

MARCELO VALERIO QUARTIERMEISTER

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONDICIONAMENTO E GRAU DE
GELIFICAÇÃO NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO EM
TUBOS DE PVC

SÃO PAULO
2009

MARCELO VALERIO QUARTIERMEISTER

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONDICIONAMENTO E GRAU DE
GELIFICAÇÃO NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO EM
TUBOS DE PVC

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

SÃO PAULO
2009

MARCELO VALERIO QUARTIERMEISTER

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONDICIONAMENTO E GRAU DE
GELIFICAÇÃO NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO EM
TUBOS DE PVC

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

SÃO PAULO
2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, especialmente:

Ao orientador Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön, por toda sua orientação e confiança durante este trabalho.

A todos os técnicos, alunos e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – PMT/EPUSP, por toda sua colaboração e ajuda nos ensaios necessários para a realização deste estudo.

A toda a equipe da TESIS Engenharia, pelo constante incentivo e colaboração em todos os aspectos fundamentais deste trabalho.

As empresas fabricantes de tubos que concordaram em participar deste estudo, pelo fornecimento de materiais.

A minha família e amigos, pela convivência, ajuda, suporte e orientação.

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo entender a influência do tempo de condicionamento e o grau de gelificação no resultado do ensaio de resistência ao impacto em tubos de PVC para água fria predial. Para este estudo, foram realizados os ensaios de impacto com diversos tempos de condicionamento, imersão em cloreto de metileno e o de DSC. Os resultados apontam que o tempo de condicionamento não influencia no ensaio de impacto e que a gelificação pode ser um fator importante e determinante na fratura dos tubos. Com isso, conclui-se que o trabalho atingiu o objetivo proposto.

Palavras-chave: PVC. Tubos. Impacto. Gelificação. DSC. Imersão em cloreto de metileno.

ABSTRACT

This work has as objective understanding the influence of conditioning time and the degree of gelation in the results of the impact resistance test of predial cold water PVC pipes for. For this study, the impact with different conditioning times, dichloromethane immersion and DSC tests were performed. The results indicate that the conditioning time does not influence the impact test and that the gelation can be an important and determinant factor on the fracture of the tubes. This indicates that the work reached the proposed objective.

Keywords: PVC. Tubes. Impact. Gelation. DSC. Dichloromethane immersion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Aparelhagem para o ensaio de impacto	22
Figura 2 - Pontas dos percussores metálicos	23
Figura 3 - Estrutura morfológica das partículas da resina de PVC	27
Figura 4 - Representação de parte da cadeia molecular do PVC encontradas nos domínios dos grãos	28
Figura 5 - Micrografia da resina de suspensão de PVC obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
Figura 6 - Micrografia da estrutura interna do grão de resina de suspensão de PVC obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
Figura 7 - Curva da energia no impacto por queda de peso em função do grau de gelificação	31
Figura 8 - Curva da resistência ao impacto Charpy em função do grau de gelificação	31
Figura 9 - Curva da variação da tensão circunferencial em função do grau de gelificação	32
Figura 10 - Curva da variação do limite de escoamento em função do grau de gelificação	32
Figura 11 - Curva da variação do grau de gelificação em função da temperatura de processamento.....	33
Figura 12 - Curva da variação do grau de gelificação em função da velocidade da rosca na extrusão	33
Figura 13 - Termograma de DSC para um composto de PVC processado.....	35
Figura 14 – Esquema de corte das barras de PVC para o ensaio de impacto	40
Figura 15 - Equipamento para ensaio de resistência ao impacto.....	41
Figura 16 – Esquema de montagem dos equipamentos para o ensaio de imersão em cloreto de metileno	43
Figura 17 - Becker com solução de cloreto de metileno e água.....	44
Figura 18 – Equipamento de banho ultratermostático utilizado no ensaio.....	44
Figura 19 - Prensa hidráulica utilizada para moldar as placas de PVC.....	47
Figura 20 - Primeira placa moldada apresentando grande degradação	48
Figura 21 - Placa degradada de PVC e sem fusão das camadas internas	49

Figura 22 - Placa sem fusão das camadas internas	49
Figura 23 – Corpo de prova fraturado no ensaio de impacto (1)	51
Figura 24 – Corpo de prova fraturado no ensaio de impacto (2)	51
Figura 25 – Resultado da amostra 5749 A no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada	53
Figura 26 – Resultado da amostra 5749 B no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada	53
Figura 27 – Resultado da amostra 5764 A no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada	54
Figura 28 - Resultado da amostra 5764 B no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada	54
Figura 29 - Termograma do PVC processado 1	57
Figura 30 - Termograma do PVC processado 2.....	57
Figura 31 - Curvas dos termogramas do ensaio de DSC fora do padrão	58
Figura 32 - Termograma da amostra 5749 A/S - 250	59
Figura 33 - Termograma da amostra 5749 B/S - 250	59
Figura 34 - Termograma da amostra 5764 A/S - 250	62
Figura 35 - Termograma da amostra 5764 B/S - 250	62
Figura 36 - Termograma da amostra 5764 B/M	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões das pontas dos percussores metálicos.....	23
Tabela 2 - Características do impacto.....	24
Tabela 3 - Número de corpos de prova para a realização do ensaio	24
Tabela 4 - Expressão de resultado do ensaio para TIR = 10% em função do número de impactos e de falhas	26
Tabela 5- Valores para o ângulo de chanfragem em função da espessura do tubo..	42
Tabela 6 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto	50
Tabela 7 - Codificação dos corpos de prova para o ensaio de imersão em cloreto de metileno	52
Tabela 8 - Tabela de codificação das amostras para o ensaio de DSC.....	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	PVC.....	13
3.2	Tubos.....	16
3.2.1	Concreto	16
3.2.2	Metais	17
3.2.3	Polímeros.....	17
3.3	Ensaio de verificação da resistência ao impacto	21
3.4	Processo de gelificação	27
3.4.1	Análise do grau de gelificação por DSC	34
3.4.2	Análise da gelificação por imersão em cloreto de metileno	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Materiais	38
4.2	Ensaio de impacto.....	39
4.2.1	Corpos de prova	39
4.2.2	Ensaaios e aplicações do método	40
4.3	Ensaio de imersão em cloreto de metileno	41
4.3.1	Corpos de prova	42
4.3.2	Ensaaios e aplicações do método	43
4.4	Ensaio de DSC	45
4.4.1	Corpos de prova	45
4.4.2	Ensaaios e aplicações do método	46
4.5	Ensaio de tenacidade à fratura - K_{IC}	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Ensaio de impacto.....	50
5.2	Ensaio de imersão em cloreto de metileno	52
5.3	Ensaio de DSC	55
6	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

A Tesis – Tecnologia de Sistemas em Engenharia – é a empresa responsável pela gestão técnica dos Programas Setoriais da Qualidade (PSQ) dentro do Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat (PBQP-H). A Tesis garante a conformidade do setor de construção civil, através de auditorias periódicas nas unidades fabris das empresas participantes do programa e da realização de ensaios laboratoriais de acordo com normas técnicas vigentes da ABNT.

O programa de tubos e conexões de PVC para sistemas hidráulicos prediais é um dos maiores e mais antigos do PBQP-H. A ABNT especifica duas normas para este setor que são a NBR 5648 para tubos de água fria e a NBR 5688 para tubos de esgoto sanitário. Dentro destas normas são especificados diversos ensaios como análise dimensional, teor de cinzas, classe de rigidez, estabilidade dimensional, entre outros. Ambas as normas são de 1999, e atualmente, estão na etapa de consulta nacional para sua atualização, que envolve a adição de novos ensaios como a determinação da presença de chumbo e verificação da resistência ao impacto.

O ensaio de verificação da resistência ao impacto em tubos para água fria já vem sendo avaliado pela Tesis há algum tempo na tentativa, de quando a nova norma entrar em vigor, todo setor já se apresente em conformidade. Embora o ensaio ainda não faça parte da NBR 5648, ele já vem sendo considerado como um dos critérios de avaliação do PBQP-H desde fevereiro de 2009. Já no caso dos tubos para esgoto sanitário, este ensaio é considerado como critério de avaliação desde maio de 2008, e todo setor já se apresenta em conformidade com a futura NBR 5688. O ensaio é relativamente simples. Temos um aparelho com tubo guia, por onde um percussor metálico cai em queda livre sem atrito e atinge o corpo de prova apenas com um impacto. A massa do percussor e sua altura de queda são específicas para cada diâmetro de tubo e especificados pela NBR 5648 e NBR 5688. O ensaio é realizado em corpos de prova a 0°C e eles podem ser condicionados, de acordo com a norma, em banho termoestabilizado por pelo menos 15 minutos, método utilizado pela

Tesis, ou em refrigerador por pelo menos 60 minutos. A amostra é considerada reprovada dependendo do número de quebras que apresentar no ensaio.

O condicionamento das amostras vem sendo um tema constante de discussão entre a Tesis e os fabricantes. Alguns fabricantes reprovados no ensaio de resistência ao impacto em tubos para água fria alegam que a razão de sua reprovação está no tempo em que as amostras estão ficando no condicionamento. Em razão deste problema, um dos fabricantes solicitou e acompanhou pessoalmente a repetição do ensaio em seus tubos. Eles tinham sido reprovados na primeira realização do ensaio, onde os tubos foram condicionados acima de 20 minutos. Na repetição do ensaio, no qual foi utilizado corpos de prova extraídos de barras de tubos do mesmo lote de produção, a amostra permaneceu por exatamente 15 minutos em condicionamento, a pedido do fabricante, e foi aprovada. Em função de todos estes fatos, começamos a monitorar o tempo de condicionamento em todos os ensaios e repetimos uma leva de ensaios em amostras reprovadas, onde o resultado foi que algumas dessas amostras acabaram sendo aprovadas. Estas informações nos levaram a acreditar que o tempo de condicionamento pode estar influenciando o resultado do ensaio.

Este trabalho foi realizado para solucionar este problema. Será feito o estudo da influência do tempo de condicionamento no ensaio de verificação da resistência ao impacto nos tubos para água fria. Outros ensaios também serão realizados para entender melhor a variação das propriedades mecânicas dos tubos de PVC, para tentar chegar a uma conclusão definitiva da razão de sua fratura e assegurar que o ensaio de resistência ao impacto esteja gerando resultados válidos.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do tempo de condicionamento e do grau de gelificação no resultado do ensaio de verificação da resistência ao impacto em tubos de PVC de água fria para instalações hidráulicas prediais, bem como entender as razões da fratura dos tubos ensaiados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

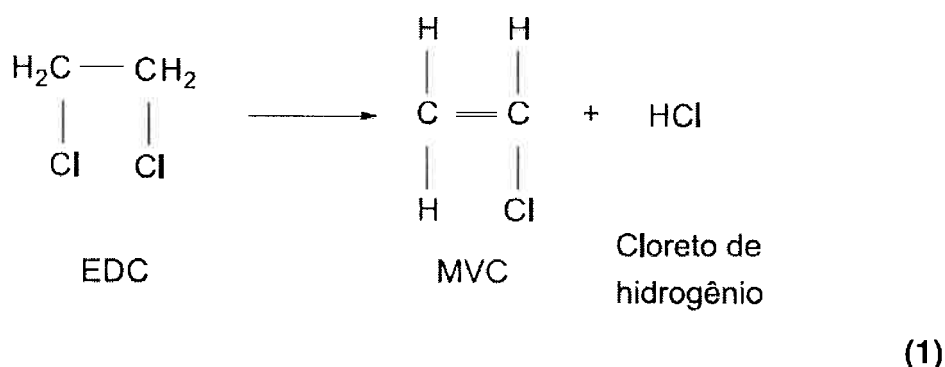
3.1 PVC

O PVC comum é um polímero termoplástico e amorfo. Diferentemente dos outros polímeros, ele não é 100% originado do petróleo. Mais da metade do seu peso (aproximadamente 57%) é composto de cloro. O restante de seu peso é constituído de eteno.

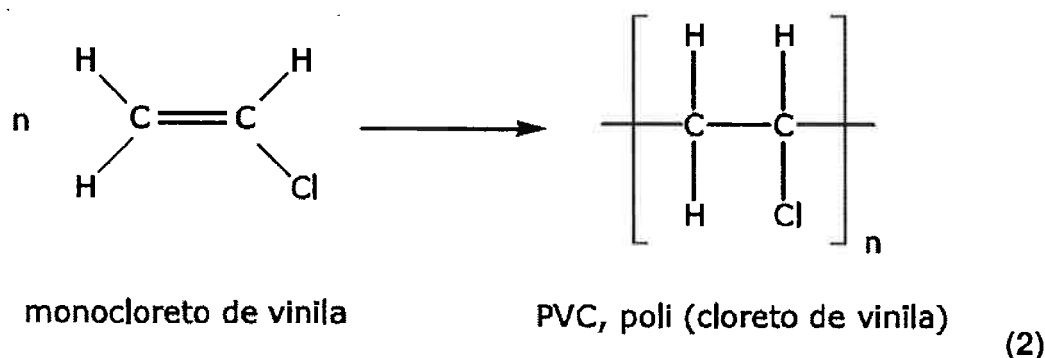
O cloro é obtido a partir do processo de eletrólise do cloreto de sódio. Este processo é caracterizado por uma reação química resultante da passagem de uma corrente elétrica por uma solução aquosa altamente concentrada de sal (salmoura). Este processo de eletrólise também resulta na produção de soda cáustica e hidrogênio. Já o eteno passa por um processo diferente. Primeiramente temos a destilação do óleo cru, obtendo-se a nata leve. A nata então passa pelo processo de craqueamento catalítico, onde moléculas grandes são quebradas em moléculas menores com ação de catalisadores para acelerar o processo, obtendo-se o eteno [1].

Em seguida temos a produção do dicloro etano. Existem duas rotas principais para a sua produção conhecidos como processo balanceado e rota do acetileno. A rota do acetileno não é muito utilizada em razão do alto custo do acetileno em relação ao eteno. O processo balanceado, mais utilizado, consiste de duas rotas interdependentes de produção. A primeira é conhecida como cloração direta. Nela o cloro reage com o eteno na fase líquida ou gasosa, dependendo da temperatura e pressão no processamento, obtendo-se o dicloro etano. A segunda é conhecida como oxicloração, onde o eteno reage com cloreto de hidrogênio, oxigênio e um catalisador de cloreto de cobre para a formação do dicloro etano.

O próximo passo é a produção do cloreto de vinila, monômero do PVC. O processo consiste no craqueamento do dicloro etano, onde temos a formação de ligação dupla entre os carbonos do dicloro etano, resultando no cloreto de vinila e cloreto de hidrogênio. Esta reação é esquematizada na **eq.(1)**.



Por ultimo finalmente temos a produção do PVC. O monômero cloreto de vinila sofre reação de polimerização em cadeia, onde temos a quebra da ligação dupla carbono-carbono e formação de longas cadeias poliméricas. A **eq.(2)** mostra o esquema simplificado desta reação.



Existem três mecanismos possíveis na polimerização em cadeia: via radicais livres, aniônica e catiônica, sendo que essas duas últimas não são utilizadas comercialmente para a polimerização do PVC.

Nos processos de polimerização, existem diversos meios em que às reações podem ocorrer. Temos a polimerização em suspensão, em massa, em emulsão e em solução. Aproximadamente 80% do PVC consumido do mundo é produzido por meio de polimerização em suspensão. Os outros meios são utilizados para fins específicos e de pouca representatividade no consumo total da resina.

No processo de polimerização em suspensão, o cloreto de vinila é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, também chamado dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres.

O PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade de a resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características e propriedades modificadas dentro de um amplo espectro em função da sua aplicação final, variando do rígido ao extremamente flexível. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação [2].

Suas aplicações vão desde tubos e perfis rígidos para Construção Civil, brinquedos, calçados e laminados flexíveis para armazenamento de sangue e plasma. O fato de que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres. A presença do átomo de cloro na sua estrutura molecular torna o PVC um polímero não propagante de chama, contribuindo para aplicações em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros residenciais [2-3].

3.2 Tubos

Tubos são utilizados para transporte de fluidos, gases, vapores e sólidos. O seu uso pode ser datado desde 3000 A.C, onde os Babilônios construíam sistemas de irrigação de barro e palha [4]. No século XIX, temos o nascimento da indústria de tubos de concreto e registros de sua utilização em sistemas de esgoto na Europa e Estados Unidos [5]. Já a partir da Segunda Guerra Mundial, temos o desenvolvimento dos polímeros e a produção de tubos de plásticos [6]. Atualmente temos tubos de diversos materiais, com inúmeras dimensões e para um amplo espectro de aplicações. A seguir vamos comentar alguns dos principais materiais empregados na fabricação de tubos e suas aplicações:

3.2.1 Concreto

Tubos de concreto têm longa tradição em obras de canalização de águas pluviais e esgoto sanitário. As vantagens de sua utilização estão relacionadas ao fato de o concreto ser um material rígido, não sujeito a ovalização ou esmagamento sob ação de cargas, garantindo a estabilidade de aterros e condições favoráveis de escoamento hidráulico. Estes tubos possuem excelente desempenho no transporte de líquidos agressivos de varias procedências, sendo ideal para esgotos sanitários, efluentes industriais e líquidos aquecidos e corrosivos. Como desvantagens podemos citar o elevado peso do concreto, a menor proteção térmica fornecida pelo material e o fato de que suas reformas e demolições normalmente são trabalhosas e caras [7].

3.2.2 Metais

Tubos metálicos já vêm sendo usados há muito tempo. Eles podem ser utilizados em diversas aplicações como condução de água e efluentes industriais, transporte de gases e líquidos e em trocadores de calor. Podemos encontrar tubos fabricados a partir de diversos metais como aço, ferro fundido, cobre e alumínio. Os tubos metálicos podem suportar altas temperaturas em comparação aos tubos poliméricos, possibilitam a condução de líquidos corrosivos e aguentam altas pressões durante sua operação [8]. Porém, estes tubos possuem algumas desvantagens. Os metais são mais caros que os polímeros, o processo de produção é mais complexo, são suscetíveis à corrosão e sua instalação é mais trabalhosa em razão do peso do tubo e a necessidade de solda.

3.2.3 Polímeros

Os materiais poliméricos é uma descoberta recente em comparação aos outros materiais. Com o desenvolvimento da indústria do polímero, eles começaram a substituir a cerâmica e os metais em diversas aplicações por serem mais baratos, mais leves e de fácil produção. Na indústria de tubulações não foi diferente. Hoje podemos encontrar tubos de diversos polímeros e para inúmeras utilizações. Entre as principais razões podemos citar o baixo custo relativo dos polímeros, a facilidade dos processos de fabricação e a grande variedade de materiais implicando em inúmeras propriedades mecânicas e químicas. Abaixo vamos descrever os principais polímeros utilizados atualmente e suas respectivas aplicações.

- **PVC**

O PVC foi um dos primeiros polímeros a ser utilizado na produção de tubos. Hoje, ele é o composto mais utilizado na fabricação de tubulações. Eles são utilizados em sistemas de drenagem residencial e industrial, redes de abastecimento de água, redes de esgoto sanitário, redes de irrigação e tubulações industriais. Por ser o mais antigo e mais utilizado polímero, os tubos de PVC são normalizados para a fabricação e desempenho em quase todas as suas aplicações, possuindo normas na ABNT, ASTM, ISO, ANSI, entre muitas outras instituições. As vantagens do PVC são: Resistência química e à corrosão que garante a longevidade de operação, leveza que resulta em uma maior produtividade de instalação e transporte, a sua flexibilidade que é vantajosa em aplicações enterradas, maior resistência à abrasão e desgaste e o fato de possuir junta elástica, que garante facilidade de execução e desempenho à estanqueidade [9].

- **Polipropileno**

Os tubos de polipropileno (PP) podem ser utilizados para a condução de diversos efluentes industriais, redes de água pluvial e em estações de tratamento de água e efluentes. Suas principais vantagens são: Excelente resistência química, boa resistência ao impacto, boa flexibilidade, boa estabilidade térmica, boa resistência à corrosão, atóxico, baixa absorção de umidade, antiaderente e boa resistência à abrasão [10].

- **Polietileno**

O polietileno de alta densidade (PEAD) é utilizado na fabricação de tubos para diversas aplicações. Entre algumas podemos citar o transporte de sólidos e dragagem, redes de abastecimento e distribuição de água, redes de distribuição de gás natural, redes de irrigação e instalações industriais. As suas vantagens são: Alta resistência química, alta resistência ao impacto, alta resistência à abrasão, alta resistência ao stress-cracking, imunidade à corrosão, excelentes características hidráulicas, flexibilidade, atoxidade, simples manuseio e instalação, leveza e alto índice de impermeabilidade a gases e vapores [11].

- **PET**

Hoje em dia podemos encontrar muitas marcas de tubos para instalações hidráulicas prediais de politereftalato de etileno (PET), principalmente para esgoto sanitário onde a pressão de serviço é menor em relação à água fria. A principal vantagem do PET em relação aos polímeros mais utilizados em tubulações é o preço. O PET também tem um atrativo ambiental, pois normalmente estes tubos são processados com material reciclado. Porém, não existe uma norma brasileira para estes tipos de tubos. Isto implica em tubos que não atendem aos requisitos de desempenho das normas para tubos já existentes, que significa que estes tubos provavelmente irão falhar durante a sua utilização.

- **PRFV**

O PRFV é um polietileno reforçado com fibra de vidro. Os tubos de PRFV podem ser utilizados para a condução de água, vinhaça e efluentes industriais. Existem diversas vantagens para a utilização desses tubos. O PRFV é inerte para os principais agentes corrosivos, não sofrendo nenhum tipo de corrosão que afetariam tubos metálicos. A superfície interna lisa de resina de poliéster oferece uma maior resistência à abrasão que os tubos metálicos. Os tubos podem ser utilizados em aplicações extremas suportando temperaturas de até 120°C. A superfície externa é composta por uma camada a base de resina termofixa, que confere aos tubos excelente resistência ao tempo. O PRFV é um dos materiais com menor coeficiente de rugosidade. Isto significa que as características hidráulicas do tubo mantêm-se inalteradas por toda vida útil da tubulação, não aumentando a perda de carga e mantendo a eficiência da tubulação [12].

- **CPVC**

O policloreto de vinila clorado (CPVC) é um PVC com maior adição de cloro em sua composição. Este cloro adicional garante ao CPVC a característica de resistir temperaturas mais elevadas em relação ao PVC comum [13]. Por esta razão ele é utilizado em tubos para condução de água quente e para sistemas de prevenção e combate a incêndios [14].

Estes tubos vêm substituindo os tubos de cobre na condução de água quente por algumas razões. Apesar dos tubos de cobre resistir a temperaturas mais elevadas que os de CPVC, o CPVC pode suportar temperaturas de até 80°C, mais que o suficiente para a condução de água quente.

A principal vantagem do CPVC está no manuseio e instalação. A sua instalação é bem mais simples não necessitando de soldagem e lixamento. A outra grande vantagem é a baixa perda de calor. Por este motivo o CPVC não necessita de revestimentos. No caso do cobre, normalmente é utilizado um revestimento de amianto para evitar a transferência de calor para a parede, que causaria rachaduras. A ultima vantagem é a boa resistência química do CPVC, não ocorrendo à corrosão do tubo [15].

- **PPR**

PPR significa polipropileno reticulado. Ele é um copolímero do polipropileno que apresenta algumas características interessantes para tubos. Assim como o CPVC, o PPR pode resistir a temperaturas mais elevadas que os polímeros comuns, podendo chegar a 95°C. Ele também vem substituindo os tubos de cobre para uso em sistemas prediais de água quente. Suas principais vantagens em relação aos tubos de cobre são: Não sofrer corrosão, melhor isolamento acústico, não necessitar de isolamento térmico, atoxidade, facilidade e rapidez na instalação, sua flexibilidade e seu baixo custo relativo [16].

3.3 Ensaio de verificação da resistência ao impacto

O ensaio de verificação da resistência ao impacto pode ser utilizado para analisar a adequação para uso como também a qualidade do processamento dos tubos de PVC. Este ensaio também pode fornecer uma medida relativa da resistência do material a fratura durante o manuseio, instalação e uso [6-17].

A descrição e metodologia do ensaio podem ser encontradas em diversas normas como a ASTM D2444, ISO 3127 e ABNT NBR 5648 e 5688. De acordo com estas normas, para a realização do ensaio, precisamos de um aparelho como o da figura 1.

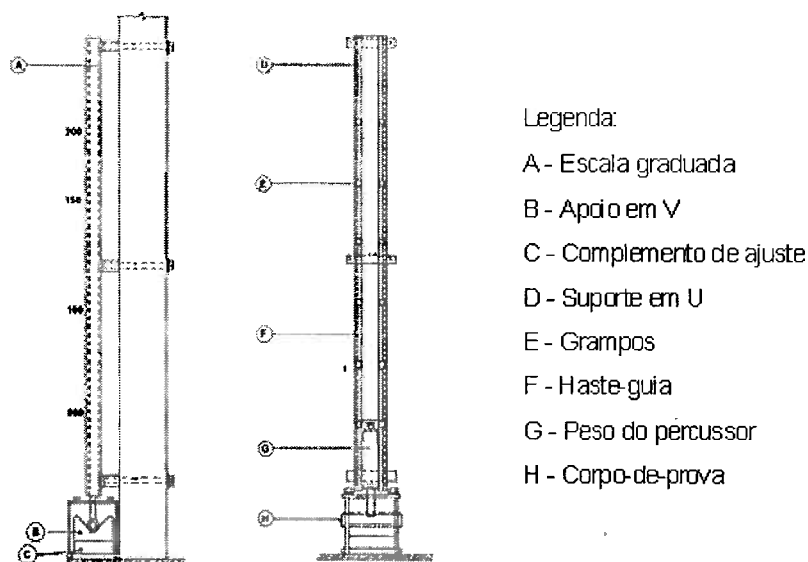
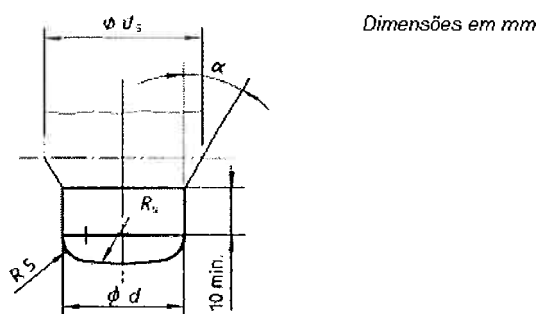
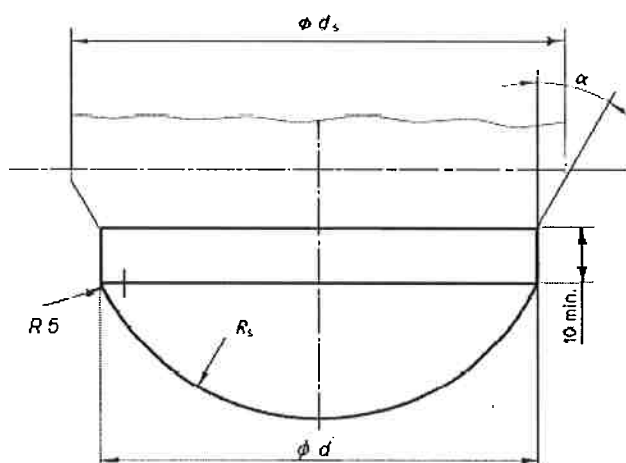


Figura 1 - Aparelhagem para o ensaio de impacto

O aparelho deve conter um tubo guia de metal ou plástico, que permita centrar o percussor durante a sua queda, com o mínimo de atrito. O percussor deve ser metálico com dimensões e geometrias especificadas pela figura 2 e tabela 1.



a) Tipo d25 (para percussores de massa 0,5 Kg e 0,8 Kg)



b) Tipo d90 (para percussores de massa igual ou maior que 1 Kg)

Figura 2 - Pontas dos percussores metálicos

Tabela 1 - Dimensões das pontas dos percussores metálicos

Tipo	R_s	d ± 1	d_s	α°
d25	50	25	livre	livre
d90	50	90	livre	livre

A massa do percussor e o número de corpos-de-prova a serem ensaiados dependem do diâmetro externo do tubo e são definidos pela tabela 2 e tabela 3 respectivamente.

Tabela 2 - Características do impacto

Diâmetro externo DE	Massa do percussor kg $\pm$ 0,005 Kg	Quantidade de impactos	Altura de queda m
20	0,5	1	0,4
25	0,5		0,5
32	0,5		0,6
40	0,5		0,8
50	0,5	3	1,0
60	0,8		1,0
75	0,8	4	1,0
85	0,8		1,1
110	1,0	6	1,6

Tabela 3 - Número de corpos de prova para a realização do ensaio

DE	Número de corpos-de-prova
20	40
25	40
32	40
40	40
50	15
60	15
75	12
85	12
110	8

O aparelho também deve conter um dispositivo de frenagem que impeça o percussor de dar mais de um impacto por queda no corpo-de-prova.

O ensaio é realizado a uma temperatura de $(0 \pm 1) ^\circ\text{C}$ em pedaços de tubos com comprimento de $200 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ cortados a partir de barras selecionadas aleatoriamente de um lote de tubos. Os corpos-de-prova podem ser condicionados em banho termoequilizado por pelo menos 15 minutos ou em refrigerador, por pelo menos 60 minutos.

Cada corpo-de-prova é então colocado no aparelho e deve ser ensaiado em até 10 segundos após a sua retirada do condicionamento. No caso de amostras que requerem mais de um impacto, caso o tempo para realizar todos os impactos em um corpo-de-prova for maior que o tempo especificado, é necessário um novo condicionamento do corpo-de-prova no máximo 10 segundos após o último impacto, por no mínimo cinco minutos.

O número de impactos que um corpo-de-prova sofre junto com a altura de queda do percussor também dependem do diâmetro externo do tubo e estão especificados na tabela 2. Após a realização do ensaio, verifica-se a ocorrência de fissuras, trincas, furos ou quebras em cada corpo-de-prova. Eventuais depressões na região do impacto não devem ser consideradas como falha.

O resultado do ensaio é obtido de acordo com o número de impactos realizados em todos os corpos-de-prova e pelo número de falhas verificadas conforme a tabela 4.

Tabela 4 - Expressão de resultado do ensaio para TIR = 10% em função do número de impactos e de falhas

Nº de impactos	Nº de falhas		
	(Região I)	(Região II)	(Região III)
25	0	1 a 3	4
26 a 32	0	1 a 4	5
33 a 39	0	1 a 5	6
40 a 48	1	2 a 6	7
49 a 52	1	2 a 7	8
53 a 56	2	3 a 7	8
57 a 64	2	3 a 8	9
65 a 66	2	3 a 9	10
67 a 72	3	4 a 9	10
73 a 79	3	4 a 10	11
80	4	5 a 10	11
81 a 88	4	5 a 11	12
89 a 91	4	5 a 12	13
92 a 97	5	6 a 12	13
98 a 104	5	6 a 13	14
105	6	7 a 13	14
106 a 113	6	7 a 14	15
114 a 116	6	7 a 15	16
117 a 122	7	8 a 15	16
123 a 124	7	8 a 16	17

NOTA Os valores expressos nas regiões I e III da Tabela A.3, foram calculados conforme a seguir:

$$\text{Região I} = np - 0,5 - u[np(1 - p)]^{0,5}$$

$$\text{Região III} = np + 0,5 + u[np(1 - p)]^{0,5}$$

Onde:

u é 1,282 (coeficiente unilateral da distribuição t-Student para 90 % de confiança com infinitos graus de liberdade)

p é 0,10 (TIR)

n é número de impactos

Se a amostra se enquadrar na região I, ela deve ser considerada aprovada. Caso ela se enquadre na região II, à amostra é considerada aprovada com restrição. Quando a amostra se enquadrar na região III, ela é considerada reprovada no ensaio [18].

3.4 Processo de gelificação

Tubos de PVC são processados a partir da resina produzida por polimerização em suspensão. Esta resina, após seu processo de síntese, se apresenta na forma de pó. A este pó são incorporados diversos aditivos como estabilizantes, cargas e auxiliares de processamento obtendo-se um composto de PVC chamado de dry-blend.

A resina de PVC do tipo suspensão apresenta uma estrutura morfológica um tanto quanto complexa, com grau de cristalinidade de 5 a 10%. A resina é constituída de grãos com tamanho médio entre 100 e 150 μm . Estes grãos, por sua vez, são constituídos por inúmeras partículas de tamanho entre 1 e 2 μm chamadas de partículas primárias. Já as partículas primárias são compostas por domínios cujo tamanho varia entre 100 e 300 Å, que são formados a partir de regiões cristalinas, constituídas de estruturas lamelares de cadeias sindiotáticas de tamanho entre 50 e 100 Å, interconectadas por segmentos de cadeias desordenadas da região amorfa. As figuras 3 e 4 ilustram a morfologia da resina de PVC.

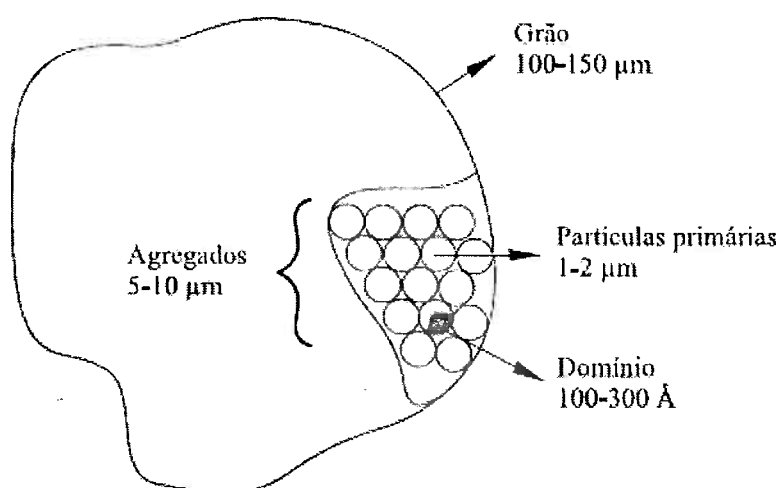


Figura 3 - Estrutura morfológica das partículas da resina de PVC

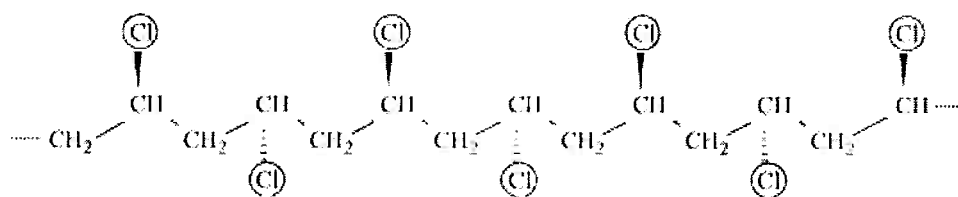


Figura 4 - Representação de parte da cadeia molecular do PVC encontradas nos domínios dos grãos

Os grãos da resina de suspensão apresentam uma superfície rugosa e irregular devido ao aglomerado de partículas primárias. A micrografia da figura 5, obtida por MEV, demonstra esta rugosidade. Já na figura 6, temos uma micrografia da estrutura interna do grão, onde podemos notar a porosidade interna presente no grão da resina. Esta porosidade se deve aos espaços vazios presentes entre os aglomerados de partículas primárias.

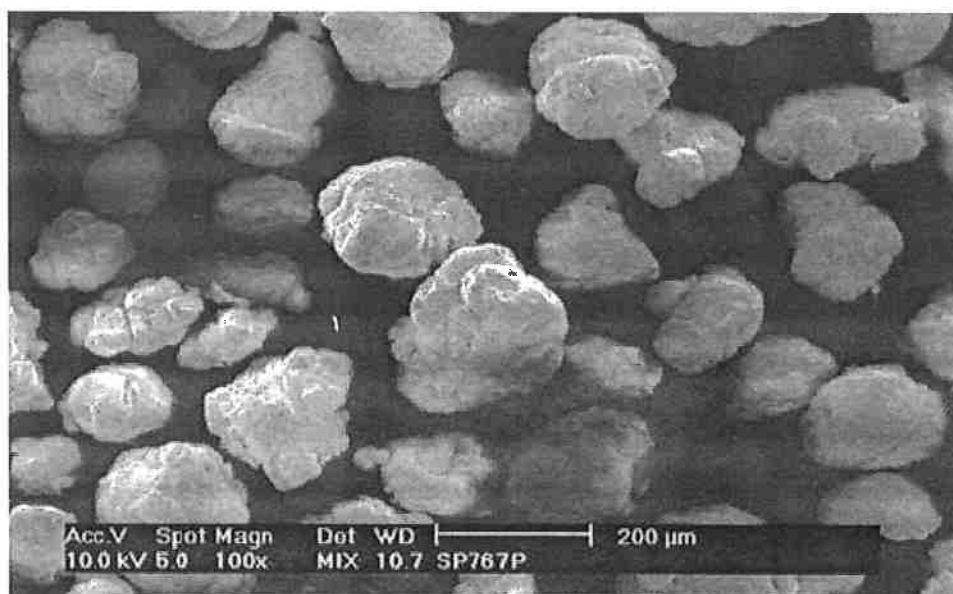


Figura 5 - Micrografia da resina de suspensão de PVC obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

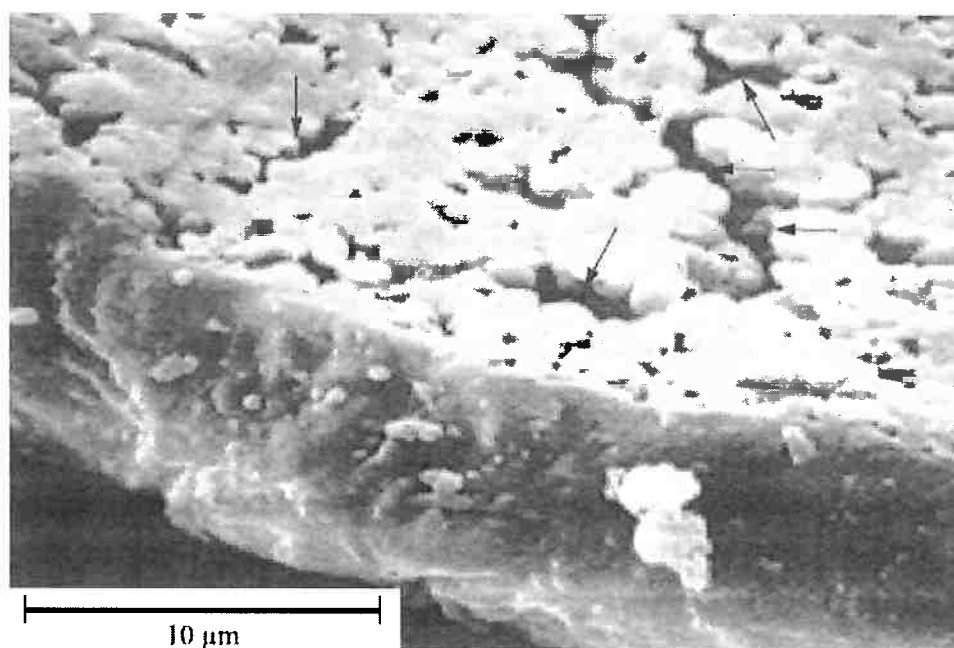


Figura 6 - Micrografia da estrutura interna do grão de resina de suspensão de PVC obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As resinas de PVC sofrem um processo de gelificação e fusão quando aquecidas durante seu processamento. Esta resina apresenta algumas peculiaridades no seu processo de fusão ou plastificação que a difere dos demais termoplásticos. Antes de ocorrer à fusão completa da resina durante seu processamento, uma etapa conhecida como gelificação acontece e é fundamental para que a resina se torne uma massa fundida e processável.

As condições de operação e o ambiente termomecânico gerado durante o processamento modificam a estrutura de partículas granulares. A identidade dos grãos, partículas primárias e a região cristalina são destruídas durante o processo de gelificação e fusão. Já o resfriamento pós-fusão proporciona a formação de uma rede tridimensional de cadeias emaranhadas e com regiões ordenadas. Este fenômeno se denomina cristalização secundária, onde os cristais formados são menos perfeitos que aqueles obtidos durante a formação de domínios originais. Desta maneira, a resina de suspensão de PVC perde suas características morfológicas após seu primeiro processamento. A resina processada passa a ter uma morfologia completamente diferente da original.

O processo de gelificação deve ser descrito com uma desintegração de vários níveis morfológicos através da combinação de temperatura, pressão e tensão local acompanhado pelo desenvolvimento de um fundido mais ou menos homogêneo e, com o resfriamento, o desenvolvimento de uma cristalização secundária.

As propriedades mecânicas do produto final estão diretamente relacionadas com os parâmetros de processamento e o processo de gelificação é o principal elo entre esta relação. O grau de gelificação é um parâmetro importante já que pelo seu controle, este irá influenciar de maneira significativa as propriedades mecânicas do produto final [19].

Allsopp sugere que em equipamentos industriais tais como as extrusoras de rosca dupla, o mecanismo de fusão inclui compactação (C), densificação (D), fusão (F) e alongação (E) dos grãos de PVC, mecanismo conhecido como CDFE. Inicialmente, os grãos são compactados, densificados e sua porosidade interna é progressivamente eliminada com aumento da pressão e da temperatura, então se inicia um processo de fusão intra-granular [20].

O grau de gelificação afeta de maneira diferente as propriedades dos tubos extrudados. A resistência à pressão hidrostática interna aumenta com o aumento do grau de gelificação. Já propriedades como resistência ao impacto e tenacidade à fratura aumentam com o aumento do grau de gelificação até um valor ótimo, que esta por volta de 60 a 70% de gelificação. Porém alguns parâmetros, como o limite de escoamento, são independentes do grau de gelificação. As figuras abaixo demonstram a influência do grau de gelificação em algumas propriedades mecânicas [21].

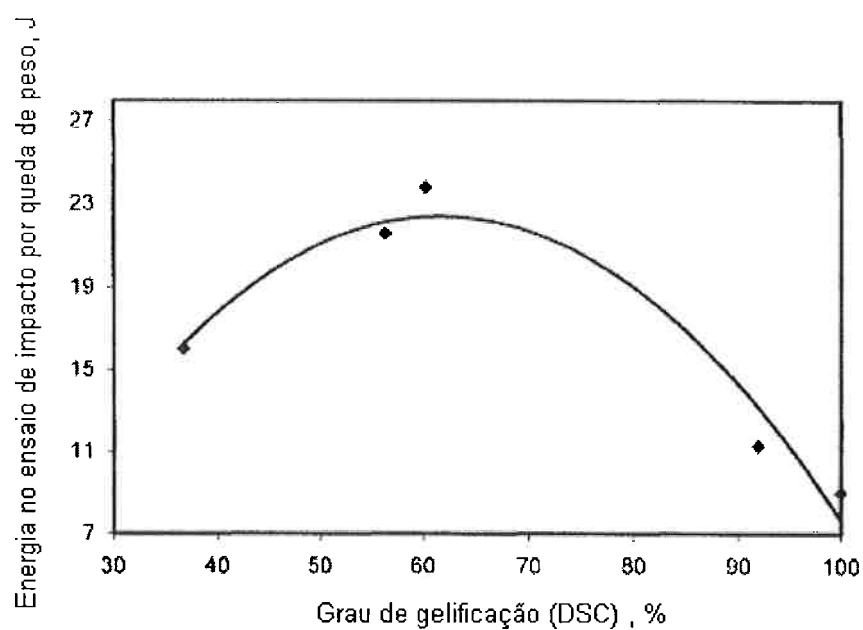


Figura 7 - Curva da energia no impacto por queda de peso em função do grau de gelificação

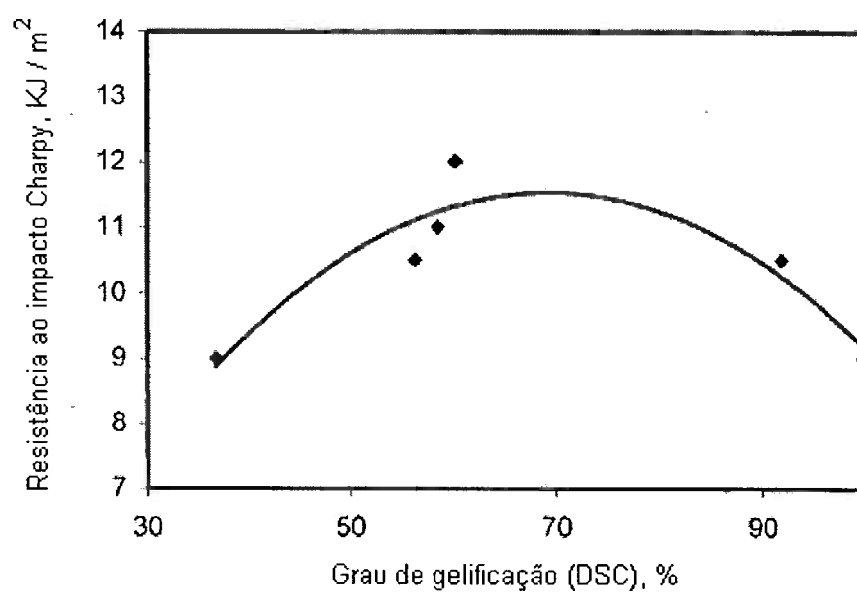


Figura 8 - Curva da resistência ao impacto Charpy em função do grau de gelificação

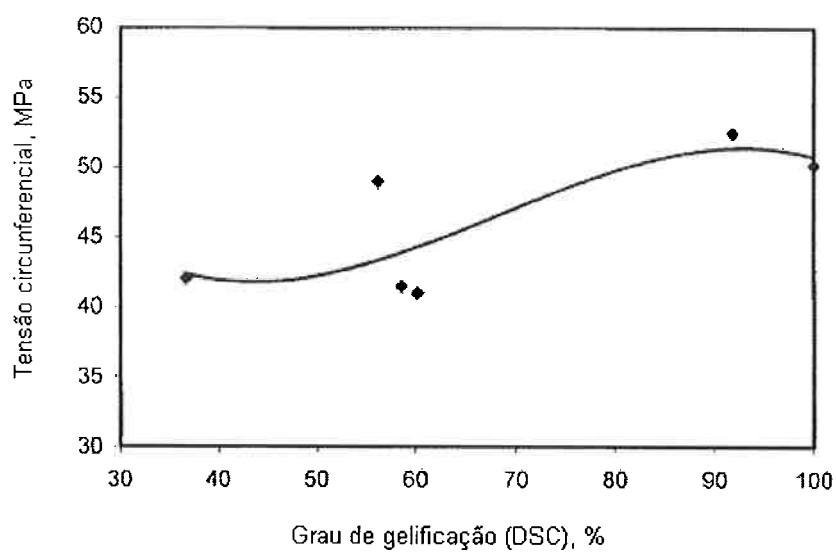


Figura 9 - Curva da variação da tensão circunferencial em função do grau de gelificação

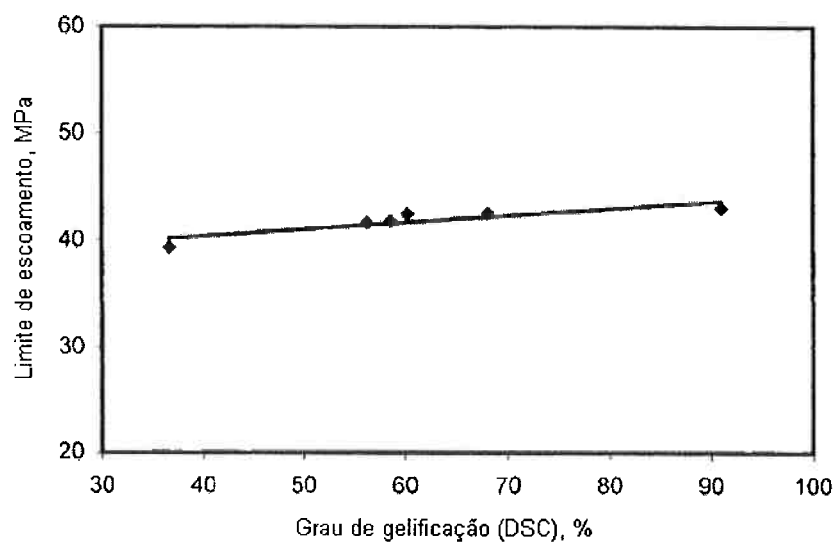


Figura 10 - Curva da variação do limite de escoamento em função do grau de gelificação

Já as figuras abaixo mostram a influência de alguns parâmetros de processamento no grau de gelificação do produto final.

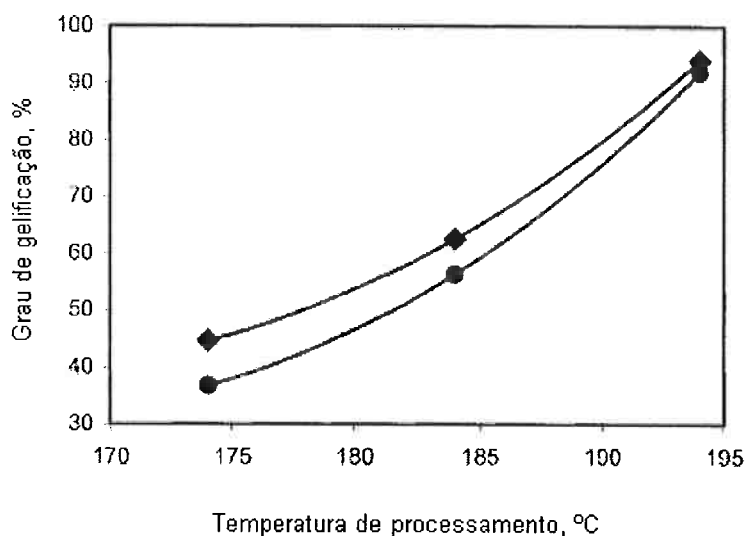


Figura 11 - Curva da variação do grau de gelificação em função da temperatura de processamento

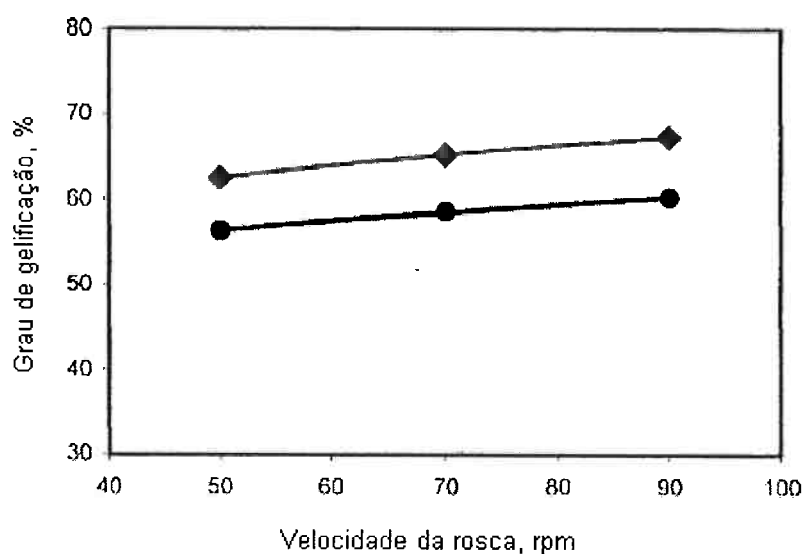


Figura 12 - Curva da variação do grau de gelificação em função da velocidade da rosca na extrusão

Durante o ensaio de impacto de compostos de PVC a tensão aplicada provoca a formação de pequenos vazios estruturais entre as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão, sendo que estes pequenos vazios estruturais ajudam a dissipar as tensões aplicadas. Porém, se o grau de gelificação é baixo, as tensões aplicadas podem ser suficientes para separar as partículas primárias, uma vez que a ligação entre as mesmas é fraca, fazendo com que o material sofra fratura com facilidade apresentado baixa resistência ao impacto.

No grau de gelificação ótimo, as partículas primárias remanescentes apresentam o máximo grau de coesão, com forças de ligação extremamente fortes, persistindo na estrutura interna do composto os pequenos vazios estruturais que atuam como aliviadores, porém neste caso as forças de ligação são capazes de resistir à tensão aplicada, elevando a resistência ao impacto para um máximo. Para valores acima do grau de gelificação ótimo tem-se uma matriz vítrea de PVC sem vazios estruturais. Neste caso, o mecanismo de alívio de tensões não ocorre e o composto rompe-se de forma frágil devido à concentração de tensões e propagação facilitada da fratura, apresentando o composto baixa resistência ao impacto.

Para analisar o processo de gelificação existem diferentes técnicas que nos fornecem diversos dados relativo à gelificação da resina de PVC. Para monitorar a evolução da morfologia e o comportamento de gelificação e fusão é utilizado a reometria de torque associado a microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para determinar o grau de gelificação da resina podemos utilizar a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a reometria capilar ou a reometria rotacional. Por último, podemos analisar a homogeneidade do processo de gelificação ao longo de um tubo extrudado através do teste de imersão em cloreto de metileno [19].

3.4.1 Análise do grau de gelificação por DSC

A técnica de DSC mede o fluxo de calor quando uma amostra é submetida a um programa de temperatura, ou seja, submetida a aquecimento ou resfriamento. O calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) pela amostra é registrado através de um termograma [22].

As transições térmicas decorrentes de alterações físicas e químicas que ocorrem durante o aquecimento ou o resfriamento da amostra estão relacionadas com a perda ou ganho de energia ou com mudanças na capacidade calorífica específica da amostra.

As transições são, geralmente, observadas através de picos ou degraus na curva do termograma obtido. A integração do pico, ou seja, a área sob o pico, fornece a energia necessária para a transição.

Gilbert e Vyvoda foram os primeiros a identificar dois picos endotérmicos para compostos de PVC processados, ou seja, que foram submetidos ao processo de extrusão. Estes picos são ilustrados como A e B na figura 13, e representam o comportamento complexo de fusão para compostos de PVC já processados [23].

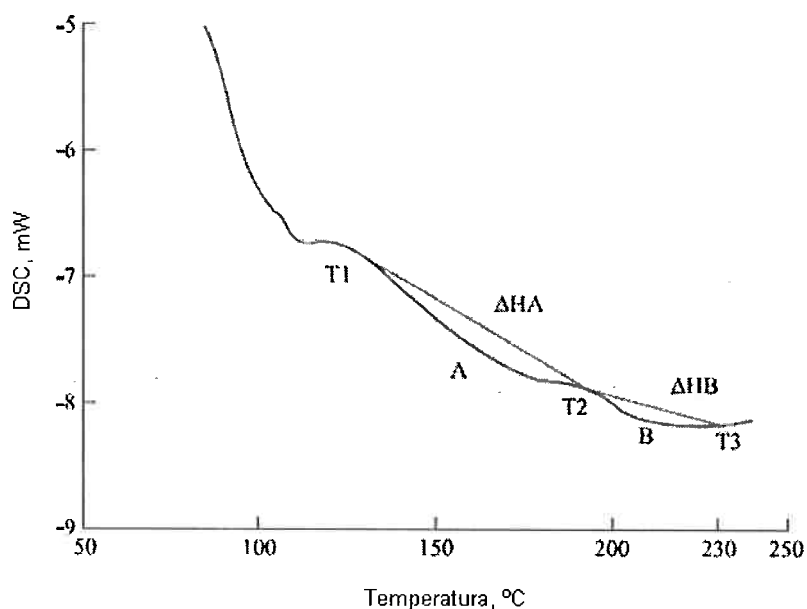


Figura 13 - Termograma de DSC para um composto de PVC processado

O pico B, que ocorre em temperaturas mais elevadas, é consequência da fusão dos cristais primários formados durante a polimerização e que são cristais originalmente lamelares. O pico A, por sua vez, que ocorre em temperaturas mais baixas, representa a fusão dos cristais secundários, gerados durante o resfriamento de amostras já processadas.

A temperatura T2, que ocorre exatamente entre o final do pico A e início do pico B, deve ser considerada uma medida direta da máxima temperatura de fusão alcançada durante o processamento.

Estando o processo de gelificação relacionado com a destruição dos cristais primários formados durante a polimerização, quanto maior o grau de gelificação e também a temperatura de processamento maior será esta destruição e menor será a área do pico B. O processo de gelificação também está relacionado com a formação dos cristais secundários. Os aumentos do grau de gelificação e da temperatura de processamento tendem a aumentar a formação dos cristais secundários e aumentar a área do pico A [19].

Segundo Fillot, sendo a área do pico A correspondente a variação de entalpia ΔH_A e sendo a área do pico B correspondente à variação de entalpia ΔH_B , a razão de entalpias fornece o grau de gelificação através da expressão da **eq.(3)** [24].

$$\% \text{ Gelificação} = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_A + \Delta H_B} \quad (3)$$

3.4.2 Análise da gelificação por imersão em cloreto de metileno

A homogeneidade das propriedades mecânicas e suas variações ao longo do comprimento de um tubo de PVC extrudado dependem da homogeneidade da gelificação. Esta homogeneidade pode ser avaliada através da imersão de uma amostra de produto final em cloreto de metileno, que tende a atacar quimicamente a amostra.

Dependendo da temperatura de processamento, os produtos de PVC apresentam vários níveis de resistência ao cloreto de metileno. As amostras de PVC processadas em diferentes condições, apresentam diferenças significantes quanto à resistência química a solventes como o cloreto de metileno, que está relacionada com o processo de gelificação.

Se o grau de gelificação do composto for elevado, sua resistência ao cloreto de metileno também será alta, sofrendo apenas um inchamento uniforme. Porém, se um composto de PVC apresentar um reduzido grau de gelificação, a imersão deste composto no cloreto de metileno provoca a separação das partículas primárias que estão parcialmente sinterizadas sendo, portanto, fortemente atacado e apresentando baixa resistência química a este solvente.

O aquecimento não homogêneo do polímero, bem como o transporte não estável do polímero fundido nos canais da rosca e na matriz da extrusora pode originar instabilidades no processo de extrusão e estas instabilidades podem gerar variações locais no grau de gelificação.

O grau de gelificação na camada central, ao longo da espessura do tubo de PVC, deve ser de 4 a 10% menor que em camadas mais externas do tubo. O teste de cloreto de metileno traz resultados satisfatórios para graus de gelificação entre 45 a 50%.

Uma importante limitação do teste de imersão em cloreto de metileno é que este não pode diferenciar amostras que alcançaram elevado grau de gelificação. A razão é que o cloreto de metileno não produz um ataque superficial para graus de gelificação acima de um grau moderado [19].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais para a realização deste estudo:

- **Barras de tubos de PVC:** 60 barras de 1m de comprimento do mesmo lote de fabricação (mesma extrusora e data de fabricação) de tubos de PVC para água fria predial. Os tubos apresentam coloração marrom e classificados como DE 25 (tubos para água fria com diâmetro de $25 + 0,2$ mm) conforme ABNT 5648. As barras foram fornecidas pelo **fabricante A** (a cada fabricante foi determinada uma letra de identificação em função da necessidade de manter sigilo em relação aos resultados de ensaio). Este material foi utilizado nos ensaios de **resistência ao impacto, DSC e imersão em cloreto de metileno**.
- **Barras de tubos de PVC:** 60 barras de 1m de comprimento do mesmo lote de fabricação (mesma extrusora e data de fabricação) de tubos de PVC para água fria predial. Os tubos apresentam coloração marrom e classificados como DE 25 (tubos para água fria com diâmetro de $25 + 0,2$ mm) conforme ABNT 5648. As barras foram fornecidas pelo **fabricante B** (a cada fabricante foi determinada uma letra de identificação em função da necessidade de manter sigilo em relação aos resultados de ensaio). Este material foi utilizado nos ensaios de **resistência ao impacto, DSC e imersão em cloreto de metileno**.
- **Composto de PVC:** 1 kg de composto de PVC sem pigmentos, de cor branca, fornecido pelo **fabricante A**. O composto é utilizado para a extrusão de tubos de PVC para água fria predial. Este material seria utilizado no ensaio de K_{IC} .

- **Composto de PVC:** 1 kg de composto de PVC com pigmentos, de cor marrom, fornecido pelo **fabricante B**. O composto é utilizado para a extrusão de tubos de PVC para água fria predial. Este material seria utilizado no ensaio de K_{IC} .

Por composto de PVC entende-se a resina base de PVC, acrescida de aditivos como estabilizantes, cargas e auxiliares de processamento, podendo ou não conter pigmentos.

Os compostos foram recebidos dos fabricantes na forma de pó e mantidos na sua embalagem original em sala com temperatura ambiente.

4.2 Ensaio de impacto

4.2.1 Corpos de prova

Os corpos de prova para o ensaio de impacto foram retirados das barras fornecidas pelos fabricantes. Cada amostra foi codificada a mão e recebeu uma numeração para sua identificação. A amostra do fabricante A recebeu a codificação 620/5749 e a do fabricante B 620/5764. O número 620 representa o setor de tubos e conexões de PVC dentro da empresa TESIS enquanto que o restante da numeração identifica a amostra dentro deste setor. Para ambas as amostras, foram selecionadas as barras com data e horário de extrusão os mais próximos possíveis, para tentar assegurar uma semelhança nas propriedades mecânicas de cada barra.

Conforme a norma ABNT NBR 5648, os corpos de prova para o ensaio devem ter 20 cm de comprimento. Como as barras fornecidas são de 1 m, cada barra forneceu cinco corpos de prova. Cada um dos cinco corpos de prova de uma barra será ensaiado em um tempo de condicionamento diferente para efeito de comparação de resultados. A figura 14 mostra como foi realizado o corte de cada barra. Para o preparo dos corpos de prova, foi utilizado a máquina de corte da oficina mecânica da TESIS.

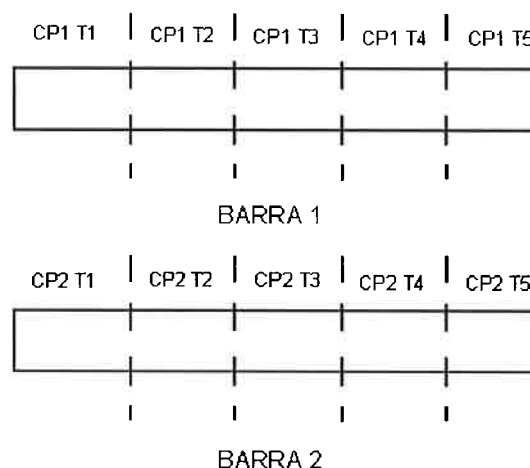


Figura 14 – Esquema de corte das barras de PVC para o ensaio de impacto

Para cada amostra, foi cortado um total de 200 corpos de prova, totalizando cinco jogos de 40 corpos de prova, para realizar o ensaio em cinco tempos de condicionamento diferentes.

4.2.2 Ensaios e aplicações do método

Os condicionamentos foram realizados na TESIS em um freezer marca Metal Frio, modelo DA 420B contendo um recipiente com água e gelo. Para garantir a temperatura do banho de $(0 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ conforme a norma ABNT NBR 5648, foi utilizado um termopar marca Instrutherm, modelo TH-1300 toda vez que um jogo de corpos de prova foi inicialmente colocado no banho. Para assegurar que todos os 40 corpos de prova ficassem o mesmo tempo no condicionamento, foi medido o tempo gasto para ensaiar um corpo de prova utilizando um cronômetro. O tempo médio

registrado foi de 10 segundos por corpo de prova. Por esta razão, um corpo de prova era colocado no banho a cada dez segundos e retirado do banho para ensaio na mesma ordem.

O ensaio foi realizado no laboratório da TESIS em uma máquina de impacto marca Hammel Maskinfabrik A/S, modelo VD 0753B (figura 15).



Figura 15 - Equipamento para ensaio de resistência ao impacto

Como ambas as amostras são de classificação DE 25, foi utilizado uma ponteira do tipo d25 com massa de 0,5 kg e altura de queda de 0,5 m, conforme a norma ABNT NBR 5648.

4.3 Ensaio de imersão em cloreto de metileno

O ensaio de imersão de cloreto de metileno não está especificado nas normas de tubos para água fria predial como a ABNT NBR 5648. Este ensaio foi realizado apenas para efeito deste estudo. Para seguir uma norma técnica, este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 7665. Esta norma é referente a tubos de PVC para adução e distribuição de água do tipo DEFOFO. A NBR 7665 segue as mesmas linhas de ensaio da norma ISO 9852, referente ao ensaio de imersão em cloreto de metileno para tubos de PVC rígidos em geral [25].

4.3.1 Corpos de prova

Os corpos de prova utilizados no ensaio de imersão em cloreto de metileno foram os mesmo corpos de prova de 20 cm de comprimento do ensaio de resistência ao impacto. Foram utilizados dois corpos de prova de cada amostra. Foi selecionado um corpo de prova que sofreu fratura no ensaio de impacto e outro que não para efeito de análise e comparação. Para poder analisar também as camadas internas dos tubos em relação ao processo de gelificação, todos os corpos de prova foram enviados para a realização de chanfros em uma de suas extremidades. A empresa responsável pelos chanfros foi a Werkfer Indústria Metalúrgica Ltda. Cada chanfro foi realizado em um torno mecânico com rotação de 40 rpm. O chanfro foi realizado com baixa rotação para não gerar calor, que poderia resultar em mudanças no grau de gelificação da amostra. O ângulo de cada chanfro foi de 10° conforme ABNT NBR 7665. Este ângulo depende da espessura do tubo conforme mostra a tabela 5.

Tabela 5- Valores para o ângulo de chanfragem em função da espessura do tubo

Espessura do tubo (e) mm	Ângulo de chanfragem °
$e < 8$	10
$8 \leq e < 16$	20
$e \geq 16$	30

4.3.2 Ensaios e aplicações do método

De acordo com o anexo C da norma ABNT NBR 7665, o ensaio é realizado imergindo um corpo de prova de comprimento específico, chanfrado em uma de suas extremidades em relação a um ângulo especificado em função de sua espessura, por um tempo de (30 ± 1) min em cloreto de metileno a uma temperatura de $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$, com o objetivo de verificar se o PVC é atacado pelo cloreto de metileno nesta temperatura. Para minimizar a evaporação do cloreto de metileno, a superfície deste no recipiente de ensaio deve ser coberta por uma camada de água. Ao se retirar o segmento após a imersão no cloreto de metileno deve-se permitir que este escorra dentro desta camada de água antes de retirá-lo completamente do recipiente e secá-lo para realizar a avaliação visual. A figura 16 esquematiza como devem ser montados os equipamentos para a realização do ensaio.

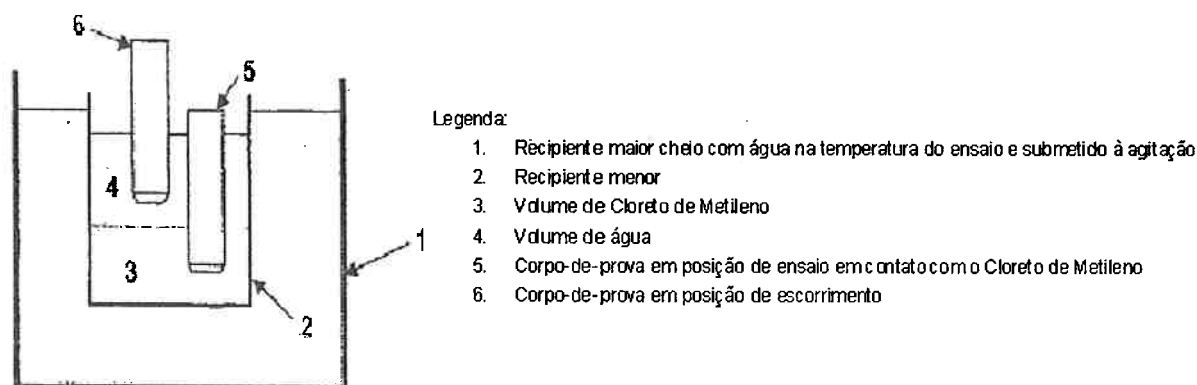


Figura 16 – Esquema de montagem dos equipamentos para o ensaio de imersão em cloreto de metileno

O corpo de prova é considerado aprovado se não apresentar sinais de ataque em qualquer parte de sua superfície. O inchamento do corpo de prova não é considerado como ataque. No caso da ocorrência de ataques na superfície do corpo de prova, ele deve ser considerado reprovado [26].

O ensaio foi realizado na Tesis em um becker de 2000 ml da marca Germany, imerso em banho termoestabilizado com agitação no equipamento de banho ultratermostático com circulador da marca Quimis modelo Q 214M2. As figuras 17 e 18 mostram os equipamentos utilizados para este ensaio.



Figura 17 - Becker com solução de cloreto de metileno e água



Figura 18 – Equipamento de banho ultratermostático utilizado no ensaio

O becker continha 500 ml de cloreto de metileno na sua parte inferior e 1000 ml de água deionizada na superior. O cloreto de metileno utilizado foi o da marca Anidrol, lote 19880, P.M. 84,93 com data de validade 10/2012. A água deionizada foi obtida na própria TESIS, através de um sistema de filtros presentes na empresa. A solução para o ensaio estava com temperatura de $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$. As extremidades que serão analisadas ficaram em contato com a solução de cloreto de metileno por 30 minutos. Em seguida os corpos de prova ficaram em contato com a água por 20 minutos para escorrer o cloreto de metileno. Por último, todos os corpos de prova foram secos ao ar livre por uma hora. Este procedimento foi repetido com a outra extremidade de todos os corpos de prova.

4.4 Ensaio de DSC

4.4.1 Corpos de prova

O material para a realização do ensaio de DSC foi retirado dos corpos de prova utilizados no ensaio de impacto. Para cada amostra de tubos, foram separados dois corpos de prova, onde um deles sofreu fratura no ensaio de impacto e o outro não, para efeito de comparação. Como sabemos que o grau de gelificação não é homogêneo ao longo da espessura do tubo, O DSC será realizado em camadas da superfície e em camadas internas de todas as amostras.

O preparo foi realizado no laboratório de engenharia de macromoléculas do PMT/EPUSP. Para o ensaio de DSC, é necessário colocar entre 5 e 6 mg de material em um recipiente de alumínio fornecido pelo próprio técnico do DSC. Para raspar as amostras de tubos, foi utilizado um estilete do laboratório. Nas amostras não fraturadas, foi descartado as primeiras raspas superficiais que possam ter sofrido influências externas. Para as amostras de DSC das camadas internas, o tubo foi raspado até atingir metade de sua espessura aproximadamente. As raspas foram então colocadas no recipiente de alumínio e pesadas em balança analítica marca Marte, modelo AR 2140. Os recipientes foram então tampados utilizando um aparelho adequado para esta função. Todas as massas obtidas foram anotadas para efeito de calibração durante o ensaio de DSC. O preparo das amostras fraturadas foi o mesmo. A única diferença foi que a região raspada era adjacente à trinca do tubo.

4.4.2 Ensaios e aplicações do método

O ensaio foi realizado no laboratório de análises térmicas do PMT/EPUSP no aparelho marca Shimadzu, modelo DSC-50. O aparelho utiliza atmosfera de nitrogênio e vazão de gás de 10 ml/min. Foram utilizadas duas faixas de temperatura para o ensaio. Primeiramente foram ensaiadas quatro amostras em temperaturas entre 20 e 250°C. Após analisar os termogramas destas amostras, constatou-se a necessidade de repetir o ensaio até a temperatura de 300°C. A razão para repetir o ensaio está relacionada com o fato de não conseguir visualizar o segundo pico endotérmico de fusão (ΔH_B) por inteiro em algumas amostras. A taxa de aquecimento utilizada em ambos os ensaios foi de 10 graus/min. Após a obtenção dos termogramas no DSC, foi utilizado o software TA Analysis do próprio equipamento para calcular algumas áreas do gráfico necessárias para análises posteriores.

4.5 Ensaio de tenacidade à fratura - K_{IC}

No começo deste estudo, um dos ensaios planejados era o de tenacidade à fratura – K_{IC} . Para o preparo deste ensaio, era necessário moldar uma placa a partir do composto de PVC. A placa seria moldada em prensa hidráulica marca Sirma, modelo HB-E (figura 19) no laboratório de processamento de materiais poliméricos do PMT/EPUSP.



Figura 19 - Prensa hidráulica utilizada para moldar as placas de PVC

Esta placa moldada seria cortada em corpos de prova para o ensaio e os entalhes seriam usinados no próprio corpo de prova. Existe um roteiro para a preparação desta placa, que é utilizado para outros polímeros, que foi inicialmente seguido. Este roteiro consiste nas seguintes etapas:

- 1) Deixar o material por um período de 24 horas em estufa a uma temperatura de 70°C para retirar umidade (foi utilizada a estufa marca Nova Ética, modelo 440/DE);
- 2) Pré-aquecer 600g de material no molde em uma temperatura um pouco acima da temperatura de fusão do material por 20 min (a temperatura utilizada foi de 220°C);
- 3) Prensar o molde por 10 min com carga de 200Kgf;
- 4) Colocar mais 200g do material no molde e pré-aquecer por 10 min;
- 5) Prensar novamente por mais 10 min com carga de 200Kgf;
- 6) Remover o excesso de material e colocar de volta no molde;
- 7) Pré-aquecer por mais 10 min;
- 8) Prensar com 200Kgf de carga por mais 30 min;
- 9) Deixar a placa resfriar na própria prensa com carga de aproximadamente 200Kgf por um período de 14h.

A placa obtida utilizando este roteiro apresentou degradação total como mostra a figura 20. Sua coloração era amarelada com meio marrom e alguns pontos verde devido à liberação de cloro.

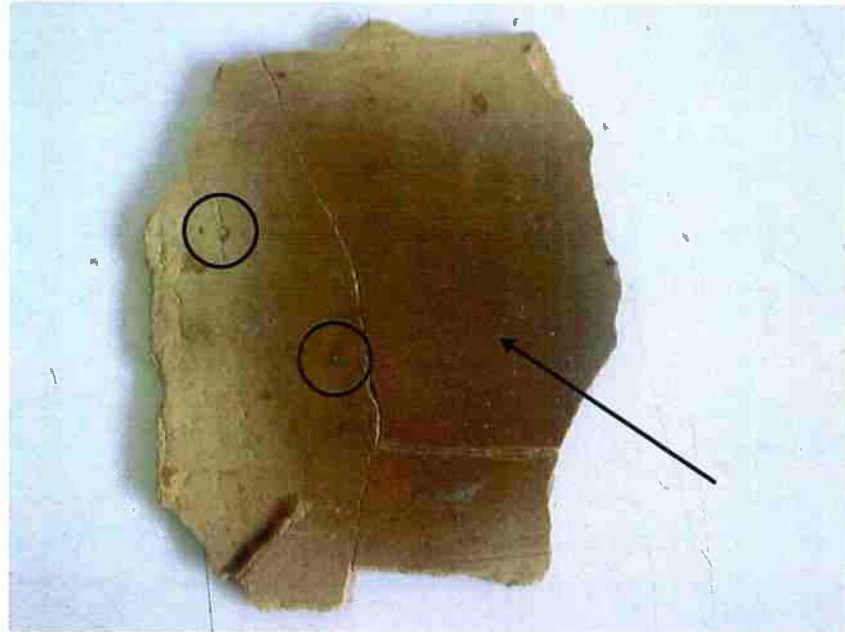


Figura 20 - Primeira placa moldada apresentando grande degradação

A razão da degradação é que o composto estava na forma de pó e por este motivo, o material apresentava muito oxigênio. Após conversa com alguns professores, foi proposto tentar pré-aquecer o material em temperatura mais baixa para eliminar o oxigênio, e depois tentar prensar o material. Após tentar prensar a placa em diversas temperaturas e vários tempos com aplicação de carga, a aparência da placa foi melhorando. Porém, a placa continuava a sofrer degradação ou não apresentava fusão das camadas internas como mostra as figuras 21 e 22.

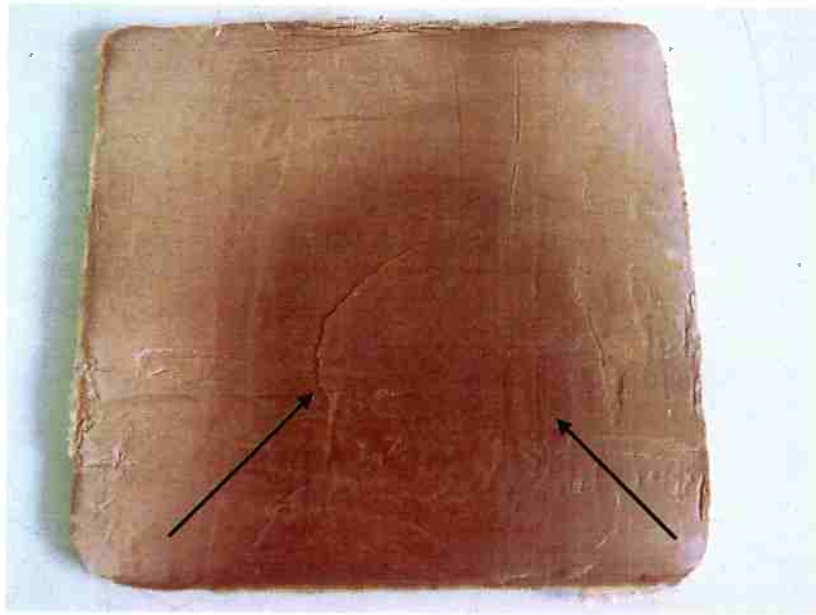


Figura 21 - Placa degradada de PVC e sem fusão das camadas internas



Figura 22 - Placa sem fusão das camadas internas

Devido ao problema em moldar a placa de PVC, não foi possível utilizar o ensaio de K_{IC} neste estudo. O PVC é muito sensível à degradação e com os equipamentos disponíveis não seria possível preparar os corpos de prova. Para conseguir moldar o PVC, seria necessária uma compactação do pó antes de prensar. Outra solução seria submeter o PVC ao processo de calandragem, obtendo-se placas finas que seriam utilizadas no molde de compressão [27].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios realizados nos materiais estudados são apresentados a seguir.

5.1 Ensaio de impacto

A razão inicial deste estudo foi determinar a influência do tempo de condicionamento no ensaio de resistência ao impacto. Para poder avaliar esta influência, as amostras foram ensaiadas a 0 min, 15 min, 24 min, 44 min e 75 min de condicionamento a 0° C em banho termoequilibrado. A tabela 6 mostra os resultados obtidos neste ensaio.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de resistência ao impacto

Amostra	Tempo de condicionamento (min)	Nº de corpos de prova ensaiados	Nº de corpos de prova fraturados
5749	0	40	0
	15	40	1
	24	40	0
	44	40	0
	75	40	0
5764	0	40	0
	15	40	3
	24	40	0
	44	40	2
	75	40	1

As figuras 23 e 24 mostram as propagações de trinca mais comuns no ensaio de impacto.

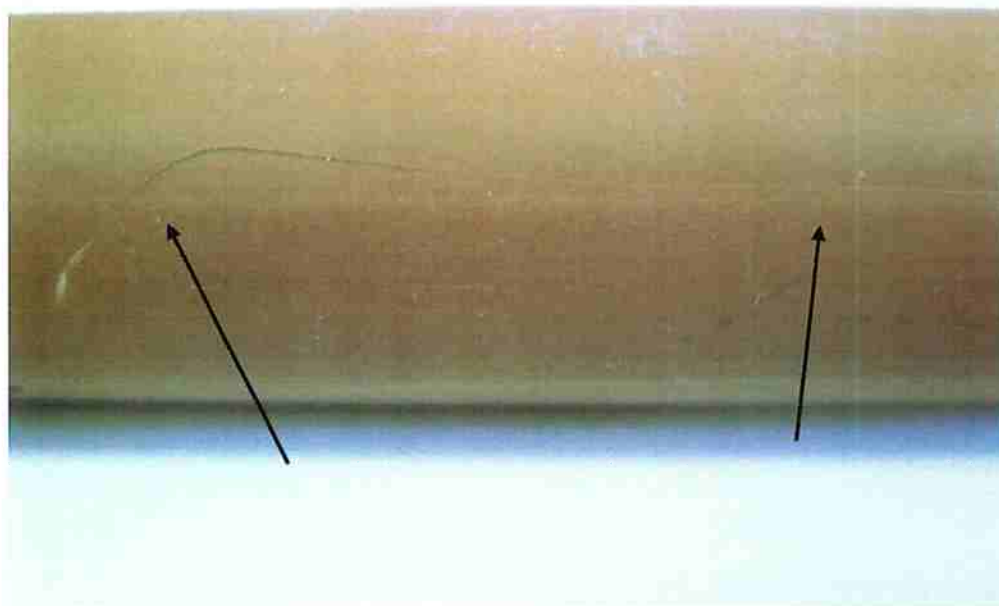


Figura 23 – Corpo de prova fraturado no ensaio de impacto (1)

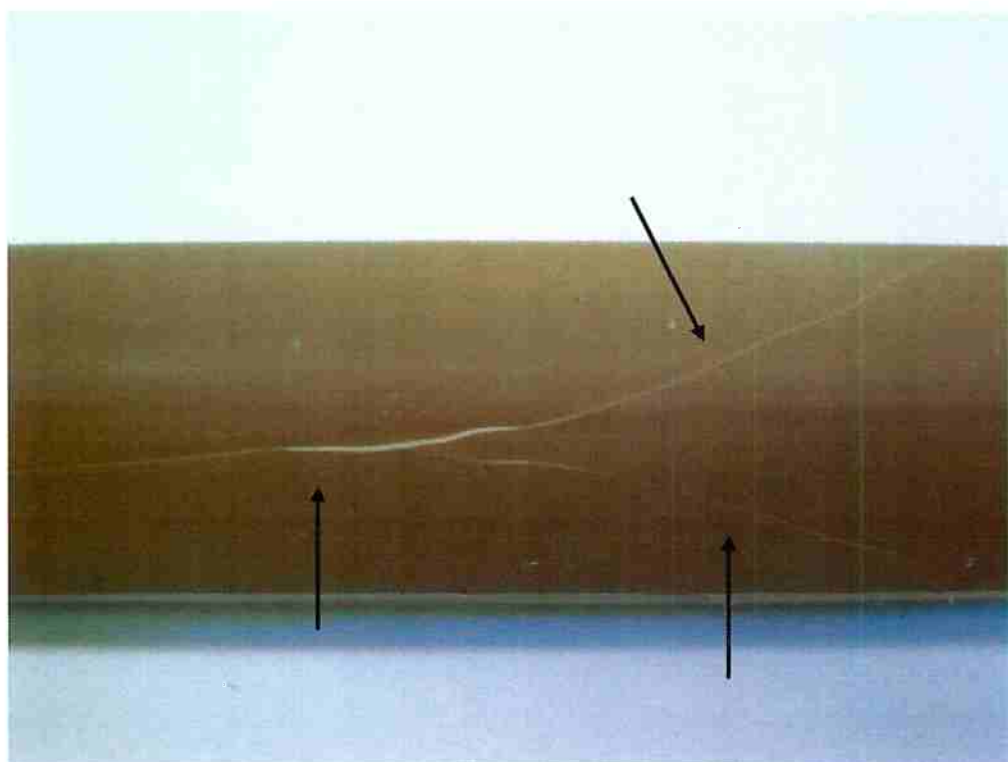


Figura 24 – Corpo de prova fraturado no ensaio de impacto (2)

O resultado esperado neste ensaio, em razão das discussões iniciais com alguns fabricantes, seria de um aumento no número de corpos de prova fraturados em função do aumento do tempo no condicionamento.

Os resultados do ensaio demonstram, ao contrário do esperado, que provavelmente não há uma relação entre o tempo de condicionamento e a resistência ao impacto dos tubos.

Na amostra 5749, apenas um corpo de prova fraturou. Isto provavelmente significa que o fabricante já tomou medidas corretivas no seu processo produtivo para adequar seus tubos a norma.

Já a amostra 5764 apresentou resultados aleatórios. Estes resultados nos levam a acreditar que a razão da fratura dos corpos de prova não está relacionada com o tempo de condicionamento. O problema deve estar com a matéria prima ou no processo produtivo.

5.2 Ensaio de imersão em cloreto de metileno

O ensaio de imersão em cloreto de metileno é um ensaio semi-quantitativo da gelificação e da homogeneidade do processo de extrusão. Embora ele não nos forneça o grau de gelificação exato do PVC, podemos avaliar se os tubos estão com um grau de gelificação baixo ou alto. Com um grau baixo de gelificação, os tubos sofrem ataque pelo cloreto de metileno. Este ataque se apresenta na forma de manchas brancas na superfície do tubo. Já em graus altos de gelificação, podemos ter um inchamento dos corpos de prova, mas sem ataques superficiais.

Para cada amostra, foram ensaiados 1 corpo de prova fraturado e 1 não fraturado, para poder avaliar se o problema da fratura no ensaio de impacto está relacionado com a gelificação. A tabela 7 mostra a codificação de cada corpo de prova.

Tabela 7 - Codificação dos corpos de prova para o ensaio de imersão em cloreto de metileno

Codificação do corpo de prova	Descrição do corpo de prova
5749 A	Corpo de prova não fraturado
5749 B	Corpo de prova fraturado
5764 A	Corpo de prova não fraturado
5764 B	Corpo de prova fraturado

Os resultados do ensaio são apresentados nas figuras 25, 26, 27 e 28.



Figura 25 – Resultado da amostra 5749 A no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada



Figura 26 – Resultado da amostra 5749 B no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada



Figura 27 – Resultado da amostra 5764 A no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada



Figura 28 - Resultado da amostra 5764 B no ensaio de imersão em cloreto de metileno na parte chanfrada

A amostra 5749 apresentou ataque superficial apenas na extremidade chanfrada de ambos os corpos de prova. Podemos observar pelas figuras 25 e 26 que o corpo de prova fraturado (5749 B) apresenta grau de ataque maior que o corpo de prova não fraturado. Estes resultados nos levam as seguintes conclusões:

- Em razão do ataque só ocorrer na superfície do chanfro, podemos comprovar que esta amostra não apresenta homogeneidade do grau de gelificação ao longo da espessura do tubo;
- Pelos mesmos motivos do item anterior, podemos concluir que a camada interna do tubo apresenta um grau de gelificação baixo, sofrendo ataque. Já as camadas superficiais, por não sofrerem ataque, devem apresentar um grau de gelificação médio ou alto;
- Como a amostra 5749B apresenta grau de ataque maior que a 5749A, podemos concluir que a amostra fraturada deve apresentar um grau de gelificação menor que a não fraturada.

Já ambos os corpos de prova da amostra 5764 não apresentaram ataque superficial nas duas extremidades. Ambas as amostras apresentaram apenas leve deformação em sua extremidade chanfrada. Isto se deve a pequena espessura da extremidade em razão do chanfro e à imersão em cloreto de metileno. Porém, esta deformação não é considerada ataque pelo cloreto de metileno. Por estas razões, não podemos avaliar o grau de gelificação e podemos apenas concluir que não está em uma faixa baixa.

5.3 Ensaio de DSC

O ensaio de DSC pode ser uma ferramenta muito útil, pois fornecer diversas informações referentes ao composto de PVC utilizado na fabricação dos tubos como a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, temperatura de processamento e temperatura de início de degradação. O DSC também pode nos fornecer o grau de gelificação aproximado através das áreas endotérmicas de fusão presentes no termograma e aplicando estas áreas na **eq.(3)**. Estes picos endotérmicos correspondem à fusão dos cristais primários e secundários presentes na estrutura do composto de PVC.

Para poder analisar melhor o grau de gelificação dos tubos ao longo de sua espessura, foram retiradas amostras para o DSC da superfície e da parte interna dos corpos de prova. A tabela 8 mostra a codificação utilizada para cada corpo de prova.

Tabela 8 - Tabela de codificação das amostras para o ensaio de DSC

Codificação dos corpos de prova	Local de retirada do material	Temperatura máxima do Ensaio (°C)
5749 A/S	Superfície do tubo não fraturado	300
5749 A/S - 250	Superfície do tubo não fraturado	250
5749 A/M	Parte interna do tubo não fraturado	300
5749 B/S	Superfície do tubo fraturado	300
5749 B/S - 250	Superfície do tubo fraturado	250
5749 B/M	Parte interna do tubo fraturado	300
5764 A/S	Superfície do tubo não fraturado	300
5764 A/S - 250	Superfície do tubo não fraturado	250
5764 A/M	Parte interna do tubo não fraturado	300
5764 B/S	Superfície do tubo fraturado	300
5764 B/S - 250	Superfície do tubo fraturado	250
5764 B/M	Parte interna do tubo fraturado	300

Um termograma padrão para o PVC processado deve ser semelhante aos das figuras 29 e 30 [28].

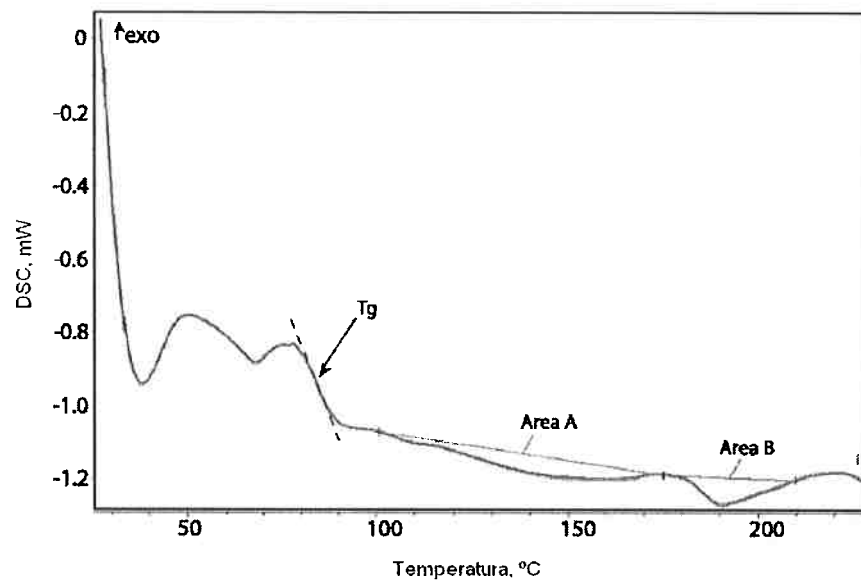


Figura 29 - Termograma do PVC processado 1

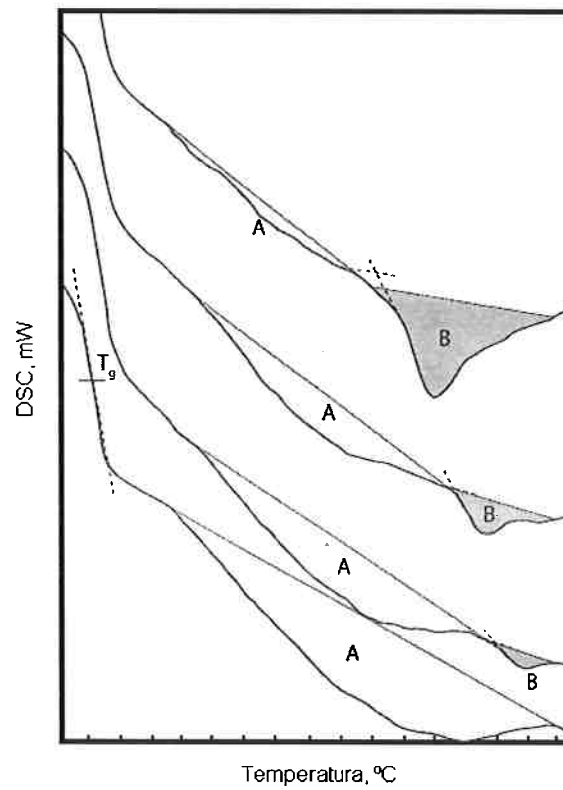


Figura 30 - Termograma do PVC processado 2

Infelizmente, grande parte dos termogramas obtidos com temperatura máxima de 300°C não poderão ser utilizados. Estes termogramas apresentaram curvas totalmente fora do padrão do PVC processado como mostra a figura 31. Apenas o termograma da amostra 5764 B/M pode ser aproveitado e considerado válido. Como foram utilizadas as mesmas amostras para o preparo de ambos os ensaios de DSC (temperaturas máximas de 250° e 300°C) e as amostras ensaiadas a 250°C geraram termogramas válidos, uma explicação plausível para o erro seria a calibração não adequada do equipamento.

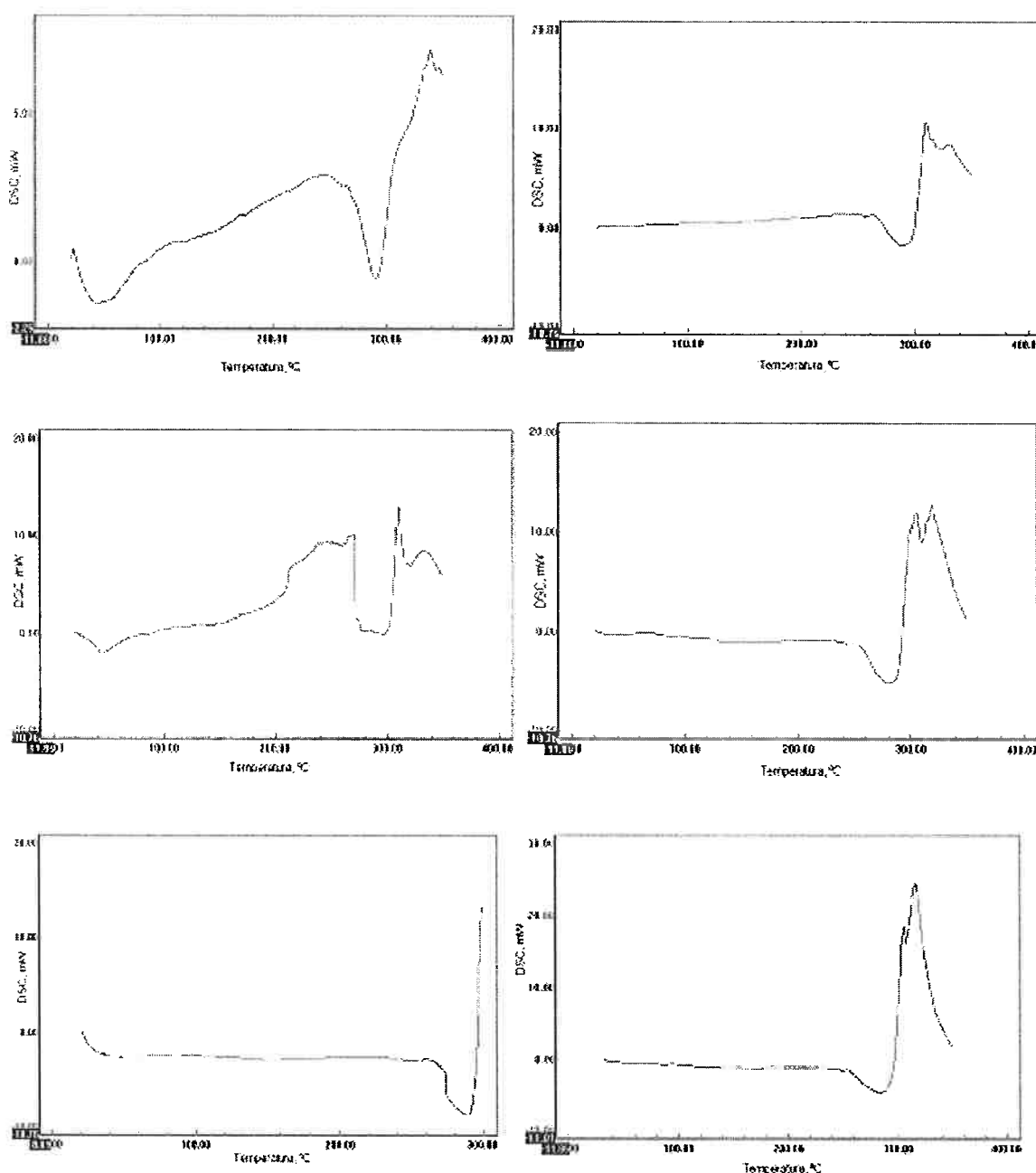


Figura 31 - Curvas dos termogramas do ensaio de DSC fora do padrão

Os termogramas válidos da amostra 5749 são apresentados abaixo nas figuras 32 e 33.

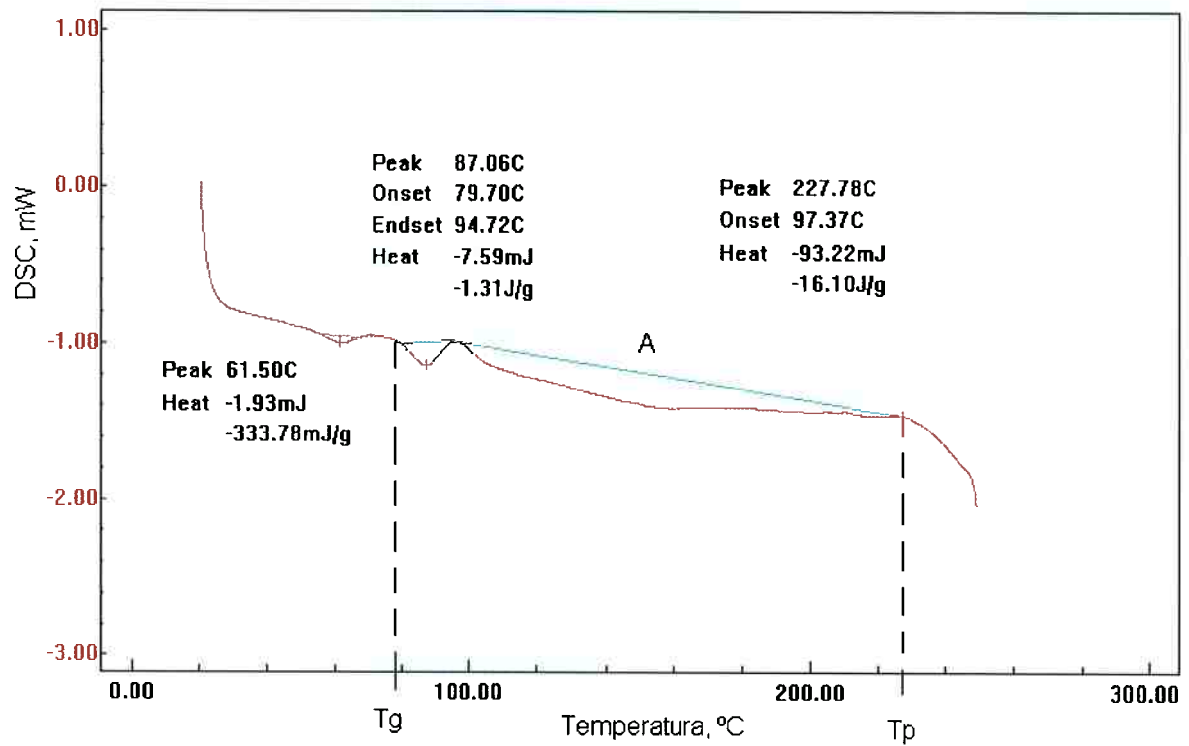


Figura 32 - Termograma da amostra 5749 A/S - 250

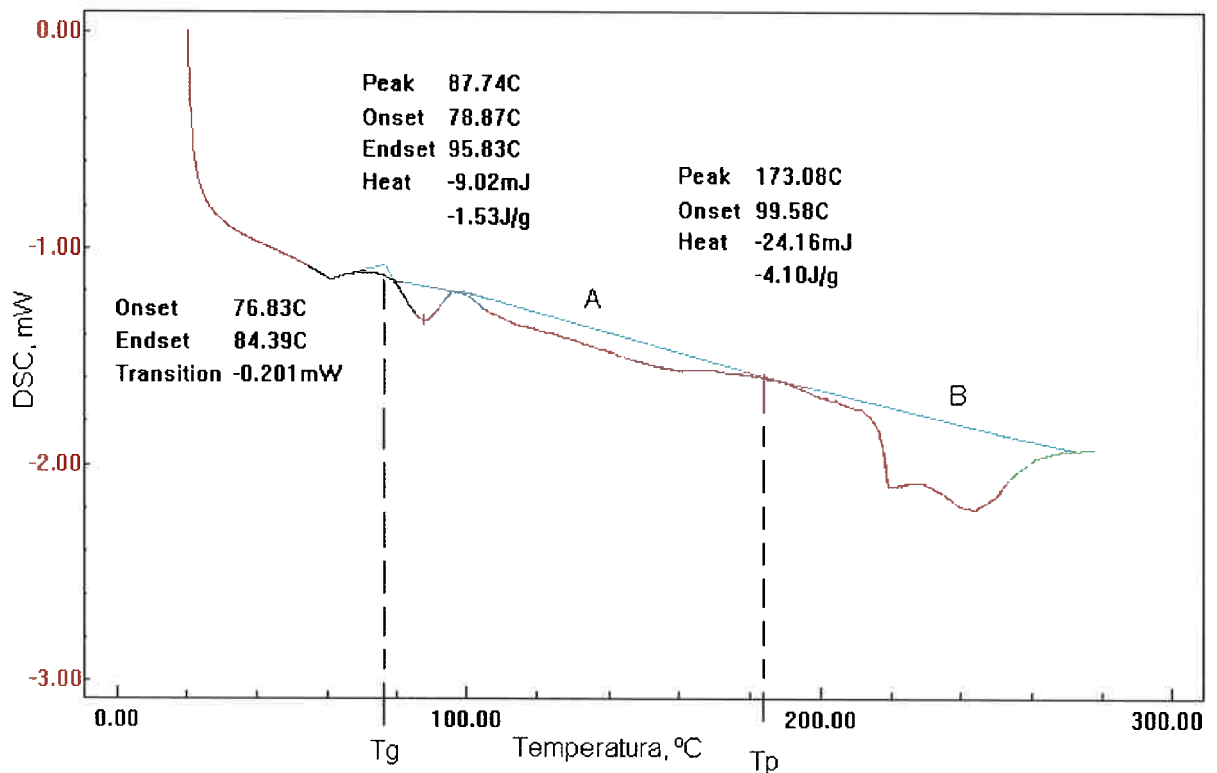


Figura 33 - Termograma da amostra 5749 B/S - 250

Na figura 33, a parte da curva em verde representa uma estimativa do comportamento da amostra baseado em termogramas semelhantes [28]. Embora não seja exato, esta aproximação da curva servirá apenas para efeito de análise.

Dos termogramas da amostra 5749 podemos tirar os seguintes parâmetros:

Amostra 5749 A/S – 250

- Temperatura de transição Vítreia (T_g): 79,7°C;
- Temperatura máxima de processamento (T_p): 224°C.

Amostra 5749 B/S – 250

- Temperatura de transição Vítreia (T_g): 76,8°C;
- Temperatura máxima de processamento (T_p): 183°C.

Observando as figuras 32 e 33 podemos chegar a algumas conclusões interessantes.

As temperaturas máximas de processamento apresentaram uma diferença significativa (em torno de 40°C), indicado um controle do processo de extrusão não adequado. Este fato pode resultar em barras de tubos com propriedades mecânicas diferentes e talvez inadequadas.

Embora não foi possível calcular o grau de gelificação das amostras, podemos notar que a área do pico B é relativamente grande. Este fato indica que as camadas superficiais do tubo ainda apresentam boa quantidade de cristais primários na sua morfologia. Isto implica que o grau de gelificação desta região deve estar em uma faixa média ou baixa.

Levando em conta o fato de que as camadas internas dos tubos devem apresentar um grau de gelificação menor que as camadas superficiais (normalmente de 4 a 10% menor¹), podemos prever que teremos uma quantidade ainda maior de cristais primários nas camadas internas do tubo.

Estas hipóteses podem ser comprovadas quando analisamos os resultados do DSC junto com os do ensaio de imersão em cloreto de metileno. As camadas superficiais do tubo não sofreram ataque químico, indicando um grau médio/alto de gelificação. Já as camadas internas presentes nos chanfros sofreram ataque químico, indicando um baixo grau de gelificação.

Levando em conta todas essas análises, podemos concluir que este tubo deve estar com um grau de gelificação no limite médio/baixo, dependendo da camada analisada. Como o cloreto de metileno traz resultados satisfatórios para graus de gelificação entre 45 e 50%², o grau de gelificação desta amostra deve estar perto destes valores. Se olharmos a figura 7 referente à curva da resistência ao impacto em função do grau de gelificação, podemos notar que para estes valores de gelificação a resistência ao impacto não está no seu grau máximo. Como no ensaio de resistência ao impacto apenas um corpo de prova fraturou, isto pode significar que a amostra está no limite de resistência para o ensaio de impacto ou que o fabricante está utilizando modificadores de impacto na composição do dry-blend.

Já em uma análise comparativa entre as duas amostras utilizando os resultados do DSC e ensaio de cloreto de metileno, podemos afirmar que o grau de gelificação da amostra fraturada é menor. Comparando os dois termogramas, podemos observar que o pico endotérmico A da amostra fraturada é razoavelmente menor que o da amostra não fraturada. Isto significa que a amostra fraturada apresenta uma menor quantidade de cristais secundários, que implica em um menor grau de gelificação. Podemos até prever que o pico endotérmico B da amostra não fraturada deve ser menor que o da amostra fraturada. Estes fatos podem explicar a razão da fratura do corpo de prova, que apresentou um grau de gelificação mais baixo.

¹ Estes valores foram apresentados na revisão bibliográfica no item referente à análise da gelificação pelo ensaio de imersão em cloreto de metileno.

² Estes valores também foram apresentados na revisão bibliográfica no item referente à análise da gelificação pelo ensaio de imersão em cloreto de metileno.

Os termogramas válidos da amostra 5764 são apresentados abaixo nas figuras 34, 35 e 36.

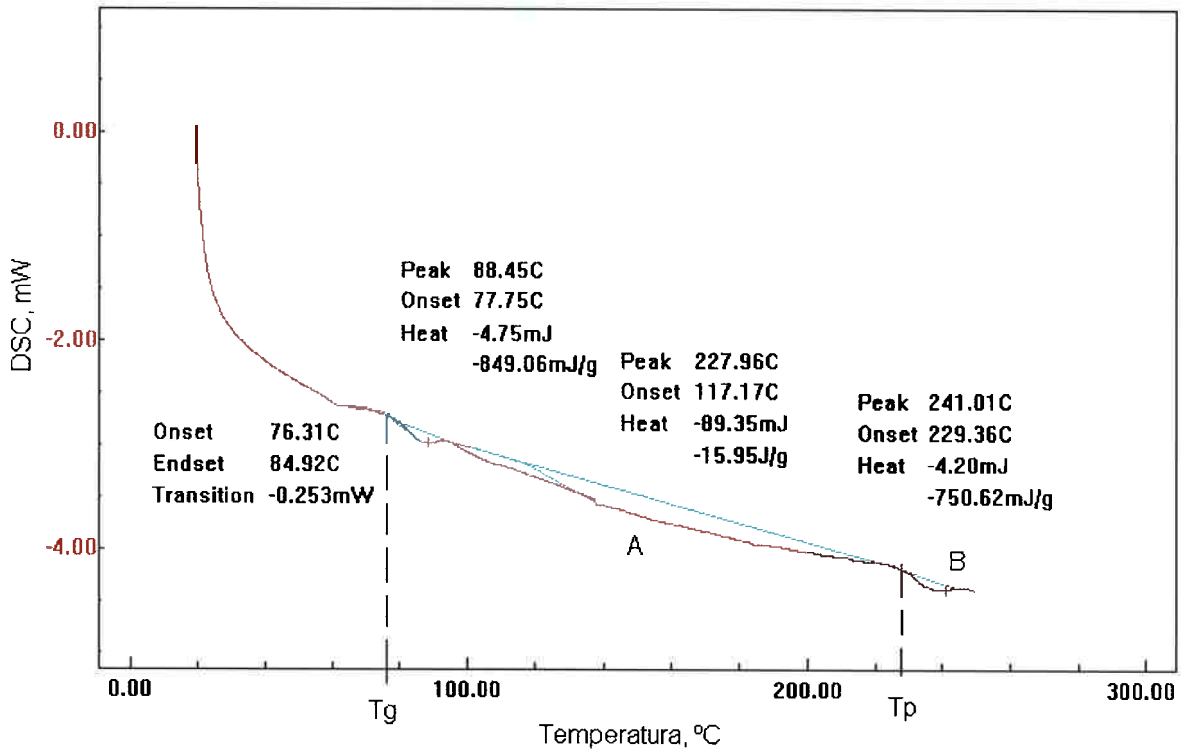


Figura 34 - Termograma da amostra 5764 A/S - 250

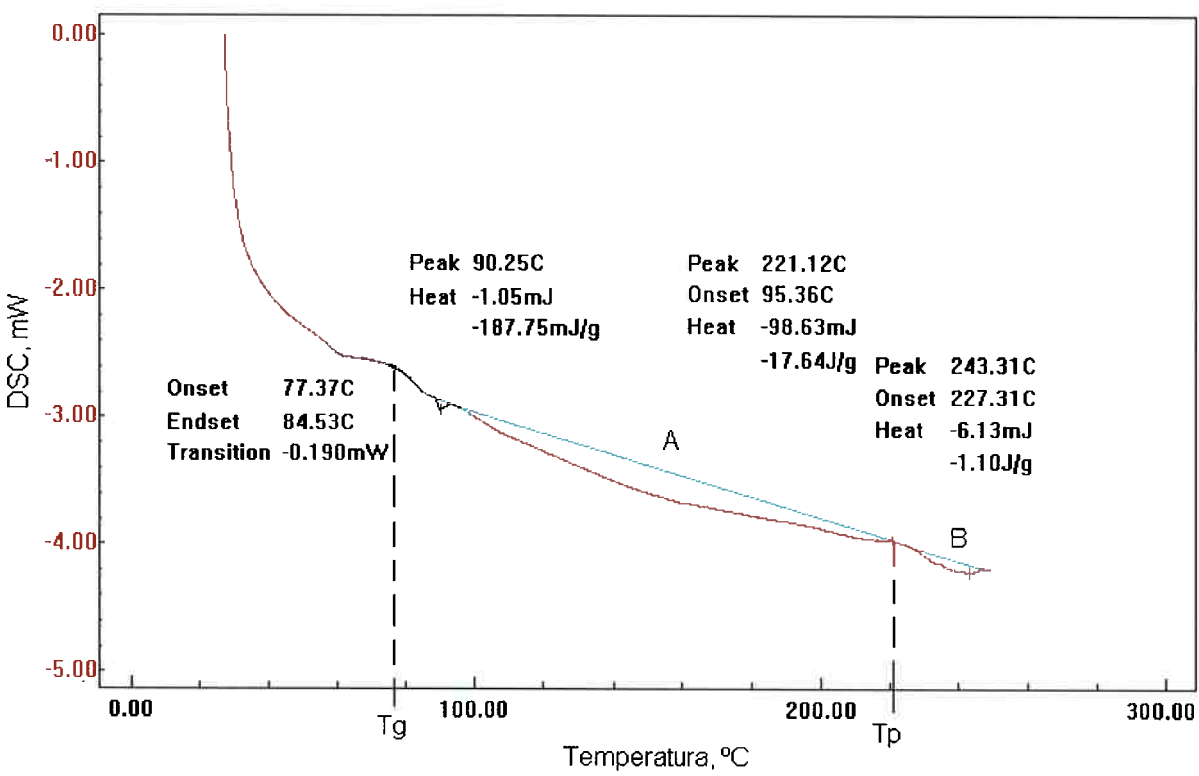


Figura 35 - Termograma da amostra 5764 B/S - 250

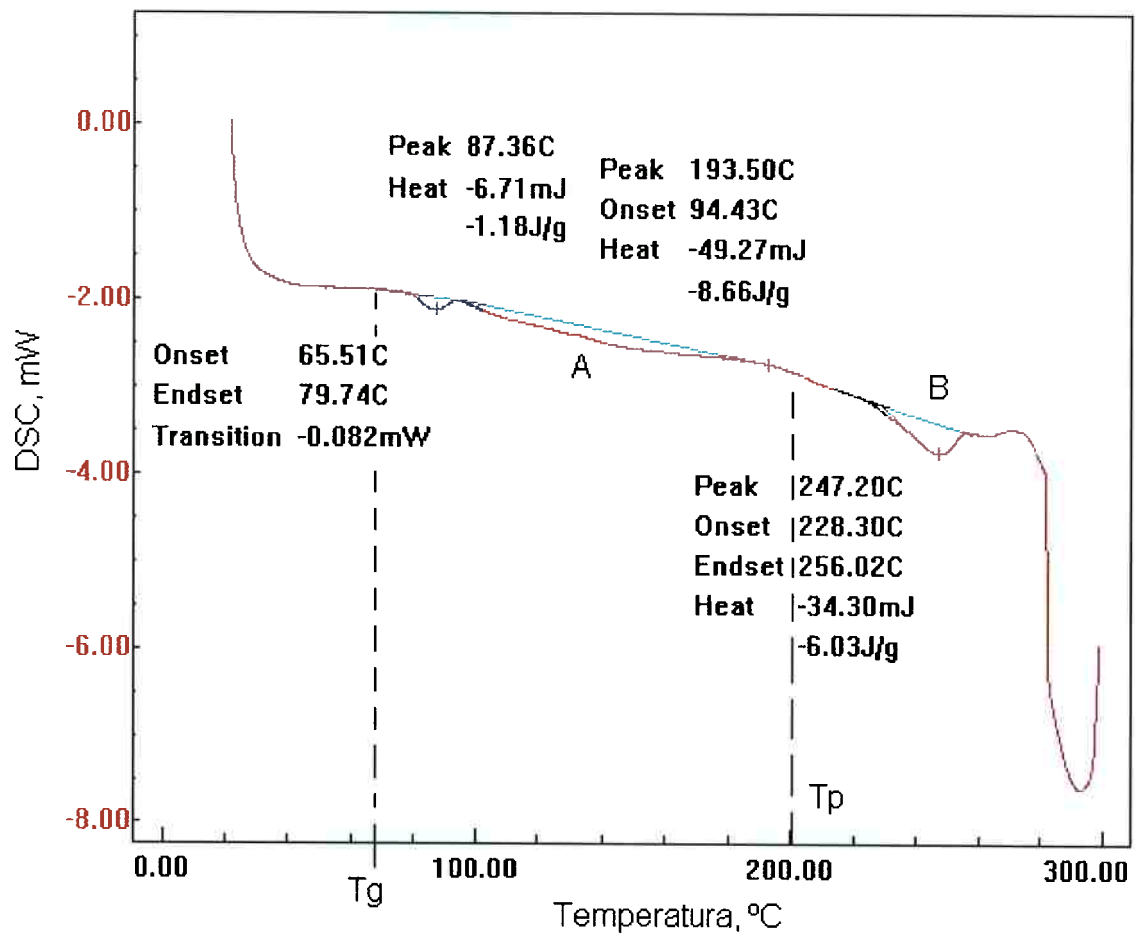


Figura 36 - Termograma da amostra 5764 B/M

Dos termogramas da amostra 5764 podemos tirar os seguintes parâmetros:

Amostra 5764 A/S – 250

- Temperatura de transição Vítreia (Tg): 76,3
- Temperatura máxima de processamento (Tp): 225
- Grau de gelificação: 95%

Amostra 5764 B/S – 250

- Temperatura de transição Vítreia (Tg): 77,4
- Temperatura máxima de processamento (Tp): 222
- Grau de gelificação: 94,1%

Amostra 5764 B/M

- Temperatura de transição Vítreia (T_g): 65,5
- Temperatura máxima de processamento (T_p): 200
- Grau de gelificação: 59,0%

Analisando as figuras 34, 35 e 36 junto com os parâmetros obtidos, podemos chegar a algumas conclusões.

Olhando para ambos os termogramas obtidos das camadas superficiais do tubo, nota-se que as áreas do pico B são relativamente pequenas em comparação as áreas do pico A, indicando alto grau de gelificação. Isto é reforçado pelos altos valores calculados a partir da **eq.(3)** (94, 1% e 95%).

O resultado obtido da amostra da camada interna do tubo comprova que o grau de gelificação realmente é mais baixo nesta região. Isto deve ocorrer em função da temperatura máxima alcançada nesta região estar em torno de 20°C abaixo da temperatura máxima alcançada na superfície. Porém, o valor calculado do grau de gelificação foge bem dos 4 a 10% propostos pela teoria. Neste caso encontramos uma diferença em torno de 35%. A razão desta diferença deve estar relacionada com uma má distribuição de temperatura ao longo do material dentro da extrusora.

Para esta amostra fica difícil fazer uma comparação e afirmar que a gelificação pode ter influenciado o resultado de impacto. Como ambos os ensaios realizados na superfície (amostra fraturada e não fraturada) acusaram um elevado grau de gelificação, era de se esperar que todos os corpos de prova fraturassem, pois com este grau de gelificação, a resistência ao impacto é baixa (figura 7). Isto pode implicar que o fabricante esteja utilizando aditivos modificadores de impacto. Porém, o termograma da camada interna mostra que na superfície interna do tubo, o grau de gelificação está com um valor onde a resistência ao impacto é elevada.

Para poder afirmar que a gelificação ou aditivos estão influenciando o resultado do ensaio de impacto, seria necessário realizar o ensaio de DSC na camada interna do corpo de prova não fraturado, para efeito de comparação do grau de gelificação. Também seria necessário entender como que as propriedades de impacto são influenciadas nos tubos onde o grau de gelificação varia entre valores extremamente altos até valores intermediários desejados ao longo de sua espessura.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se, portanto, que o presente trabalho atingiu o objetivo proposto realizando a análise da influência do tempo de condicionamento e do grau de gelificação no ensaio de resistência ao impacto em tubos de PVC para água fria predial.

Para tanto, foram realizados com sucesso três ensaios. O primeiro ensaio foi o de resistência ao impacto com diversos tempos de condicionamento. Em seguida foram feitos os ensaios de imersão em cloreto de metileno e DSC para avaliar a gelificação dos tubos.

O ensaio de resistência ao impacto, apesar de não apresentar um número de corpos de prova fraturados muito grande, deixou claro que o tempo de condicionamento não influencia os resultados finais obtidos no ensaio.

O ensaio de imersão em cloreto de metileno mostrou que uma das amostras apresentava grau de gelificação baixo e que a amostra fraturada estava menos gelificada que a não fraturada. A segunda amostra não apresentou resultados significativos por não sofrer ataque químico. O resultado da primeira amostra leva a acreditar que a razão da fratura da própria estaria relacionado com a gelificação. O resultado da segunda apenas indica que o grau de gelificação da amostra pode estar em uma faixa média ou alta, não relacionando a gelificação com as fraturas do ensaio de impacto. Para poder fazer uma análise mais precisa, seria necessário juntar estes resultados com os do ensaio de DSC.

O ensaio de DSC forneceu diversas informações relacionadas aos parâmetros de processamento e gelificação dos tubos. Através do DSC, foi possível concluir que ambos os fabricantes apresentam problemas no controle de temperatura da extrusora. Junto com os resultados do ensaio de imersão em cloreto de metileno, pode-se supor que as fraturas devem estar relacionadas com a gelificação, mas possivelmente os fabricantes estariam utilizando aditivos modificadores de impacto que estariam mascarando os resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=40>, 23/09/2009, 17:32.
- [2] RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores, 2nd Ed., 2006, 447p.
- [3] PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. **Plásticos: Características, usos, produção, e impactos ambientais**, in: **Série: Conversando sobre ciência em Alagoas**. Maceió: Edufal, 2005, 51p.
- [4] <<http://www.dow.com/plasticpipes/choose/history.htm>>, 17/10/2009, 19:05.
- [5] <http://www.abtc.com.br/historia_tubos.asp>, 17/10/2009, 19:35.
- [6] UNI-BELL, INC. **Handbook of PVC pipes – Design and Construction**. Dallas: Uni-bell Plastic Pipe Association, 2nd Ed, 1986, 377p.
- [7] <http://www.abtc.com.br/vantagem_competitiva.asp>, 17/10/2009, 20:07.
- [8] <http://www.sandsteel.com.br/.../tabela_aplicacoes_tubos_inox.htm>, 17/10/2009, 20:24.
- [9] <<http://www.fazfacil.com.br/materiais/pvc4.html>>, 17/10/2009, 20:43.
- [10] <<http://www.hidropipe.com.br/polipropileno.html>>, 17/10/2009, 21:33.
- [11] <<http://www.hidropipe.com.br/pead.html>>, 17/10/2009, 21:52.
- [12] Petrofisa. **Tubos e Conexões em PRFV e RPVC – Catálogo de produtos**. Petrofisa, 22p.
- [13] <<http://www.equipededeobra.com.br/construcao-reforma/1/artigo27369-1.asp>>, 17/10/2009, 22:10.

[14] <<http://www.tigre.com.br/hotsites/tigrefire/principal.php>>, 17/10/2009, 22:16.

[15] <<http://www.redebras.com.br/old/instalacao-agua-quente.asp>>, 17/10/2009, 22:22.

[16] <<http://www.forumdaconstrucao.com.br/conteudo.php?a=27&Cod=91>>, 17/10/2009, 23:02.

[17] ASTM D2444-99: **Standard Test Method for Determination of the Impact Resistance of Thermoplastic Pipe and Fittings by Means of a Tup (Falling Weight).**

[18] PROJETO DE REVISÃO ABNT NBR 5648-99:2009: **Tubos e Conexões de PVC-U com junta soldável para sistemas prediais de água fria – Requisitos.**

[19] ALVES, J.; RODOLFO JR., A. **Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 16, nº2, pp 165-173, 2006.

[20] ALLSOPP, M. W. **Mechanism of Gelation of Rigid PVC During Processing.** Herts: Imperial Chemical Industries Limited, 1982.

[21] MOGHRI, M.; GARMABI, H.; AKBARIAN, M. **Effect of Processing Parameters on Fusion and Mechanical Properties of a Twin-Screw Extruded Rigid PVC Pipe.** Journal of Vinyl & Additive Technology, Vol. 9, nº2, pp 81-89, 2003.

[22] VANSPEYBROECK, PH.; DEWILDE, A. **Determination of The Degree of Gelation of PVC-U Using a DSC,** in: **PVC Technology Conference.** Loughborough: 2003 (www.pvc4pipes.org/documents/files/PXII/posters/Vanspeybroeck.pdf).

[23] GILBERT, M.; VYVODA, J.C. **Thermal Analysis Technique for Investigating Gelation of Rigid PVC Compounds.** Polymer Reports, Vol. 22, pp 1134-1136, 1981.

[24] FILLOT, L. A.; GAUTHIER, C.; HAJJI, P. **DSC Technique: a Powerful Tool to Characterize PVC Gelation,** in: **The 9th International PVC Brighton Conference.** Brighton: 2005.

- [25] ISO 9852:2007: **Unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC-U) pipes - Dichloromethane resistance at specified temperature (DCMT) - Test method.**
- [26] PROJETO DE REVISÃO ABNT NBR 7665:2006: **Sistemas para adução e distribuição de água – Tubos de PVC 12 DEFOFO com junta elástica – Requisitos.**
- [27] ASTM D4703-07: **Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets.**
- [28] Gramann, P.; Cruz, J.; Ralston, B. **Using Differential Scanning Calorimetry to Determine the Quality of a PVC Part.** Madison: The Madison Group, 7p.
- [29] KINLOCH, A.J.; YOUNG, R.J. **Fracture Behaviour of Polymers.** London: Chapman & Hall, 1995, 496p.
- [30] ISO 4422-2:1996: **Pipes and Fittings made of unplasticized poly (vinyl chloride) (PVC-U) for water supply – Specifications.**
- [31] ISO 3127:1994: **Thermoplastics pipes – Determination of resistance to external blows – Round-the-clock method.**
- [32] PERES, F. M. **Desenvolvimento de Métodos Alternativos Para a Avaliação da Resistência à Fratura Por Fluência de Resinas de Polietileno Utilizadas Para a Extrusão de Tubos de Água.** São Paulo: Dissertação de mestrado, 2005, 168p.
- [33] PERES, F. M. **Métodos de Mecânica da Fratura Aplicados a Polietileno de Média Densidade Destinado à Extrusão de Tubos.** São Paulo: Tese de doutorado, 2009, 170p.