

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

DANIELLE GOMES BARBOSA

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E DIÓXIDO DE TITÂNIO
E SEU COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO APÓS ENVELHECIMENTO
EM PETRÓLEO**

Rio de Janeiro

2017

DANIELLE GOMES BARBOSA

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E DIÓXIDO DE TITÂNIO
E SEU COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO APÓS ENVELHECIMENTO
EM PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromolé-
culas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de
Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em
Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco

Coorientadora: Dra. Cristiane Xavier da Silva Campos

Rio de Janeiro

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

B238c Barbosa, Danielle Gomes
 Compósitos de polietileno de alta densidade e dióxido de titânio e seu comportamento térmico e mecânico após envelhecimento em petróleo / Danielle Gomes Barbosa. -- Rio de Janeiro, 2017.
 92 f.

 Orientadora: Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco.
 Coorientadora: Cristiane Xavier da Silva Campos.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

 1. HDPE. 2. Dióxido de Titânio. 3. Dutos Termoplásticos. 4. Envelhecimento. 5. Permeabilidade. I. Acordi Vasques Pacheco, Elen Beatriz , orient. II. Xavier da Silva Campos, Cristiane, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

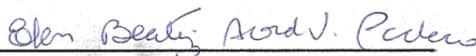
DANIELLE GOMES BARBOSA

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E DIÓXIDO DE TITÂNIO
E SEU COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO APÓS ENVELHECIMENTO
EM PETRÓLEO**

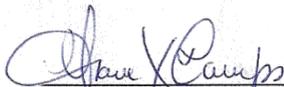
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 26 de Outubro de 2017

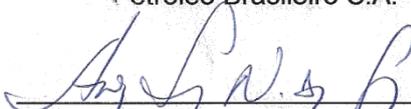
BANCA EXAMINADORA



Orientadora Prof^a Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Coorientadora Dra. Cristiane Xavier da Silva Campos
Petróleo Brasileiro S.A.



Prof. Dra. Ana Lúcia Nazaréth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Dr. Fernando Reis da Cunha
Petróleo Brasileiro S.A.



Prof. Dra. Luciana Spinelli Ferreira
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho à minha mãe, Nilce Gomes, e ao meu filho,
Dominick Heron, que são a origem
de minha força.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me permitir a chance de, a cada novo dia, continuar.

Agradeço aos infindos em meu caminho, pois me deram motivos para não desistir.

Agradeço aos meus amigos, por trazerem momentos de alegria em meio ao caos.

Agradeço às minhas orientadoras Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco e Cristiane Xavier da Silva Campos pelo carinho, generosidade, profissionalismo e paciência.

Agradeço aos meus companheiros do NERDES (Núcleo de Excelência em Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável) pelos conselhos e pelo pronto-socorro em momentos de dúvidas.

Agradeço a Luana Dutra e a Elisângela Cordeiro, por serem verdadeiros anjos no meu caminho.

Agradeço ao Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano e a todos os professores pelos ensinamentos.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e por viabilizar minha jornada.

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito de todas as análises e processos.

RESUMO

O polietileno é um material utilizado em diversas aplicações, dentre elas dutos que estão em contato com o óleo cru e seus derivados. Dessa forma, nesta Dissertação, buscou-se avaliar compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) e dióxido de titânio (TiO_2) para potencial aplicação em dutos poliméricos na indústria de óleo e gás, comparando-os com o HDPE puro. Compósitos de HDPE com teores de 3%, 5% e 10% em massa de TiO_2 foram obtidos por extrusão para avaliação de propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas, antes e após envelhecimento em óleo cru, na temperatura de $65 \pm 5^\circ\text{C}$, por três meses ininterruptos. Além disso, testes de permeabilidade ao dióxido de carbono do compósito HDPE/ TiO_2 foram realizados. As propriedades térmicas do HDPE mantiveram-se inalteradas com a presença de TiO_2 . Na propriedade de resistência mecânica por tração foi observada uma redução maior que 50% no módulo elástico nos primeiros sete dias de envelhecimento para o HDPE Puro, HDPE/ TiO_2 5% e HDPE/ TiO_2 10%. Houve redução na tensão na força máxima e aumento da deformação na força máxima nos compósitos após o envelhecimento por 90 dias, com deformação de cerca de 67% para o HDPE puro e apenas 34% para o compósito HDPE/ TiO_2 90/10. Quanto à morfologia, foram observadas uma boa distribuição das partículas na matriz polimérica e a presença de espaços interfaciais entre carga e polímero. A cristalinidade dos compósitos não foi alterada pelo processo de envelhecimento. O compósito de HDPE puro apresentou melhor comportamento de barreira através do ensaio de permeabilidade do que os compósitos. De acordo com as avaliações de gravimetria, termogravimetria e análise visual foi possível verificar que a presença de TiO_2 no HDPE leva a um efeito favorável de menor absorção de óleo, comparado ao HDPE puro.

Palavras-chave: HDPE, dutos termoplásticos, dióxido de titânio, envelhecimento, permeabilidade.

ABSTRACT

Polyethylene is a material used in various applications, as well as in pipelines that are in contact with oil and its derivatives. Thus, in this Dissertation, it was evaluated high-density polyethylene (HDPE) and titanium dioxide (TiO_2) composites for potential application in polymeric pipelines to the oil and gas industry, comparing them with neat HDPE. HDPE composites with contents of 3%, 5% and 10% weight of TiO_2 were blended by extrusion for the evaluation of thermal, mechanical and morphological properties, before and after aging in crude oil at temperature of 65 ± 5 °C for three uninterrupted months. In addition, carbon dioxide permeability tests of the HDPE/ TiO_2 composite were performed. The thermal properties of HDPE remained unchanged with the presence of TiO_2 . In the tensile testing, it was observed a reduction greater than 50% in modulus in the first seven days of aging for neat HDPE, HDPE/ TiO_2 5% and HDPE/ TiO_2 10%. There was reduction in tensile at maximum force and increase of elongation at maximum force in the composites after aging for 90 days, with elongation increase around 67% for neat HDPE and only 34% for the HDPE/ TiO_2 90/10 composite. As for the morphology, a good distribution of the particles in the polymer matrix and the presence of interfacial spaces between charge and polymer were observed. The composite crystallinity was not changed by the aging process. The permeability of neat HDPE maintained the better performance than the composites. According to the gravimetry, thermogravimetry and visual analysis, it was verified that the presence of TiO_2 in HDPE carried out to a positive effect of smaller oil absorption compared to HDPE.

Keywords: HDPE, thermoplastic pipes, titanium dioxide, aging, permeability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama de blocos para o processamento dos materiais.....	39
Figura 2. Resumo dos ensaios realizados.....	43
Figura 3. Fotografia dos reatores nas quais foram imersos os corpos de prova em óleo	47
Figura 4. Distribuição do tamanho de partículas de TiO_2 por espalhamento de luz ..	53
Figura 5. Difratoograma do Dióxido de Titânio	54
Figura 6. Curvas de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier do óleo não envelhecido e do óleo envelhecido por 60 dias	56
Figura 7. Curvas de TGA do HDPE puro e dos compósitos HDPE/ TiO_2 não envelhecidos	58
Figura 8. Valores de índice de fluidez de HDPE e dos compósitos HDPE/ TiO_2	59
Figura 9. Dados gravimétricos do HDPE e dos compósitos HDPE/ TiO_2 envelhecidos em óleo a 65 °C por 90 dias.	60
Figura 10. Imagem dos corpos de prova de controle (à esquerda) e dos envelhecidos por 90 dias (à direita) em óleo cru	62
Figura 11. a) Posição no corpo de prova onde foi feito o corte transversal do material e b) Vista do corte transversal dos corpos de prova envelhecidos por 90 dias	62
Figura 12. a) Curvas termogravimétricas do HDPE puro e dos compósitos HDPE/ TiO_2 90/10 Controles e 90 dias; e b) Curvas de DTG do HDPE puro e dos compósitos HDPE/ TiO_2 90/10 Controles e 90 dias.....	66
Figura 13. Curvas de DTG do óleo como recebido à esquerda (novo) e do óleo após a imersão dos corpos de prova por 90 dias (velho) (à direita).....	67
Figura 14. Micrografias obtidas por SEM de HDPE puro e HDPE/ TiO_2 controles (a, b, c e d) e HDPE puro e HDPE/ TiO_2 controles envelhecidos por 90 dias em óleo cru (e, f, g e h) das partes mais internas da amostra ampliadas 15.000 vezes.	70
Figura 15. Micrografias de HDPE/ TiO_2 envelhecidos por 90 dias com ampliação de 5.000 vezes.....	71
Figura 16. Micrografias das bordas dos corpos de prova envelhecidos por 90 dias com dois tipos de ampliação 15.000x (a, b, c e d) e 5.000x (e, f, g e h).....	72
Figura 17. Tensão na Força Máxima do polímero puro e dos compósitos pelo tempo de imersão.....	74

Figura 18. Deformação Específica na Força Máxima do compósito HDPE/TiO ₂ envelhecido	75
Figura 19. Permeabilidade ao CO ₂ do compósito HDPE/TiO ₂	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Detalhamento dos compósitos HDPE e TiO ₂ estudados.....	43
Tabela 2. Tamanhos médios de partícula de TiO ₂ por espalhamento de luz	52
Tabela 3. Teor de água presente no óleo cru antes e após 60 dias de envelhecimento.	55
Tabela 4. Bandas de FTIR do óleo não envelhecido e do óleo envelhecido por 60 dias.....	56
Tabela 5. Dados de teores residuais e teores de carga incorporada na matriz de HDPE	58
Tabela 6. Cristalinidade do polímero puro e dos compósitos HDPE/TiO ₂ por XRD obtidos através do software DIFFRAC.SUITE™	63
Tabela 7. Análise térmica de HDPE e dos compósitos HDPE/TiO ₂	64
Tabela 8. Análise térmica do polímero puro e dos compósitos HDPE/TiO ₂ por calorimetria exploratória diferencial.....	68
Tabela 9. Valores de módulo elástico do HDPE puro e dos compósitos HDPE/TiO ₂	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Propriedades do HDPE fornecidas pela BRASKEM (2016).	36
Quadro 2. Propriedades do dióxido de titânio (THE CHEMOURS, 2015).	37
Quadro 3. Características do óleo cru utilizado no estudo.	37
Quadro 4. Temperaturas de extrusão dos compósitos de HDPE e TiO ₂	40
Quadro 5. Perfil de injeção dos corpos de prova.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CENPES - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (PETROBRAS)

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral (UFRJ)

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

GP5550 – Código comercial da matriz polimérica utilizada neste estudo

HDPE – *High Density Polyethylene* – Polietileno de Alta Densidade

HDPE Puro – Polietileno de alta densidade utilizado neste estudo sem qualquer aditivo ou carga

IMA – Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano (UFRJ)

LABIOS – Laboratório de Biopolímeros e Sensores (IMA/UFRJ)

LAPIN – Laboratório de Apoio Instrumental (IMA/UFRJ)

LAPTEC - Laboratório de Apoio Tecnológico/Caracterização (IMA/UFRJ)

LMCP - Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (IMA/UFRJ)

MFI – Índice de fluidez

MRS – Mínima Resistência Requerida - A resistência mínima de tensão circunferencial interna de um duto para resistir a uma operação estimada de cerca de 50 anos a 20 °C.

NERDES – Núcleo de Excelência em Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável

PE100 – Polietileno de Alta densidade com MRS de 10 MPa (ISO 12162)

PE100RC – Polietileno de Alta densidade com MRS de 10 MPa e maior resistência ao cracking (ISO 12162)

PE3408 – Polietileno de Alta densidade com MRS de 8 MPa (ASTM D3350)

PE4710 – Polietileno de Alta densidade com MRS de 10 MPa (ASTM D3350)

PE80 – Polietileno de Alta densidade com MRS de 8 MPa (ISO 12162)

PEM – Programa de Engenharia de Materiais

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

TiO₂ – Dióxido de Titânio

XRD – Difração de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO	18
2.1	OBJETIVOS.....	18
2.2	MOTIVAÇÃO	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	DUTOS TERMOPLÁSTICOS NA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS	19
3.2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.....	22
3.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	31
3.4	COMPÓSITOS À BASE DE HDPE E TIO ₂	32
3.5	PERMEABILIDADE	34
4	METODOLOGIA	36
4.1	MATERIAIS.....	36
4.2	EQUIPAMENTOS	37
4.3	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS HDPE/TIO ₂	38
4.4	OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	41
4.4.1	Por Injeção.....	41
4.4.2	Por compressão.....	41
4.5	CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS	42
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO TIO ₂	44
4.7	GRANULOMETRIA POR ESPALHAMENTO DE LUZ.....	44
4.8	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	44
4.9	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE IMERSÃO	45
4.10	DENSIDADE API	45
4.11	TEOR DE ÁGUA.....	45
4.12	ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	45
4.13	CARACTERIZAÇÃO DO HDPE E COMPÓSITOS.....	45
4.14	ENVELHECIMENTO POR IMERSÃO EM PETRÓLEO.....	46
4.15	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	47
4.16	ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	48
4.17	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	48

4.18	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	49
4.19	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	50
4.20	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	50
4.21	PERMEABILIDADE AO CO ₂	51
5	RESULTADOS	51
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO TiO ₂	51
5.2	GRANULOMETRIA POR ESPALHAMENTO DE LUZ.....	52
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	53
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	54
5.5	DENSIDADE API	54
5.6	AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA	54
5.7	ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	55
5.8	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	57
5.9	TEOR INCORPORADO DE CARGA	57
5.10	ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)	58
5.11	ANÁLISE DE GRAVIMETRIA	60
5.12	AVALIAÇÃO VISUAL.....	61
5.13	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	63
5.14	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	63
5.15	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	67
5.16	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	69
5.17	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	72
5.18	PERMEABILIDADE AO CO ₂	76
6	CONCLUSÃO	77
7	SUGESTÕES	78
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO TRABALHO	95

1 INTRODUÇÃO

O uso de dutos confeccionados em materiais poliméricos para escoamento de petróleo e derivados, fluidos de operação em indústrias, sistemas de água e esgoto, dentre outros, é contínuo e crescente (REDHEAD; FRANK; PINTER, 2013; ZHENG *et al.*, 2015). Isto ocorre devido às propriedades atrativas que esses materiais oferecem em comparação aos dutos metálicos convencionais, tais como, resistência à corrosão, flexibilidade e baixa densidade em relação ao aço, que favorecem a aplicação na construção de estruturas mais leves, desejáveis, sobretudo na atividade de produção de petróleo em plataformas marítimas (*offshore*). No entanto, alguns desafios quanto ao uso de dutos poliméricos necessitam ser vencidos e se concentram principalmente na melhoria de suas propriedades como resistência térmica e mecânica, permeação de fluidos e resistência ao envelhecimento (ASHRAF; MOROZOV; SHANKAR, 2014; GIBSON *et al.*, 2011; KRUIJER; WARNET; AKKERMAN, 2005).

O desgaste pelo contato com produtos químicos e a permeação de pequenas moléculas dos fluidos transportados através da estrutura macromolecular do duto polimérico pode, por exemplo, acelerar seu envelhecimento, ou seja, a perda de eficiência em uma determinada aplicação, pelo processo de degradação produzido por interação física e química de agentes externos como temperatura, radiação UV, umidade, oxigênio, solventes etc. e podem alterar a estrutura polimérica e provocar diversos efeitos como variação de propriedades mecânicas, químicas, elétricas ou térmicas. No caso de poliolefinas aplicadas a dutos que operam sob tensão (flexão, tração etc.), a difusão desses fluidos pode, ainda, acelerar o aparecimento de fissuras, favorecendo a sua ruptura. O tempo de vida de um duto polimérico é estimado considerando-se quatro fatores: o material (relacionado à sua natureza e composição), o tipo de processamento empregado, o meio ambiente em que se encontra submetido e os tipos de esforços mecânicos que precisa suportar, estes itens estão previstos na norma ISO 23936-1, 2009 (CAZENAVE *et al.*, 2006).

Os primeiros materiais poliméricos que substituíram os dutos convencionais, fabricados em aço, foram produzidos com polímeros termorrígidos. Porém, a demanda por materiais mais flexíveis, leves e resistentes a tensões, favoreceu a introdução de

materiais termoplásticos no mercado como uma alternativa. No campo dos polímeros termorrígidos, a resina epoxídica é a mais utilizada, sendo adicionados de fibras de vidro ou de carbono. Já os materiais poliméricos termoplásticos incluem dutos confeccionados em polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poli(cloreto de vinila) (PVC), por exemplo, produzidos também na forma de compósitos através da adição de cargas como fibras e outros tipos de partículas (ASHRAF; MOROZOV; SHANKAR, 2014; KRUIJER; WARNET; AKKERMAN, 2005).

Nesse cenário, interessa destacar a diversidade de uso do HDPE, como em tubulações de transporte de água (CASTAGNETTI; SCIRÈ MAMMANO; DRAGONI, 2011; DUVALL; EDWARDS, 2012; FRANK; PINTER; LANG, 2009; HOÀNG; LOWE, 2008; MELO, 2009), óleo cru (CAVATI, 2012; GIBSON *et al.*, 2011; RABELO *et al.*, 2015) e gases (CASTAGNET *et al.*, 2012; KHELIF; CHATEAUNEUF, 2014; KLOPFFER; BERNE; ESPUCHE, 2015; OSBORNE, 2013). Além dessas aplicações, outras muito significativas incluem a presença em camadas na composição de dutos flexíveis (*risers* e *flowlines*) (GIBSON *et al.*, 2011; PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014) e como revestimentos internos na forma de *liners* para recuperação de dutos (CHENG; POLAK; PENLIDIS, 2011).

Estudos sobre os efeitos da interação de polímeros e compósitos com gases e outros fluidos pertinentes à indústria petrolífera tem sua magnitude baseada na necessidade de desenvolvimento e conservação de estruturas que demandam elevados custos de instalação e operação. A garantia de tempos de vida útil e a predição de comportamentos são importantes para gerar confiabilidade na aplicação desses materiais, prevenindo e controlando possíveis falhas, a fim de preservar ativos, pessoas e o meio ambiente (SUN *et al.*, 2011).

2 OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO

2.1 OBJETIVOS

Geral

Visando inovação e o desenvolvimento de artefatos mais resistentes às circunstâncias das operações de produção de petróleo, em alto mar, esta Dissertação, sob o foco de novos compósitos, teve por objetivo estudar o comportamento mecânico, térmico e a morfologia de compósitos fabricados com polietileno de alta densidade (HDPE) e dióxido de titânio (TiO_2), quando submetidos ao envelhecimento simulado por imersão em óleo cru, sob temperatura ($65\pm 5^\circ\text{C}$), comparando com os mesmos compósitos em corpos de prova de referência (branco). Também se buscou estudar a propriedade de permeabilidade ao dióxido de carbono (CO_2) dos compósitos, visando uma potencial aplicação em dutos multicamadas destinada à indústria de óleo e gás para as operações de exploração e produção de petróleo.

Específicos

São objetivos específicos desta Dissertação:

- ✓ Avaliar o comportamento mecânico e térmico do HDPE puro e dos compósitos propostos de HDPE/ TiO_2 antes e após o envelhecimento em petróleo;
- ✓ Avaliar o efeito da carga na permeabilidade ao CO_2 dos compósitos propostos em comparação com o HDPE puro.

2.2 MOTIVAÇÃO

A jornada da indústria petrolífera rumo a águas cada vez mais profundas esbarra em diversos contrapontos, desafios impostos pelo próprio ambiente e pelo nível tecnológico que esse tipo de exploração de petróleo demanda (LEGAULT, 2016; NOOTHOUT *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, foram utilizadas tecnologias de estruturas flexíveis multicamadas para escoamento de óleo cru no pré-sal, contudo, as condições as quais esses artefatos são submetidos mostram-se demasiadamente severas: pelo ambiente marítimo, pelas profundidades (>3.700m) e substâncias químicas presentes no óleo cru, o que demanda atenção e prevenção quanto a integridades destes dutos, a fim de proteger tanto o meio ambiente, quanto o patrimônio e vidas humanas.

É possível, depois da ideia desta Dissertação ter sido concebida, encontrar, em veículos jornalísticos da área de petróleo, notícias referentes a problemas com dutos do pré-sal, que nos remetem sobre a importância da escolha adequada dos insumos utilizados nestes dutos, tanto quanto a necessidade de inovação em materiais mais resistentes. Um trecho retirado do site Petronotícias, de 20 de Junho de 2017, pode ser encontrado a seguir:

“A escolha por usar tubos flexíveis nos *risers* dos poços do pré-sal enfrentou uma espécie de desafio imposto pela natureza: o altíssimo nível de corrosão provocado pelos contaminantes H₂S e, principalmente, pelo CO₂, extremamente corrosivos, está trazendo resultados terríveis para a eficiência da produção.”

Fonte: Petronotícias (Disponível em: <https://www.petronoticias.com.br/archives/99510>; Notícia de: 20/Junho/2017)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DUTOS TERMOPLÁSTICOS NA INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), os dutos são classificados de acordo com o produto que transportam e também com sua finalidade de uso (ANP, 2011). Quanto ao produto transportado compreendem-se os oleodutos (para transporte de óleo cru; derivados; fluidos de exploração e produção), os gasodutos (para transporte de gases) e os polidutos (transportam produtos diversos). Quanto à finalidade, podem ser citados os dutos de transferência (dentro de unidades de uma enti-

dade) e dutos de transporte (entre entidades diferentes). Os dutos podem estar submetidos à atmosfera, instalados no solo (enterrados) ou em ambiente marítimo.

A indústria de petróleo é um dos setores com maior número de sistemas produtivos empregando alta tecnologia. O Brasil tem destaque mundial no que tange à extração de petróleo, sobretudo em águas profundas. No ambiente marítimo, dentro da cadeia produtiva, boa parte do petróleo e gás produzidos é escoada através de dutos flexíveis que interligam os poços de extração às plataformas ou navios. Uma das grandes vantagens da utilização destas tubulações flexíveis na produção de petróleo em águas profundas é a facilidade de seu lançamento e acomodação no leito marinho. Podem-se destacar dois tipos de dutos flexíveis que apresentam polímeros em sua constituição: os dutos flexíveis multicamadas e os dutos termoplásticos reforçados (GIBSON et al., 2011; KRUIJER; WARNET; AKKERMAN, 2005)

Os dutos termoplásticos reforçados (conhecidos como RTP – *Reinforced Thermoplastic Pipes*) são dutos que possuem como componentes principais tipicamente 3 camadas: uma camada termoplástica interna, cujas funções são prover contenção e resistência ao fluido transportado, seguida de um número par de filamentos helicoidais de fibras (de vidro, aramida ou carbono) para conter a pressão interna de operação e uma camada externa para proteger as fibras de danos (BAI; ZHANG; CHENG, 2014; KRUIJER; WARNET; AKKERMAN, 2005).

Os dutos termoplásticos reforçados podem ser promissores para aplicações em *risers* de águas profundas por serem leves, apresentarem alto desempenho e possibilidade de serem bobinados, o que permite uma instalação mais simples do que a de *risers* rígidos de aço, desde que atendam às condições operacionais, como temperaturas e pressões. Este tipo de duto também pode ser utilizado em transporte de fluidos em terra (YU et al., 2015).

Usualmente, os materiais de reforço consistem em fibras de carbono, aramida, fibras de vidro ou fios metálicos. Esses reforços podem estar incorporados no polímero da camada interna ou externa (atuando como um sistema monolítico) ou podem estar apenas envolvendo a camada interna, sem estar impregnado no polímero. A primeira condição confere ao duto maior resistência a uma possível despressurização e ao

escape de gases por difusão. Já a condição de reforços não impregnados no polímero confere uma redução na rigidez relativa à flexão do duto, característica favorável ao bobinamento (WALKER, 2011).

A capacidade de bobinamento dos dutos RTP pode ser favorecida pelo comportamento dúctil do HDPE. Dutos de HDPE podem acomodar baixos raios de curvatura, a altas taxas de flexão, o que pode reduzir ou eliminar o número de juntas e conexões, gerando redução de custos. Essa propriedade geralmente fornece excelente resistência à fratura e ao impacto (KRUIJER; WARNET; AKKERMAN, 2005a)

Podem ser utilizados neste tipo de duto, RTP, camadas de HDPE, de PP, de poliamida (PA11 ou PA12) e camadas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), dentre outros materiais (KRUIJER; WARNET; AKKERMAN, 2005).

O polímero utilizado nas camadas de um duto determinará a temperatura de operação a qual o duto poderá ser submetido e ainda o tipo de fluido que poderá estar em contato com o mesmo dentro das condições de operação (AQUINO *et al.*, 2010).

Já os dutos flexíveis multicamadas são estruturas que possuem camadas plásticas e metálicas alternadas. Estas se movimentam umas sobre as outras, de acordo com as tensões aplicadas à linha, o que possibilita o alcance de curvaturas mais amplas em relação a um duto de aço convencional. Esta estrutura pode ser aplicada em linhas dinâmicas e linhas estáticas na indústria de óleo e gás, como nos dutos de transporte verticais (*risers*), dutos de transporte horizontal submarino (*flowlines*) e umbilicais. Podem ser utilizados em grandes profundidades, sob altas pressões e submetidos a gradientes de temperatura, suportando movimentos em condições adversas (BAI; BAI, 2014; NASCIMENTO, 2008; SIMONSEN, 2014).

Os umbilicais são estruturas flexíveis desenvolvidas sob medida para transporte de fluidos de injeção, contenção de linhas elétricas e/ou de controle hidráulico, enquanto que os *flowlines* são linhas horizontais de transporte de óleo, gás e água produzida, de alguns quilômetros, que conectam poços, unidades de processamento, de armazenagem e de transferência. Os dutos horizontais, depois de instalados, ficam apoiados no leito marinho e, portanto, não sofrem intensas solicitações cíclicas tanto

quanto os dutos verticais, possuindo um comportamento basicamente estático (GIBSON *et al.*, 2011).

Entre as camadas do duto flexível, interessam as camadas de barreira, a camada antidesgaste e a camada externa, todas fabricadas de material polimérico. A camada de barreira, extremamente importante, mantém a estanqueidade e contenção do fluido, evitando vazamentos. Já a camada antidesgaste reduz o atrito entre as armaduras metálicas, enquanto que a camada externa mantém todo o sistema e protege contra abrasão e corrosão de armaduras. Os fabricantes podem alterar as configurações dos dutos (quantidades e tipos de camadas) para desenvolver propriedades e esquemas únicos (BAI; BAI, 2014; LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004; NASCIMENTO, 2008; SIMONSEN, 2014)

Um parâmetro a ser considerado no transporte de óleo cru nos dutos flexíveis multicamadas é a permeabilidade do material com a difusão de moléculas presentes nos fluidos transportados. Na composição do óleo é possível encontrar gases como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), que podem se difundir pelas camadas poliméricas, causando degradação e reduzindo o tempo de serviço dos dutos. A destruição das camadas de aço pode reduzir a resistência do duto à pressão de operação, causando rompimentos e *birdcagings* (deformação das armaduras em formato curvo, causada por compressão axial). A contenção dessas substâncias de forma mais efetiva e a inércia a qualquer interação molecular entre polímero e fluido são benéficas à integridade dessas estruturas (AQUINO *et al.*, 2010; RODRIGUES, 2017; SIJM *et al.*, 2002).

3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

O polietileno de alta densidade é um dos materiais mais amplamente utilizados na indústria e pesquisado desde os anos 50 (MAJID; ELGHORBA, 2017). Este material semicristalino, com lamelas cristalinas intercaladas com regiões amorfas, apresenta boa inércia química, baixo custo e boa processabilidade, ainda que apresente limitações devido à baixa temperatura de operação, que é cerca de 60 °C para o HDPE e 90 °C para o HDPE reticulado. Estudos mostram interesse na avaliação da temperatura sobre o material polimérico e sua resistência em longo prazo, especialmente

quando em contato com compostos presentes nos fluidos transportados ou no ambiente de operação, (CAO; CAO; WU, 2009; SUN; WENZEL; ADAMS, 2014).

Os polietilenos para dutos geralmente são conhecidos por seus nomes comerciais, que são denominados de acordo com classificações normatizadas, como exemplo o PE80 e PE100, resinas de polietilenos bimodais, norteadas pela norma ISO 12162 (2015); ou PE3408 e PE4710, orientadas pela norma ASTM D3350 (2014). As classificações dos materiais plásticos para tubulações, de acordo com a ISO 12162 (2015), por exemplo, são dadas através de sua Mínima Resistência Requerida - MRS, ou seja, a resistência mínima de tensão circunferencial interna de um duto para resistir a uma operação estimada de cerca de 50 anos a 20 °C. Por exemplo, o PE80 tem sua Mínima Resistência Requerida determinada de 8 MPa, enquanto que o PE100 tem a Mínima Resistência Requerida de 10 MPa (ABPE, 2013; ASTM, 2014; ISO 12162, 2009; PLASTICS, 2012)

A tecnologia de obtenção de polietilenos para a produção de dutos, especialmente aqueles utilizados em sistemas pressurizados, exhibe uma progressão gradual e promovida pelos avanços nas polimerizações, um bom exemplo é o PE100 RC, uma resina similar ao PE100, mas com maior resistência a fissuras (PE100PLUS, 2016). Essas resinas podem ser obtidas através de tecnologias mais recentes que dispõem da modificação de catalisadores que produzem diferentes distribuições de massa molar num mesmo reator ou reatores em cascata, catalisadores com mais de um sítio ativo (JIANG *et al.*, 2013; SHEN *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2015) com o objetivo de personalizar as microestruturas do polímero e expandir suas aplicações.

Alguns autores (CAO; CAO; WU, 2009; DESLAURIERS *et al.*, 2005; GARCÍA *et al.*, 2011; PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014) corroboram o fato de que polietilenos, aplicados em dutos, que contenham em sua estrutura química ramificações, atuando como moléculas de amarração das fases cristalinas (*tie molecules – nós físicos*), têm sua estabilidade térmica favorecida. Essas ramificações, dependendo da forma em que estão distribuídas na cadeia, podem preservar a integridade das fases cristalinas, distribuindo as tensões ao longo do material e beneficiando a manutenção das características mecânicas em longo prazo na presença de temperatura, uma vez que a mobilidade das moléculas fica reduzida pelos nós físicos

(GARCÍA *et al.*, 2011). Essencialmente, moléculas com uma distribuição homogênea de ramificações curtas nas cadeias de maior massa molar garantem uma boa resistência térmica e mecânica, como comprovado por Fan e colaboradores (2009).

Qi e colaboradores (2015) reiteraram que controlando a quantidade, a distribuição das cadeias laterais e a distribuição da massa molar podem-se obter estruturas únicas que resultam na melhoria da estabilidade térmica dos dutos de polietileno, além da resistência à lenta propagação de fissuras e resistência ao escoamento.

Alguns polietilenos para dutos envolvem resinas produzidas com distribuição de massa molar bimodal, ou seja, apresentam uma distribuição de massa molar com moléculas de baixa e de alta massa molar a fim de garantir boa resistência mecânica e boa processabilidade, ajustando-se os picos de distribuição de acordo com as características necessárias ao produto. Por exemplo, enquanto uma fração de alta massa molar confere resistência ao crescimento de fissuras e mostra adequada tenacidade, “amarrando” as lamelas cristalinas, outra fração, de baixa massa molar, favorece o seu processamento. Os benefícios das resinas de HDPE bimodais concentram-se em possuir a resistência mecânica do HDPE, enquanto retêm a alta resistência ao fissuramento e à processabilidade de um polietileno de média densidade unimodal. Essas resinas são ideais para aplicações em dutos para distribuição de gás e água (ANDERSSON; GUSTAFSSON; HJERTBERG, 2004; DESLAURIERS *et al.*, 2005; FAN *et al.*, 2009; GARCÍA *et al.*, 2011; MORENO *et al.*, 2011; SCHOEFFL; LANG, 2015; SHEN *et al.*, 2013).

As propriedades que chamam a atenção para aplicação em dutos para o transporte de óleo e derivados são a resistência química, a resistência térmica e a propriedade de barreira do HDPE, que podem permitir o entendimento da interação HDPE-fluido e do desempenho deste material.

Quando se trata de propriedade de barreira, a presença de cargas pode afetar o desempenho do material, assim como a sua maior ou menor cristalinidade. As regiões amorfas apresentam um volume livre maior do que o das regiões cristalinas. Então, a difusão de um líquido será mais difícil nas regiões organizadas. Assim também, o efeito produzido pelas forças intermoleculares fará com que o polietileno com alta

cristalinidade tenha uma menor afinidade aos solventes. Além disso, um material mais cristalino pode apresentar uma maior resistência mecânica, com a tensão de ruptura proporcional ao tamanho da cristalinidade e menor propriedade de alongamento (TORRES, 2007). O HDPE oferece uma boa barreira à umidade e resistência à abrasão e corrosão, além de apresentar inércia perante a maioria dos produtos químicos (GRIGORIADOU *et al.*, 2011).

As condições de serviço para muitos materiais poliméricos englobam o contato com fluidos. Quando apropriadamente selecionados para o uso na contenção ou transporte de produtos, os polímeros precisam exibir estabilidade dimensional, resistência química e baixa permeabilidade aos fluidos. Contudo, a influência de um fluido pode ser diferenciada, baseando-se não apenas na estrutura molecular, mas também no histórico de processamento, uma vez que regiões amorfas no polímero serão muito mais sensíveis a ativos químicos e efeitos de solventes em comparação com as regiões cristalinas (GOMES *et al.*, 2014).

O polietileno possui uma boa estabilidade química, sendo insolúvel a diversas substâncias a temperaturas abaixo de 60°C e, além disso, hidrofóbico. A massa molar, distribuição e o teor de ramificações determinam muitas das propriedades mecânicas e químicas do produto final (TORRES; D'ALMEIDA; HABAS, 2011).

Gomes e colaboradores (2014), que realizaram envelhecimento de HDPE, por até 72h, com corpos de prova imersos em tolueno e corpos de prova imersos em solução aquosa 10% de Igepal® 630CA¹, à temperatura ambiente (23°C), verificaram que quanto mais cristalino o material, melhor a sua resistência química, uma vez que os processos de permeação de fluidos e gases se dão através dos volumes livres. Os autores examinaram os efeitos através de ensaios mecânicos de tração e observaram que os materiais imersos em tolueno apresentaram maior sensibilidade a falhas dúcteis, enquanto os corpos de prova imersos em Igepal® mostraram uma tendência à fratura frágil. Segundo os autores, essas observações são pertinentes pelo histórico de fissuras provocadas por tensão, no polietileno, sob ação de agentes

¹ Solução aquosa 10% de Igepal® CA-630. O Igepal® CA-630 é surfactante não iônico (octilfenol-etoxilado, conhecido como um agente de fissuramento (ESC) para o polietileno).

químicos (*Environmental Stress Cracking*, ESC). A absorção do agente de fissuramento, durante a imersão, gerou danos apenas nas regiões amorfas, levando a um desenvolvimento lento de fragilidade. Já o contato com o tolueno evidenciou uma diminuição da rigidez com a queda no módulo de elasticidade (de 1.116 MPa para 715 MPa) e um aumento do alongamento na ruptura (de 2,9% para 7,0%), no qual o agente químico absorvido desemaranhou os as cadeias moleculares, indicando plastificação do polímero (GOMES *et al.*, 2014).

A importância da temperatura na difusão de fluidos através de uma camada polimérica foi verificada através de um estudo sobre a imersão de duto de HDPE comercial em óleo parafínico. As temperaturas ensaiadas foram 20 e 50 °C. Foi deduzido através de ensaios de termogravimetria (TGA) e também por análises gravimétricas, que a difusão de fluidos é termicamente ativada, aumentando a velocidade de difusão e alterando os percentuais de saturação de fluido no interior do polímero. Quanto maior a temperatura de ensaio, maior a velocidade de difusão do fluido e maior o inchamento no polímero. Neste estudo, com imersões a 20 °C não foi observado ponto de saturação do material após 150 dias de ensaio, mesmo com aumento de massa observado de 4%, ou seja, não foi observado equilíbrio no fenômeno de difusão. Contudo, a 50 °C ocorreu uma saturação em torno de 44 dias com aumento relativo de massa de 6% (TORRES; ROBERTO; ALMEIDA, 2010).

Foi confirmado por Torres, D'Almeida e Habas (2010) que não há interação química do fluido parafínico com o HDPE e verificaram por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que não existem alterações nos picos do espectro de absorbância *versus* comprimento de onda do HDPE, comparando os corpos de prova antes e após o ensaio. No ensaio de imersão em fluido parafínico, foi assumido que o inchamento do polímero pode ser favorecido por dois aspectos: diferença dos parâmetros de solubilidade entre fluido e polímero ou pelo aumento da temperatura. Como os ensaios foram realizados sob pressão atmosférica (1 atm), foi sugerido pelos autores que novos experimentos fossem realizados sob diferentes pressões, o que poderia influenciar a difusividade do fluido no polímero e ainda interferir nas interações líquido-polímero.

A preocupação no desenvolvimento de um polímero para aplicação em dutos recai em atender a uma durabilidade e resistência ao envelhecimento, adequados à área de operação, de forma a compensar os investimentos. Em geral, o mecanismo de envelhecimento de polímeros está relacionado a processos de degradação, que podem ocorrer por pelo menos três formas: fotodegradação (alteração na estrutura química do polímero induzida pela ação da luz); degradação termomecânica (mecanismo de cisão de cadeia através de tensão e temperatura) e degradação química (modificação das macromoléculas por ação de um agente químico). Os resultados do processo de envelhecimento são variações nas propriedades mecânicas, térmicas, formação de fissuras, fenômenos de difusão e sorção de fluidos (inchamento) e perda de massa (PEREIRA *et al.*, 2014; QI *et al.*, 2015; TORRES; D'ALMEIDA; HABAS, 2010).

Na difusão de um fluido em uma matriz polimérica, as moléculas do fluido penetram no volume livre existente entre as macromoléculas, causando inchamento e consequente plastificação, solubilização e/ou extração de frações de baixa massa molar, fenômenos esses que dependem da morfologia do polímero e das interações polímero-fluido. Como exemplo, verifica-se uma diminuição da difusão de acordo com o aumento do grau de cristalinidade ou com a densidade de ligações cruzadas. Tal processo também depende das condições sob as quais se encontra o material (temperatura, pressão etc) (TORRES; D'ALMEIDA; HABAS, 2010).

O volume livre existe internamente nas regiões amorfas do polímero, o que favorece a flexibilidade das cadeias, desde que os movimentos não sejam restritos pelas fases organizadas (cristalinas). Mas, paradoxalmente, a existência desses “espaços” entre as macromoléculas pode fragilizar o material ao permitir a entrada de fluidos de baixa massa molar que interajam com o polímero termoplástico (GROYSMAN, 2014).

Estudos relacionados à interação de solventes orgânicos com o HDPE comercial foram realizados por Pereira e colaboradores (2014). A interação de HDPE com solventes como tolueno (parâmetro de solubilidade (δ =18,3), n-heptano (δ =15,3), n-decano (δ =15,7) e n-tetradecano (δ =16,2) foi estudada em diferentes temperaturas. Esses solventes foram escolhidos por estarem presentes nas composições de óleos

lubrificantes. Os corpos de prova foram obtidos sob a forma de placas, acondicionadas em frascos selados contendo os solventes e colocados em estufas (PEREIRA *et al.*, 2014).

Sob temperaturas de 25, 50 e 80 °C, Pereira e colaboradores (2014) observaram os mesmos efeitos que Torres e colaboradores (2010), um deslocamento do ponto de equilíbrio do inchamento para tempos menores, proporcional ao aumento da temperatura de trabalho. Em todas as análises, os valores de variação de massa observados no equilíbrio são função da temperatura do ensaio de envelhecimento, que promove o aumento do volume livre e a aceleração do processo de difusão. Como sugestão, os autores comentaram que para retardar o tempo de absorção até a saturação, seria interessante o uso de agentes de reticulação na obtenção do material polimérico (PEREIRA *et al.*, 2014).

Simulando condições de operação dos dutos de óleos contendo gases corrosivos, sob pressão atmosférica, estudos de envelhecimento com fluidos como CO₂, H₂S e querosene, foram conduzidos por Qi e colaboradores (2015) com um duto flexível de poli(etileno-1-octeno) reforçado com fibras de aramida à temperatura de 70 °C, em tempos de 10, 100 e 1.000 horas em câmaras seladas. Estes pesquisadores dispuseram de um dispositivo de alta pressão e temperatura (HPHT -*High-Pressure and High-Temperature*) para simulação das condições esperadas em campos de óleo.

Foi verificado que a resistência à tração do poli(etileno-1-octeno) decresceu numa taxa média de 5% quando aumentada a temperatura e em contato direto com os fluidos CO₂ e com H₂S. Além disso, observou-se que o material resiste melhor ao H₂S a baixas temperaturas do que ao CO₂. Esta tendência se inverte com o aumento de temperatura. Qi e colaboradores (2015) consideraram as muitas vantagens dos dutos termoplásticos reforçados, mas inferem que a capacidade de resistência térmica dos dutos como um sistema é um ponto de extrema importância.

Além de ensaios de envelhecimento realizados por Qi e colaboradores (2015), foi realizado também, no duto flexível de poli(etileno-1-octeno) reforçado com fibras, um ensaio de capacidade de resistência à pressão do duto (*water pressure blasting*), que consistiu em aumentar a pressão interna do duto, enquanto aumentava-se a

temperatura em banho térmico de 25 °C a 95 °C. Foi observado que a resistência à ruptura diminui à medida que a temperatura aumenta. A resistência do poli(etileno-1-octeno) a 95 °C é praticamente 31% menor do que quando submetido à temperatura ambiente, sofrendo ruptura em torno de 20 MPa. Qi e colaboradores (2015) consideraram que, com o aumento dos movimentos moleculares no polímero, devido à exposição à elevada temperatura, ocorreu uma desorganização nas moléculas, levando à redução na sua resistência à tração (PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014).

Copolímeros de etileno utilizados em umbilicais, linhas que podem transportar tanto fluidos como acondicionar cabos elétricos, normalmente estruturas flexíveis, foram estudados por Pethrick e colaboradores (2014) em ensaios de envelhecimento em alguns fluidos em testes contínuos e cíclicos de variação de temperatura (40, 70 e 100 °C) e pressão (atmosférica e 200 bar). Os autores realçaram que extensivos estudos de envelhecimento do HDPE foram realizados, contudo reportaram uma simulação do que ocorre nas reais condições operacionais, ou seja, aliando temperatura e pressão, uma vez que os estudos anteriores foram realizados somente sob pressão atmosférica com variação da temperatura. O polímero utilizado foi um copolímero etileno-1-hexeno com densidade de 0,94 g/cm³, no qual foram adicionados antioxidantes e pigmentos. Os dutos (diâmetro interno de 30 mm e espessura de paredes de 1,24 mm) utilizados nos ensaios foram obtidos por extrusão, submetidos a um processo de resfriamento rápido e suportados externamente por um tecido de poliamida (Kevlar) (PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014).

Nos ensaios de gravimetria realizados por Pethrick e colaboradores (2014), foram verificados ganhos de massa na temperatura de 100 °C. Na imersão em água, cujo parâmetro de solubilidade é bastante diferente do HDPE (água: 47,9 (J/cm³)^{1/2}; HDPE: 18 (J/cm³)^{1/2}), não era esperado inchamento algum, contudo a 100 °C houve um aumento de massa das amostras, em torno de 6%, cuja causa foi atribuída a mudanças morfológicas nos corpos de prova, avaliados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), indicando que alguns cristalitos foram capazes de fundir a partir de 90 °C e possivelmente permitiram a absorção por capilaridade. Já na imersão, na temperatura de 100 °C, em xilol, solvente apolar capaz de interagir com o polímero e apresenta parâmetro de solubilidade similar ao do HDPE (xilol: 18 (J/cm³)^{1/2}), houve

um inchamento de quase 100%, seguido de uma redução progressiva do inchamento que atingiu o equilíbrio em 38%. Duas possibilidades foram consideradas para o ocorrido: i) uma modificação na estrutura cristalina do polímero que promoveu a redução do teor absorvido ou ii) frações de baixas massas molares foram removidas. A possibilidade de alteração na cristalinidade da matriz está relacionada a uma possível reorganização promovida pelo xilol, permitindo que um estado mais cristalino tenha sido atingido. Enquanto isso, o metanol, com parâmetro de solubilidade intermediário entre os fluidos (entre a água e o xilol), a 100 °C promove um inchamento contínuo no polímero, mas ao contrário do xilol, o metanol não apresentou extração de frações molares menores (PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014).

Os resultados de termogravimetria das amostras revelaram que, à alta pressão e temperatura constante, mudanças nas fases foram observadas na matriz polimérica sob a influência do xilol em contato com o material. Foi verificada maior fragilidade das amostras (material quebradiço) com o decorrer do processo de envelhecimento. Segundo Pethrick e colaboradores (2014), os resultados dos ensaios são consistentes com conversões de regiões amorfas em regiões cristalinas (PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014).

Diferenças no comportamento em longo prazo refletem a capacidade dos fluidos em promover mudanças na cristalinidade ou plastificação da matriz. Ensaios dos corpos de prova imersos em água, a 40 °C, sob pressão constante, apresentaram variações apenas em longo período de observação; enquanto no ensaio cíclico de pressão (variando a pressão em tempos determinados), mudanças foram percebidas nos primeiros dias de ensaio, sendo observadas a influência da variação da pressão no aumento da dureza, na resistência ao escoamento e no módulo de elasticidade. (PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014).

A ação de fluidos pode favorecer mudanças morfológicas no polímero, como reduzir ou aumentar sua cristalinidade. Os efeitos da temperatura podem favorecer perdas significativas de propriedade nos polietilenos e, quando existe a combinação dos fatores temperatura, tensão e fluidos/ambientes agressivos, podem ser observados ainda aparecimentos de fissuras em curtos e longos prazos (PETHRICK; BANKS; BRODESSER, 2014).

O HDPE comparado a outros tipos de polietileno possui uma alta resistência à tração devido à sua estrutura cristalina, mas possui baixa resistência ao impacto. Por outro lado, para o transporte de gases e fluidos em dutos, bem como para sua aplicação em embalagens de alimentos e medicamentos, a permeabilidade deve ser considerada. O HDPE oferece uma boa barreira à umidade, mas é facilmente permeado pelo oxigênio. De acordo com Chrissafis e Bikiaris (2011) algumas dessas propriedades podem ser melhoradas através da adição de partículas inorgânicas na matriz de HDPE (CHRISSAFIS; BIKIARIS, 2011).

3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é muito estudado devido, principalmente, ao seu baixo custo, alta refletância, alta estabilidade térmica e inércia química e, ainda, apresenta excelentes propriedades ópticas e eletrônicas. Existe sob três formas cristalinas: rutilo, anatase e brookita, sendo o rutilo uma das fases com maior estabilidade e também largamente produzido (GUAN *et al.*, 2016). A estabilidade deste material é promovida pela inércia química até seu ponto de fusão (1830°C) e sua insolubilidade em quase todos os fluidos, tendo por exceção os ácidos sulfúrico e fluorídrico em altas concentrações e sob temperatura elevada (GRANT, 1959).

O TiO_2 é susceptível à perda de pequenas frações de oxigênio por exposição à energia radiante ultravioleta (UV). Quando um material compósito, constituído por dióxido de titânio disperso num sistema polimérico é exposto a uma radiação UV, os radicais livres e os íons formados pela degradação fotoquímica tendem a reagir com a matriz, especialmente se o polímero também é suscetível à oxidação e/ou à degradação por UV (HEGEDUS, 1989). Normalmente a fotocatalise é característica da fase anatase do material, em proporções anatase/rutilo de no mínimo 70/30% massa (BERRY; MUELLER, 1994).

O dióxido de titânio desperta o interesse para esse estudo por ser um material inerte, altamente hidrofílico, com ampla disponibilidade no mercado e por apresentar elevada temperatura de degradação. Além disso, possui propriedades lubrificantes (LAAD; JATTI, 2015) e foi um dos primeiros materiais a ser utilizado em produtos

nanoestruturados. As partículas nas dimensões nano apresentam um custo bem mais elevado, ainda que haja compensação pelo baixo teor utilizado, somando o fato de que estudos sobre toxicidade de partículas nano à saúde e ao meio ambiente ainda não apresentam resultados conclusivos (SHI *et al.*, 2013). Portanto, nesta Dissertação foram utilizadas partículas micronizadas.

3.4 COMPÓSITOS À BASE DE HDPE E TiO_2

A indústria de produção de petróleo *offshore* apresenta grande potencial de aplicação para materiais compósitos. De início, algumas estruturas metálicas localizadas em plataformas foram sendo substituídas por estruturas e materiais compósitos em aplicações como escadas, guarda-corpo, pisos, dentre outros. Atualmente, sua utilização está em expansão para instalações situadas em ambiente submerso, o que constitui grande desafio, considerando-se a interação com os fluidos, as condições de operação e as tensões com as quais os mesmos podem estar submetidos (ROSEMAN; MARTIN; MORGAN, 2016).

A adição de cargas em matrizes termoplásticas pode se justificar na redução de custo de artefatos e incrementar propriedades físicas. Dependendo das características da partícula, tais como tamanho, forma, tipo e teor na matriz pode-se alterar propriedades do artefato final (SILVA *et al.*, 2013).

Os compósitos com cargas incorporadas podem ser descritos como materiais heterogêneos, com uma matriz polimérica contínua, responsável pela transferência de esforços, e uma fase descontínua, responsável pelo reforço (resistência mecânica). Um dos pontos favoráveis aos ganhos de propriedade é a interação entre elemento de reforço e matriz polimérica. Quanto maior a afinidade entre a carga e o polímero, melhor a coesão e a transferência de esforços mecânicos (FREIRE; MONTEIRO; CYRINO, 1994)

Os estudos mais recentes voltados para a pesquisa de compósitos tem um foco no uso de nanopartículas, onde as literaturas envolvendo compósitos de HDPE e TiO_2 , especificamente para a área de dutos, são escassas.

Altan e Yildirim (2010) avaliaram as propriedades térmicas de compósitos de HDPE/TiO₂, nas concentrações de 1, 3 e 5% em massa de TiO₂ e observaram que houve um aumento no grau de cristalinidade de cerca de 25 a 30%. Segundo os autores, possivelmente o TiO₂ atua como agente nucleante quando em dimensões nanométricas, o que justificaria o aumento da cristalinidade dos compósitos (MIRIGUL ALTAN, 2010).

Zapata e colaboradores (2013) estudaram compósitos de polietileno e nanopartículas de dióxido de titânio em teores de 3 e 5%, em massa, e observaram uma alteração significativa com um aumento de 25°C na temperatura máxima de degradação. Quanto às propriedades mecânicas, os autores não observaram alterações significativas no módulo elástico (ZAPATA *et al.*, 2013).

Em 2014, Tuan e colaboradores (2014) realizaram ensaios mecânicos e térmicos com compósitos de HDPE e 1%, em massa, de partículas de TiO₂ sem modificação e modificadas com silano. Eles observaram um decréscimo de 6% na resistência à tração com o compósito com 1% em massa de TiO₂ não modificado. Os autores explicaram que a causa provável ao decréscimo da propriedade seria a natureza química das fases, uma vez que o TiO₂ é um material hidrofílico e o HDPE é material com longas cadeias de hidrocarbonetos hidrofóbicos. Essa incompatibilidade pode ter gerado separação de fases e aumento dos espaços intersticiais, reduzindo a capacidade de resistência mecânica. Por outro lado, a aglomeração das partículas observada pode ter fragilizado o compósito (TUAN *et al.*, 2014).

Assim como os estudos acima apresentados, outros (JAFARZADEH; YEGANI; TANTEKIN-ERSOLMAZ, 2015; WANG *et al.*, 2015; WANG; ZHANG, 2014) corroboram quanto ao aumento da resistência térmica do HDPE promovida pela presença de dióxido de titânio e também quanto à perda de resistência mecânica com o uso de partículas de TiO₂ não compatibilizadas à matriz polimérica. Diversos estudos também apresentam soluções de modificações químicas tanto na partícula quanto na matriz polimérica a fim de favorecer a interação polímero-carga (MIRIGUL ALTAN, 2010; NGUYEN *et al.*, 2013; TANGCHANTRA *et al.*, 2010).

3.5 PERMEABILIDADE

O polietileno é geralmente aceito em ambientes aquosos, porém em ambientes em que se verifica a presença de hidrocarbonetos, o uso do polietileno pode ser limitado devido a restrições em função da difusão (especificamente hidrocarbonetos alifáticos) e do inchamento, que podem provocar perda de propriedades mecânicas e de estabilidade dimensional (ISO 23936-1, 2009)

Basicamente, os fatores que afetam a permeabilidade estão ligados à temperatura, ao processamento e orientação das moléculas, além da cristalinidade. O processo de permeação é afetado pela presença de volumes livres e pelo grau de cristalinidade, uma vez que o processo de difusão de fluidos ocorre através das regiões amorfas do polímero (ANDERSEN, 2002; ANSALONI *et al.*, 2015; FLACONNECHE; MARTIN; KLOPFER, 2001; KLOPFER; BERNE; ESPUCHE, 2015).

De acordo com Klopffer, Berne e Espuche (2015), a permeação a gases pode ser definida como a susceptibilidade de um determinado material ser penetrado e atravessado pelas moléculas gasosas, descrito como um fenômeno de solução-difusão. Três processos podem estar envolvidos: a sorção das moléculas gasosas na superfície do material, seguida de uma difusão através da seção transversal, até a desorção na face oposta do material (KLOPFER; BERNE; ESPUCHE, 2015)

Na indústria *offshore*, especialmente aos dutos utilizados para a produção de petróleo, como os dutos flexíveis multicamadas, é importante um controle da propriedade de permeabilidade. Os gases presentes no óleo cru, como o CO₂ e o H₂S, podem permear pelas camadas poliméricas, sob pressão e temperatura, alcançando o espaço anular, onde se encontram as armaduras metálicas de tração. A presença desses gases, somada a presença de água, torna o espaço anular ácido e altamente agressivo para as armaduras metálicas, que podem ter seu tempo de vida útil bastante reduzido (SIJM *et al.*, 2002).

Estudando a permeabilidade do polietileno a gases como CO₂, CH₄, He, Ar e N₂, Flaconneche, Martin e Klopffer (2001) observaram que a cristalinidade do polietileno tem influência significativa na permeabilidade dos gases, além disso, foi também

observado que a temperatura é um fator importante. Quanto maior a cristalinidade, menor a permeação, que se dá através das zonas amorfas. Quanto mais altas as temperaturas em que se submete o polímero, maior é a difusão, pois o aumento da mobilidade das cadeias amorfas favorece a permeação. Sobre a natureza dos gases, os autores concluíram que o CO₂ apresenta os maiores coeficientes de transporte na matriz de polietileno, ou seja, maiores coeficientes de permeabilidade, solubilidade e difusão (FLACONNECHE; MARTIN; KLOPPFER, 2001).

Através de ensaios de permeabilidade com compósitos de polietileno e argilas, Adewole e colaboradores (2012) observaram uma redução de cerca de 47% na permeabilidade nos compósitos com 5% de argila modificada, comparada com o HDPE puro. Essa redução foi atribuída exatamente à compatibilização entre os componentes. A maior interação entre carga e polímero reduziu a permeabilidade a misturas de CO₂ e CH₄ (ADEWOLE *et al.*, 2012).

Já Osman e Atallah (2004) previamente inferiram que uma boa distribuição e exfoliação dessas argilas, e com um teor de 3% já seriam eficazes para uma redução de 35% na permeabilidade do polietileno. Osman e Atallah (2004) também sugerem que a incorporação de cargas não porosas em materiais poliméricos pode levar a uma redução na permeabilidade simplesmente pelo aumento do caminho a ser percorrido pelas moléculas gasosas, ou mesmo líquidas. Quanto às partículas, os autores afirmam que partículas esféricas não influenciam a permeabilidade, independente de seu diâmetro.

A relativa orientação, o estado de dispersão, o tamanho das partículas, a concentração e a qualidade da interface carga-matriz, cujas cargas são inertes ao permeante, podem favorecer o aumento da dificuldade de difusão das moléculas de fluido, se manifestando em aumento do efeito de barreira ou em aumento na seletividade para a difusão, de acordo com a propriedade física estudada. A permeabilidade nos polímeros está ligada ao teor de cristalinidade, mas também à afinidade entre polímero e permeante. Por exemplo, o polietileno exibe uma boa afinidade por hidrocarbonetos, enquanto apresenta uma baixa afinidade pela água ou álcoois que registram baixa permeabilidade (KIMMERLIN, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

O polímero utilizado nesta Dissertação foi o polietileno de alta densidade (HDPE) de nome comercial GP5550 fornecido pela Braskem, com índice de fluidez de 0,3 g/10min (190 °C/5,0 kg), recomendado para processamento por extrusão e indicado para a produção de dutos. As propriedades do polímero estão apresentadas no Quadro 1. A referida resina, conforme informações do fabricante, possui alta massa molar e tecnologia bimodal (BRASKEM, 2016).

Quadro 1. Propriedades do HDPE fornecidas pela BRASKEM (2016).

Propriedade de Controle	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°C/5,0kg)	D 1238	g/10min	0,30
Densidade	D 792	g/cm ³	0,949
Resistência à tração no escoamento	D 638	MPa	26
Resistência à tração na ruptura	D 638	MPa	40
Alongamento no escoamento	D 638	%	10
Alongamento na ruptura	D 638	%	1630

Fonte: Elaborado pela autora

A carga de dióxido de titânio (TiO₂) micronizada, utilizada para a produção dos compósitos, foi fornecida pela empresa Akzo Nobel Ltda., sendo fabricada pela The Chemours Company, com nome comercial Ti-Pure™ R-902+ *Titanium Dioxide*. Segundo informações do fabricante, trata-se de um material multipropósito adequado à exposição ao intemperismo e outros ambientes. Apresenta maiores proporções da fase cristalina rutilo e tem granulometria média de 0,405 µm. No Quadro 2 é possível observar dados técnicos fornecidos pelo fabricante.

Quadro 2. Propriedades do dióxido de titânio (THE CHEMOURS, 2015).

Propriedades	Unidade	Valor
Pureza do TiO ₂	%m	93
Traços de Alumina	-	Sim
Traços de Sílica amorfa	-	Sim
Tamanho médio de partícula	µm	0,4

Fonte: Elaborado pela autora

O óleo cru utilizado para a imersão dos corpos de prova foi doado pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), unidade da Petrobras responsável pelas atividades de pesquisa e desenvolvimento (P&D) e engenharia da empresa. O referido óleo tem origem na Bacia de Santos, coletado em 25 de fevereiro de 2015, do poço 9RJS-733 de profundidade entre 4.907 e 5.160 metros. Possui densidade relativa de 0,892 g/cm³ e API 26,4, conforme análise realizada em laboratórios da Petrobras. O Quadro 3 exibe as características do óleo utilizado.

Quadro 3. Características do óleo cru utilizado no estudo.

Característica		Valor
Hidrocarbonetos (% m/m)	<i>Saturados</i>	<i>53</i>
	<i>Aromáticos</i>	<i>25</i>
	<i>Resinas</i>	<i>20</i>
	<i>Asfaltenos</i>	<i>1,3</i>
Enxofre (% m/m)		0,4
Enxofre Mercaptídico (mg/kg)		22
Parâmetro de Solubilidade		18,8

Fonte: Elaborado pela autora

4.2 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados nos trabalhos experimentais os equipamentos dos laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) e equipamentos pertencentes ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e ao Centro de Pesquisa e De-

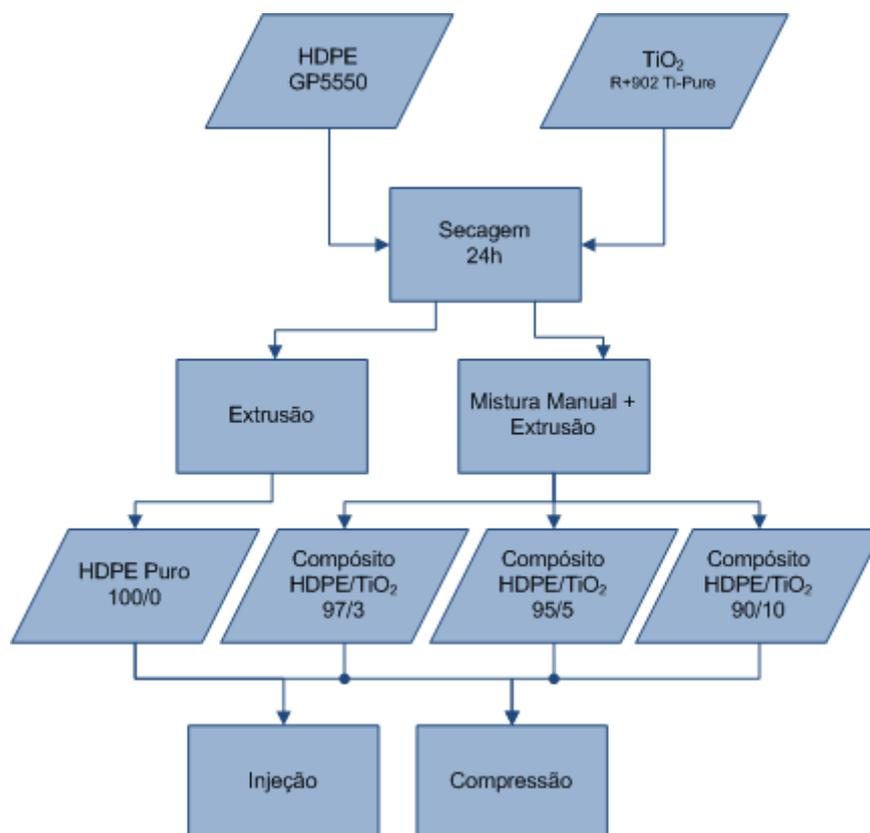
envolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), os quais são listados a seguir:

- Analisador TGA/DSC Simultâneo STA 6000 PerkinElmer (LABIOS/IMA);
- Balança de precisão semi-analítica modelo Mark 2200, da BEL Engineering (NERDES/IMA)
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) da TA Instruments, série Q, modelo Q1000 (LAPIN/IMA)
- Reatores de alta temperatura e alta pressão (HPHT) (CENPES);
- Densímetro Anton Paar DMA 4-500M (LMCP/IMA)
- Denton Vacuum Desk II XLS Sputter Coater com ouro (IMA);
- Difratorômetro de Raios-X Bruker D8 Endeavour (CETEM);
- Equipamento de Ensaio Mecânico Universal EMIC DL3000 (IMA);
- Equipamento de permeabilidade PERMATRAN-C® Modelo 4/41 com Dióxido de Carbono e Nitrogênio (NERDES/IMA);
- Equipamento Denton Vacuum Desk II XLS Sputter Coater (PEM)
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Varian 3100 FT-IR Excalibur Series (LAPIN/IMA);
- Extrusora dupla rosca, modelo Teck Tril DCT-20 (LAPTEC/IMA);
- Granulômetro a laser Malvern Mastersizer 2000 (CETEM);
- Injetora Arburg Allrounder 270 S (400-170) (LAPTEC/IMA);
- Microscópio Eletrônico de Varredura/SEM Tescan Vega3 (IMA/PEM);
- Peletizadora Brabender (LAPTEC/IMA);
- Plastômetro de extrusão medidor de Índice de Fluidez (MFI) Dynisco LMI 4003 (LAPTEC/IMA)
- Prensas Hidráulicas de Bancada Carver, quente (de 23 a 280°C) e fria (23°C) (IMA);
- Titulador volumétrico Karl Fischer 870 KF Titrino Plus Metrohm (LMCP/IMA);

4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS HDPE/TIO₂

Neste trabalho foram estudados os compósitos à base de HDPE e TiO_2 com teores de carga de 3, 5 e 10%, em massa, de dióxido de titânio, tendo como referência o polímero puro para comparação. Os teores foram escolhidos baseados em trabalhos anteriores realizados pelo grupo NERDES (ESCÓCIO *et al.*, 2015). Os *pellets* do polímero puro e a carga de dióxido de titânio foram previamente secos em estufa a 60°C por 24h. Posteriormente foram misturados manualmente nas proporções para a fabricação dos compósitos com 3, 5 e 10%, em massa, de dióxido de titânio. Foi adicionado um excesso de 1%, em massa, de TiO_2 com o objetivo de atingir uma proximidade nos teores de carga almejados. Em seguida, os componentes foram processados em extrusora. Os teores de incorporação de carga nos compósitos foram avaliados através de Análise Termogravimétrica (TGA), descritos mais a frente. A Figura 1 ilustra a metodologia para a produção dos compósitos até a obtenção dos corpos de prova.

Figura 1. Diagrama de blocos para o processamento dos materiais



Fonte: Elaborado pela autora

A extrusora possui nove zonas de temperatura e as melhores condições para extrusão dos materiais foram testadas previamente pelo grupo NERDES e utilizadas como parâmetro para a extrusão dos compósitos (ESCÓCIO *et al.*, 2015). Esses parâmetros podem ser observados no Quadro 4. A extrusora dupla rosca, corrotacional, utilizada no processamento dos filamentos, foi modificada com dois elementos reversos, entre as Zonas 4-5 e 7-8, para aumentar o tempo de residência dos materiais e favorecer a mistura carga-polímero a fim de promover maior homogeneidade e distribuição das partículas primárias.

Quadro 4. Temperaturas de extrusão dos compósitos de HDPE e TiO₂

Parâmetros de Extrusão		
Temperaturas fixadas na extrusora (°C)	1ª Zona	90
	2ª Zona	160
	3ª Zona	160
	4ª Zona	170
	5ª Zona	170
	6ª Zona	180
	7ª Zona	180
	8ª Zona	190
	9ª Zona	200
	Cabeçote	210
Velocidade do alimentador (rpm)		10
Velocidade da rosca (rpm)		300

Fonte: Elaborado pela autora

Todo o processamento dos compósitos correu em conformidade, não apresentando interrupções, dificuldades ou entupimentos. O material foi extrusado na forma de filamento cilíndrico contínuo, seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente e conseqüente granulação. De cada composição obteve-se cerca de 1,0 Kg de material granulado (*pellets*).

4.4 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

4.4.1 POR INJEÇÃO

Após a extrusão e obtenção dos *pellets* foi realizada a injeção dos materiais para se obter os corpos de prova, do tipo I conforme a norma ASTM D638-14, recomendados para os ensaios de resistência à tração. Para o envelhecimento, também foram utilizados corpos de prova do mesmo tipo a fim de permitir comparações entre os ensaios.

A injetora possui cinco zonas de temperatura e o perfil de injeção utilizado pode ser observado no Quadro 5.

Quadro 5. Perfil de injeção dos corpos de prova

Perfil de Injeção	Valores
Zona 1	180 °C
Zona 2	190 °C
Zona 3	200 °C
Zona 4	210 °C
Bico de Injeção	210 °C
Temperatura do Molde	30 °C
Volume de dosificação	32 cm ³
Pressão de injeção	1600 bar
Pressão de recalque	800 bar
Tempo de resfriamento do molde	30 s

Fonte: Elaborado pela autora

4.4.2 POR COMPRESSÃO

As placas para os ensaios de permeabilidade ao CO₂ e também para difratometria de raios-X foram moldadas através de compressão em prensa de bancada. Foram utilizados moldes de espessura de 1 mm e dimensões de 10 x 10 cm. Os *pellets* (10 g) foram fundidos a 180 °C ± 10 °C, por 2 min, na prensa aquecida e à pressão de 7

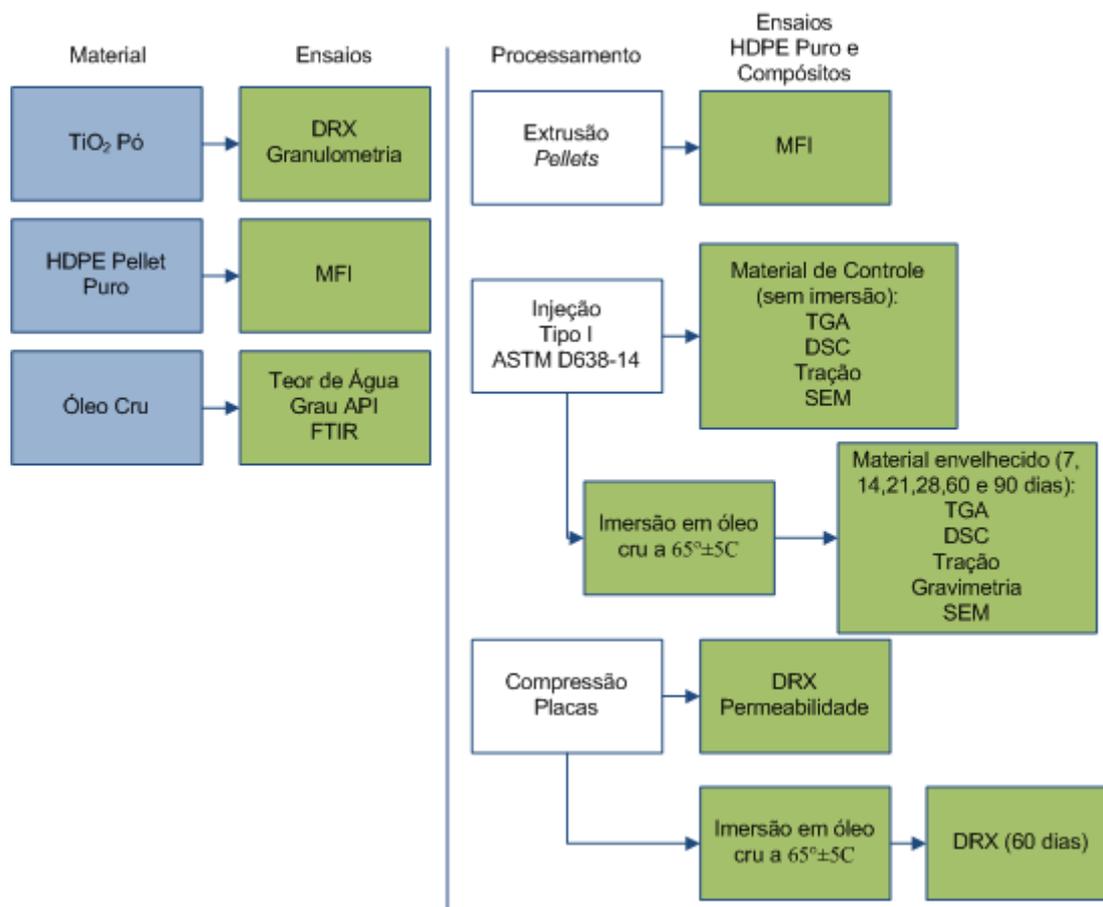
psi. Em seguida, foram despressurizados para degaseificação por 10 vezes e mantidos sob aquecimento por mais 5 min, na mesma pressão. Posteriormente, foram resfriados em prensa fria, com circulação de água à temperatura ambiente por 2 min, à pressão de 7 psi, despressurizados para degaseificação por 5 vezes e mantidos por mais três minutos sob pressão de 7 psi.

As placas dos compósitos e do HDPE puro foram obtidas em duplicatas, ou seja, foram produzidas duas placas para cada material. O procedimento de processamento das placas para o ensaio de permeabilidade foi desenvolvido pelo grupo Núcleo de Excelência em Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável (NERDES) da UFRJ, visando a melhor adaptação do material para uso no equipamento .

4.5 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS

A Figura 2 mostra os ensaios realizados com os materiais como recebidos e depois de processados.

Figura 2. Resumo dos ensaios realizados



Fonte: Elaborado pela autora

Os compósitos estudados e testados estão apresentados na Tabela 1. O material que não foi envelhecido, mostrado na Tabela 1 com zero dia de envelhecimento, foi denominado nesta Dissertação de material de controle.

Tabela 1. Detalhamento dos compósitos HDPE e TiO₂ estudados.

Compósito HDPE/TiO ₂ (%m/m)	Tempos testados de envelhecimento a 65°C (dias)
100:0	0, 7, 14, 21, 28, 60 e 90
97: 3	0, 7, 14, 21, 28, 60 e 90
95:5	0, 7, 14, 21, 28, 60 e 90
90:10	0, 7, 14, 21, 28, 60 e 90

Fonte: Elaborado pela autora

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO TiO₂

Para o dióxido de TiO₂ foram realizados o ensaio de granulometria por espalhamento de luz para verificação do tamanho médio de partícula do material e difratometria de raios-X com intuito de verificar o teor da fase cristalina.

4.7 GRANULOMETRIA POR ESPALHAMENTO DE LUZ

A verificação do tamanho médio das partículas do TiO₂ foi realizada através de equipamento Mastersizer. Uma solução de 100 ml água destilada e cerca de 5 g de TiO₂ foi preparada e agitada por todo o tempo da análise para dispersão das partículas. Doses aproximadas de 1 ml foram depositadas no equipamento para a medição do tamanho das partículas. A análise foi realizada em tréplica segundo a norma ASTM UOP856 (2007). Uma vez que a carga utilizada é higroscópica, água destilada tende a não ser o dispersante ideal para esta análise, porém foi necessário respeitar as especificidades e possibilidades de uso do equipamento de outro instituto.

4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Uma amostra compactada do pó de TiO₂ foi submetida à análise por difratometria de raios-X, empregando a radiação de anodo de cobre, com $K\alpha = 1,54\text{\AA}$, tensão de 30Kv no tubo e corrente elétrica de 35mA, com ângulo 2θ entre 5 e 105°, com resolução de 0,02° e tempo de 1 segundo, no equipamento Bruker D8 Endeavour.

Com os dados do difratograma pode ser possível obter informações sobre as fases do TiO₂ e verificar o teor de cristalinidade no polímero puro e nos compósitos segundo ASTM D3720 (2011). Cargas ou partículas de reforço, em alguns casos, podem favorecer a nucleação alterando a cristalinidade dos materiais (CANEVAROLO; SEBASTIÃO, 2003).

Foi utilizado o software DIFFRAC.SUITE™, gerenciador do Bruker D8 Endeavour, que acompanha o equipamento de análise para verificação do teor de fases rutilo e anatase de onde foram diretamente obtidos os dados do teor de cristalinidade.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE IMERSÃO

Além de usar os dados sobre o óleo obtidos através de ensaios realizados pela Petrobras, foram realizadas também análises de avaliação do API por densímetro, determinação do teor de água no óleo por titulação em Karl Fischer e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

4.10 DENSIDADE API

Porções do óleo conforme recebido foram enviadas ao Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP/IMA) para avaliação do API do fluido a ser utilizado para imersão dos corpos de prova. A metodologia utilizada baseia-se na norma ASTM D5002-16.

4.11 TEOR DE ÁGUA

Amostras do óleo conforme recebido, bem como do óleo envelhecido foram analisadas quanto ao teor de água presente no material através de titulador volumétrico Karl Fischer de acordo com a norma (ASTM D4377, 2011b).

4.12 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A técnica de FTIR permite obter informações a respeito da composição química do óleo, identificando a presença ou ausência de substâncias. Portanto, amostras do óleo conforme recebido e ainda do óleo envelhecido analisadas por FTIR, para identificação de grupos funcionais. Os espectros foram obtidos utilizando o acessório de Refletância Atenuada (ATR) com varreduras na região de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

4.13 CARACTERIZAÇÃO DO HDPE E COMPÓSITOS

A caracterização dos materiais determina o seu comportamento frente às condições pré-estabelecidas, como temperatura ou aplicação de tensão. Nesta Dissertação, o

polímero puro e os compósitos foram analisados térmica, mecânica e morfológica-mente. Os ensaios realizados foram: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), resistência à tração e microscopia eletrônica de varredura (SEM), antes e depois do envelhecimento em óleo cru nos corpos de prova. Foram realizados ensaios de índice de fluidez (MFI) na resina pura e nos *pellets* do polímero puro processado e dos compósitos.

Também foram realizados testes de permeabilidade frente ao dióxido de carbono nos compósitos moldados por compressão, porém não nos corpos de prova envelhecidos. A manutenção de um equipamento como o Permatran, utilizado no ensaio de permeabilidade, é de alto custo e, a consenso, expor os sensores do equipamento a possíveis gotas de óleo (resíduos dos corpos e prova), seria arriscar a comprometer não só, o próprio ensaio, aqui proposto, como também ensaios realizados por outros pesquisadores. Um projeto, além de focar em resultados, também envolve o pensamento coletivo e especialmente o bom senso financeiro e com relação ao patrimônio, vista a baixa disponibilidade de verbas direcionadas à pesquisa em geral. Por isso, não foram realizadas análises de permeabilidade nem no HDPE puro e nem nos compósitos depois de envelhecidos.

4.14 ENVELHECIMENTO POR IMERSÃO EM PETRÓLEO

Corpos de prova do tipo I, obtidos de acordo com a norma ASTM D638-14, foram utilizados para a imersão em petróleo, no intuito de permitir avaliar as alterações das propriedades antes e depois da imersão.

Os corpos de prova foram distribuídos em 3 reatores de alta pressão e alta temperatura (HPHT), com volume de 500 ml cada, que foram preenchidos com óleo cru em uma quantidade de cerca de 300 ml cada. Em seguida, o conjunto foi colocado em estufa a $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$, por 3 meses (90 dias), sendo os materiais avaliados por gravimetria, resistência à tração, TGA e DSC.

A norma ISO 23936-1, que norteia os ensaios para os dutos de transporte de petróleo utilizada como referência nesta Dissertação, recomenda $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ como temperatura máxima de operação para o HDPE, considerando um sistema não agressivo. Para

este trabalho, a temperatura de 65°C foi escolhida por ser considerada crítica para o HDPE de acordo com a norma ISO 23936-1. A Figura 3 mostra os reatores utilizados nos ensaios.

Figura 3. Fotografia dos reatores nas quais foram imersos os corpos de prova em óleo



Fonte: Elaborado pela autora

Para o cálculo de gravimetria, ou seja, para a verificação do teor de óleo absorvido pelos corpos de prova, foram realizadas pesagens, em balança de precisão, dos materiais envelhecidos e o ganho de massa foi calculado de acordo com a seguinte Equação 1:

$$\text{Ganho de Massa, \%} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que, M_i representa a massa inicial dos corpos de prova, antes do envelhecimento e M_f representa a massa após o período de envelhecimento.

Os valores de ganho de massa por absorção de óleo foram reportados como médias dos três corpos de prova envelhecidos por período. O número de corpos de prova precisou ser redimensionado a fim de se obter o melhor resultado diante dos recursos disponíveis, como a quantidade de reatores acessíveis.

4.15 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Amostras de placas moldadas por compressão dos materiais de controle e dos compósitos envelhecidos por 60 dias foram submetidas à análise por Difractometria de Raios-X (XRD), empregando a radiação de anodo de cobre, com $K\alpha = 1,54\text{\AA}$, tensão de 30 Kv no tubo e corrente elétrica de 35 mA, com 2θ entre 5 e 105° , pelo método de Rietveld, com resolução de $0,02^\circ$ e tempo de 1 segundo.

4.16 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Utilizando o plastômetro foi realizada a medição do índice de fluidez (MFI). O ensaio do polímero puro e dos compósitos foi realizado segundo a ASTM D1238-13. A quantidade de 3 g de material foi utilizada para a medição, bem como temperatura de 190°C e peso padrão de 5,0 Kg. Em intervalos de 60s foram realizados oito cortes para obter os corpos de prova após 240 s de tempo de fusão.

4.17 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas sob aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ numa faixa de 30 a 700°C , utilizando massas de amostras na faixa entre 15 e 18 mg, sob atmosfera de nitrogênio com vazão igual a $20\text{ mL}/\text{min}$, acondicionadas em panela de cerâmica aberta (especificação do equipamento). Os materiais de controle foram secos em estufa a 60°C por 24 h. Já os materiais envelhecidos passaram por limpeza manual, para a remoção do excesso de óleo superficial, e foram analisados em até 6 h após a retirada dos corpos de prova da imersão nos tempos estabelecidos.

O equipamento utilizado fornece as curvas de TGA e DSC simultaneamente, porém foram selecionados para análise apenas os dados de TGA, com determinação da temperatura de fusão cristalina (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_f), a temperatura de degradação máxima através da DTG (primeira derivada da curva de termogravimetria) e a temperatura de início da degradação (T_{onset}).

4.18 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas nos corpos de prova denominados de controle e naqueles envelhecidos por 90 dias em óleo para se observar possíveis variações nas transições. Foram verificadas as temperatura de fusão cristalina (T_m) no segundo aquecimento e a temperatura de cristalização (T_c) no primeiro resfriamento. A temperatura de transição vítrea não pode ser determinada por limitações dos equipamentos disponíveis. No alcance do equipamento para temperaturas mínimas (-80°C) ainda não foi possível observar a transição vítrea (T_g) do polímero utilizado, que se apresenta em torno de -100°C (RAMOS; VEGA; MARTÍNEZ-SALAZAR, 2018).

O programa de aquecimento e resfriamento realizado nesta análise está descrito a seguir:

1° Aquecimento: de -80 até 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ com 1 min de isoterma a 200°C , para apagar a história térmica do material;

1° Resfriamento (rápido): de 200 até -80°C

2° Aquecimento: de -80 até 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para identificar a T_g ;

2° Resfriamento: de 200 até -80°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para identificar a T_c e

3° Aquecimento: de -80 até 200°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para identificar a T_m .

Amostras dos corpos de prova obtidos por injeção foram retiradas para a análise com massas entre 8 e 10 mg.

O DSC provê como resultados a temperatura de fusão cristalina (T_m), tomada no segundo aquecimento, a temperatura de cristalização (T_c) verificada com o primeiro resfriamento e suas respectivas entalpias. Utilizando a entalpia de fusão (ΔH_f) é possível calcular a cristalinidade do material utilizando a Equação 2.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f \text{ da amostra (J/g)}}{\Delta H_{f 100\%} \text{ (J/g)}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Na Equação 2, X_c é a cristalinidade do polímero em percentual, ΔH_f da amostra é a entalpia de fusão do polímero (em J/g) e $\Delta H_{f100\%}$ (100% cristalino) é o valor da entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina de HDPE, igual a 293 J/g (PAN *et al.*, 2016).

4.19 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os ensaios de resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D638-14, com corpos de prova Tipo I, usando a velocidade de separação das garras de 10 mm/min, com deslocamento limite das garras de 90 cm e célula de carga de 1000 kgf, em máquina Universal EMIC, modelo DL3000.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados reportados como médias e desvio padrão. Três corpos de prova de cada amostra foram utilizados no ensaio, ou seja, devido à capacidade dos reatores utilizados para o envelhecimento, só foi possível armazenar nas mesmas três corpos de prova de cada material para cada tempo de retirada para análise (7, 14, 21, 28, 60 e 90 dias), apesar de a norma ISO 23936-1 (2009) prever o mínimo de 5 corpos de prova.

4.20 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Corpos de prova injetados foram submetidos a fraturas criogênicas para ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) antes (controle) e depois do envelhecimento (90 dias) dos materiais em óleo. Os corpos de prova foram fraturados em temperatura criogênica, ou seja, foram imersos em nitrogênio líquido por cerca de 30 min e submetidos a uma tensão, com a ajuda de dois alicates, até a quebra. Amostras das fraturas com tamanhos de até 1 cm foram retiradas e submetidas ao recobrimento com ouro.

As micrografias foram obtidas através da emissão de elétrons secundários com aproximações de até 15.000x e outras em 5.000x, em escala de 2 μ m, analisadas a uma voltagem de 15 kV para observação da morfologia do compósito e das partícu-

las de TiO_2 . As argumentações sobre os resultados foram baseadas em comparações entre as fotografias realizadas na mesma ampliação.

4.21 PERMEABILIDADE AO CO_2

As análises de permeabilidade, orientadas pela norma ASTM F2476-13, foram realizadas no equipamento Permatran, utilizando dióxido de carbono (CO_2) como gás de análise e nitrogênio (N_2) como gás de arraste. As placas moldadas por compressão foram mantidas por 24 horas a 23°C em ambiente desumidificado antes dos ensaios. Os corpos de prova foram montados e colados em máscaras de alumínio com área efetiva de permeação de 5 cm^2 . O fluxo de dióxido de carbono durante o ensaio foi de $20\text{ cm}^3/\text{min}$ e o de N_2 foi de $10\text{ cm}^3/\text{min}$, utilizando o modo de convergência por ciclos.

Neste ensaio as placas de HDPE puro e dos compósitos foram saturadas pelo CO_2 e o volume que atravessa o filme foi conduzido a um sensor infravermelho pelo N_2 para quantificação, segundo procedimento descrito na norma ASTM F2476-13. Esse método cobre um procedimento para a determinação da taxa de transmissão estacionária do gás dióxido de carbono através do filme e apresenta como resposta a taxa de transmissão de dióxido de carbono ($\text{cc}/[\text{m}^2\text{-dia}]$) e a permeabilidade da película ao gás ($\text{cc-mil}/[\text{m}^2\text{-dia}]$) (ASTM F2476, 2013).

5 RESULTADOS

Foram produzidos compósitos de HDPE e TiO_2 com o objetivo de avaliar seu potencial de utilização como material para dutos de transporte de petróleo. As matérias-primas foram caracterizadas e, então, processadas para análise de propriedades.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO TiO_2

A granulometria do dióxido de titânio foi caracterizada por espalhamento de luz e a verificação das fases, se anatase, rutilo ou brookita foram verificadas por difratometria de raios-X.

5.2 GRANULOMETRIA POR ESPALHAMENTO DE LUZ

A Tabela 2 mostra os valores médios de granulometria obtidos após a análise do tamanho das partículas através de espalhamento de luz. Foram realizadas três análises na mesma amostra do TiO₂.

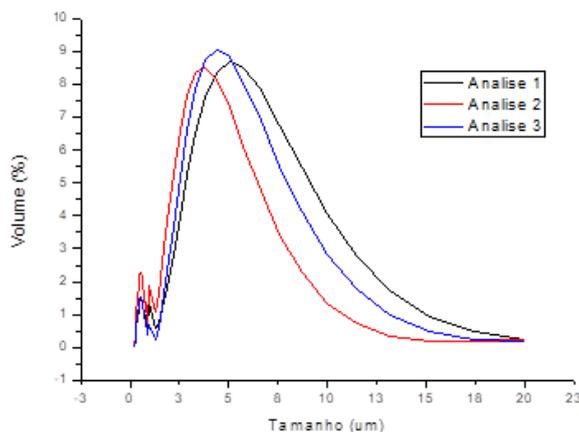
Tabela 2. Tamanhos médios de partícula de TiO₂ por espalhamento de luz

Volume	Amostras de TiO ₂ (µm)			Média (µm)
	Análise 1	Análise 2	Análise 3	
D10	1,1	0,7	1,1	1,0 ± 0,2
D50	5,0	3,6	4,6	4,4 ± 0,7
D90	11,1	8,0	10,3	9,8 ± 1,6

Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados foram obtidos através de valores de D10, D50 e D90 correspondentes a 10, 50 e 90% em volume sobre uma curva de distribuição de tamanho de partículas cumulativa, respectivamente. Comparando com as informações obtidas pelo fornecedor do TiO₂, as partículas divergem em cerca de dez vezes o tamanho informado pelo mesmo (0,4 µm). Uma probabilidade pode ser a aglomeração das partículas na presença de umidade uma vez que o material é higroscópico e pode sofrer mudanças de cargas superficiais e pH na presença de umidade (LABIB; WILLIAMS, 1987), promovendo uma leitura do tamanho dos aglomerados e não das partículas primárias. Essa leitura pode ser influenciada por uma série de fatores como propriedades óticas da partícula no meio, forma, concentração, tipo de superfície etc (NELSON; DENG, 2008). O equipamento utilizado de outro instituto permitiu a análise apenas com água destilada. Na Figura 4 podem ser observadas as curvas de distribuição do tamanho das partículas de TiO₂.

Figura 4. Distribuição do tamanho de partículas de TiO_2 por espalhamento de luz

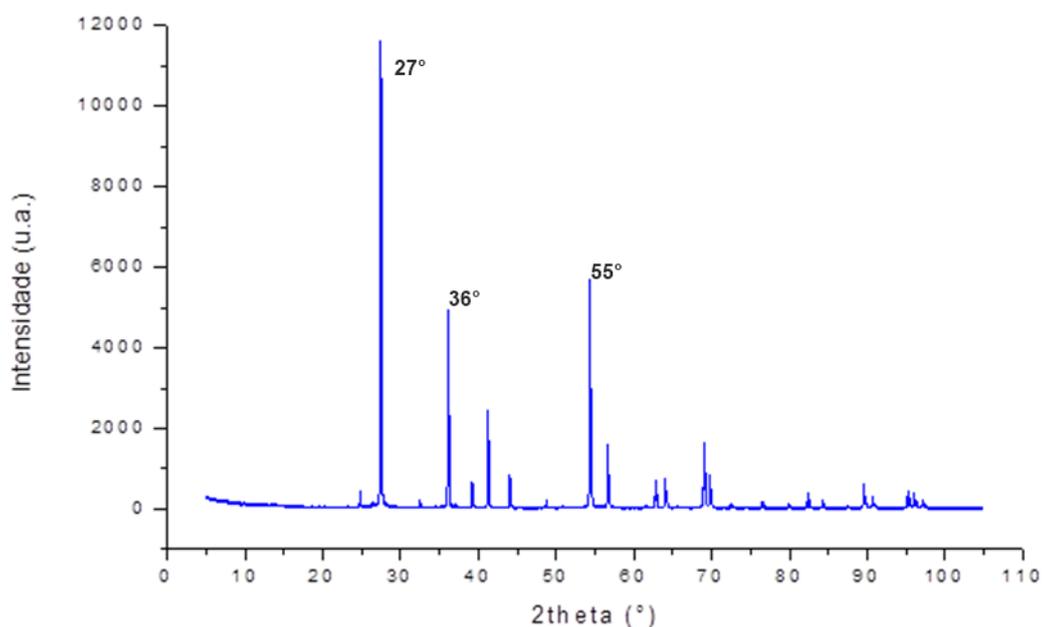


Fonte: Elaborado pela autora

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura 5 mostra o difratograma do dióxido de titânio utilizado como carga para o HDPE. O tamanho das partículas e a fase cristalina são fatores determinantes para as propriedades do material. No difratograma são exibidos picos intensos a 27° , 36° e 55° , indicando a presença de TiO_2 na fase rutilo em maior proporção e intensidade. Picos a 25° e outros de menor intensidade identificam a presença de porções menores de TiO_2 em fase anatase (THAMAPHAT; LIMSUWAN; NGOTAWORNCHAI, 2008). Através do aplicativo DIFRAC.SUITE, software que acompanha o equipamento, foi possível verificar que cerca de 93% do material é de fase rutilo.

Figura 5. Difratoograma do Dióxido de Titânio



Fonte: Elaborado pela autora

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O óleo utilizado para teste de envelhecimento foi caracterizado quanto a sua densidade, teor de umidade e espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier.

5.5 DENSIDADE API

O valor informado pela Petrobras foi de 26,4 API, enquanto que o obtido em análise no laboratório do IMA foi de $25,4 \pm 0,3$ API. Os valores estão próximos, considerando o desvio padrão da medida. Esta análise foi realizada para validação dos dados fornecidos pela Petrobras.

5.6 AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

O teor de água medido através de titulação informou uma diminuição de 15% em massa na umidade presente no óleo após 60 dias em reatores em contato com os corpos de prova a 65 °C (Tabela 3).

Tabela 3. Teor de água presente no óleo cru antes e após 60 dias de envelhecimento.

	Óleo não envelhecido	Óleo envelhecido (60 dias)
Teor de Água,%	0,831	0,703

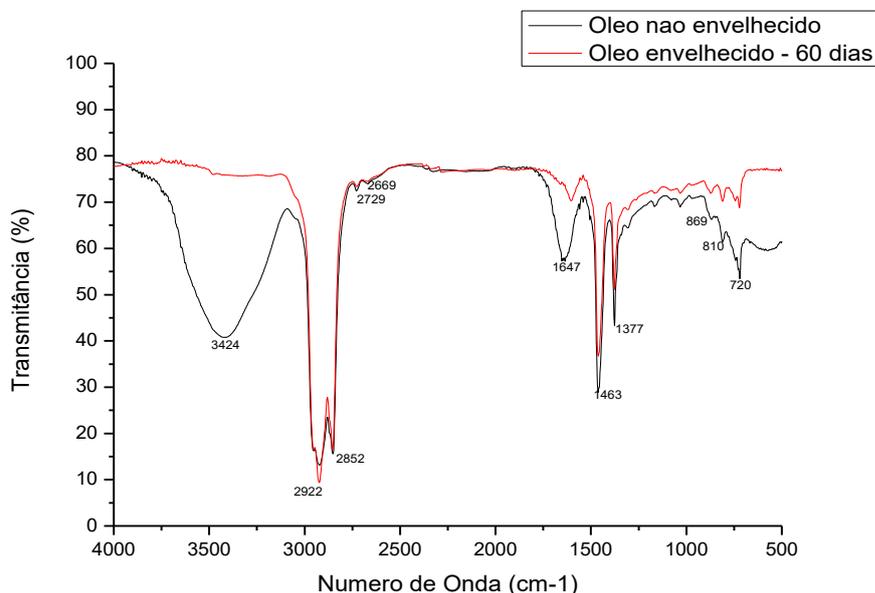
Fonte: Elaborado pela autora

O fluido (óleo, água e componentes leves) no reator apresentava duas fases, líquida e gasosa, em equilíbrio a 65 °C. No momento de abertura dos reatores, para a análise dos corpos de prova, é possível que parte da umidade e dos componentes leves, presentes na fase gasosa, tenham sido liberados para a atmosfera. Os dados foram auferidos através de análise em outro laboratório, não foi possível obter os dados de desvio padrão.

5.7 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 6 apresenta o espectro obtido das análises do óleo, conforme recebido, e do óleo envelhecido depois de realizada a imersão dos corpos de prova por 60 dias, em estufa a 65 ± 5 °C. A Tabela 4 apresenta os picos obtidos.

Figura 6. Curvas de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier do óleo não envelhecido e do óleo envelhecido por 60 dias



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 4. Bandas de FTIR do óleo não envelhecido e do óleo envelhecido por 60 dias.

Bandas referentes às amostras de óleo (cm ⁻¹)		
Óleo Novo	Óleo Envelhecido	Atribuições
3424 cm ⁻¹	-	O-H
2922 cm ⁻¹	2923 cm ⁻¹	CH ₂ Alcano alcano – metileno
2852 cm ⁻¹	2853 cm ⁻¹	CH de alcano
2729 cm ⁻¹	2729 cm ⁻¹	CH de aldeído
2669 cm ⁻¹	2669 cm ⁻¹	NH ₄ ⁺ de amina
1647 cm ⁻¹	1603 cm ⁻¹	C=C de alceno
1463 cm ⁻¹	1461 cm ⁻¹	-C=C- de benzeno
1377 cm ⁻¹	1377 cm ⁻¹	C-H de alcano – metil
869 cm ⁻¹	872 cm ⁻¹	Benzeno meta-dissubstituído
810 cm ⁻¹	810 cm ⁻¹	=C-H de alceno
720 cm ⁻¹	720 cm ⁻¹	CH ₂ rocking;

Fonte: Elaborado pela autora

No resultado de FTIR, observa-se um pico a 3424 cm⁻¹ referente ao hidrogênio livre e ligado em grupos OH, provavelmente referentes ao teor de água presente inicialmente no óleo não envelhecido (ALLEN *et al.*, 2004). O resultado de FTIR do óleo

envelhecido corrobora o resultado de teor de umidade menor que a do óleo não envelhecido.

Dois picos são marcantes em torno de 2922 e 2852 cm^{-1} , característicos das frequências para grupos alifáticos C-H em estiramentos simétricos e assimétrico respectivamente. Grupos atribuídos ao *bending* de C-H, em metileno e metil, respectivamente, são observados em 2922/2923 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} . A banda observada em 720 cm^{-1} representa alcanos de cadeia linear longa (seis ou mais átomos). Bandas sugerindo vibrações de aromáticos dentro e fora do plano foram observadas entre 1461/1463 cm^{-1} e 869/872 cm^{-1} (TORRES; D'ALMEIDA; HABAS, 2010)

Não foram observados novos picos como também não foram observados aumentos na intensidade, apenas a diminuição da transmitância de alguns picos presentes no óleo novo (3424, 1647, 869, 810 e 720). A temperatura do ensaio de imersão aparentemente não promoveu mudanças químicas no óleo, a não ser a possível liberação de água no momento de abertura dos reatores (GROYSMAN, 2014)

5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos extrusados foram caracterizados quanto ao teor de carga incorporado, índice de fluidez, difratometria de raios-X, análise térmica e resistência à tração.

5.9 TEOR INCORPORADO DE CARGA

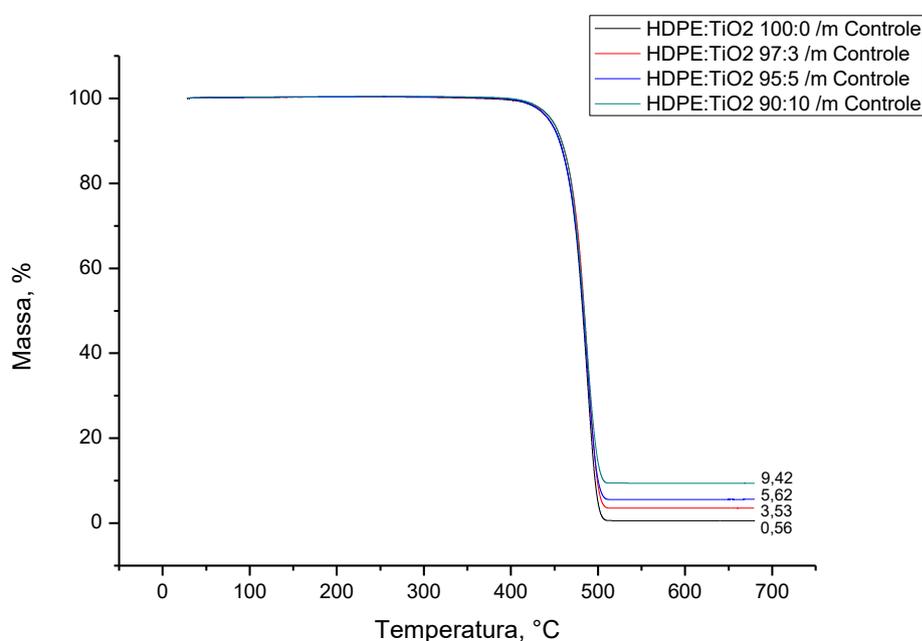
Através da observação do teor de massa residual no ensaio de termogravimetria foi verificado o teor de carga de TiO_2 incorporado nos compósitos. Os teores propostos foram 3, 5 e 10% em massa de TiO_2 na matriz polimérica, sendo verificados por TGA teores de 2,9%, 5,0% e 8,8%, em massa respectivamente. Para o HDPE puro foi observado um residual de 0,6%, em massa. Os valores residuais e de carga incorporada estão apresentados na Tabela 5. Os compósitos apresentaram teores de carga bastante próximos do desejado. Na Figura 7 é possível observar as curvas de TGA dos materiais de controle.

Tabela 5. Dados de teores residuais e teores de carga incorporada na matriz de HDPE

HDPE/TiO ₂	Resíduo Total HDPE/TiO ₂ ,%	Resíduo HDPE,%	TiO ₂ Incorporado,%
100/0	0,6	0,6	-
97/3	3,5	0,6	2,9
95/5	5,6	0,6	5,0
90/10	9,4	0,6	8,8

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 7. Curvas de TGA do HDPE puro e dos compósitos HDPE/TiO₂ não envelhecidos



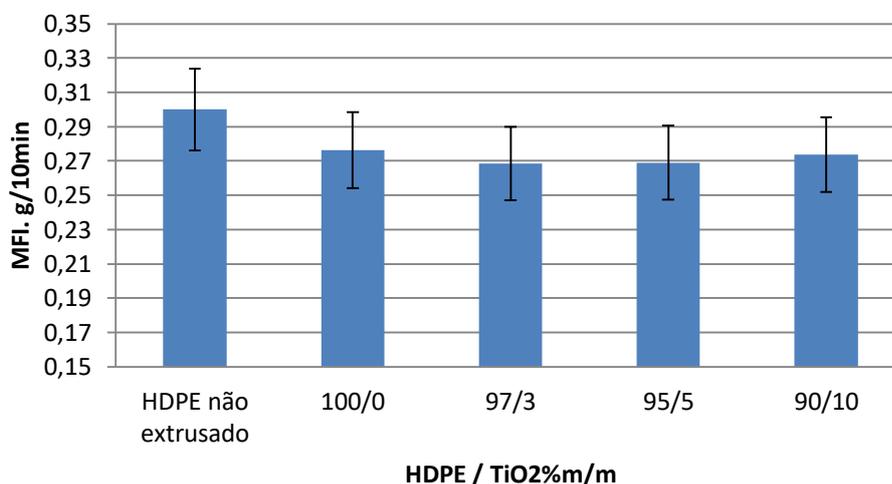
Fonte: Elaborado pela autora

5.10 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

No momento da extrusão, foi observado um decréscimo do torque com a presença de carga no HDPE (60 N.m para o polímero puro e 48-51 N.m para os compósitos), provavelmente devido à redução do atrito entre os compósitos HDPE/TiO₂ e metal (parafuso e cilindro) da extrusora. Ocorreu uma redução da força necessária para a extrusão dos compósitos provavelmente devido à propriedade lubrificante do TiO₂. Logo, esperava-se que esse comportamento refletisse na fluidez dos compósitos,

exibindo um aumento do MFI. A Figura 8 mostra os resultados de fluidez dos compósitos HDPE/TiO₂ estudados.

Figura 8. Valores de índice de fluidez de HDPE e dos compósitos HDPE/TiO₂.



Fonte: Elaborado pela autora

Inesperadamente, não foram observadas alterações esperadas nos valores de MFI. Pode ter ocorrido uma compensação entre alguns efeitos na fluência do compósito. Talvez tenha ocorrido dois efeitos relativos à presença da carga no MFI: um devido à presença de carga inorgânica no polímero levando à diminuição do MFI pelo aumento da resistência ao fluxo e, o outro efeito, poderia estar relacionado ao decréscimo do atrito com o metal do equipamento pela presença do TiO₂, levando à redução no valor do MFI (LAAD; JATTI, 2015; NOOR ZUHAIRA; RAHMAH, 2013; OSMAN; ATALLAH, 2004).

Nos estudos de Bondioli e colaboradores (2008) foram observadas também diferenças no torque. Torques menores foram observados para os compósitos com partículas não modificadas, que tinham como objetivo a compatibilização com a matriz de HDPE. Os autores sugerem que é esperado um aumento da viscosidade do fundido pela presença de cargas rígidas, resistentes ao fluxo e uma consequente diminuição do índice de fluidez (BONDIOLI *et al.*, 2008).

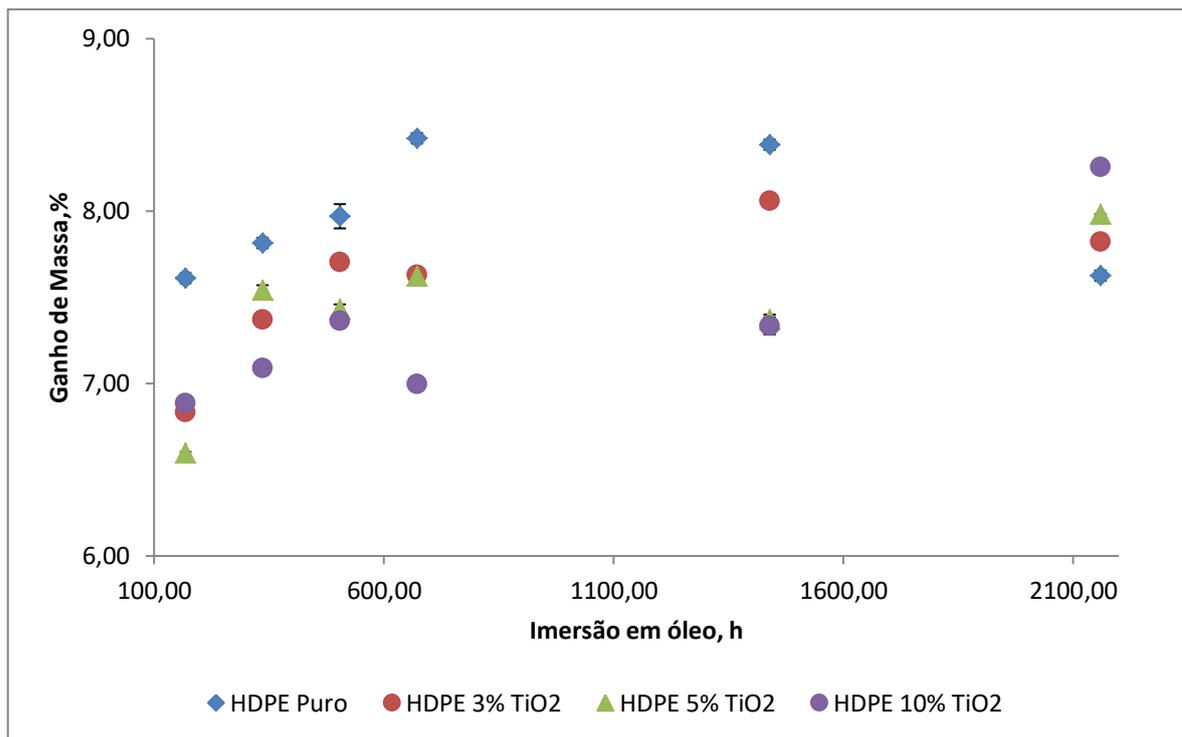
Envelhecimento

5.11 ANÁLISE DE GRAVIMETRIA

A Figura 9 mostra os resultados de ganho de massa dos compósitos após envelhecimento em óleo a partir de 100h. O desvio padrão mante-se entre 0 e 0,07. Os corpos de prova apresentaram um crescimento na absorção de óleo nos primeiros sete dias. A taxa de absorção, com o passar dos dias, diminui tendendo a um equilíbrio no período de teste.

A absorção do óleo provavelmente levou a um inchamento do HDPE devido às interações químicas entre o polímero e o óleo. O HDPE puro absorveu mais óleo que os seus compósitos. Após 700 horas de imersão os resultados mostram que o compósito com maior teor de TiO_2 absorveu menor quantidade de óleo, evidenciando que a presença de carga teve um efeito inverso na absorção do óleo, atuando como uma barreira à permeação do óleo, contudo um maior tempo de observação faz-se necessário para determinar condições.

Figura 9. Dados gravimétricos do HDPE e dos compósitos HDPE/ TiO_2 envelhecidos em óleo a 65 °C por 90 dias.

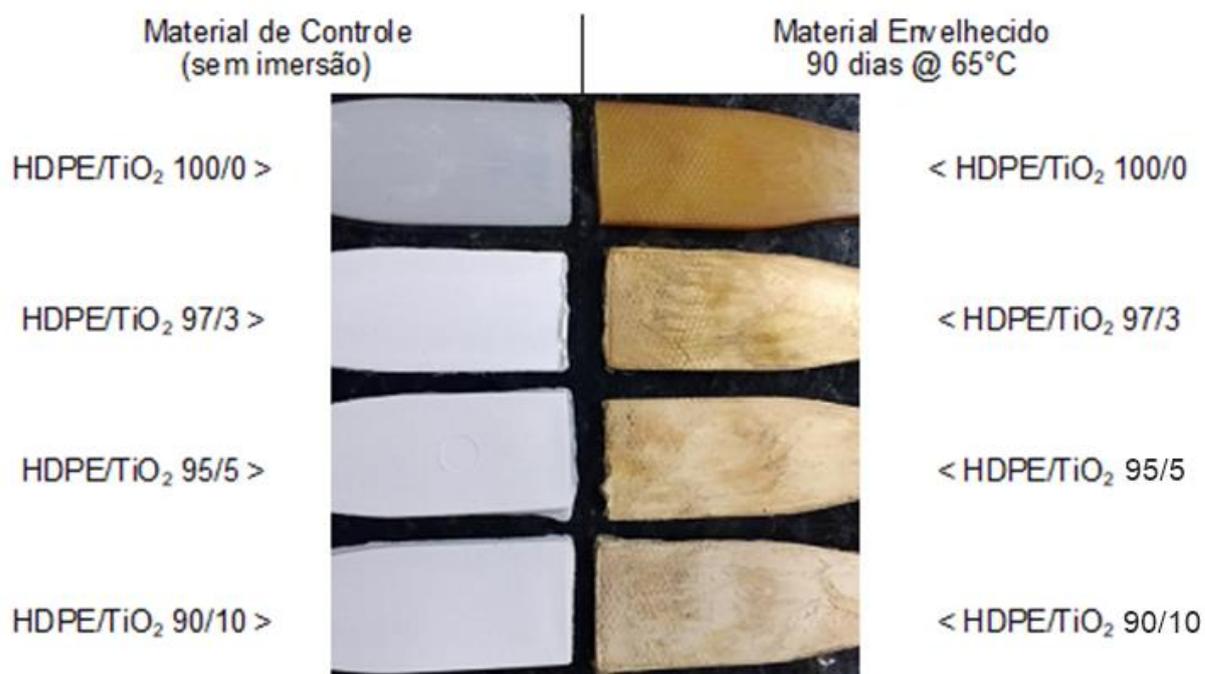


Fonte: Elaborado pela autora

5.12 AVALIAÇÃO VISUAL

A Figura 10 exibe os corpos de prova de controle e os com 90 dias de envelhecimento. É possível observar visualmente o efeito de barreira promovido pela carga adicionada. Os corpos de prova que mais absorveram óleo estão mais escuros que aqueles que absorveram menos.

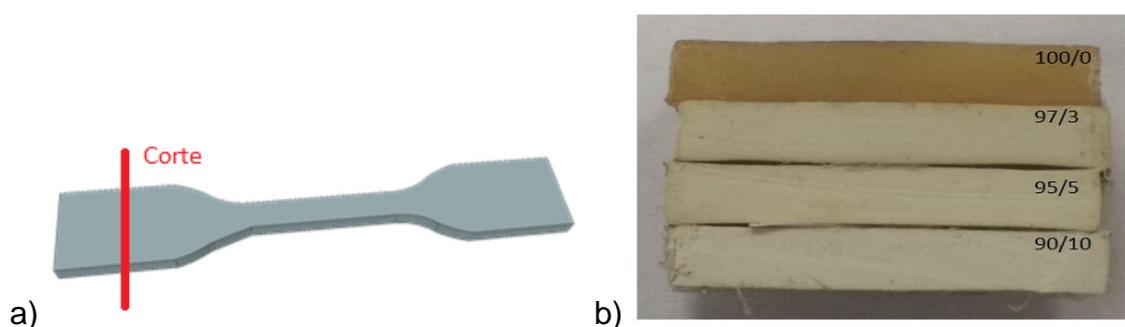
Figura 10. Imagem dos corpos de prova de controle (à esquerda) e dos envelhecidos por 90 dias (à direita) em óleo cru



Fonte: Elaborado pela autora

Já a Figura 11 mostra um corte transversal dos corpos de prova envelhecidos por 90 dias onde se observa um sutil *dégradé* na coloração apresentada pela absorção de óleo, da coloração mais escura (HDPE puro) para a mais clara (compósito com maior teor de carga), corroborando os resultados de gravimetria.

Figura 11. a) Posição no corpo de prova onde foi feito o corte transversal do material e b) Vista do corte transversal dos corpos de prova envelhecidos por 90 dias



Fonte: Elaborado pela autora

5.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Tabela 6 mostra os resultados de cristalinidade obtidos do ensaio de XRD através do software do equipamento, o DIFFRAC.SUITE™. Os resultados apresentam poucas alterações nos valores, que aparentemente podem ser consideradas insignificantes. A presença de TiO₂ na matriz de HDPE aparentemente não altera a sua cristalinidade, mesmo após envelhecimento.

Tabela 6. Cristalinidade do polímero puro e dos compósitos HDPE/TiO₂ por XRD obtidos através do software DIFFRAC.SUITE™.

HDPE/TiO ₂ (%m/m)	Controle	Envelhecido (60 dias)
	Cristalinidade,%	Cristalinidade,%
100/0	69	70
97/3	73	68
95/5	71	73
90/10	74	71

Fonte: Elaborado pela autora

5.14 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Tabela 7 mostra os resultados de análise térmica, em atmosfera de nitrogênio, do polímero puro e dos compósitos HDPE/TiO₂.

Tabela 7. Análise térmica de HDPE e dos compósitos HDPE/TiO₂

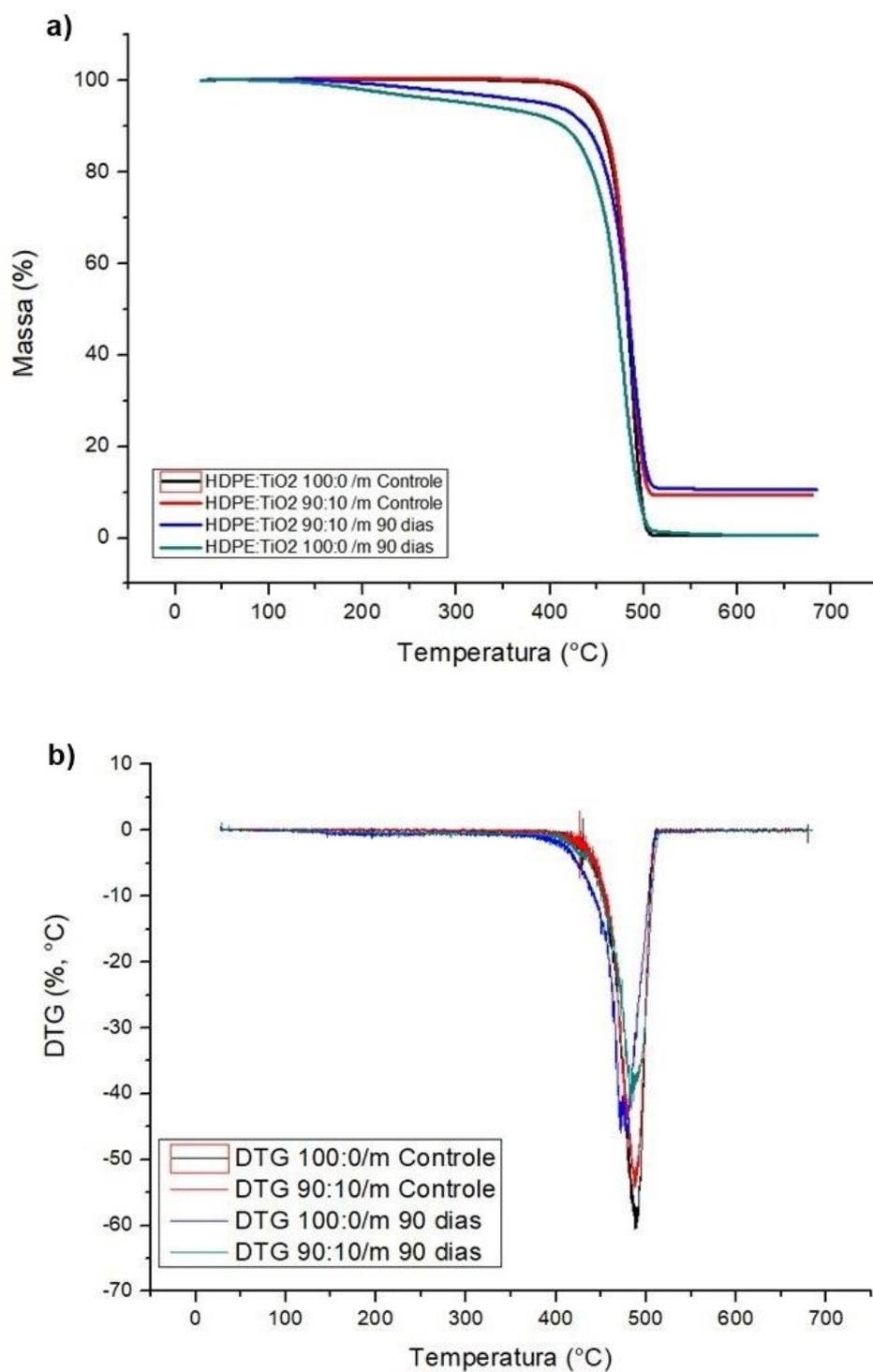
HDPE/TiO ₂ %m/m		T _m	ΔH _f	DTG	T _{onset}
		°C	J/g	°C	°C
Controles	100/0	134	122	488	467
	97/3	137	102	490	468
	95/5	138	113	488	466
	90/10	140	114	487	466
7 dias	100/0	134	138	475	443
	97/3	140	110	490	470
	95/5	141	114	493	476
	90/10	139	114	491	474
14 dias	100/0	142	111	478	453
	97/3	142	108	489	473
	95/5	140	116	494	472
	90/10	142	137	491	475
21 dias	100/0	136	155	482	454
	97/3	141	97	487	469
	95/5	140	87	489	468
	90/10	141	136	488	468
28 dias	100/0	141	132	486	473
	97/3	142	95	484	474
	95/5	142	101	486	473
	90/10	138	89	491	474
60 dias	100/0	140	154	481	458
	97/3	138	167	492	470
	95/5	141	98	492	472
	90/10	140	136	488	474
90 dias	100/0	138	100	480	442
	97/3	140	104	492	468
	95/5	141	138	494	473
	90/10	142	139	453	462

Fonte: Elaborado pela autora

Para melhor visualizar os resultados de análise termogravimétrica, é mostrado na Figura 12a) as curvas de perda de massa *versus* temperatura, onde é possível observar que a presença da carga aparentemente contribuiu para reduzir a absorção de óleo. A Figura 12a) mostra por TGA a comparação entre o HDPE puro e o compósito com o maior teor de carga (10%) sem imersão e os envelhecidos por 90 dias em óleo. O polietileno puro absorveu mais óleo do que os compósitos, e, por conseguinte, absorveu mais óleo do que o compósito com 10% de TiO₂. Isso pode ser comprovado pelos dados de gravimetria e também pela termogravimetria que evidencia uma maior queda inicial na curva do HDPE puro, referente ao teor de óleo incorporado no material. Observa-se ainda que a temperatura de início da degradação dos compósitos é maior do que a T_{onset} do polímero puro.

De acordo com os ensaios de TGA, o HDPE puro controle apresentou uma temperatura inicial de degradação (T_{onset}) de 467 °C, já o HDPE puro, envelhecido por 90 dias, apresentou uma T_{onset} de 442 °C. O compósito HDPE/TiO₂ 90/10 controle apresentou uma T_{onset} de 466 °C, enquanto que o compósito de mesmo teor, envelhecido por 90 dias, apresentou uma temperatura inicial de degradação de 462 °C. Por esses dados é possível inferir alguma melhoria da resistência térmica com a presença de dióxido de titânio na matriz em estudo.

Figura 12. a) Curvas termogravimétricas do HDPE puro e dos compósitos HDPE/TiO₂ 90/10 Controles e 90 dias; e b) Curvas de DTG do HDPE puro e dos compósitos HDPE/TiO₂ 90/10 Controles e 90 dias

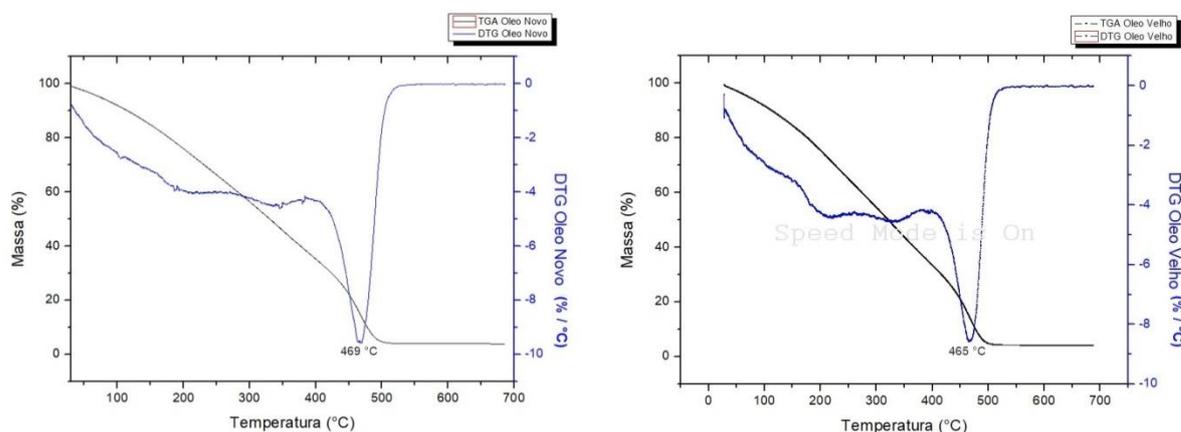


Fonte: Elaborado pela autora

Um fator importante é que, sendo o material particulado polar, pode possivelmente repelir o fluido em estudo, favorecendo um aumento da barreira, ainda que sua forma particulada não seja favorável (DIEBOLD, 2003; HEGEDUS, 1989). Isso é sugerido pela análise termogravimétrica onde se observa uma menor absorção de óleo pelo compósito HDPE/TiO₂ 90/10 em comparação ao polímero puro

O óleo apresentou temperatura máxima de degradação a 469 °C ainda sem ser submetido ao ensaio de envelhecimento, e temperatura máxima de degradação de 465 °C após o ensaio. A temperatura máxima de degradação para a matriz pura também apresentou um decréscimo após o período de envelhecimento, de 488 °C para 480°C. Na literatura sobre compósitos de HDPE/TiO₂ foi observado que o TiO₂ pode ser capaz de melhorar a estabilidade térmica dos compósitos, contudo a compatibilidade entre a matriz e carga é um fator determinante para a eficácia da melhoria da estabilidade térmica (BONDIOLI *et al.*, 2008). A Figura 13 apresenta as curvas de TGA e DTG dos óleos.

Figura 13. Curvas de DTG do óleo como recebido à esquerda (novo) e do óleo após a imersão dos corpos de prova por 90 dias (velho) (à direita)



Fonte: Elaborado pela autora

5.15 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos compósitos de controle e dos envelhecidos por 90 dias. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Análise térmica do polímero puro e dos compósitos HDPE/TiO₂ por calorimetria exploratória diferencial.

HDPE/TiO ₂	T _c	ΔH _c	T _m	ΔH _f	X _c	
						%m/m
	°C	J/g	°C	J/g	%	
Controles	100/0	116	198	132	189	65
	97/3	117	208	131	198	68
	95/5	117	194	131	185	63
	90/10	116	201	132	192	66
90 dias	100/0	114	202	131	195	67
	97/3	115	189	131	183	62
	95/5	114	188	131	180	61
	90/10	114	180	130	174	59

Fonte: Elaborado pela autora

Os dados de cristalinidade obtidos através de XRD corroboram a tendência observada nos dados de DSC, onde a adição de dióxido de titânio pouco altera a densidade cristalina do HDPE e as alterações provocadas pelo envelhecimento na cristalinidade podem aparentemente ser consideradas insignificantes (WANG; ZHANG, 2014b).

Quanto à temperatura de fusão cristalina do segundo aquecimento, de acordo com os valores obtidos, foi possível observar uma sutil variação, porém considerando o terceiro aquecimento não houve alteração. Wang e Zhang (2014) nos seus estudos com HDPE e TiO₂ para materiais refratários, observaram uma mudança na T_m dos compósitos, indicando que a presença de partículas pode favorecer uma formação de cristais termodinamicamente mais estáveis do que no polímero puro, onde geralmente cristais com maiores dimensões lamelares podem ter também maiores temperaturas de fusão cristalina. É possível, neste resultado, que a incompatibilidade entre a partícula utilizada e a matriz possa não ter favorecido um aumento da organização das cadeias e o conseqüente aumento significativo da T_m. Além disso, a presença do óleo pode afrouxar as cadeias poliméricas, atuando como um plastificante, favorecendo também o decréscimo na T_m. Quanto à temperatura de cristalização (T_c), observa-se a mesma manutenção vista para a T_m. (FINK, 2013; HONAKER; VAUTARD; DRZAL, 2016).

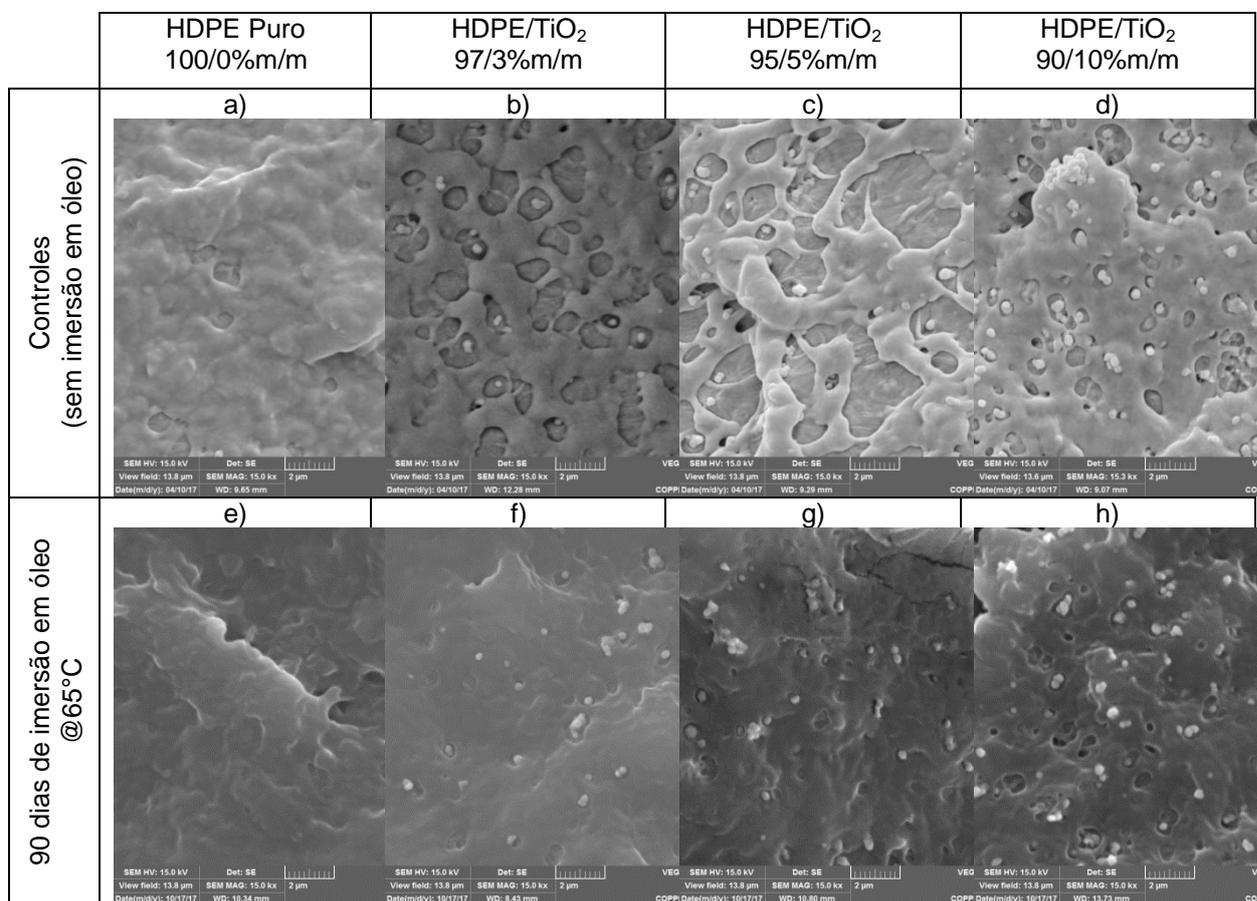
Bondioli e colaboradores (2008) em seu estudo observaram que a adição de 1% m/m de TiO_2 em matriz de HDPE não afetou significativamente o comportamento térmico do compósito, quando comparado ao polímero puro, mantendo o mesmo valor da temperatura de fusão cristalina. Possivelmente, maiores teores de dióxido de titânio (acima de 10%) poderiam apresentar resultados mais marcantes.

5.16 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Verificou-se diferenças nas micrografias entre as regiões mais internas e externas dos corpos de prova.

As micrografias das regiões mais internas dos corpos de prova do HDPE puro e dos compósitos antes do envelhecimento, analisados por SEM, podem ser observadas na Figura 14 (a, b, c e d), bem como as partes mais internas dos corpos de prova após 90 dias de envelhecimento podem ser vistas na Figura 14 (e, f, g e h). As micrografias apresentadas na Figura 14 possuem a mesma escala de ampliação (15.000 vezes).

Figura 14. Micrografias obtidas por SEM de HDPE puro e HDPE/TiO₂ controles (a, b, c e d) e HDPE puro e HDPE/TiO₂ controles envelhecidos por 90 dias em óleo cru (e, f, g e h) das partes mais internas da amostra ampliadas 15.000 vezes.



Fonte: Elaborado pela autora

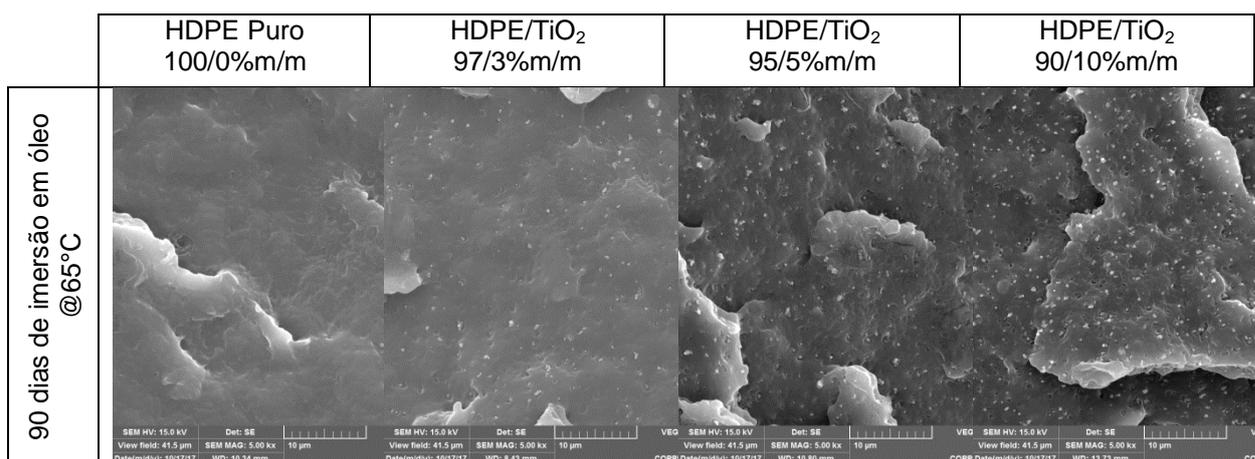
Os compósitos, apresentados na Figura 14 b, c e d, mostram espaços interfaciais, que aparecem com a presença de carga na matriz sem envelhecimento, independente do teor de carga. A dispersão do dióxido de titânio pode ser dificultada devido à sua hidrofiliçidade pela presença de grupos hidróxi (-OH) em sua superfície, enquanto a matriz de polietileno é hidrofóbica (NGUYEN *et al.*, 2013). Já os espaços interfaciais observados nas micrografias dos compósitos de controle não são tão nítidos naqueles envelhecidos, sugerindo um inchamento.

Em compósitos de polipropileno isotático (iPP) e TiO₂, Forhad Mina e colaboradores (2009) também observaram a presença de espaços na matriz de iPP. Enquanto a matriz pura de iPP apresenta alguns espaços pela presença de impurezas, desníveis e rachaduras, os compósitos apresentam um grande número de espaços cria-

dos ao redor das partículas no momento da fratura e que aumentam em número de acordo com o aumento de teor de TiO_2 . Os autores ainda inferem que esses micro espaços devem sua presença ao desenvolvimento de interfaces ao redor das partículas, devido à incompatibilidade da carga com a poliolefina (FORHAD MINA *et al.*, 2009).

Na Figura 15, com uma ampliação em escala de 5.000 vezes, diferente das micrografias apresentadas na Figura 14, é possível observar uma boa distribuição das partículas do dióxido de titânio, demonstrando uma homogeneidade no compósito (ŠUPOVÁ; MARTYNKOVÁ; BARABASZOVÁ, 2011).

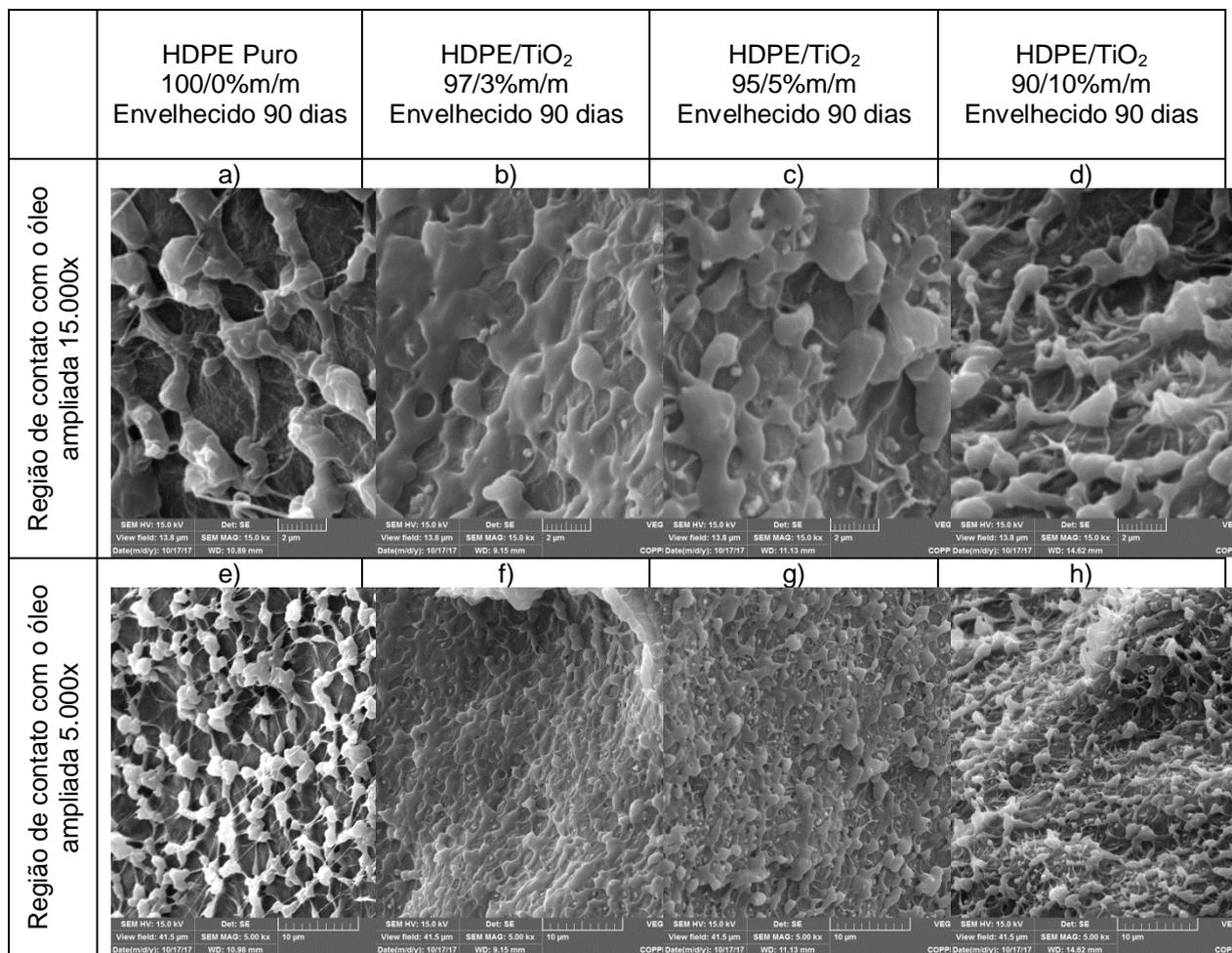
Figura 15. Micrografias de HDPE/ TiO_2 envelhecidos por 90 dias com ampliação de 5.000 vezes.



Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 16, utilizando corpos de prova envelhecidos, é possível observar as bordas do espécime fraturado, na região de contato constante com o óleo por 90 dias onde as imagens sugerem que foram as regiões de maior inchamento.

Figura 16. Micrografias das bordas dos corpos de prova envelhecidos por 90 dias com dois tipos de ampliação 15.000x (a, b, c e d) e 5.000x (e, f, g e h)



Fonte: Elaborado pela autora

5.17 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

A Tabela 9 mostra os resultados de resistência à tração dos compósitos HDPE/TiO₂ com e sem envelhecimento, com as variações dos valores de módulo elástico e uma análise da variação do módulo em sete dias e em noventa dias.

Tabela 9. Valores de módulo elástico do HDPE puro e dos compósitos HDPE/TiO₂

Dias de Imersão	Módulo Elástico, MPa			
	100/0	97/3	95/5	90/10
Controle (0)	892±110	574±311	827±95	899±165
7	331±95	387±20	356±40	401±5
14	326±44	320±84	353±79	410±27
21	336±57	248±108	362±40	243±100
28	236±99	342±72	264±84	202±5
60	218±10	220±9	227±8	223±16
90	404±33	397±90	347±95	322±114
Varição em 7 dias,%	-63	-33	-57	-55
Varição em 90 dias,%	-55	-31	-58	-64

Fonte: Elaborado pela autora

Com exceção do módulo do compósito com 3% de TiO₂, os compósitos com 5% e 10% de TiO₂ mantiveram as propriedades iniciais da matriz polimérica. Contudo, nos primeiros sete dias de imersão, tanto o HDPE puro quanto os compósitos apresentaram uma perda significativa no módulo. Essa perda no módulo elástico foi de até 63% para o HDPE puro e de até 57% no compósito com 5% de TiO₂, comparando-se as amostras de controle e as envelhecidas por sete dias. Observando a última retirada, aos 90 dias, pode-se inferir uma retenção da propriedade no decorrer do envelhecimento e uma leve recuperação aos 90 dias, contudo mais tempo de ensaio seria necessário para maiores conclusões. O período de 90 dias é o mínimo de acordo com a norma utilizada como referência (ISO 23936-1, 2009).

O módulo elástico está relacionado à rigidez do material. Rigidez e cristalinidade se relacionam proporcionalmente no HDPE. Portanto, é possível dizer que o decréscimo do módulo elástico está relacionado provavelmente à “perturbação” pela presença de dióxido de titânio dentro da matriz, com presença de aglomerados, por ser incompatível. O TiO₂ não favoreceu a nucleação e nem a organização das cadeias, apresentando regiões com tendência a quebra ou devido à presença do óleo entre as cadeias, afrouxando os nós físicos e reduzindo a capacidade de suportar tensões (LIANG, 2013).

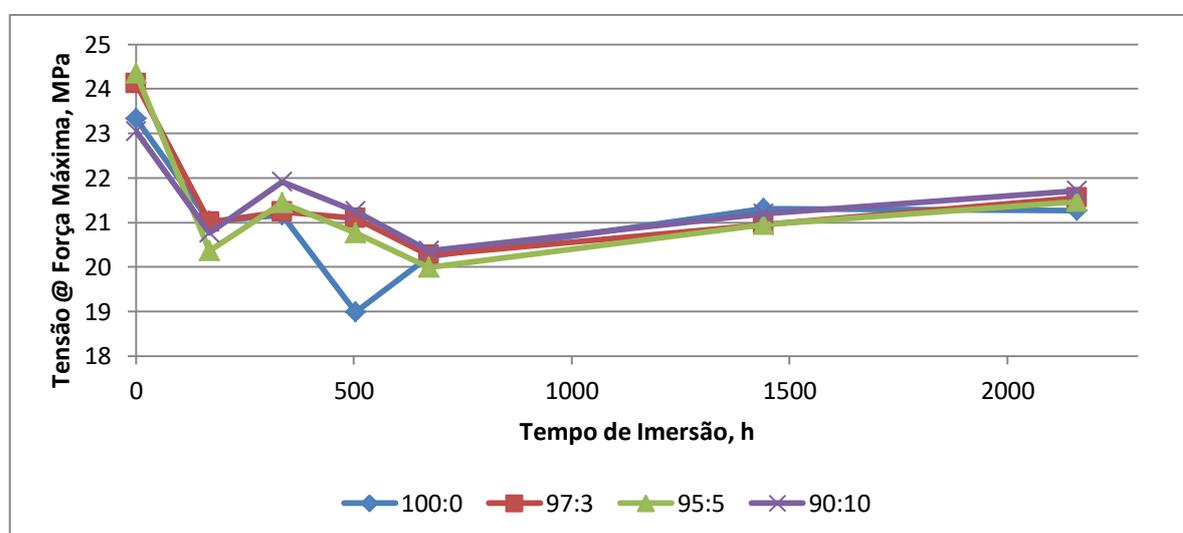
De acordo com Liang (2013), as cargas particuladas em compósitos podem promover tanto a rigidez, como a resistência à tração, porém o formato da partícula possui uma interferência direta, sendo os mecanismos de reforço de partículas na forma de agulhas e blocos diferentes das partículas esféricas. É comumente aceito que quanto maior a área interfacial da carga, maior será seu efeito de reforço.

Quanto ao envelhecimento, Rehab-bekkouche, Kiass e Chaoui (2009) concluíram, após envelhecimento de filamentos de dutos de polietileno em petróleo por 15 meses, que houve uma redução no módulo elástico de 64% e uma redução proporcional nas propriedades mecânicas. A redução observada foi atribuída ao baixo grau de cristalinidade, que, segundo os autores, permitiu uma maior penetração do fluido utilizado no ensaio, juntamente com a combinação de temperatura, promovendo regiões re-cristalizadas (recozimento).

A redução da cristalinidade pelo recozimento, a absorção de óleo e a presença de partícula incompatível na matriz dos compósitos não foram favoráveis à resistência mecânica dos compósitos estudados.

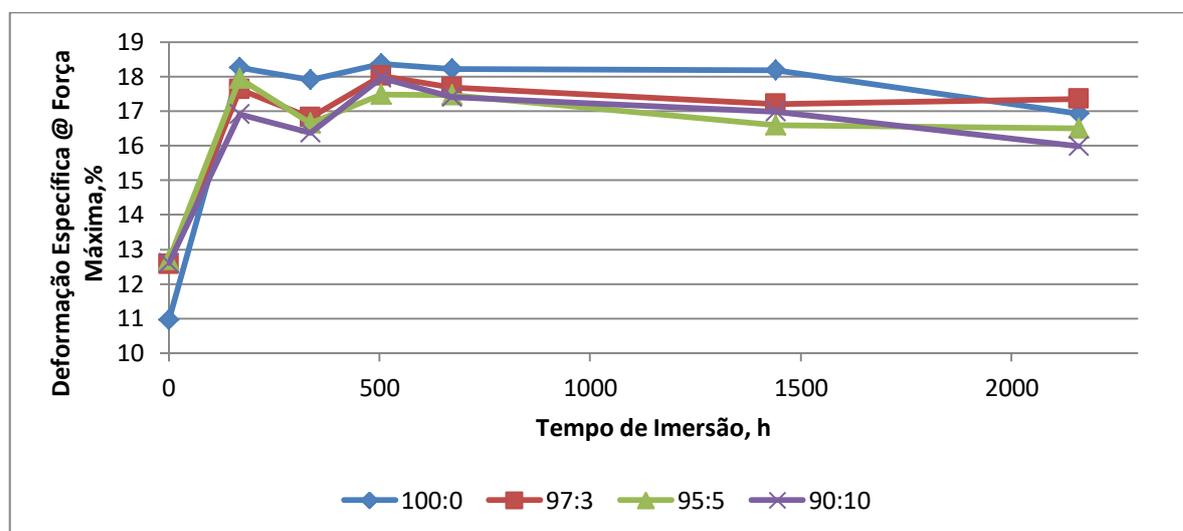
Nas Figuras 17 e 18 podem ser verificadas as médias de tensão e de deformação específica na força máxima, de acordo com o tempo de imersão.

Figura 17. Tensão na Força Máxima do polímero puro e dos compósitos pelo tempo de imersão.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 18. Deformação Específica na Força Máxima do compósito HDPE/TiO₂ envelhecido



Fonte: Elaborado pela autora

Nas curvas de tensão e deformação específica na força máxima, foi possível observar que a tensão diminui, enquanto a deformação específica aumenta. A redução verificada na tensão na força máxima foi de até 12% para o HDPE/TiO₂ 95/5 e de 6% para o HDPE/TiO₂ 90/10, tendo o HDPE puro uma redução intermediária de 9%. O aumento verificado na deformação específica na força máxima foi de até 67% para o HDPE puro e de até 34% para o HDPE/TiO₂ 90/10. Ou seja, após envelhecido o HDPE puro, que absorve mais óleo, se deforma mais, suportando menos tensão, do que o compósito HDPE/TiO₂ 90/10 após 90 dias de envelhecido.

Estudos mostraram que a composição da fase contínua e a mobilidade molecular dentro do compósito podem se alterar com o tempo de envelhecimento, e que o envelhecimento térmico do polietileno pode ser induzido através de quebras de cadeia na fase amorfa, o que pode diminuir a resistência à tensão (SUN; WENZEL; ADAMS, 2014).

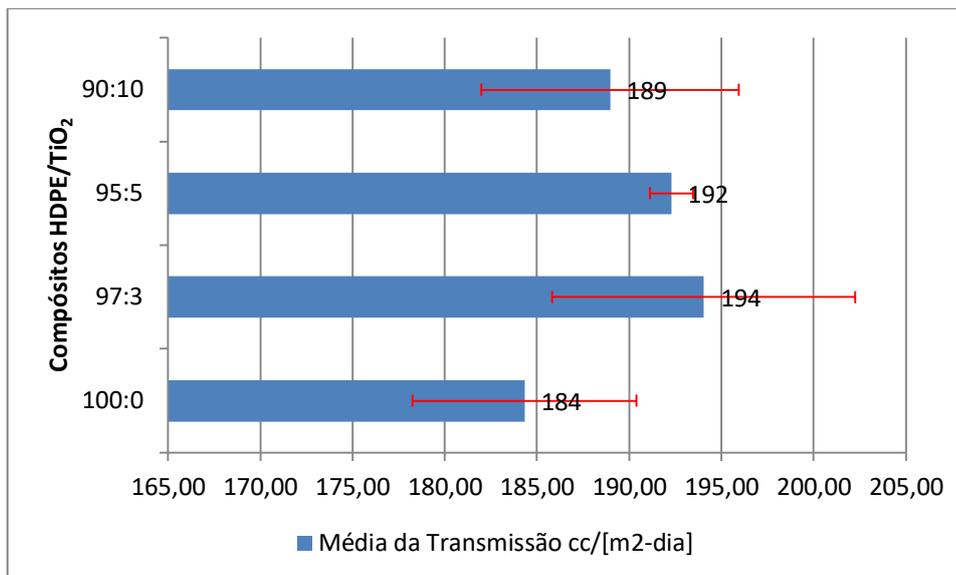
As propriedades mecânicas de um compósito possuem dependência do nível de homogeneidade, compatibilidade e adesão entre os componentes do sistema. Além disso, segundo Aquino e colaboradores (2010) as propriedades mecânicas do material estão ligadas ao envelhecimento. Considerando os resultados, observa-se um efeito da temperatura sob o envelhecimento, influenciando a deformação dos com-

pósitos. O aumento da deformação sugere uma plastificação secundária da matriz. Plastificação secundária se refere a uma situação onde nem todas as regiões encontram-se plastificadas, ou seja, preenchidas pelo fluido, apresentando zonas plastificadas (partes amorfas do HDPE) e zonas não-plastificadas (provavelmente regiões cristalinas) nos corpos de prova (AMBROGI *et al.*, 2017).

Esse mesmo resultado foi observado por Torres, Roberto e Almeida (2010), que após a imersão de polietileno em óleo parafínico concluíram que a difusão do fluido resulta num envelhecimento puramente físico, um processo que induz a plastificação das cadeias poliméricas, devido à absorção de óleo, e promove alteração na deformação do material. As micrografias apresentadas nesta Dissertação, feitas com os corpos de prova envelhecidos, sugerem o inchamento dos compósitos pelo fluido sob temperatura. Habas-Ulloa, D'Almeida e Habas (2010) observaram essa plastificação também em estágios iniciais de envelhecimento do polietileno, porém, em períodos mais longos de envelhecimento, é observada também a extração de componentes de baixa massa molar, onde aparece um decréscimo da massa inicial, e por consequência um aumento da rigidez da matriz termoplástica. Essa extração de frações molares não foi observada nos ensaios desta Dissertação.

5.18 PERMEABILIDADE AO CO₂

Na Figura 19 apresentam-se as taxas de transmissão do HDPE puro e dos compósitos em relação ao dióxido de carbono. De acordo com os dados, a presença do dióxido de titânio na matriz de HDPE interferiu na permeabilidade ao CO₂, tendo o HDPE puro melhor desempenho do que os compósitos, considerando o desvio padrão das medidas.

Figura 19. Permeabilidade ao CO₂ do compósito HDPE/TiO₂

Fonte: Elaborado pela autora

A maior permeabilidade observada para os compósitos pode ser respondida pelas imagens de SEM (Figura 14a, 14b, 14c e 14d) dos materiais de controle, onde são observados espaços interfaciais devido à baixa compatibilidade entre o HDPE (apolar) e o TiO₂ (polar), possivelmente gerando caminhos preferenciais para a permeação do CO₂.

6 CONCLUSÃO

Foram avaliados os comportamentos mecânico e térmico de compósitos HDPE/TiO₂, antes e após o envelhecimento em petróleo a 65 °C. Dentro das condições estudadas:

- ✓ Verificou-se menor absorção de óleo quando incorporado o TiO₂ na matriz de HDPE, comprovada por análise termogravimétrica, gravimetria (pesagem) e análise visual. Este resultado pode ser importante na aplicação de dutos de polietileno para transporte de petróleo.
- ✓ Quanto à permeabilidade, a presença de dióxido de titânio não favoreceu à redução da permeação de CO₂, tendo o polímero puro ainda o melhor desempenho com a menor taxa de transmissão. A maior permeabilidade pode ser respondida pela baixa compatibilidade entre o HDPE e o TiO₂.

- ✓ Foi observado que a presença do dióxido de titânio pode favorecer a resistência térmica do material, uma vez que foi notada a manutenção das temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e de degradação máxima (DTG) da matriz de HDPE, mesmo após 90 dias de imersão em óleo no compósito de HDPE/TiO₂ 90/10.
- ✓ As curvas de tensão e deformação na força máxima mostram que existe, nos primeiros sete dias de envelhecimento, um aumento médio da deformação em até 67% para o HDPE puro e 34% para o HDPE/TiO₂ 90/10; uma queda na tensão em até 12% para o HDPE/TiO₂ 95/5. Observou-se ainda uma queda de cerca de 60% no módulo elástico para o HDPE puro, tendo os compósitos desempenhos melhores.
- ✓ É possível considerar que os compósitos de dióxido de titânio em matriz de HDPE necessitam de mais estudos, tendo potencial para a aplicação em artefatos que entrem em contato com óleo cru parafínico, dentro das condições aqui estudadas.

7 SUGESTÕES

Para trabalhos futuros sugere-se:

- ✓ Aplicar aos dados aqui apresentados um planejamento e análise experimental por Dulkan ou Fischer.
- ✓ Melhorar a compatibilidade entre as fases (matriz e carga) de forma a não favorecer a interação da matriz com o óleo, permitindo uma maior interação polímero-carga no intuito de melhorar a resistência mecânica e reduzir ainda mais a absorção de óleo;
- ✓ A utilização de outras formas de partículas de TiO₂ a fim de melhorar a resistência à permeabilidade ao CO₂;
Um estudo aprofundado de envelhecimento dos compósitos aqui propostos com outros teores, em diferentes temperaturas, com maiores tempos de observação, ampliando a visualização de efeitos e do mecanismo e cinética de absorção do óleo;
- ✓ Um estudo reológico para entender melhor a interferência do TiO₂ na matriz de HDPE;

REFERÊNCIAS

ABPE. **Manual de Boas Práticas ABPE - Orientativo para a escolha do material**. Disponível em: <http://www.abpebrasil.com.br/cartilha/1_1.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

ADEWOLE, J.K.; JENSEN, L; AL-MUBAIYEDH, U. A.; VON SOLMS, N.; HUSSEIN, I. A.. Transport properties of natural gas through polyethylene nanocomposites at high temperature and pressure. **Journal of Polymer Research**, [S.l.], v. 19, n. 2, p. 9814, 22 fev. 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10965-011-9814-0>> Acesso em: 23 jun.2016.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; ORTEGA, A.; SANDOVAL, G.; LIAUW, C. M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MCINTYRE, R. B. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 85, n. 3, p. 927–946, set. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.024>> Acesso em: 23 jun. 2016.

AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; CERRUTI, P.; MARTURANO, V. Additives in Polymers. In: JASSO-GASTINELI, C. F. ; KENNY, J. M. (Ed.) **Modification of Polymer Properties**. Temi, Italy: Elsevier, 2017. p. 87–108. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>> Acesso em 23 jun.2016.

ANDERSEN, T. R. **Corrosion Fatigue of Steel Armours in Flexible Risers**. In: International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 21, Volume 3. **Anais...** Oslo, ASME, 2002. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1576422>> Acesso em: 23 jun.2016.

ANDERSSON, L. H. U.; GUSTAFSSON, B.; HJERTBERG, T. Crosslinking of bimodal polyethylene. **Polymer**, [S.l.],v. 45, n. 8, p. 2577–2585, abr. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.073>> Acesso em: 23 jun.2016

ANP. Regulamento Técnico de Dutos Terrestres para movimentação de Petróleo, Derivados e Gás Natural (RTDT 2/2011). **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2011, [S.l.]. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/EXPLORACAO_E_PRODUCAO_DE_OLEO_E_GAS/Seguranca_Operacional/Fiscalizacao/Regulamento_Tecnico_Dutos_Terrestres.pdf> Acesso em: 23 jun.2016.

ANSALONI, L.; MINELLI, M.; GIACINTI BASCHETTI, M.; SARTI, G.C. Effects of Thermal Treatment and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Matrimid®. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, [S.l.], v. 70, n. 2, p. 367–379, 2 jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2013188>> Acesso em: 23 jun.2016.

AQUINO, F. G.; SHELDRAKE, T.; CLEVELARIO, J.; PIRES, F.; COUTINHO, F. M. B. Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo. **Polímeros**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 33–38, 5 mar. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000006>> Acesso em: 23 jun.2016.

ASHRAF, M. A.; MOROZOV, E. V.; SHANKAR, K. Flexure analysis of spoolable reinforced thermoplastic pipes for offshore oil and gas applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S.l.], v. 33, n. 6, p. 533–542, 10 mar. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/0731684413491442>> Acesso em: 23 jun.2016

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. UOP856-07 Particle Size Distribution of Powders by Laser Light Scattering. **ASTM International**, 2007. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/UOP856.htm>> Acesso em: 23 jun.2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3720-90(2011) - Standard Test Method for Ratio of Anatase to Rutile in Titanium Dioxide Pigments by X-Ray Diffraction. **ASTM International**, v. 90, n. Reapproved 2005, 2011a. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D3720.htm>> Acesso em: 23 jun.2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4377-00(2011) - Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. **ASTM International**, 2011b. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D4377.htm>> Acesso em: 23 jun.2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1238-13 - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. **ASTM International**, 2013a. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D1238.htm>> Acesso em: 23 jun.2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F2476-13 - Standard Test Method for the Determination of Carbon Dioxide Gas Transmission Rate (CO₂TR) Through Barrier Materials Using An Infrared Detector. **ASTM International**, v. 15.10, 2013b. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/F2476.htm>> Acesso em: 23 jun.2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3350-14 - Standard Specification for Polyethylene Plastics Pipe and Fittings Materials. **ASTM International**, n. 2014, p. 1–7, 2014. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D3350.htm>> Acesso em: 23 jun.2016.

BAI, Q.; BAI, Y. Flexible Pipe. In: **Subsea Pipeline Design, Analysis, and Installation**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 559–578. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386888-6.00024-9>> Acesso em: 23 jun.2016.

BAI, Y.; ZHANG, Y.; CHENG, P. **Behavior of Reinforced Thermoplastic Pipe (RTP) under Tension**. ICPTT 2014. **Anais...**Reston, VA: American Society of Civil Engineers, dez. 2014. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/9780784413821.034>> Acesso em: 23 jun.2016

BERRY, R. J.; MUELLER, M. R. Photocatalytic Decomposition of Crude Oil Slicks Using TiO₂ on a Floating Substrate. **Microchemical Journal**, [S.l.],v. 50, n. 1, p. 28–32, ago. 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/mchj.1994.1054>> Acesso em: 23 jun.2016.

BONDIOLI, F.; DORIGATO, A.; FABBRI, P.; MESSORI, M.; PEGORETTI, A. High-density polyethylene reinforced with submicron titania particles. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 48, n. 3, p. 448–457, mar. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20973>> Acesso em: 15 mar. 2016.

BRASKEM. **Data Sheet High Density Polyethylene GP5550 - Braskem**. 2016.

Disponível em:

<<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/ModuloProduto/DownloadFolhaDados?idFolha=R8U0hyrcQ1o=&idIdioma=7OddVzA6kuw=&idTipo=YrItVniimrc=&idProduto=pfy3sizAARI=&pasta=T46EDfq+gkM=>>>. Acesso em 18 jul. 2015.

CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004.

CAO, D.; CAO, Y.; WU, C. Morphology and dynamic mechanical properties of high density polyethylene/petroleum resin/polyethylene–octylene elastomer blends.

Polymer Bulletin, [S.l.], v. 63, n. 1, p. 57–67, 2 jul. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-009-0070-y>> Acesso em: 20 jun.2016

CASTAGNET, S.; GRANDIDIER, J-C.; COMYN, M.; BENOÎT, G.. Effect of long-term hydrogen exposure on the mechanical properties of polymers used for pipes and tested in pressurized hydrogen. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, [S.l.], v. 89, p. 203–209, jan. 2012. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpvp.2011.11.008>> Acesso em: 20 jun.2016.

CASTAGNETTI, D.; SCIRÈ MAMMANO, G.; DRAGONI, E. Effect of chlorinated water on the oxidative resistance and the mechanical strength of polyethylene pipes.

Polymer Testing, [S.l.],v. 30, n. 3, p. 277–285, maio 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpvp.2011.11.008>> Acesso em: 20 jun.2016.

CAVATI, R. S. **Gerenciamento inteligente da integridade de risers flexíveis utilizados na produção de petróleo e gás natural**. 2012. 117f. Dissertação

(Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Oceânica - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2012. Disponível em: <<https://minerva.ufrj.br/F/89N5GJX2GJ7QSEERLJD3U9PQ3PNUBR18TC14LDHBHAN7Y6SXB4-66188?func=short-rank&action=RANK&W01=Ricardo&W02=de&W03=Souza&W04=Cavati>> Acesso em 8 mar.2017.

CAZENAVE, J.; SEGUELA, R.; SIXOU, B.; GERMAIN, Y. Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance.

Polymer, [S.l.],v. 47, n. 11, p. 3904–3914, maio 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.094>> Acesso em: 15 mar.2017.

CHENG, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, [S.l.], v. 26, n. 4, p. 582–593, 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.tust.2011.02.003>> Acesso em: 23 jun.2016.

CHRISAFIS, K.; BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 523, n. 1–2, p. 1–24, ago. 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.010>> Acesso em 20 jun.2016.

DESLAURIERS, P. J.; MCDANIEL, M. P.; ROHLFING, D. C.; KRISHNASWAMY, R. K.; SECORA, S. J.; BENHAM, E. A.; MAEGER, P. L.; WOLFE, A.R.; SUKHADIA, A. M.; BEAULIEU, B. B. A comparative study of multimodal vs. bimodal polyethylene pipe resins for PE-100 applications. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 45, n. 9, p. 1203–1213, set. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20390>> Acesso em: 23 jun.2016.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, [S.l.],v. 48, n. 5, p. 53–229, 2003. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)> Acesso em 23 jun.2016.

DUVALL, D. E.; EDWARDS, D. B. Field Failure Mechanisms in HDPE Potable Water Pipe. **Plastics Engineering**, [S.l.],p. 12–19, mar. 2012. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/288306538_Field_Failure_Mechanisms_in_HDPE_Potable_Water_Pipe> Acesso em: 20 jun.2016.

ESCÓCIO, V.A.; PACHECO, E.B.A.V.; SILVA, A.L.N.D.; CAVALCANTE, A.D.P.; VISCONTE, L.L.Y.. Rheological Behavior of Renewable Polyethylene (HDPE) Composites and Sponge Gourd (*Luffa cylindrica*) Residue. **International Journal of Polymer Science**, [S.l.], v. 2015, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2015/714352>> Acesso em: 20 jun. 2016

FAN, Y.; XUE, Y.; NIE, W.; JI, X.; BO, S. Characterization of the Microstructure of Bimodal HDPE Resin. **Polymer Journal**, [S.l.], v. 41, n. 8, p. 622–628, 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2009030>> Acesso em: 20 jun.2016.

FINK, J. K. Rheology Control. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications**, [S.l.], p. 411–424, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3149-7.00017-6>> Acesso em: 20 jun.2016.

FLACONNECHE, B.; MARTIN, J.; KLOPFER, M. H. Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly (Vinylidene Fluoride). **Oil & Gas Science and Technology**, [S.l.], v. 56, n. 3, p. 261–278, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.2516/ogst:2001023>> Acesso em 20 jun.2016.

FORHAD, M.; SEEMA, S.; MATIN, R.; JELLUR, R.; BIJOY, S.; RAMA, A. G.; BHUIYAN, A. H. Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: Effect of processing conditions and filler content. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 94, n. 2, p. 183–188, fev. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.11.006>> Acesso em: 20 jun.2016.

FRANK, A.; PINTER, G.; LANG, R. W. Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. **Polymer Testing**, [S.l.],v. 28, n. 7, p. 737–745, out. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.06.004>> Acesso em 20 jun.2016.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S.l.], p. 25–32, 1994. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/articles/view/id/515c6c9e1ef1fae740000593>> Acesso em 20 mar.2015.

GARCÍA, R. A.; CARRERO, A.; MARTÍN, C.; DOMÍNGUEZ, C. Effects of the structural components on slow crack growth process in polyethylene blends: Composition intervals prediction for pipe applications. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.],v. 121, n. 6, p. 3269–3276, 15 set. 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.33911>> Acesso em 20 jun.2016.

GIBSON, A. G.; LINDEN, J. M.; ELDER, D.; LEONG, K. H. Non-metallic pipe systems for use in oil and gas. **Plastics, Rubber and Composites**, [S.l.],v. 40, n. 10, p. 465–480, 12 dez. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000006>> Acesso em: 20 jun.2016.

GOMES, F. P. C.; BOVELL, A.; BALAMURUGAN, G. P.; THOMPSON, M. R.; DUNN, K. G. Evaluating the influence of contacting fluids on polyethylene using acoustic emissions analysis. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 39, p. 61–69, out. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.07.007>> Acesso em: 20 jun.2016.

GRANT, F. A. Properties of rutile (titanium dioxide). **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v. 31, n. 3, p. 646–674, 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.31.646>> Acesso em: 20 jun.2016.

GRIGORIADOU, I.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; CHRISAFIS, K.; PAVLIDOU, E.; STAMKOPOULOS, T. G.; BIKIARIS, D. Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 96, n. 1, p. 151–163, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.001>> Acesso em: 20 jun. 2016.

GROYSMAN, A. Polymeric Materials in Systems for Transportation and Storage of Fuels. In: **Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7884-9>> Acesso em: 20 jun. 2016

GUAN, B. Y.; LI, J.; LOU, X. W. A universal cooperative assembly-directed method for coating of mesoporous TiO₂ nanoshells with enhanced lithium storage properties. **Science Advances**, [S.l.], v. 2, n. 3, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1501554>> Acesso em: 20 jun.2016.

HABAS-ULLOA, A.; D'ALMEIDA, J-R. M.; HABAS, J-P. Creep behavior of high density polyethylene after aging in contact with different oil derivatives. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 50, n. 11, p. 2122–2130, nov. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.21743>> Acesso em: 20 jun.2016.

HEGEDUS, C. R. **REPORT NO. NADC-89008-60 - Rutile Titanium Dioxide and its use in polymer Systems**. Warminster: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a206787.pdf>> Acesso em: 20 jun.2016.

HOÀNG, E. M.; LOWE, D. Lifetime prediction of a blue PE100 water pipe. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 93, n. 8, p. 1496–1503, ago. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.008>> Acesso em 20 jun.2016.

HONAKER, K.; VAUTARD, F.; DRZAL, L. T. Investigating the mechanical and barrier properties to oxygen and fuel of high density polyethylene–graphene nanoplatelet composites. **Materials Science and Engineering: B**, [S.l.], p. 1–8, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.005>> Acesso em: 20 jun.2016.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 12162:2009 Thermoplastics materials for pipes and fittings for pressure applications -- Classification, designation and design coefficient. **International Organization for Standardization Catalogue**, n. 2015, 2009.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 23936-1:2009(E) - Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Non-metallic materials in contact with media related to oil and gas production — Part 1: Thermoplastics. **International Organization for Standardization**, 2009.

JAFARZADEH, Y.; YEGANI, R.; TANTEKIN-ERSOLMAZ, S. B. Effect of TiO₂ nanoparticles on structure and properties of high density polyethylene membranes prepared by thermally induced phase separation method. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.l.], v. 26, n. 4, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3466>> Acesso em 20 jun.2016.

JIANG, B., YANG, Y., DU, L., WANG, J., YANG, Y., STAPF, S. Advanced Catalyst Technology for Broad/Bimodal Polyethylene, Achieved by Polymer-Coated Particles Supporting Hybrid Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 52, n. 7, p. 2501–2509, 20 fev. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie301971k>> Acesso em: 17 jun.2016.

KHELIF, R.; CHATEAUNEUF, A. Reliability-Based Replacement of Polyethylene Gas Pipeline Networks. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [S.l.], v. 39, n. 11, p. 8175–8185, 10 nov. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13369-014-1345-7>> Acesso em: 20 jun.2016.

KIMMERLIN, G. Editorial: Interactions Fluids Polymers: Permeability, Durability. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, [S.l.], v. 70, n. 2, p. 219–225, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2014055>> Acesso em: 20 jun.2016.

KLOPFER, M.-H.; BERNE, P.; ESPUCHE, É. Development of Innovating Materials for Distributing Mixtures of Hydrogen and Natural Gas. Study of the Barrier Properties and Durability of Polymer Pipes. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, [S.l.], v. 70, n. 2, p. 305–315, 2 jul. 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2014008>> Acesso em: 20 jun.2016.

KRUIJER, M. P. P.; WARNET, L. L. L.; AKKERMAN, R. Analysis of the mechanical properties of a reinforced thermoplastic pipe (RTP). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.l.], v. 36, n. 2, p. 291–300, fev. 2005. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2014008>> Acesso em: 20 jun.2016.

LAAD, M.; JATTI, V. K. S. Titanium oxide nano-particles as anti-wear and friction-reduction additives in lubricating oil. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, [S.l.], v. 7, n. 4, p. 1049–1055, 2015. Disponível em: < <http://www.jocpr.com/articles/titanium-oxide-nanoparticles-as-antiwear-and-frictionreduction-additives-in-lubricating-oil.pdf>> Acesso em: 20 jun.2016.

LABIB, M. E.; WILLIAMS, R. The effect of moisture on the charge at the interface between solids and organic liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 115, n. 2, p. 330–338, fev. 1987. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90047-6)> Acesso em: 20 jun.2016.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 1–7, 19 jan. 2004. Disponível em: < <https://doi.org/10.1179/026708304225010442>> Acesso em: 20 jun.2016.

LEGAULT, M. R. Oil & gas : Will the composite riser rise again? **Composites World**, [S.l.], p. 38–41, March, 2016. Disponível em: <<https://www.compositesworld.com/articles/oil-gas-will-the-composite-riser-rise-again>> Acesso em: 20 jun.2016

LIANG, J. Z. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 51, p. 224–232, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.019>> Acesso em: 20 jun.2016.

MAJID, F.; ELGHORBA, M. HDPE pipes failure analysis and damage modeling. **Engineering Failure Analysis**, [S.l.], v. 71, p. 157–165, 2017. Disponível em: <10.1016/j.engfailanal.2016.10.002> Acesso em: 20 jun.2016.

MELO, R. P. de. **Síntese e Caracterização de Polietileno Reticulado para Aplicação em Dutos**. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: Base de Dados Minerva - UFRJ. Acesso em: 20 jun. 2016.

MIRIGUL ALTAN, H. Y. Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene and High Density Polyethylene Matrix Composites Reinforced with Surface Modified Nano Sized TiO₂ Particles. **World Academy of Science, Engineering and Technology International**, [S.l.],v. 4, n. 10, p. 231–237, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.204> Acesso em: 15 jun.2016.

MORENO, J., GRIEKEN, R., CARRERO, A., PAREDES, B. Development of novel chromium oxide / metallocene hybrid catalysts for bimodal polyethylene. **Polymer**, [S.l.], v. 52, n. 9, p. 1891–1899, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.048> Acesso em: 20 jun.2016.

NASCIMENTO, C. E. M. **Modelagem em Elementos Finitos de Dutos de Aço Reforçados por Compósito de Matriz Polimérica**. 2008. 138f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: Base de Dados Minerva - UFRJ. Acesso em: 20 jun.2016.

NELSON, K.; DENG, Y. Effect of polycrystalline structure of TiO₂ particles on the light scattering efficiency. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 319, n. 1, p. 130–139, mar. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.037> Acesso em: 20 jun.2016.

NGUYEN, V. THAI, H., MAI, D., TRAN, H., TRAN, D., VU, M. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 45, n. 1, p. 1192–1198, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.058> Acesso em: 20 jun.2016.

NOOR ZUHAIRA, A. A.; RAHMAH, M. Effects of Calcium Carbonate on Melt Flow and Mechanical Properties of Rice Husk/HDPE and Kenaf/HDPE Hybrid Composites. **Advanced Materials Research**, [S.l.], v. 795, p. 286–289, set. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.795.286>> Acesso em: 20 jun.2016.

NOOTHOUT, P., WIERSMA, F., HURTADO, O., ROELOFSEN, P., MACDONALD, D. **CO₂ Pipeline Infrastructure. Report 2013-2018 Global CCS Institute**. 2014. Disponível em: <https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2013-18.pdf> Acesso em: 20 jun.2016.

OSBORNE, J. Thermoplastic pipes – lighter, more flexible solutions for oil and gas extraction. **Reinforced Plastics**, [S.l.], v. 57, n. 1, p. 33–38, jan. 2013. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(13\)70030-4](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(13)70030-4)> Acesso em: 18 abr.2016.

OSMAN, M. A.; ATALLAH, A. High-Density Polyethylene Micro- and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, Size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability. **Macromolecular Rapid Communications**, [S.l.], v. 25, n. 17, p. 1540–1544, 9 set. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/marc.200400254>> Acesso em: 20 jun.2016.

PAN, Y., GAO, X., LEI, J., LI, Z., SHEN, K. Effect of different morphologies on the creep behavior of high-density polyethylene. **RSC Advances**, [S.l.], v. 6, n. 5, p. 3470–3479, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA19224B>> Acesso em: 20 jun.2016.

PE100PLUS, A. **PE100 Pipes - Properties and Types**. 2016. Disponível em: <<http://www.pe100plus.com/PE-Pipes/No-Dig-technical-Guide/Trenchless-Methods/PE100-Pipe-Properties-and-Types-i1341.html>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

PEREIRA, T. M. C. et al. Efeito dos solventes orgânicos sobre o comportamento físico-químico do polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 24, n. 3, p. 300–306, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.045>> Acesso em: 20 jun.2016.

PETHRICK, R. A.; BANKS, W. M.; BRODESSER, M. Ageing of thermoplastic umbilical hose materials used in a marine environment I - Polyethylene. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, [S.l.], v. 228, n. 1, p. 63–88, 1 jan. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1177/1464420713482828>> Acesso em: 20 jun.2016.

PLASTICS, W. **WL123 – HIGH-PERFORMANCE PE4710**. 2012. Disponível em: <http://www.wlplastics.com/pdf/WL123-0412_High-Performance_PE.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

QI, G., WU, Y., QI, D., WEI, B., LI, H., DING, N., CAI, X. Experimental study on the thermostable property of aramid fiber reinforced PE-RT pipes. **Natural Gas Industry B**, [S.l.], v. 2, n. 5, p. 461–466, nov. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ngib.2015.09.023>> Acesso em: 20 jun.2016.

RABELO, M., PESCE, C., SANTOS, C., RAMOS, R., FRANZINI, G., NETO, A. An investigation on flexible pipes birdcaging triggering. **Marine Structures**, [S.l.],v. 40, p. 159–182, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marstruc.2014.10.010>> Acesso em: 20 jun.2016.

RAMOS, J.; VEGA, J. F.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J. Predicting experimental results for polyethylene by computer simulation. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 99, n. December 2017, p. 298–331, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.027>> Acesso em: 20 jun.2016.

REDHEAD, A.; FRANK, A.; PINTER, G. Investigation of slow crack growth initiation in polyethylene pipe grades with accelerated cyclic tests. **Engineering Fracture Mechanics**, [S.l.], v. 101, p. 2–9, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.09.022>> Acesso em: 20 jun.2016.

REHAB-BEKKOUCHE, S.; KLIASS, N.; CHAOUI, K. Effects of Aggressive Chemical Environments on Mechanical Behavior of Polyethylene Piping Material. **Damage and Fracture Mechanics**, [S.l.], p. 49–57, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-90-481-2669-9_6> Acesso em: 20 jun.2016.

RODRIGUES, A. D. C. **Desenvolvimento de novos compósitos à base de poliamida 11 e CaCO₃ para aplicação offshore**. 2017. 173f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: Base Minerva - UFRJ.

ROSEMAN, M.; MARTIN, R.; MORGAN, G. Composites in offshore oil and gas applications. In: **Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 233–257. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-250-1.00010-7>> Acesso em: 20 jun.2016.

SCHOEFFL, P. F.; LANG, R. W. Effect of liquid oilfield-related media on slow crack growth behavior in polyethylene pipe grade materials. **International Journal of Fatigue**, [S.l.],v. 72, p. 90–101, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.09.016>> Acesso em: 20 jun.2016.

SHEN, H., XIE, B., YANG, W., YANG, M. Thermal and rheological properties of polyethylene blends with bimodal molecular weight distribution. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 129, n. 4, p. 2145–2151, 15 ago. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.38850>> Acesso em: 20 jun.2016.

SHI, H., MAGAYE, R., CASTRANOVA, V., ZHAO, J. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. **Particle and Fibre Toxicology**, [S.l.],v. 10, n. 1, p. 15, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1186/1743-8977-10-15>> Acesso em: 20 jun.2016.

SIJM, L., GROVES, S., RIGAUD, J., TARAVEL, C., WEDEL-HEINEN, J., CLEMENTS, R., BUCHNER, S.. **Comparison of Models to Predict the Annulus Conditions of Flexible Pipe**. In: Proceedings of Offshore Technology Conference (OTC). **Anais...** Houston, 2002. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/mslib/app/Preview.do?paperNumber=OTC-14065-MS&societyCode=OTC>> Acesso em: 20 jun.2016.

SILVA, A. L. N., BERTOLINO, L. C., NASSER, R. O., COSTA, L. S., MELO, A. A., MARQUEZINE, L. P. S., SILVA, A. H. M. F. T., ALVES, V. O., NASCIMENTO., C. R.V. Aplicação de um planejamento fatorial para a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de escoamento de compósitos à base de PEAD e CaCO₃. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 1382–1394, set. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000300006>>

SIMONSEN, A. **Inspection and monitoring techniques for un-bonded flexible risers and pipelines**. 2014. 58f. Dissertação (Mestrado). Offshore Technology/ Marine and Subsea Technology Program. University of Stavanger, 2014. Disponível em:

<https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/219671/Simonsen_Anders.pdf?sequence=1> Acesso em: 20 jun.2016.

SUN, N.; WENZEL, M.; ADAMS, A. Morphology of high-density polyethylene pipes stored under hydrostatic pressure at elevated temperature. **Polymer (United Kingdom)**, [S.l.], v. 55, n. 16, p. 3792–3800, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.056>> Acesso em: 20 jun.2016.

SUN, X., SHEN, H., XIE, B., YANG, W., YANG, M. Fracture behavior of bimodal polyethylene: Effect of molecular weight distribution characteristics. **Polymer**, [S.l.], v. 52, n. 2, p. 564–570, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.12.008>> Acesso em: 20 jun.2016.

ŠUPOVÁ, M.; MARTYNKOVÁ, G. S.; BARABASZOVÁ, K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review. **Science of Advanced Materials**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 1–25, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>> Acesso em: 20 jun.2016.

TANGCHANTRA, N., KRUEANATE, J., AUMNATE, C., SOOKSOMSONG, T. The Effect of Surface Modification of TiO₂ on Mechanical Properties of Polyethylene Composite Film. **Functionalized and Sensing Materials**, [S.l.], v. 93–94, p. 300–303r717, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.300>> Acesso em: 20 jun.2016.

THAMAPHAT, K.; LIMSUWAN, P.; NGOTAWORNCHAI, B. Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. **Nature Science**, [S.l.], v. 42, p. 357–361, 2008. Disponível em: <<http://www.thaiscience.info/Journals/Article/TKJN/10506878.pdf>> Acesso em: 20 jun.2016.

THE CHEMOURS. **R-902 Titanium Dioxide Product Information Technical Data Sheet**, 2015. Disponível em:

<https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/en_US/products/706/>

TIAN, Z., CHEN, K-R., LIU, B-P., LUO, N., DU, W-L., QIAN, F. Short-chain branching distribution oriented model development for Borstar bimodal polyethylene process and its correlation with product performance of slow crack growth. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 130, p. 41–55, jul. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.001>> Acesso em: 20 jun.2016.

TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. 2007. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br>> Acesso em: 20 jun.2016.

TORRES, A. A. U.; D'ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J.-P. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. **Polímeros**, [S.l.], v. 20, n. 5, p. 331–338, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/2011nahead/AOP_0666.pdf> Acesso em: 20 jun.2016.

TORRES, A. H. U.; D'ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J.-P. Aging of HDPE Pipes Exposed to Diesel Lubricant. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [S.l.], v. 50, n. 15, p. 1594–1599, nov. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03602559.2011.578297>> Acesso em: 20 jun.2016.

TUAN, V. M., JEONG, D. W., YOON, H. J., KANG, S., VU GIANG, N., HOANG, T., THINH, T. I., KIM, M. Y. Using rutile TiO₂ nanoparticles reinforcing high density polyethylene resin. **International Journal of Polymer Science**, [S.l.], v. 2014, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/758351>> Acesso em: 20 jun.2016.

WALKER, B. Understanding How Molecular Differences Influence Plastic Pipe Performance. In: Pipelines Conference. [S.l.], n. 972, p. 848–863, 2011. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1061/41187\(420\)78](http://dx.doi.org/10.1061/41187(420)78)> Acesso em: 20 jun.2016.

WANG, S., ZHANG, J., LIU, L., YANG, F., ZHANG, Y. Evaluation of cooling property of high density polyethylene (HDPE)/ titanium dioxide (TiO₂) composites after accelerated ultraviolet (UV) irradiation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 143, p. 120–127, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.032>> Acesso em: 20 jun.2016.

WANG, S.; ZHANG, J. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/titanium dioxide composites via melt blending. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 115, n. 1, p. 63–71, 2014a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-013-3241-x>>

WANG, S.; ZHANG, J. Effect of titanium dioxide (TiO₂) on largely improving solar reflectance and cooling property of high density polyethylene (HDPE) by influencing its crystallization behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 617, p. 163–169, 2014b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.191>> Acesso em: 20 jun.2016.

YU, K., MOROZOV, E.V., ASHRAF, M., SHANKAR, K. Numerical analysis of the mechanical behaviour of reinforced thermoplastic pipes under combined external pressure and bending. **Composite Structures**, [S.l.], v. 131, p. 453–461, nov. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.05.033>> Acesso em: 20 jun.2016.

ZAPATA, P., PALZA, H., CRUZ, L., LIEBERWIRTH, I., CATALINA, F., CORRALES, T., RABAGLIATI, F. M. Polyethylene and poly(ethylene-co-1-octadecene) composites with TiO₂ based nanoparticles by metallocenic “in situ” polymerization. **Polymer (United Kingdom)**, [S.l.], v. 54, n. 11, p. 2690–2698, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.048>> Acesso em: 20 jun.2016.

ZHENG, J., SHI, J., SHI, J., ZHONG, S., RAO, J., LI, G., LI, X. Short-term burst pressure of polyethylene pipe reinforced by winding steel wires under various temperatures. **Composite Structures**, [S.l.], v. 121, p. 163–171, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.014>> Acesso em: 20 jun.2016.

APÊNDICE – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO TRABALHO

BARBOSA, D. G.; ESCÓCIO, V. A.; PACHECO, E. B. A. V.; CAMPOS, C. X. S.; ICNP2017Rio#091: Effect of Titanium Dioxide on Permeability and Tensile Properties of High Density Polyethylene, In: International Conference on Natural Polymers, Bio-polymers, Bio-materials and their composites, nanocomposites, blends, IPNS, poly-electrolytes and gels: macro to nanoscales, 5, Rio de Janeiro, 2017. **Anais...** Rio de Janeiro: ICNP, 2017. Resumo, apresentação oral e pôster. Disponível em: <<https://docplayer.net/55418927-Fifth-international-conference-on-natural-polymers-bio-polymers-bio-materials-their-composites.html>>