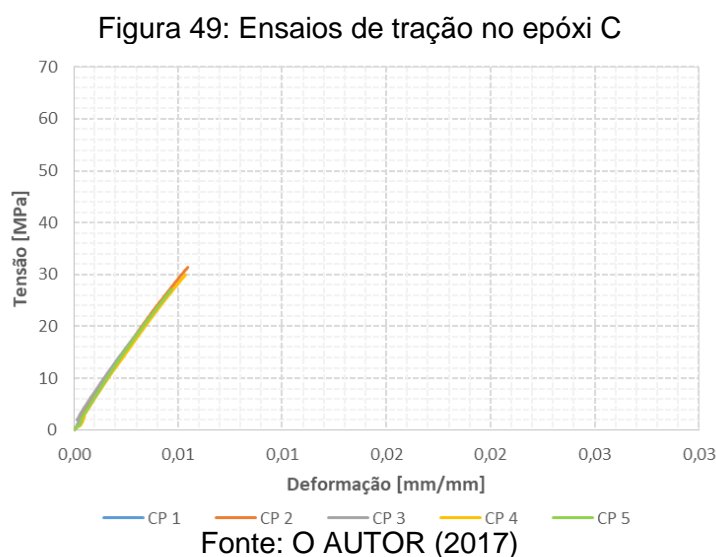


As curvas de tração da Figura 48, pertencentes aos 5 CPs de resina epóxi B. Os valores determinados de limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade são mostrados na Tabela 3.

Figura 48: Ensaios de tração no epóxi B



As curvas dos 5 ensaios de tração na resina epóxi C são mostradas na Figura 49. A Tabela 3 apresenta os valores das propriedades determinadas para o epóxi C.



As curvas apresentadas pelos epóxios A, B e C se correspondem com o tipo “d” da norma ISO 527-1:1993 (1996), classificada para materiais poliméricos duros sem tensão de escoamento (ver Figura 31). Nestes tipos de materiais, a tensão máxima (σ_M) é igual ao valor de tensão de ruptura (σ_B).

A resistência em tração é introduzida como *input* nos modelos numéricos de avaliação de sistema de ancoragem (CAMPELLO, G. C., 2014) (XAVIER, 2009), tornando-se um parâmetro importante para o projetista de *end fittings*. Avaliando os valores das médias resultantes nas três resinas pode-se concluir que no epóxi A e B não há grande diferença, 62,73 MPa e 54,44 MPa respectivamente; mas o epóxi C (23,59 MPa) apresenta menor resistência frente a cargas de tração. O limite de elasticidade para este tipo de material que não é evidente, segundo a norma ISO 527-1:1993 (1996), é estabelecido como a tensão para uma porcentagem dada de deformação do material.

Tabela 3: Propriedades em tração dos epóxios

Epóxi	Limite de Resistência à Tração [MPa]		Módulo de Elasticidade [GPa]	
	Média	DP	Média	DP
A	62,73	3,09	4,93	0,34
B	54,44	3,34	4,26	0,17
C	23,59	0,55	6,00	0,17

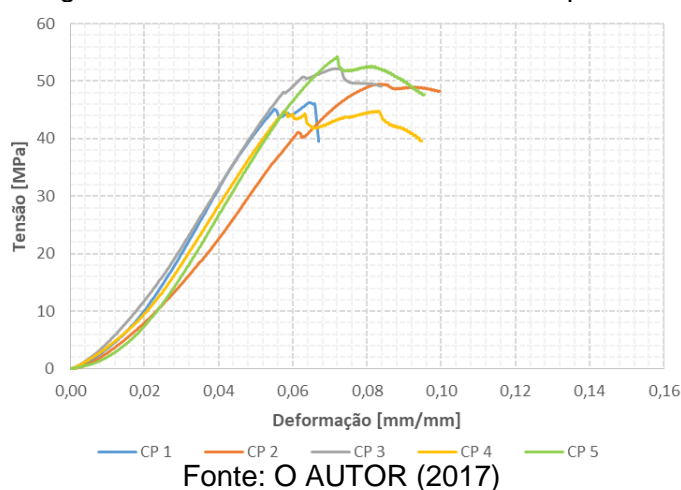
Fonte: O AUTOR (2017)

A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 3 é de 0,49 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela B1, Tabela B2 e Tabela B3, disponíveis no Apêndice B, apresentam os valores determinados para todos os CPs nos ensaios de tração.

5.1.3 Ensaios de Cisalhamento

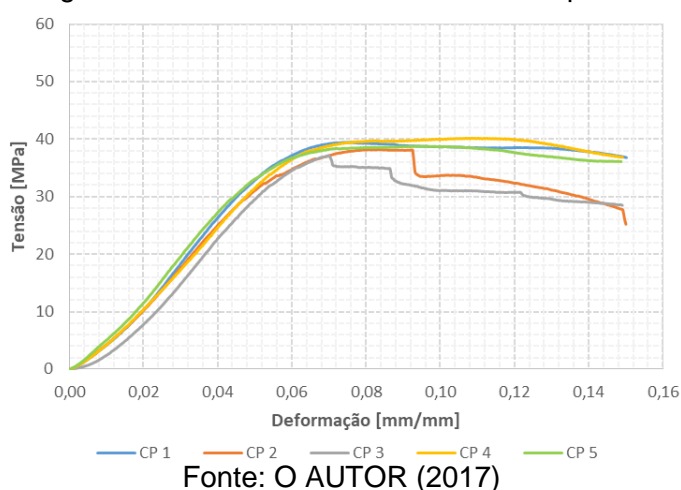
As curvas de tensão vs. deformação obtidas nos 5 ensaios de cisalhamento, a partir das amostras de resina epóxi A, são apresentadas na Figura 50. Na Tabela 4, são exibidos os valores de tensão máxima e desvio padrão.

Figura 50: Ensaios de cisalhamento do epóxi A



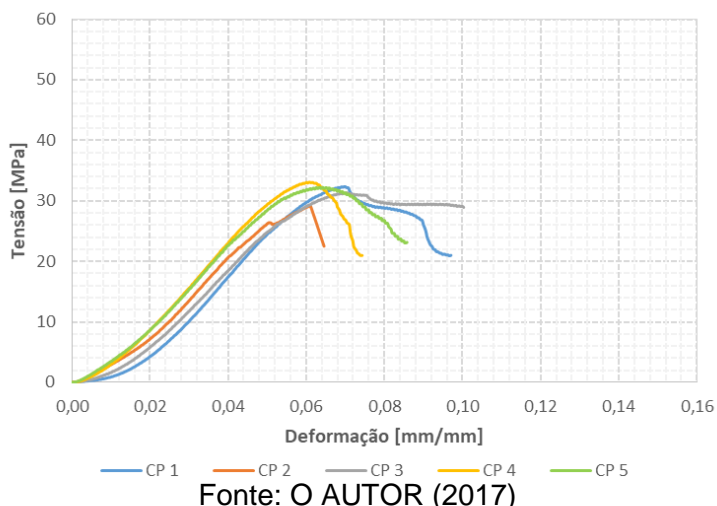
Os resultados dos 5 ensaios de cisalhamento feitos com as amostras de resina epóxi B podem ser observados nas curvas da Figura 51. Os valores de tensão máxima de cisalhamento, são mostrados na Tabela 4.

Figura 51: Ensaios de cisalhamento do epóxi B



As curvas dos 5 ensaios de cisalhamento na resina epóxi C são apresentadas na Figura 52. Os valores de tensões máximas são apresentados na Tabela 4.

Figura 52: Ensaios de cisalhamento do epóxi C



O epóxi A alcançou um valor médio de tensão máxima de 47 MPa, o epóxi B ficou em segundo lugar, com 38,51 MPa, e o epóxi C obteve o menor valor, com 31,58 MPa. Comparando as curvas da Figura 50, Figura 51 e Figura 52 observa-se que a resina B possui a maior tenacidade sob carregamentos cisalhantes, da mesma forma que nos ensaios de compressão o incremento de tenacidade poderia estar relacionado com o conteúdo de alumínio no sistema epóxi. A tensão de cisalhamento é uma propriedade que, segundo a norma ISO 13628-2 (2000), deve ser avaliada nos materiais do tipo epóxi utilizados em *end fittings* para dutos flexíveis *unbonded*.

Tabela 4: Propriedades de cisalhamento dos epóxis

Epóxi	Tensão Máxima [MPa]	
	Média	DP
A	47,00	5,27
B	38,51	1,02
C	31,58	1,45

Fonte: O AUTOR (2017)

A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 4 é de 0,06 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela C1, Tabela C2 e Tabela C3, disponíveis no Apêndice C, apresentam os valores determinados para todos os CPs nos ensaios de cisalhamento.

5.1.4 Medições de Dureza

Os valores das médias obtidas nas medições de dureza na escala Shore D, sobre as amostras de resinas epóxi A, B e C, são apresentados na Tabela 5.

Avaliando os valores médios de dureza Shore D, a resina epóxi A possui a maior dureza, com 83,76, seguida pela resina C, com 82,68, e, finalmente, a B, com 80,04. Devido que os valores são próximos entre si, foi realizada uma análise de variâncias ANOVA (com intervalo de confiança de 95%) para determinar a existência de uma diferença estatística entre as médias. Comprovando-se que existe esta diferença entre as durezas das 3 resinas avaliadas. Sendo a análise ANOVA, um método difundido para a avaliação de três ou mais lotes de resultados, diferentemente do t-Student apresentado na seção 4.11.1.

Tabela 5: Medições de dureza nos epóxios

Dureza Shore D		
Epóxi	Média	DP
A	83,76	0,67
B	80,04	0,69
C	82,68	1,13

Fonte: O AUTOR (2017)

A Tabela D1, Tabela D2 e Tabela D3, disponíveis no Apêndice D, apresentam os valores para todos os CPs determinados nas medições de dureza.

5.2 Caracterização do Sistema de Ancoragem

5.2.1 Propriedades do Arame de Armadura de Tração

As curvas resultantes dos ensaios de tração realizados sobre as 5 amostras de arame de aço da armadura de tração podem ser observadas na Figura 53. A partir destes ensaios, foram determinadas a tensão de escoamento convencional para 0,2% da deformação e o limite de resistência à tração. Estes valores são apresentados na Tabela 6.

Figura 53: Curvas dos ensaios de tração nos arames

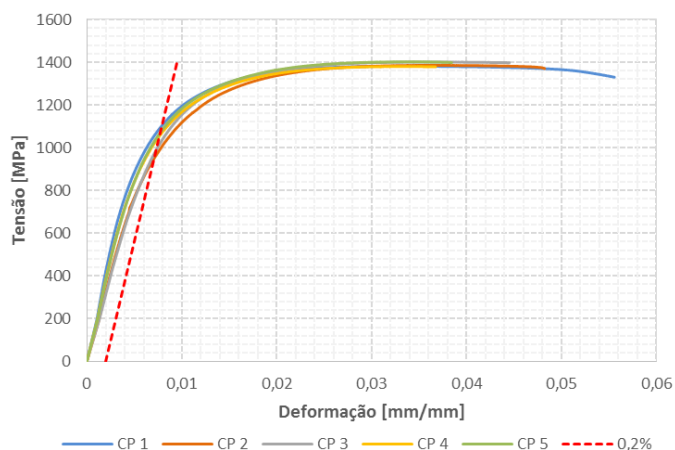


Tabela 6: Propriedades mecânicas dos arames

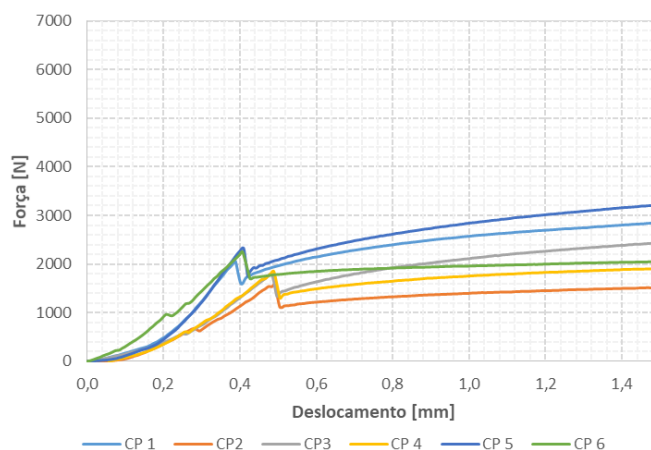
	Tensão de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]
Média	1062,52	1390,22
DP	26,27	10,59

Fonte: O AUTOR (2017)

A incerteza expandida (U) da Tabela 6 é de 3,16 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela E1, disponível no Apêndice E, apresenta todos os valores determinados nos ensaios de tração em arames de aço da armadura de tração.

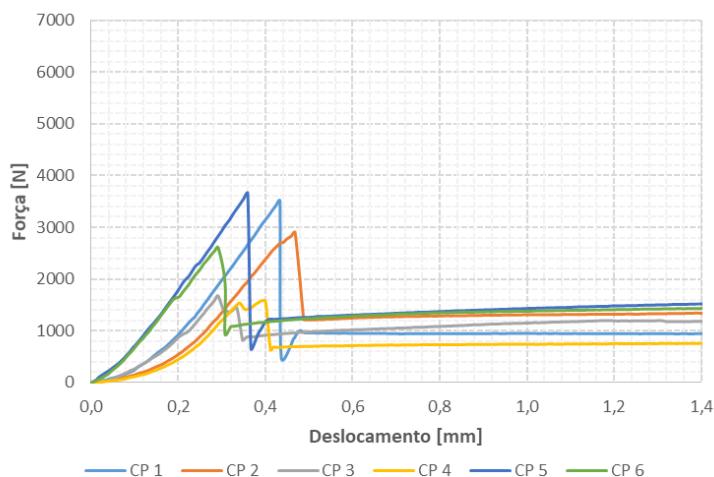
5.2.2 Ensaios de *Pullout*

A Figura 54 apresenta as curvas de força vs. deslocamento dos 6 ensaios de *pullout* realizados sobre os corpos de provas manufaturados com a resina epóxi A. Na Tabela 7, observam-se os valores característicos resultantes dos ensaios.

Figura 54: Ensaios de *pullout* do epóxi A

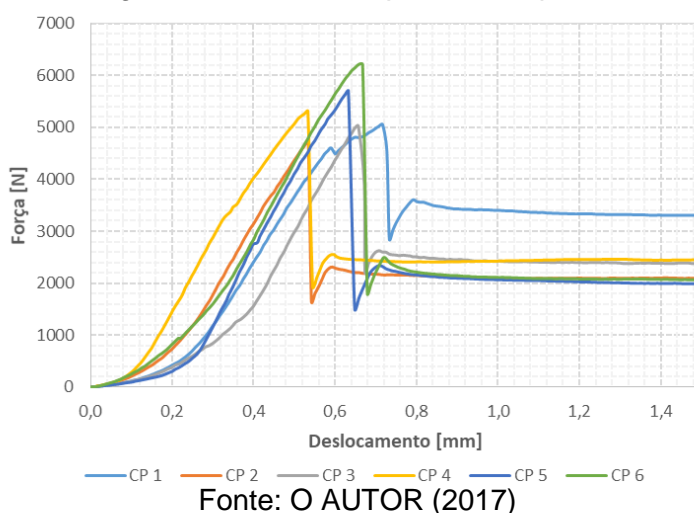
As curvas resultantes dos 6 ensaios de *pullout* com a resina epóxi B são apresentadas na Figura 55. Na Tabela 7, são apresentados os valores característicos determinados nestes ensaios.

Figura 55: Ensaios de *pullout* do epóxi B



Na Figura 56, são apresentadas as curvas dos ensaios de *pullout* realizados com 6 copos de prova manufacturados com a resina epóxi C. Os valores característicos dos *pullout* no epóxi são observados na Tabela 7.

Figura 56: Ensaios de *pullout* do epóxi C



Para que a tensão de cisalhamento entre a fibra (arame de aço) e a matriz polimérica possa ser determinada mediante um ensaio de *pullout*, o comprimento de fibra embutido na matriz deve ser pequeno o suficiente para evitar a falha da fibra antes da falha da interface (KHARRAT *et al.*, 2006). Quando é comparada a força necessária para o escoamento do arame (10625 N) com a força máxima atingida nos

ensaios de *pullout* (2375 N no epóxi A, 3658N no epóxi B e 6261 N no C), podemos verificar que com o comprimento de ancoragem utilizado não se ultrapassa a região de deformação elástica do arame de aço.

Várias das curvas apresentadas na Figura 54, Figura 55 e Figura 56 exibem um descolamento parcial e não linear antes do descolamento completo. Isto acontece, principalmente, devido à falta de uniformidade da tensão cisalhante na interface aço-resina. As amostras de epóxi C são as que menos linearidade apresentaram antes do descolamento completo, evidenciando baixa capacidade de distribuir a tensão uniformemente. Segundo HSUEH (1988), o menor cociente E_t/E_m é mais eficaz na transferência de carga. O módulo de elasticidade do aço é muito maior que o da resina epóxi, então quanto maior é o valor de E_m , melhor é a transferência de carga. Comparando os módulos de elasticidade das resinas (4,81, 4,57 e 2,26 MPa para os epóxios A, B e C, respectivamente) observamos que o módulo da resina C é quase a metade das outras duas. Então, a resina epóxi C, além de mostrar os valores mais altos de tensão até a descolagem e bons valores de atrito de *pullout*, pode não ser um material eficiente na transferência de carga, sendo este um fator importante na aplicação em *end fittings*, já que a falta de uniformidade na tensão cisalhante pode acarretar regiões de concentração de tensão no arame ancorado.

A adição de cargas no sistema epóxi diminui a concentração de resina, que, por sua vez, aumenta a viscosidade da resina no seu estado de fluído e muda o coeficiente de expansão térmica (PETRIE, 2005). A diminuição da concentração de resina na mistura afeta a resistência de adesão porque a quantidade de adesivo por unidade de volume é menor. No entanto, o aumento de viscosidade dificulta que a resina, no seu estado de fluído, preencha as microcavidades na superfície do substrato, diminuindo, assim, a ancoragem mecânica. A adição de cargas, normalmente, acarreta uma diminuição do coeficiente de expansão térmica, isto faz com que no resfriamento, após o processo de curado, a contração por efeito térmico seja menor do que se a resina não tivesse cargas. A menor contração do polímero resulta numa menor força normal, diminuindo o atrito entre os materiais, e, conseqüentemente, a força de *pullout* decresce. Esses fenômenos são refletidos nos valores apresentados na Tabela 7. Quando comparados, os valores dos epóxios A e B, que contêm cargas mineral e de alumínio, são menores que os do epóxi C, que não contém cargas deste tipo.

Tabela 7: Propriedades de *pullout* nos epóxis

Epóxi	Tensão Máxima de Adesão [MPa]		Força de <i>Pullout</i> Padrão [N/mm]	
	Média	DP	Média	DP
A	2,22	0,32	32,60	7,53
B	2,94	0,97	17,90	3,93
C	5,90	0,59	37,38	7,30

Fonte: O AUTOR (2017)

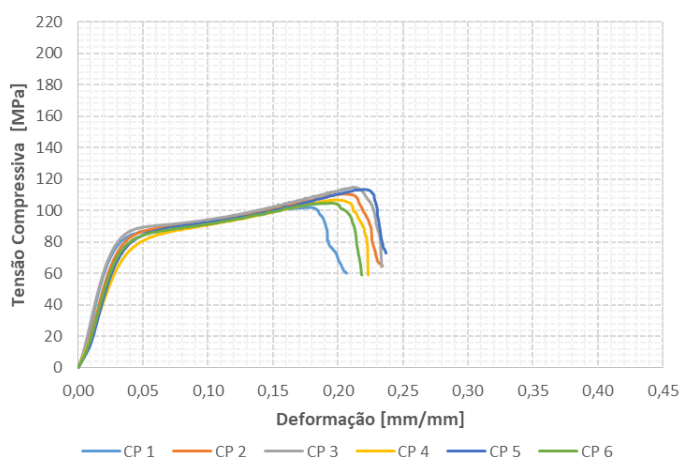
A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 7 é de 0,06 MPa e 0,92 N/mm na força de *pullout*, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela F1, Tabela F2 e Tabela F3, disponíveis no Apêndice F, apresentam os valores para todos os CPs determinados nos ensaios de *pullout*.

5.3 Avaliação da Influência da Água do Mar no Epóxi

5.3.1 Ensaios de Compressão após envelhecimento

A Figura 57 apresenta as curvas obtidas a partir dos 6 ensaios de compressão das amostras de resina epóxi A, que foram submetidas ao processo de envelhecimento em água marinha durante 6 meses à temperatura constante de 60°C. Aplicando o teste de t-Student entre as médias de tensão de limite de elasticidade (σ_y) e tensão máxima (σ_M) apresentadas nas Tabela 2 (sem envelhecimento) e Tabela 8 (amostras envelhecidas), pode-se afirmar que ambas as propriedades sofrem uma variação estatisticamente significativa pela ação da água marinha no epóxi A. A degradação das amostras resultou numa queda do valor médio de 31,3% no limite de elasticidade (σ_y) e 14,2% na tensão máxima (σ_M).

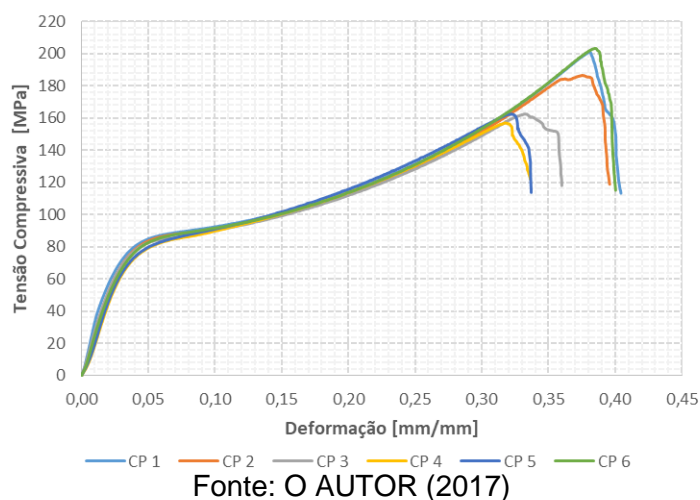
Figura 57: Ensaios de compressão do epóxi A após envelhecimento



Fonte: O AUTOR (2017)

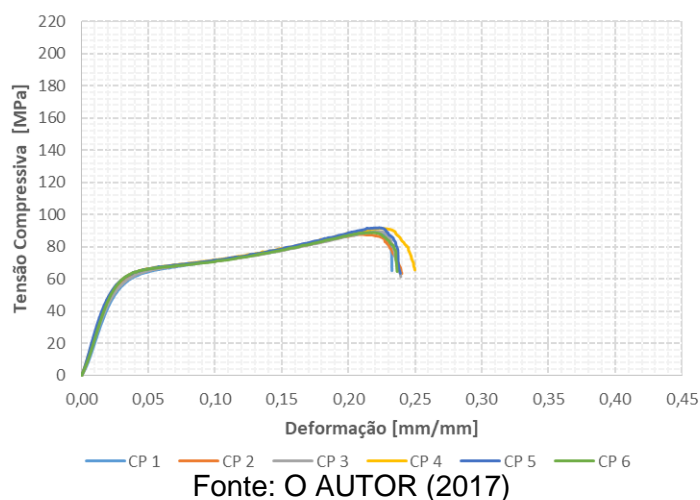
As curvas resultantes dos 6 ensaios de compressão realizados com amostras da resina epóxi B, envelhecidas na água do mar, são apresentadas na Figura 58. A análise das médias pelo teste de t-Student entre as amostras sem envelhecer (ver Tabela 2) e as amostras envelhecidas (ver Tabela 8), resultou que no epóxi B que o limite de elasticidade (σ_y) teve uma queda estatisticamente significativa, de 19,1%, mas não se pode afirmar, que a água do mar tenha afetado a tensão máxima (σ_M).

Figura 58: Ensaio de compressão do epóxi B após envelhecimento



As curvas obtidas dos 6 ensaios de compressão das amostras de epóxi C, submetidas ao envelhecimento, são apresentadas na Figura 59. O teste de t-Student no epóxi C entre os CPs sem envelhecimento (ver Tabela 2) e os envelhecidos na água marinha (ver Tabela 8) evidenciou diferenças estatisticamente significativas tanto para o limite de elasticidade (σ_y) quanto para a tensão máxima (σ_M), observando-se uma queda de 33,6% e 8,5%, respectivamente, dos valores médios.

Figura 59: Ensaio de compressão do epóxi C após envelhecimento



A degradação dos corpos de prova de compressão pela exposição à água marinha evidenciou uma queda similar na tensão limite de elasticidade nas três resinas avaliadas. Não obstante, a influência do meio marinho sobre a tensão máxima teve diferente resultado entre as três resinas epóxi. As amostras de epóxi A e C apresentaram quedas, embora para as de epóxi B não há evidência da degradação sobre esta propriedade. Os valores percentuais de ganho de massa das amostras permitem ver que a resina epóxi C sofreu a maior absorção de água.

Tabela 8: Propriedades compressivas nos epóxios após envelhecimento

Epóxi	Tensão de Limite Elástico [MPa]		Tensão Máxima [MPa]		Tensão de Ruptura [MPa]		Módulo de Elasticidade [GPa]		Ganho de Massa [%]	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
A	82,33	4,23	107,51	6,92	100,30	8,40	2,26	1,54	1,53	0,01
B	82,96	3,08	180,69	19,51	177,12	20,55	2,83	0,66	2,06	0,06
C	65,18	2,04	89,74	1,59	80,13	4,59	2,47	0,28	2,33	0,02

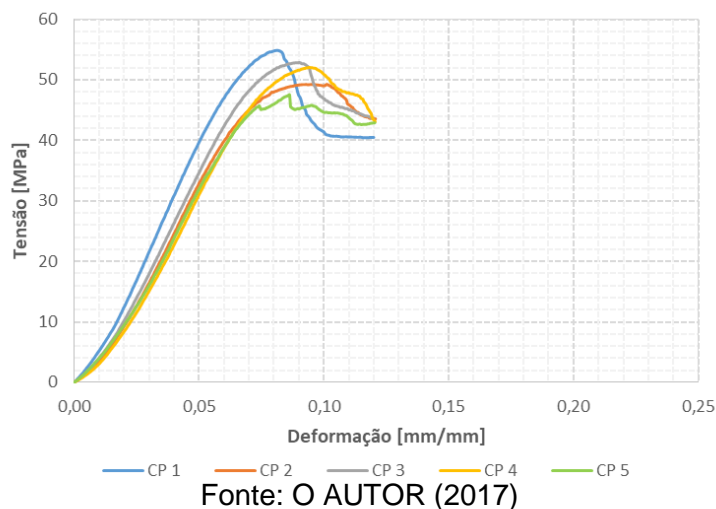
Fonte: O AUTOR (2017)

A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 8 é de 0,86 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela G1, Tabela G2 e Tabela G3, disponíveis no Apêndice G, apresentam os valores determinados para todos os CPs nos ensaios de compressão realizados em corpos de prova envelhecidos.

5.3.2 Ensaios de Cisalhamento após envelhecimento

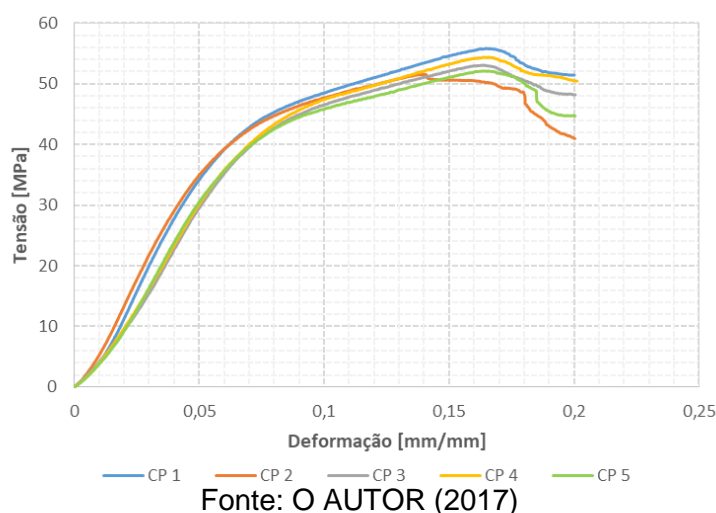
As curvas dos 5 ensaios de cisalhamento feitos com as amostras de epóxi A, submetidas ao processo de envelhecimento, são apresentadas na Figura 60. Os valores determinados de tensão máxima e o ganho de massa pela absorção de água são mostrados na Tabela 9. Realizando a análise de médias através do teste de t-Student entre os valores de médias da Tabela 4 e os da Tabela 9 (amostras sem envelhecimento), se determina que não há evidência estatística que verifique a influência do meio ambiente de água marinha sobre a tensão máxima do epóxi A.

Figura 60: Ensaio de cisalhamento do epóxi A após envelhecimento



Na Figura 61, são observadas as curvas obtidas dos 5 ensaios de cisalhamento realizados com corpos de prova manufacturados com a resina epóxi B, depois de serem submetidos ao envelhecimento em água do mar sob 60°C, durante 6 meses. Quando aplicado o método do teste de t-Student sobre a tensão máxima média apresentada na Tabela 4 e a apresentada na Tabela 9, fica determinado que não há diferença, estatisticamente significativa, entre os resultados dos ensaios do epóxi B realizados com as amostras que não foram envelhecidas e as que foram.

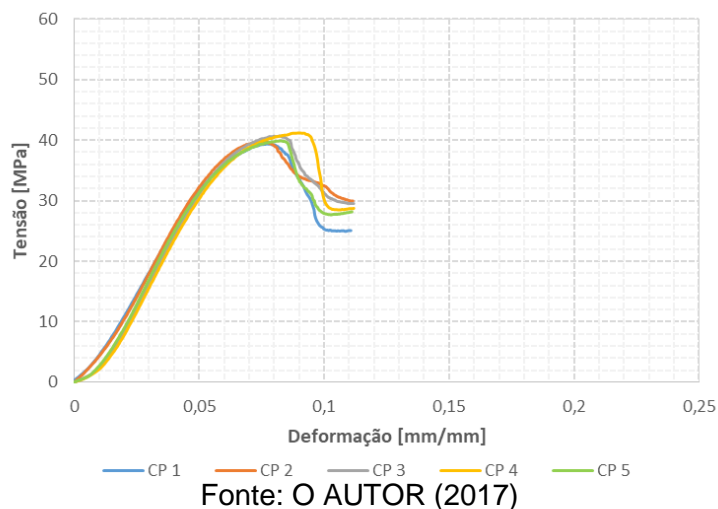
Figura 61: Ensaio de cisalhamento do epóxi B após envelhecimento



As curvas resultantes dos 5 ensaios de cisalhamento realizados com as amostras de resina epóxi C, submetidas ao período de envelhecimento em água do mar, são mostradas nas curvas da Figura 62. Mediante o teste de t-Student realizado com os valores da Tabela 9 (amostras envelhecidas) e Tabela 4 (amostras sem serem envelhecidas), fica estabelecido que não há diferenças estatisticamente significativas

entre os resultados dos ensaios de cisalhamento da resina epóxi C pelo envelhecimento na água do mar.

Figura 62: Ensaios de cisalhamento do epóxi C após o envelhecimento



Para as três resinas epóxi avaliadas não se pode afirmar que o envelhecimento em água do mar sintética na temperatura de 60°C, durante 6 meses, afete a tensão máxima de cisalhamento, pois as diferenças dos valores médios não são estatisticamente significativas. Avaliando o ganho de massa por absorção de água pode-se ver que o epóxi C absorve maior quantidade de água no seu volume, fato que também foi observado nas amostras de compressão.

Tabela 9: Propriedades de cisalhamento nos epóxios após envelhecimento

Epóxi	Tensão Máxima [MPa]		Ganho de Massa [%]	
	Média	DP	Média	DP
A	50,88	3,55	1,33	0,14
B	53,26	1,77	1,54	0,03
C	40,12	0,74	1,91	0,01

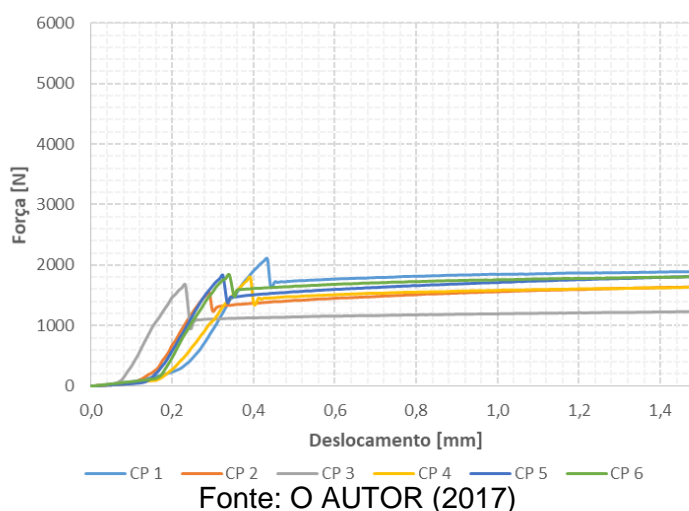
Fonte: O AUTOR (2017)

A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 9 é de 0,06 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela J1, Tabela J2 e Tabela J3, disponíveis no Apêndice J, apresentam os valores determinados para todos os CPs nos ensaios de cisalhamento realizados em corpos de prova envelhecidos.

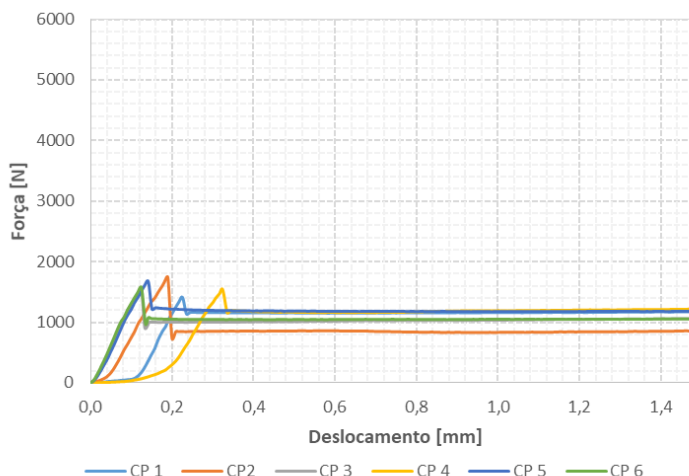
5.3.3 Ensaios de *Pullout* após envelhecimento

Na Figura 63, pode-se observar as curvas obtidas dos 6 ensaios de *pullout* feitos com as amostras elaboradas com epóxi A e envelhecidas em água do mar a 60°C, durante 6 meses. Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 10. O teste de t-Student realizado com os valores apresentados na Tabela 10 e na Tabela 7 (amostras sem serem envelhecidas) mostrou que tanto a tensão máxima de adesão quanto a força de *pullout* não apresentam uma variação estatisticamente significativa. Então, não é possível afirmar que o processo de envelhecimento afete essas propriedades para a resina epóxi A.

Figura 63: Ensaios de *pullout* do epóxi A após envelhecimento

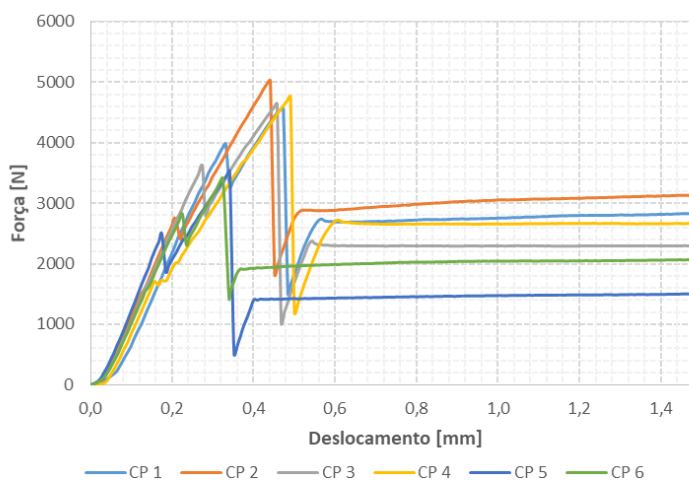


As curvas da Figura 64 exibem os resultados dos 6 ensaios de *pullout* realizados com as amostras de epóxi B depois do processo de envelhecimento sob a ação de água do mar na temperatura de 60°C, durante 6 meses. Na Tabela 10, apresentam-se os valores característicos obtidos a partir desses ensaios. Realizando o teste de t-Student entre os valores da Tabela 10 e os da Tabela 7 (amostras sem envelhecer) pode-se observar que existe uma diferença estatisticamente significativa nos valores da tensão máxima de adesão, então, é possível afirmar que esta propriedade foi afetada pela degradação das amostras sofridas pelo envelhecimento na água do mar, resultando numa queda de 39,4% no seu valor médio. Com relação à força de *pullout* não é possível concluir que o envelhecimento influencie esta propriedade, já que as diferenças encontradas nos valores não são estatisticamente significativas.

Figura 64: Ensaio de *pullout* do epóxi B após envelhecimento

Fonte: O AUTOR (2017)

Os resultados dos 6 ensaios de *pullout* realizados com amostras de resina epóxi C, que sofreram o processo de envelhecimento em água do mar aquecida até 60°C, são apresentados nas curvas da Figura 65. Os valores característicos determinados a partir desses ensaios são mostrados na Tabela 10. A aplicação do teste de t-Student entre os valores da Tabela 10 e os apresentados na Tabela 7 (amostras não envelhecidas), expõe que a diferença das médias de tensão máxima de adesão possui significância estatística, pelo que se pode concluir que existe efeito da água do mar sobre o polímero. A degradação causada pelo envelhecimento induz a uma queda de 18% nesta propriedade. Já avaliando a força de *pullout*, não existe evidência estatística de influência da água do mar sobre esta propriedade para amostras manufaturadas com a resina epóxi C.

Figura 65: Ensaio de *pullout* do epóxi C após envelhecimento

Fonte: O AUTOR (2017)

No estudo abordado por ZANNI-DEFFARGES e SHANAHAN (1995) é explicado que a água penetra dentro do adesivo, através do mecanismo de difusão, causando envelhecimento clássico e diminuição das propriedades mecânicas. Mas nos casos de uniões metálicas a difusão da água é consideravelmente maior, isto se atribui ao efeito de “difusão capilar” observado também nos materiais compósitos. Neste fenômeno, a água filtra através da interface metal/polímero degradando e abrindo mais caminhos para permear dentro do volume do material. Os mecanismos combinados de difusão clássica e os que ocorrem próximo à região interfacial conduzem a uma velocidade de difusão global muito maior. Conseqüentemente, as amplas regiões de interface metal-resina dentro do *end fitting* facilitam mais a degradação que pode produzir a ação da água do mar.

Mediante os ensaios realizados, pode-se observar que o envelhecimento pela exposição à água do mar aquecida não influenciou sobre a tensão máxima de adesão da resina epóxi A, mas provocou uma queda desta propriedade tanto no epóxi B quanto no C. Quanto à força de *pullout*, nas três resinas avaliadas não se pode concluir que existe uma variação causada pelo envelhecimento.

Figura 66: Amostras de *pullout* envelhecidas após o ensaio



Fonte: O AUTOR (2017)

Na Figura 66, se observa que o arame de aço que mais corrosão sofreu na região de interface adesivo-substrato é o que corresponde ao epóxi B, resina que apresentou a maior queda na tensão máxima de adesão, permitindo inferir que a presença de água levou ao enfraquecimento maior da região.

Tabela 10: Propriedades de *pullout* dos epóxis após envelhecimento

Epóxi	Tensão Máxima de Adesão [MPa]		Força de <i>Pullout</i> Padrão [N/mm]	
	Média	DP	Média	DP
A	2,00	0,21	24,76	3,56
B	1,78	0,12	17,25	2,06
C	4,83	0,71	37,53	8,55

Fonte: O AUTOR (2017)

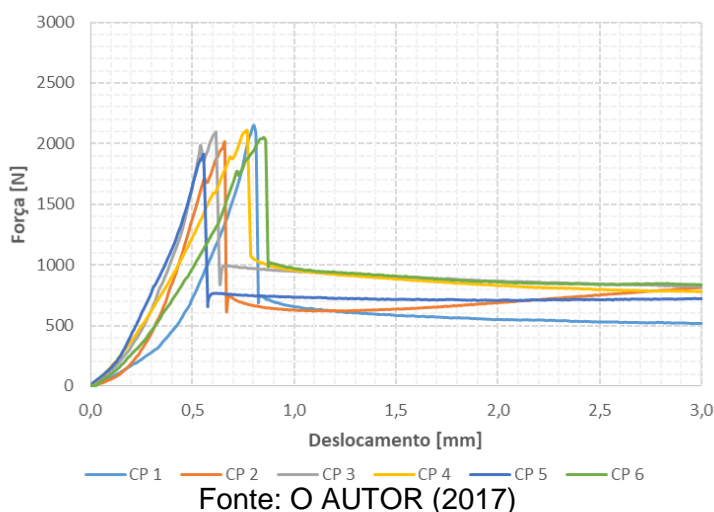
A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 10 é de 0,06 MPa e 0,92 N/mm na força de *pullout*, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela K1, Tabela K2 e Tabela K3, disponíveis no Apêndice K, apresentam os valores para todos os CPs determinados nos ensaios de *pullout* realizados em corpos de prova envelhecidos.

5.4 Avaliação da Influência da Elevada Temperatura no Epóxi

5.4.1 Ensaios de *Pullout* sob 100°C

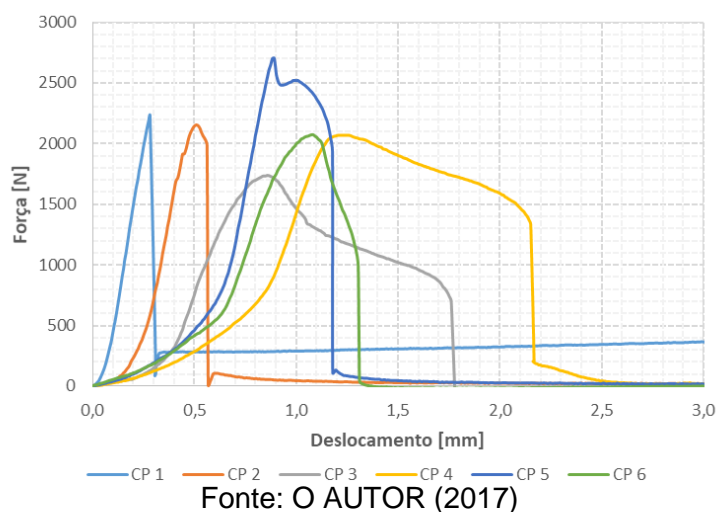
As curvas dos 6 ensaios de *pullout* sob 100°C, com corpos de prova manufacturados com a resina epóxi A, são apresentadas na Figura 67. Os valores característicos desses ensaios são apresentados na Tabela 11. Comparando os valores dos ensaios de *pullout* do epóxi A realizados na temperatura ambiente (ver Tabela 7) e os ensaios sob 100°C utilizando o teste de t-Student, observa-se que não existe variação estatística significativa, então não é possível concluir que a mudança de temperatura afeta a tensão máxima de adesão na resina epóxi A.

Figura 67: Ensaios de *pullout* sob 100°C do epóxi A



Na Figura 68, são apresentadas as curvas dos 6 ensaios de *pullout* realizados sob 100°C de temperatura na resina epóxi B. Na Tabela 11, são exibidos os valores de tensão máxima de adesão resultantes. Realizando o teste de t-Student entre os valores apresentados na Tabela 11 e os da Tabela 7, que foram feitos a temperatura ambiente, não pode provar-se a influência da mudança de temperatura sobre os resultados, porque não existe uma variação estatisticamente significativa.

Figura 68: Ensaio de *pullout* sob 100°C do epóxi B



Os 6 ensaios de *pullout* realizados na temperatura de 100°C com os corpos de prova de resina epóxi C são mostrados nas curvas da Figura 69. Os valores de tensões máximas de adesão são apresentados na Tabela 11. Através do teste de t-Student, evidencia-se que existe uma variação estatisticamente significativa entre os valores de tensão máxima de adesão nos ensaios feitos à temperatura ambiente (ver Tabela 7) e os realizados à temperatura de 100°C, então, é possível afirmar que existe uma influência da temperatura sobre os resultados. Isto é refletido na comparação dos valores médios, observando-se uma queda de 91,7% da tensão máxima de adesão para a resina epóxi C.

Figura 69: Ensaio de *pullout* sob 100°C do epóxi C

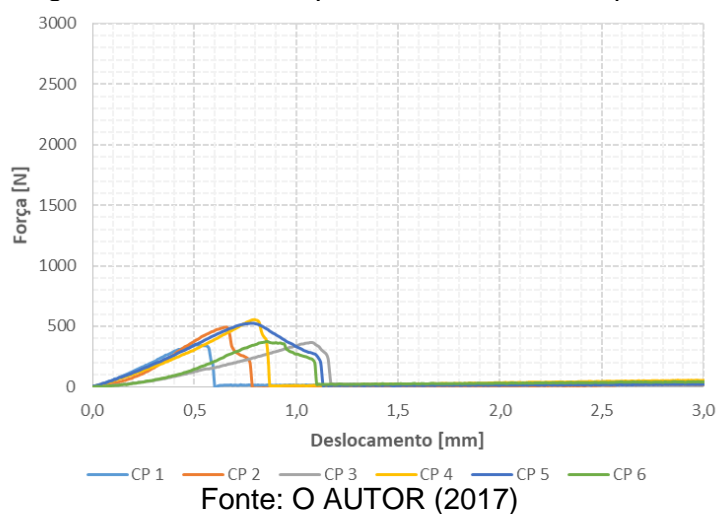


Tabela 11: Tensão limite de adesão dos ensaios de *pullout* sob 100°C

Tensão Máxima de Adesão [MPa]		
Epóxi	Média	DP
A	2,28	0,10
B	2,41	0,33
C	0,49	0,10

Fonte: O AUTOR (2017)

Como já foi mencionado anteriormente, sempre que a temperatura de serviço for menor que a de solidificação das resinas, existem tensões internas compressivas que contribuem reforçando mecanicamente a união. A origem deste fenômeno está na diferença dos coeficientes de expansão térmica dos materiais que compõem a união (epóxi e aço). Na medida em que a temperatura de serviço aumenta, essas tensões compressivas diminuem. Alguns fatores como a inclusão de flexibilizantes ou cargas nos sistemas epóxi podem modificar esse comportamento (PETRIE, 2005). A inclusão de cargas diminui a contração térmica na solidificação (HARPER, 2000) (PETRIE, 2005), provocando menos ancoragem mecânica, mas isto contribui, também, para que a união entre os materiais seja menos dependente da temperatura de serviço.

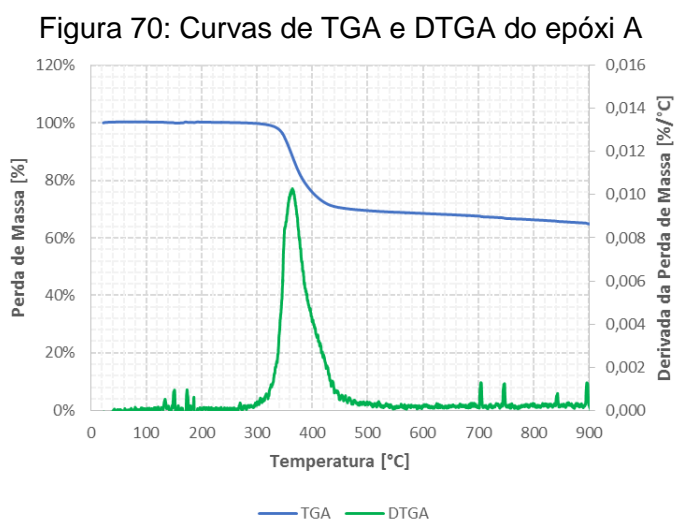
Comparando os resultados dos ensaios de *pullout* realizados à temperatura ambiente e a 100°C, observa-se que nos epóxios A e B, que possuem cargas mineral e de alumínio, a tensão máxima de adesão foi menos afetada que no epóxi C, cuja tensão limite de adesão sofreu uma queda de 91,7%. Isto evidencia que a aplicação de sistemas epóxios carregados como os A e B, na ancoragem dos *end fittings*, contribui para garantir a integridade estrutural sob elevadas temperaturas de serviço.

É importante ressaltar a cronologia dos ensaios, a temperatura de 100°C para os ensaios de *pullout* foi adotada antes de determinar a temperatura de transição vítrea das resinas epóxios. Sendo realizados os testes na região de transição vítrea do epóxi a forma das curvas resultantes mudou sensivelmente às obtidas nos ensaios realizados à temperatura ambiente (23°C).

A incerteza expandida (U) nos valores de tensão da Tabela 11 é de 0,06 MPa, considerando fator de abrangência $k=2$. A Tabela L1, Tabela L2 e Tabela L3, disponíveis no Apêndice L, apresentam os valores para todos os CPs determinados nos ensaios de *pullout* realizados à temperatura de 100°C.

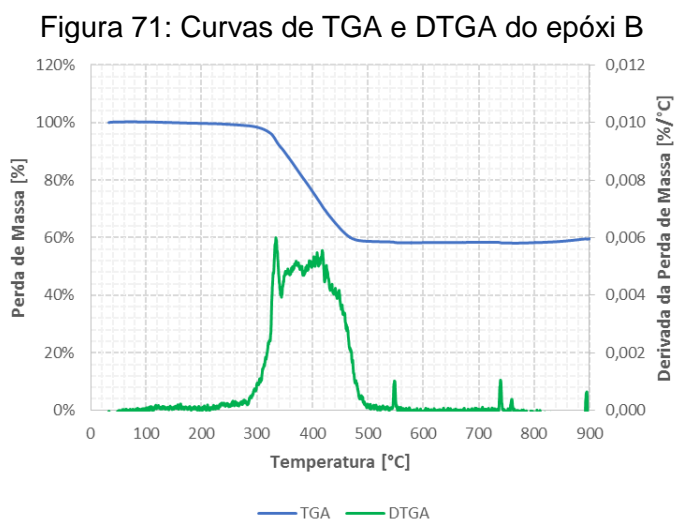
5.4.2 Ensaio de TGA

A Figura 70 expõe a análise termogravimétrica na resina epóxi A, onde se pode verificar que a temperatura na qual se inicia a degradação térmica do polímero é 312,54°C. A curva da derivada da perda de massa permite visualizar com clareza as temperaturas de início e final de um evento térmico, e o seu pico permite conhecer a temperatura na qual as reações de degradação têm a máxima velocidade. A resina epóxi A apresenta máxima velocidade de degradação térmica aos 364,14°C.



Fonte: O AUTOR (2017)

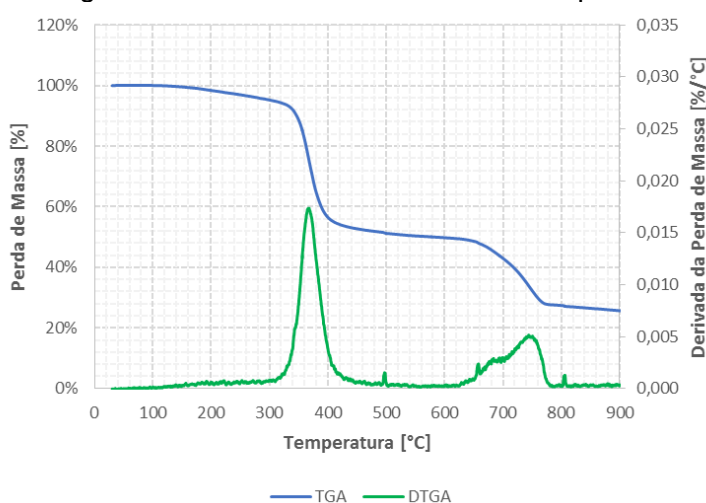
Os resultados da análise termogravimétrica da resina epóxi B são expostos nas curvas da Figura 71. Para este material polimérico, determinou-se que a temperatura de início de degradação térmica é 240,17°C. No evento térmico registrado existem vários picos, mas a máxima velocidade de degradação acontece aos 334,13°C.



Fonte: O AUTOR (2017)

As curvas apresentadas na Figura 72 são o resultado da análise termogravimétrica da resina epóxi C. O início da degradação térmica do material ocorre a 155,94°C. Observam-se dois eventos térmicos bem definidos. No primeiro, a máxima velocidade de reação acontece aos 366,64°C. O segundo evento térmico corresponde à degradação de algum constituinte da mistura deste sistema epóxi em específico que não está presente nos outros dois polímeros avaliados.

Figura 72: Curvas de TGA e DTGA do epóxi C



Fonte: O AUTOR (2017)

A estabilidade térmica constitui uma informação importante na utilização de polímeros que serão submetidos em ambientes de trabalho sob altas temperaturas. A análise termogravimétrica permite conhecer a temperatura máxima que pode suportar a resina epóxi antes de começar a sofrer degradação térmica, que pode ser tanto por fenômenos físicos quanto químicos. Na Tabela 12, são apresentados valores característicos dos ensaios de TGA para as três resinas epóxis avaliadas, onde se destaca o epóxi A como o material mais estável sob altas temperaturas e o epóxi C como o polímero de menor estabilidade térmica entre os comparados.

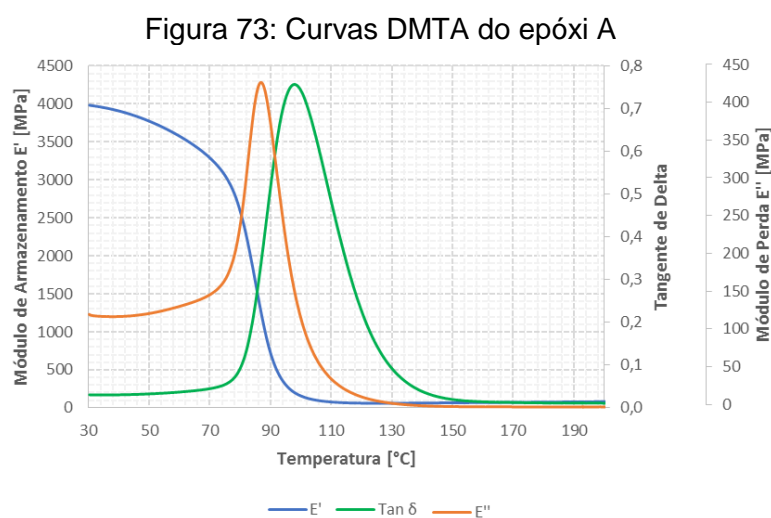
Tabela 12: Valores característicos dos ensaios TGA

Epóxi	Temperatura inicial de degradação [°C]	Pico Principal da DTGA [°C]	Resíduo de Massa até 900°C [%]
A	312,54	364,14	64,95%
B	240,17	334,13	58,02%
C	155,94	366,64	25,49%

Fonte: O AUTOR (2017)

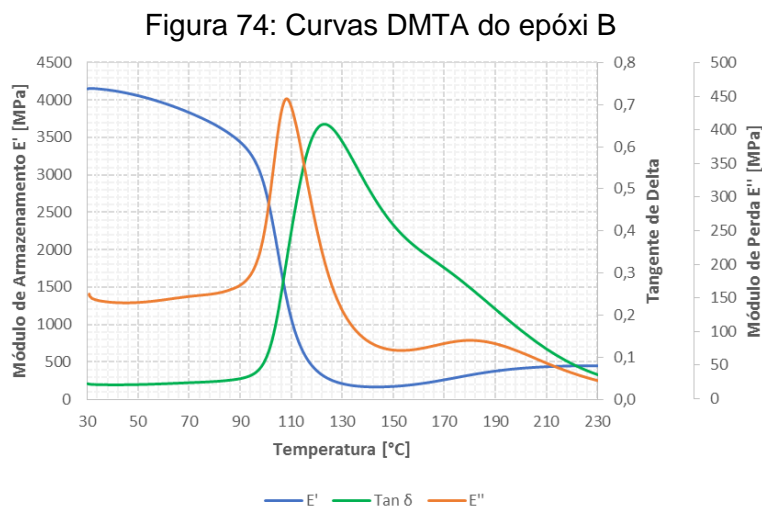
5.4.3 Ensaios de DMTA

A Figura 73 apresenta as curvas de DMTA na resina epóxi A. Na curva de módulo de armazenamento (E'), a temperatura de *onset* fica estabelecida em $76,74^{\circ}\text{C}$, a curva de módulo de perda (E'') apresenta o máximo em $86,88^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de transição vítrea (T_g) fica determinada como $98,01^{\circ}\text{C}$ em referência ao pico da tangente de perda ($\text{Tan } \delta$).



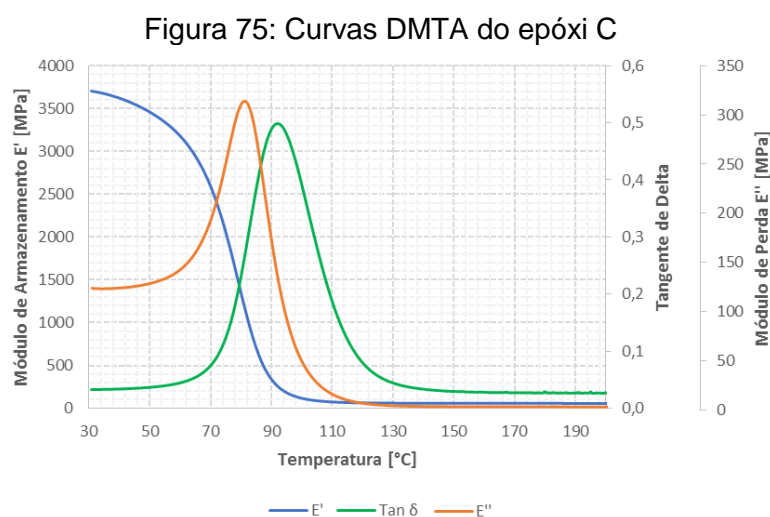
Fonte: O AUTOR (2017)

As curvas obtidas na análise térmica dinâmico mecânica realizada sobre a resina epóxi B são ilustradas na Figura 74, onde se define $96,14^{\circ}\text{C}$ como a temperatura de *onset* (E'), e o pico da curva do módulo de perda (E'') encontra-se a $107,98^{\circ}\text{C}$. O valor máximo da tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) acontece à temperatura de $123,12^{\circ}\text{C}$, correspondendo com a T_g da resina epóxi B.



Fonte: O AUTOR (2017)

Na Figura 75, são exibidas as curvas da análise térmica dinâmico mecânica obtidas a partir das amostras da resina epóxi C. A temperatura de ponto de início (*onset*) determinada é 67,07°C, o valor máximo no módulo de perda (E'') obteve-se a 80,86°C e a temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero é 92,05°C, em acordo com o pico da tangente de perda ($\text{Tan } \delta$).



Na literatura, não existe um consenso sobre qual variável das curvas de DMTA (E' , E'' e $\text{Tan } \delta$) define a temperatura de transição vítrea, embora o pico da tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) é o ponto mais comumente utilizado para definir a temperatura de transição vítrea (NETO, 2014).

Quando comparada a curva de tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) da Figura 74 (epóxi B) com as mesmas curvas das Figura 73 (epóxi A) e Figura 75 (epóxi C), verifica-se que sua intensidade é menor (forma de sino mais aberta). Isto é indício de uma maior cristalinidade no polímero. O incremento do grau de cristalinidade no material acarreta um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e promove o alargamento da faixa da temperatura de transição vítrea (NETO, 2015). Em concordância com esses fatos, a resina epóxi B apresentou um valor de temperatura de transição vítrea sensivelmente maior à apresentada pelas outras duas resinas avaliadas.

Na Tabela 13, é apresentado um resumo dos valores característicos obtidos nas análises térmicas DMTA das três resinas epóxi avaliadas. O entendimento do comportamento mecânico sob elevadas temperaturas da resina utilizada no sistema de ancoragem é importante na análise do despenho do *end fitting*.

Tabela 13: Valores característicos dos ensaios DMTA

Epóxi	T onset E' [°C]	Pico de E'' [°C]	Pico de Tan δ [°C]
A	76,74	86,88	98,01
B	96,14	107,89	123,12
C	67,07	80,86	92,05

Fonte: O AUTOR (2017)

5.5 Análise TOPSIS

5.5.1 Pesos dos critérios

Na aplicação da metodologia TOPSIS, é atribuído um peso ou valor para cada critério, de acordo com sua importância na tomada de decisão. Na Tabela 14, são apresentados os pesos normalizados de todos os critérios incluídos na tomada de decisão.

Tabela 14: Pesos atribuídos aos critérios na análise TOPSIS

Critério	Peso Atribuído	Peso Normalizado
Tensão de limite elástico compressivo	5	0,10
Tensão máxima compressiva	3	0,06
Tensão de limite de resistência à tração	4	0,08
Tensão máxima de cisalhamento	4	0,08
Dureza	2	0,04
Tensão máxima de adesão	5	0,10
Força de <i>pullout</i> padrão	5	0,10
Tensão de limite elástico compressivo após envelhecimento	3	0,06
Tensão máxima compressiva após envelhecimento	1	0,02
Tensão máxima de cisalhamento após envelhecimento	2	0,04
Tensão máxima de adesão após envelhecimento	3	0,06
Força de <i>pullout</i> padrão após envelhecimento	3	0,06
Tensão máxima de adesão no <i>pullout</i> a 100°C	3	0,06
Temperatura de início da degradação térmica	2	0,04
Temperatura de transição vítrea	5	0,10
Somatória	50	1

Fonte: O AUTOR (2017)

Os pesos da Tabela 14 vão do 1 (menos importante) até o valor 5 (mais importante), de acordo com a importância de cada propriedade dentro do sistema de ancoragem de *end fittings*. Esses valores foram adotados de acordo com o critério do autor, como resultado da avaliação dos estudos de CAMPELLO, G. *et al.* (2012), CAMPELLO (2014), DAFLON (2010), LORIO (2016) OTTE FILHO *et al.* (2015), XAVIER (2009) e as normas API 17B (2002) e ISO 13628-2 (2000).

5.5.2 Valores dos atributos

Na Tabela 15, são mostrados os atributos considerados para a aplicação da análise TOPSIS sobre as resinas epóxis, sendo valores obtidos a partir dos diferentes ensaios expostos neste estudo.

Tabela 15: Valores dos atributos utilizados na análise TOPSIS

Parâmetro	Unidade	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C
Tensão de limite elástico compressivo	MPa	119,87	102,59	98,13
Tensão máxima compressiva	MPa	125,32	177,17	98,19
Tensão de limite de resistência à tração	MPa	62,73	54,44	23,59
Tensão máxima de cisalhamento	MPa	47,00	38,51	31,58
Dureza	Shore D	83,76	80,04	82,68
Tensão máxima de adesão	MPa	2,22	2,94	5,90
Força de <i>pullout</i> padrão	N/mm	32,60	17,90	37,38
Tensão de limite elástico comp. após envelhecimento	MPa	82,33	82,96	65,18
Tensão máx. compressão após envelhecimento	MPa	107,51	180,69	89,79
Tensão máx. de cisalhamento após envelhecimento	MPa	50,88	53,26	40,12
Tensão máxima de adesão após envelhecimento	MPa	2,00	1,78	4,83
Força de <i>pullout</i> padrão após envelhecimento	N/mm	24,76	17,25	37,53
Tensão máxima de adesão no <i>pullout</i> a 100°C	MPa	2,28	2,41	0,49
Temperatura de início da degradação térmica	°C	312,54	240,17	155,44
Temperatura de transição vítrea	°C	98,01	123,12	92,05

Fonte: O AUTOR (2017)

Na aplicação da técnica TOPSIS, é importante levar em consideração que os valores de atributo devem ser numéricos, o seu incremento ou decréscimo deve ser monotônico, e suas unidades devem ser comensuráveis (BEHZADIAN et al., 2012).

5.5.3 Seleção da resina epóxi

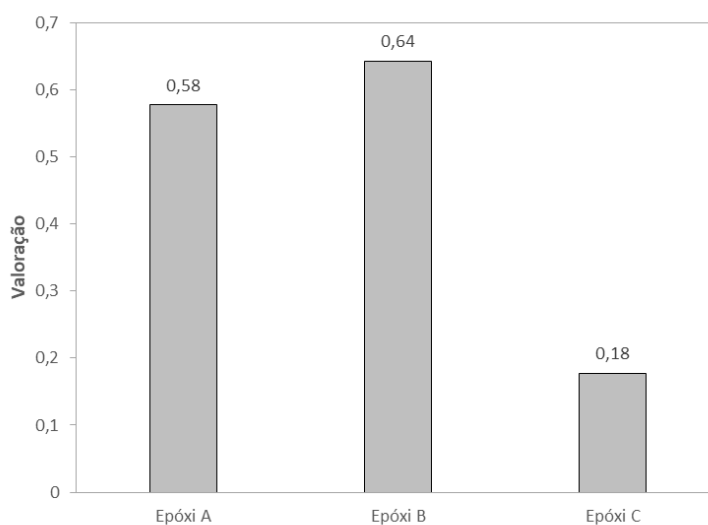
O cálculo realizado na aplicação da metodologia TOPSIS é detalhado na Tabela M1, Tabela M2, Tabela M3 e Tabela M4 do Apêndice M. Devido à grande quantidade de critérios avaliados, para facilitar execução da técnica foi utilizado um software de planilha de cálculo.

O resultado da técnica de análise multicritérios TOPSIS para a tomada de decisão é apresentado na Figura 76. Nesta figura, observa-se que as resinas epóxi A e B possuem uma valoração similar e claramente superiores a C, conseqüentemente, ambas são consideradas adequadas para sua aplicação em sistemas de ancoragem de *end fittings*. Cabe ressaltar que tanto a resina epóxi A como a B, atualmente, são

utilizadas em modelos comerciais de *end fittings*, enquanto a C foi testada em modelos experimentais.

Embora o epóxi C apresentou as melhores prestações como adesivo, na avaliação do conjunto de propriedades de interesse o seu desempenho é sensivelmente mais pobre quando comparado com os outros dois materiais avaliados.

Figura 76: Resultado da análise TOPSIS



Fonte: O AUTOR (2017)

Finalmente, na Figura 76 pode-se observar que dentre as resinas epóxi estudadas, a B atingiu a maior valorção, por tanto, recomenda-se esse material para aplicação na ancoragem da armadura de tração nos *end fittings* de dutos flexíveis do tipo *unbonded*.

6 CONCLUSÕES

A metodologia proposta e aplicada neste estudo, para avaliar três resinas epóxis diferentes destinadas à ancoragem nos *end fittings* de dutos flexíveis do tipo *unbonded*, forneceu informação para apresentar as seguintes conclusões:

- Em geral, nos ensaios mecânicos as resinas epóxi A e B que possuem cargas inorgânica e de alumínio mostraram melhor desempenho que a resina epóxi C, que não tem cargas deste tipo. Segundo trabalhos prévios, a resina epóxi dentro do *end fitting* encontra-se em grande medida sob esforços compressivos, motivo pelo qual as propriedades compressivas deste polímero adotam muito valor na análise.
- Nos ensaios de tração, também foi observado que as resinas epóxi A e B possuem melhores qualidades, em relação à C.
- Nos ensaios de cisalhamento, as resinas epóxi A e B também mostraram maior resistência, não obstante, as diferenças não foram tão acentuadas em referência ao epóxi C.
- Nas medições de dureza, foram obtidos valores similares para as três resinas avaliadas.
- Os ensaios de *pullout* apresentaram grande dispersão nos resultados. Este fato dificulta a tomada de decisões. O peso do *pullout* na seleção do material é alto, porque representa a combinação de solicitações mecânicas que o material sofre no sistema de ancoragem. O epóxi C apresentou as melhores características como adesivo, mas, mesmo assim, trabalhos prévios permitem afirmar que o baixo valor de módulo de elasticidade pode diminuir a eficácia como material de ancoragem, devido aos efeitos de concentração de tensão.
- Na fabricação dos corpos de prova, observou-se que as resinas com conteúdo de cargas inorgânica e de alumínio possuem maior viscosidade. Isto dificultou o preenchimento dos moldes e aumentou a quantidade de bolhas de ar suspensas no material, quando sólido. Extrapolando esta situação à montagem dos *end fittings*, onde a resina deve preencher complicadas geometrias e grandes volumes, a elevada viscosidade pode gerar problemas de falta de preenchimento.

- Os ensaios realizados com as amostras que foram envelhecidas na água do mar evidenciaram diferentes graus de afetação nas propriedades compressivas entre as três resinas avaliadas. Como os resultados dos ensaios de cisalhamento não exibem uma diferença estatisticamente significativa, não é possível afirmar a influência do meio sobre os resultados. O mesmo caso aconteceu com a força de *pullout*, onde os valores não têm diferenças estatisticamente sustentáveis. Já para a tensão máxima de adesão, pode-se concluir o envelhecimento representou uma queda nesta propriedade em duas das resinas avaliadas.
- Os resultados dos ensaios de *pullout* realizados a 100°C revelaram que a tensão máxima de adesão torna-se menos sensível ao aumento de temperatura quando os epóxis contêm cargas inorgânicas ou de alumínio, devido ao impacto destas sobre o coeficiente de expansão térmica.
- A análise térmica nas resinas epóxi indica que a temperatura de início da degradação térmica é suficientemente elevada nas três resinas avaliadas, como para garantir a integridade do material quando for exposto às elevadas temperaturas de serviço. Quanto à temperatura de transição vítrea determinada, o seu valor está no limite frente aos 100°C, que se estima pode escoar o fluido no duto na boca de poço. Contudo, a temperatura de serviço real da resina pode ser menor pelo arrefecimento do *end fitting* devido à ação da água do mar nas profundidades.
- A análise multicritério TOPSIS mostrou-se como uma ferramenta prática para a seleção de materiais numa aplicação determinada. Neste caso, duas resinas resultaram com valorações similares, dificultando a escolha de apenas uma. Isto pode ser resolvido incluindo outros critérios na seleção, como, por exemplo, a viscosidade, o tempo de manuseio, a temperatura de cura, etc.
- Segundo os critérios e métodos utilizados neste trabalho, dos três materiais avaliados, a resina epóxi B, comercialmente denominada Araldite AW4804/HW4804, é recomendada para a aplicação no sistema de ancoragem dos *end fittings* de dutos flexíveis do tipo *unbonded*.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É possível sugerir uma série de trabalhos que poderiam ser realizados como complemento deste estudo:

- Considerando que o *end fitting* tem geometria complexa e um grande volume, para ser preenchido de maneira satisfatória precisa-se que a resina apresente um tempo mínimo antes do início da cura. Por isto, é sugerida a realização de ensaios que determinem o tempo de manuseio da resina.
- A elevada viscosidade da mistura resina-endurecedor gera problemas de preenchimento e dificulta a eliminação de bolhas de ar no processo de injeção dentro do *end fitting*. Recomenda-se determinar a viscosidade da mistura para incluir este critério na matriz de seleção.
- Existem resinas epóxi que apresentam altas temperaturas no processo de cura. As elevadas temperaturas podem comprometer os componentes poliméricos dentro do *end fitting*, então, é indicado determinar a temperatura de cura das resinas, considerando este critério na seleção do material.
- Na atualidade, existe uma tendência à introdução de materiais compósitos nas armaduras de tração dos dutos flexíveis. Sugere-se uma avaliação do desempenho das resinas em conjunto com esses tipos de materiais.
- Neste trabalho, foram avaliadas três resinas epóxis de apenas uma marca comercial. É indicada a avaliação de resinas de outros fornecedores.

REFERÊNCIAS

ABENOJAR, J. *et al.* Aging by moisture and/or temperature of epoxy/SiC composites: Thermal and mechanical properties. **Journal of Composite Materials**, out. 2015. v. 49, n. 24, p. 2963–2975.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **API Recommended Practice 17B**: Recommended practice for flexible pipe. Third edition, Washington, 2002.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API) API 17J. **API Specification 17J**: Specification for unbonded flexible pipe. Fourth edition, Washington, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D695–10**: Standard test method for compressive properties of rigid plastics. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D732–02**: Standard test method for shear strength of plastics by punch tool. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D2240–05**: Standard test method for rubber property—durometer hardness. West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5279–13**: Standard test method for plastics: dynamic mechanical properties: in torsion. West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 638–03**: Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1141–98**: Standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohocken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E8/E8M-11**: Standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E1131–08**: Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. West Conshohocken, 2014.

BEHZADIAN, M.; OTAGHSARA, S. K.; YAZDANI, M.; IGNATIUS, J; A state-of the-art survey of topsis applications. **Expert Systems with Applications**, dez. 2012. v. 39, n. 17, p. 13051–13069.

CAMPELLO, G; CARPIGIANI, M.; BERTONI, F.; VARDARO, E.; DE SOUSA, J. R. M., MUDRY, G. A novel concept of flexible pipe end fitting: tensile armor foldless

assembly. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING (OMAE), 31, Rio de Janeiro, 2012. **Proceedings...** New York: ASME p. 413–421.

CAMPELLO, G. C. **Metodologia de projeto para o sistema de ancoragem de conectores de dutos flexíveis e proposição de nova tecnologia**. 2014. 230 f. Tese (Doutor em Engenharia) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

CONTITECH OIL & MARINE. **Gas service – flexible production lines – high pressure hoses – oil & gas – contitech industrial fluid systems**. 2017. Disponível em: <http://www.contitech-oil-gas.com/pages/high-pressure-hoses/flexible-production/flexible-production-gas/flexible-production-gas_en.html>. Acesso em: 29 jan. 2017.

COSER, T. B. **Avaliação de revestimento protetor de alumínio aplicado a arames da armadura de tração de dutos flexíveis**. 2016. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CRAWFORD, R. J. **Plastics engineering**. Third Edition. Butterworth-Heinemann, 1998.

DAFLON, M. B. **Estudo da aderência de arames da armadura de tração em conectores de dutos flexíveis**. Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), 2010.

DENARI, G. B. **Contribuições ao ensino de análise térmica**. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 2013.

FERGESTAD, D.; LØTVEIT, S. A. **Handbook on design and operation of flexible pipes**. 3rd ed. Trondheim: Marintek, NTNU, 4Subsea and MARINTEK, 2014.

FERNANDO, U. S.; KARABELAS, G. Analysis of end fitting barrier seal performance in high pressure unbonded flexible pipes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING (OMAE), 33, San Fransisco. **Proceedings...** New York: ASME, 2014. p. V06AT04A038.

FMC TECHNOLOGIES. Chevron frade bv. **Fmc technologies**, 2017. Disponível em: <<http://www.fmctechnologies.com/en/SubseaSystems/GlobalProjects/SouthAmerica/Brazil/ChevronFrade.aspx>>. Acesso em: 29 jan. 2017.

HARPER, C. A. **Modern plastics handbook**. Edição: 1 ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2000.

HSUEH, C.-H. Elastic load transfer from partially embedded axially loaded fiber to matrix. **Journal of Materials Science Letters**: 1 maio. 1988. v. 7, n. 5, p. 497–500.

HSUEH, C.-H. Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites. **Materials science and engineering: a**, 1 jan. 1990a. v. 123, n. 1, p. 1–11.

HSUEH, C.-H. Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites ii: non-constant interfacial bond strength. **Materials science and engineering: a**, 1 maio. 1990b. v. 125, n. 1, p. 67–73.

HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS. **Data sheet: araldite® xaw 1395 bz/ endurecedor hy 950**. Dezembro 2007

HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS. **Data sheet: araldite® aw 4804 / hardener hw 4804**. March 2009.

HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS. **Data sheet: rengel® sw 404 / ren® hy 404**. Abril 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 527-1:1993**: Determination of tensile properties of plastics. Geneva, 1996.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 604:2002**: Determination of compressive properties. Geneva, 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13628-2:2000** - Petroleum and natural gas industries -- Design and operation of subsea production systems -- part 2: Unbonded flexible pipe systems for subsea and marine applications. First edition ed. Geneva, 2000.

KERSTING, D. De F. **Avaliação de resinas epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

KHARRAT, M.; DAMMAK, M.; CHARFI, A. Mechanical characterisation of interface for steel/polymer composite using pull-out test: shear-lag and frictional analysis. **J. Mater. Sci. Technol**, 1 jan. 2006. v. 22. p. 552–558

KROHLING, R. A.; PACHECO, A. G. C. A-topsis – an approach based on topsis for ranking evolutionary algorithms. **Procedia computer science**, 2015. v. 55, p. 308–317.

LE GAC, P.-Y; CHOQUEUSE, D.; PARIS, M.; RECHER, G.; ZIMMER, C.; MELOT, D. Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). **Polymer degradation and stability**, 1 mar. 2013. v. 98, n. 3, p. 809–817.

LEMOS, C. A. D. De. **Análise de fadiga em risers flexíveis**. 2005. 242 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de engenharia naval e oceânica, Instituto de pós-graduação e pesquisa em engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; JR, H. O. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. **Scientia Cum Industria**, 2 abr. 2016. v. 4, n. 1, p. 48.

LORIO, D. A. **Proposta e análise de novos sistemas de ancoragem para end fittings de risers flexíveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MARTINS, C. O. D. **Desenvolvimento de metodologias de inspeção e monitoramento de risers flexíveis através de técnicas micromagnéticas de análise de tensões**. Dissertação (Doutorado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. CRC Press, 2002.

MORAIS, J. M. De. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da petrobras na exploração e produção offshore**. 1. ed. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), 2013.

MUDRY, G. A. **Revestimentos de silanos obtidos sobre aço carbono e sua utilização como agentes promovedores de adesão em uniões aço-resina epóxi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

NEGREIROS, L. A. S. De. **Avaliação da resistência à fadiga e corrosão-fadiga da armadura de tração de um riser flexível retirado de operação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

NETO, S. C. Dma - o que é preciso saber antes de sua utilização (parte iii). **Brazilian journal of thermal analysis**, 28 ago. 2014. v. 3, n. 1–2, p. 26–29E.

NETO, S. C. Dma - o que é preciso saber antes de sua utilização (parte iv). **Brazilian journal of thermal analysis**, 30 jul. 2015. v. 4, n. 1–2, p. 48–50E.

OTTE FILHO, O. O.; TANAKA, R. L.; MORINI, R. G.; TORRES, R. N.; VILELA, T. S. V. Thermal effects on the anchoring of flexible pipe tensile armors. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING (OMAE), 34, Newfoundland. **Proceedings...** New York: ASME, 2015. p. V05AT04A034.

PETRIE, E. **Epoxy adhesive formulations**. 1 edition ed. New York: McGraw-Hill Education, 2005.

SHEN, Y.; MA, F.; TAN, Z.; SHELDRAKE, T. H. Development of the end fitting tensile wires fatigue analysis model: sample tests and validation in an unbonded flexible pipe.

In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE (OTC), 2008, Houston. **Proceedings...**Houston: OTC, 2008. OTC-19197-MS.

SHIMADZU SCIENTIFIC INSTRUMENTS. Thermal analysis instruments - tga-50/51 thermogravimetric analyzers: shimadzu scientific instruments. 2016. Disponível em: <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=tga50>>. Acesso em: 8 nov. 2016.

TORRES, R. N.; OTTE FILHO, O. O.; TANAKA, R. L.; MORINI, R. G; VILELA, T. S. V. Flexible pipe anchoring system: resin ratio effects on mechanical properties. INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING (OMAE), 34, Newfoundland. **Proceedings...** New York: ASME, 2015. p. V05AT04A033.

XAVIER, F. G. **Avaliação da vida em fadiga de um novo modelo de terminal conector para dutos flexíveis**. Dissertação (Doutorado em Engenharia) –Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ZANNI-DEFFARGES, M. P.; SHANAHAN, M. E. R. Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. **International journal of adhesion and adhesives**, jul. 1995. v. 15, n. 3, p. 137–142.

APÊNDICE A – ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Tabela A1: Propriedades compressivas do epóxi A

CP	Tensão de Limite Elástico [MPa]	Tensão Máxima [MPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
1	118,2	125,6	118,7	5,08
2	114,6	122,2	110,9	5,21
3	116,3	120,8	100,9	5,08
4	125,9	135,3	119,4	5,36
5	127,6	130,1	101,8	4,26
6	116,3	117,6	100,0	3,87
Média	119,8	125,3	108,6	4,81
Desvio Padrão	5,5	6,5	8,9	0,60

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela A2: Propriedades compressivas do epóxi B

CP	Tensão de Limite Elástico [MPa]	Tensão Máxima [MPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
1	102,1	184,5	178,3	4,61
2	105,0	174,2	169,1	4,55
3	97,7	174,5	169,1	4,45
4	105,9	175,5	170,2	4,83
5	98,3	177,1	170,6	4,32
6	106,2	176,8	175,2	4,65
Média	102,5	177,1	172,1	4,57
Desvio Padrão	3,8	3,8	3,7	0,17

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela A3: Propriedades compressivas do epóxi C

CP	Tensão de Limite Elástico [MPa]	Tensão Máxima [MPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
1	98,3	98,4	81,5	2,28
2	99,8	99,9	85,0	1,93
3	94,7	94,8	44,7	2,90
4	99,9	99,9	74,0	1,65
5	97,3	97,3	68,7	1,33
6	98,4	98,5	78,5	3,47
Média	98,1	98,1	72,1	2,26
Desvio Padrão	1,9	1,9	14,5	0,80

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE B – ENSAIOS DE TRAÇÃO

Tabela B1: Propriedades em tração do epóxi A

CP	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
1	59,4	4,61
2	60,4	4,67
3	61,9	4,78
4	66,3	5,31
5	65,5	5,28
Média	62,7	4,93
Desvio Padrão	3,0	0,34

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela B2: Propriedades em tração do epóxi B

CP	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
1	53,1	4,06
2	54,5	4,20
3	52,9	4,50
4	51,4	4,36
5	60,0	4,21
Média	54,4	4,26
Desvio Padrão	3,3	0,17

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela B3: Propriedades em tração do epóxi C

CP	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
1	23,4	5,92
2	24,1	6,08
3	22,7	5,74
4	23,8	6,10
5	23,7	6,15
Média	23,5	6,00
Desvio Padrão	0,5	0,17

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE C – ENSAIOS DE CISALHAMENTO

Tabela C1: Propriedades de cisalhamento do epóxi A

CP	Tensão Máxima [MPa]
1	44,7
2	41,1
3	50,4
4	44,3
5	54,2
Média	47,0
Desvio Padrão	5,2

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela C2: Propriedades de cisalhamento do epóxi B

CP	Tensão Máxima [MPa]
1	39,3
2	38,0
3	37,1
4	39,6
5	38,3
Média	38,5
Desvio Padrão	1,0

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela C3: Propriedades de cisalhamento do epóxi C

CP	Tensão Máxima [MPa]
1	32,5
2	29,2
3	31,2
4	32,8
5	32,0
Média	31,5
Desvio Padrão	1,4

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE D – MEDIÇÕES DE DUREZA

Tabela D1: Medições de dureza no epóxi A

Medição	Dureza Shore D
1	82,6
2	84,0
3	84,2
4	84,2
5	83,8
Média	83,7
Desvio Padrão	0,6

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela D2: Medições de dureza no epóxi B

Medição	Dureza Shore D
1	79,3
2	79,3
3	80,4
4	80,8
5	80,4
Média	80,0
Desvio Padrão	0,6

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela D3: Medições de dureza no epóxi C

Medição	Dureza Shore D
1	82,0
2	82,0
3	81,6
4	83,8
5	84,0
Média	82,6
Desvio Padrão	1,1

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE E – ENSAIOS DE TRAÇÃO EM ARAMES DE AÇO

Tabela E1: Propriedades mecânicas dos arames

CP	Tensão de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]
1	1057,7	1381,7
2	1032,2	1385,6
3	1102,2	1401,1
4	1049,3	1380,4
5	1071,0	1402,1
Média	1062,5	1390,2
Desvio Padrão	26,2	10,5

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE F – ENSAIOS DE *PULLOUT*

Tabela F1: Propriedades de pullout do epóxi A

CP	Tensão Máxima de Adesão [MPa]	Força de <i>Pullout Padrão</i> [N/mm]
1	2,3	38,8
2	1,7	22,2
3	2,0	33,0
4	2,0	27,6
5	2,6	43,0
6	2,5	30,8
Média	2,2	32,6
Desvio Padrão	0,3	7,5

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela F2: Propriedades de pullout do epóxi B

CP	Tensão Máxima de Adesão [MPa]	Força de <i>Pullout Padrão</i> [N/mm]
1	3,8	14,8
2	3,2	20,3
3	1,8	16,9
4	1,7	12,0
5	4,0	21,4
6	2,9	21,7
Média	2,9	17,9
Desvio Padrão	0,9	3,9

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela F3: Propriedades de pullout do epóxi C

CP	Tensão Máxima de Adesão [MPa]	Força de <i>Pullout Padrão</i> [N/mm]
1	5,5	51,4
2	5,2	32,9
3	5,5	37,3
4	5,8	37,7
5	6,2	31,8
6	6,8	32,9
Média	5,9	37,3
Desvio Padrão	0,5	7,3

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE G – ENSAIOS DE COMPRESSÃO APÓS ENVELHECIMENTO

Tabela G1: Propriedades compressivas do epóxi A após envelhecimento

CP	Tensão de Limite Elástico [MPa]	Tensão Máxima [MPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Ganho de Massa [%]
1	86,7	101,9	93,74	2,96	1,53
2	81,9	110,5	106,1	2,14	1,55
3	87,2	115,0	104,7	3,12	1,54
4	80,5	106,8	101,9	2,01	1,54
5	81,5	113,4	108,5	1,53	1,53
6	75,8	97,1	86,6	1,77	1,54
Média	82,3	107,5	100,3	2,26	1,54
DP	4,2	6,9	8,4	0,65	0,01

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela G2: Propriedades compressivas do epóxi B após envelhecimento

CP	Tensão de Limite Elástico [MPa]	Tensão Máxima [MPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Ganho de Massa [%]
1	85,4	201,0	199,3	3,80	1,96
2	84,8	186,5	183,1	2,98	2,02
3	81,5	162,5	155,2	3,09	2,03
4	79,4	156,9	153,8	1,92	1,97
5	79,8	173,7	171,2	2,27	2,09
6	86,6	203,3	200,0	2,95	2,13
Média	82,9	180,6	177,1	2,83	2,03
DP	3,0	19,5	20,5	0,66	0,06

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela G3: Propriedades compressivas do epóxi C após envelhecimento

CP	Tensão de Limite Elástico [MPa]	Tensão Máxima [MPa]	Tensão de Ruptura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Ganho de Massa [%]
1	66,6	89,4	82,5	2,14	2,32
2	66,9	87,7	83,1	2,46	2,31
3	65,2	89,8	83,3	2,40	2,31
4	66,4	91,4	77,9	2,51	2,33
5	61,6	91,8	82,0	2,98	2,34
6	64,1	88,5	71,7	2,36	2,36
Média	65,1	89,7	80,1	2,47	2,33
DP	2,0	1,5	4,5	0,28	0,02

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE J – ENSAIOS DE CISALHAMENTO APÓS ENVELHECIMENTO

Tabela J1: Propriedades de cisalhamento do epóxi A após envelhecimento

CP	Tensão Máxima [MPa]	Massa [%]
1	54,8	1,22
2	49,1	1,58
3	52,7	1,23
4	51,9	1,33
5	45,7	1,29
Média	50,8	1,33
Desvio Padrão	3,5	0,14

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela J2: Propriedades de cisalhamento do epóxi B após envelhecimento

CP	Tensão Máxima [MPa]	Massa [%]
1	55,7	1,56
2	51,2	1,52
3	52,9	1,51
4	54,2	1,53
5	52,1	1,59
Média	53,2	1,54
Desvio Padrão	1,7	0,03

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela J3: Propriedades de cisalhamento do epóxi C após envelhecimento

CP	Tensão Máxima [MPa]	Massa [%]
1	39,3	1,93
2	39,6	1,91
3	40,6	1,92
4	41,1	1,91
5	39,7	1,91
Média	40,1	1,91
Desvio Padrão	0,7	0,01

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE K – ENSAIOS DE *PULLOUT* APÓS ENVELHECIMENTO

Tabela K1: Propriedades de *pullout* do epóxi A após envelhecimento

CP	Tensão Máxima de Adesão [MPa]	Força de <i>Pullout Padrão</i> [N/mm]
1	2,3	28,61
2	1,7	23,44
3	1,8	18,57
4	1,9	24,47
5	2,0	26,32
6	2,0	27,18
Média	2,0	24,76
Desvio Padrão	0,2	3,56

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela K2: Propriedades de *pullout* do epóxi B após envelhecimento

CP	Tensão Máxima de Adesão [MPa]	Força de <i>Pullout Padrão</i> [N/mm]
1	1,6	18,74
2	1,9	13,95
3	1,7	16,26
4	1,7	19,42
5	1,8	18,63
6	1,7	16,50
Média	1,7	17,25
Desvio Padrão	0,1	2,06

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela K3: Propriedades de *pullout* do epóxi C após envelhecimento

CP	Tensão Máxima de Adesão [MPa]	Força de <i>Pullout Padrão</i> [N/mm]
1	5,1	44,33
2	5,5	47,21
3	5,0	35,40
4	5,3	42,01
5	4,1	24,66
6	3,7	31,55
Média	4,8	37,53
Desvio Padrão	0,7	8,55

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE L – ENSAIOS DE *PULLOUT* SOB 100°C

Tabela L1: Tensão de limite de adesão de *pullout* do epóxi A sob 100°C

CP	Tensão de Limite de Adesão [MPa]
1	2,3
2	2,2
3	2,3
4	2,3
5	2,0
6	2,2
Média	2,2
Desvio Padrão	0,1

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela L2: Tensão de limite de adesão de *pullout* do epóxi B sob 100°C

CP	Tensão de Limite de Adesão [MPa]
1	2,4
2	2,4
3	1,9
4	2,3
5	2,9
6	2,3
Média	2,4
Desvio Padrão	0,3

Fonte: O AUTOR (2017)

Tabela L3: Tensão de limite de adesão de *pullout* do epóxi C sob 100°C

CP	Tensão de Limite de Adesão [MPa]
1	0,39
2	0,55
3	0,41
4	0,61
5	0,57
6	0,40
Média	0,49
Desvio Padrão	0,10

Fonte: O AUTOR (2017)

APÊNDICE M – CÁLCULO TOPSIS

Passo 1: $r_{ij} = x_{ij} / \sqrt{\sum(x_{ij}^2)}$ Onde x_{ij} são as pontuações.

Tabela M1: Matriz de decisão normalizada

Parâmetro	Critério	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C
Tensão de limite elástico compressivo	C1	77,33	56,64	51,83
Tensão máxima compressiva	C2	84,53	168,94	51,88
Tensão de limite de resistência à tração	C3	45,57	34,32	6,45
Tensão máxima de cisalhamento	C4	32,26	21,66	14,56
Dureza	C5	49,29	45,01	48,03
Tensão máxima de adesão	C6	0,71	1,24	5,00
Força de <i>pullout</i> padrão	C7	20,15	6,08	26,50
Tensão de limite elástico compressiva após env.	C8	50,65	51,43	31,75
Tensão máx. compressiva após env.	C9	50,55	142,81	35,27
Tensão máx. de cisalhamento após env.	C10	30,87	33,82	19,19
Tensão máxima de adesão após env.	C11	0,72	0,57	4,22
Força de <i>pullout</i> padrão após env.	C12	12,73	6,18	29,24
Tensão máxima de adesão no <i>pullout</i> a 100°C	C13	1,55	1,73	0,07
Temperatura de início da degradação térmica	C14	230,54	136,14	57,02
Temperatura de transição vítrea	C15	52,69	83,15	46,48

Fonte: O AUTOR (2017)

Passo 2: $v_{ij} = w_i r_{ij}$ Onde w_i é o peso para o critério j .

Passo 3: $A^* = \{v_1^*, \dots, v_n^*\}$ Solução ideal positiva

$A' = \{v_1', \dots, v_n'\}$ Solução ideal negativa

Tabela M2: Matriz de decisão normalizada ponderada e soluções ideais

Critério	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C	A^*	A'
C1	7,73	5,66	5,18	7,73	5,18
C2	5,07	10,14	3,11	10,14	3,11
C3	3,65	2,75	0,52	3,65	0,52
C4	2,58	1,73	1,16	2,58	1,16
C5	1,97	1,80	1,92	1,97	1,80
C6	0,07	0,12	0,50	0,50	0,07
C7	2,02	0,61	2,65	2,65	0,61
C8	3,04	3,09	1,90	3,09	1,90
C9	1,01	2,86	0,71	2,86	0,71
C10	1,23	1,35	0,77	1,35	0,77
C11	0,04	0,03	0,25	0,25	0,03
C12	0,76	0,37	1,75	1,75	0,37
C13	0,09	0,10	0,00	0,10	0,00
C14	9,22	5,45	2,28	9,22	2,28
C15	5,27	8,31	4,65	8,31	4,65

Fonte: O AUTOR (2017)

Passo 4: $S_i^* = \left[\sum (v_i^* - v_{ij})^2 \right]^{1/2}$ Separação da alternativa ideal positiva

$S_i' = \left[\sum (v_j' - v_{ij})^2 \right]^{1/2}$ Separação da alternativa ideal negativa

Tabela M3: Separação para cada alternativa

Critério	Separação da solução ideal positiva (S_i^*)			Separação da solução ideal negativa (S_i')		
	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C
C1	0,00	4,28	6,50	6,50	0,23	0,00
C2	25,65	0,00	49,33	3,84	49,33	0,00
C3	0,00	0,81	9,80	9,80	4,97	0,00
C4	0,00	0,72	2,00	2,00	0,32	0,00
C5	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01
C6	0,18	0,14	0,00	0,00	0,00	0,18
C7	0,40	4,17	0,00	1,98	0,00	4,17
C8	0,00	0,00	1,39	1,29	1,39	0,00
C9	3,40	0,00	4,63	0,09	4,63	0,00
C10	0,01	0,00	0,34	0,22	0,34	0,00
C11	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05
C12	0,98	1,91	0,00	0,15	0,00	1,91
C13	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
C14	0,00	14,26	48,17	48,17	10,01	0,00
C15	9,28	0,00	13,45	0,39	13,45	0,00
$\sum (v_j - v_{ij})^2$	39,96	26,37	135,62	74,47	84,69	6,33
$S_i = \sqrt{\sum (v_j - v_{ij})^2}$	6,32	5,14	11,65	8,63	9,20	2,52

Fonte: O AUTOR (2017)

Passo 5: $C_i^* = S_i' / (S_i^* - S_i')$, $0 < C_i^* > 1$

Tabela M4: Proximidade relativa à solução ideal

	Epóxi A	Epóxi B	Epóxi C
C_i^*	0,58	0,64	0,18

Fonte: O AUTOR (2017)

Seleção da alternativa com C_i^* mais próximo de 1.