



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE PVDF RECICLADO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Juliana Santana da Costa

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Co-orientadora: Leilane Carla Matos Cirilo

Rio de Janeiro

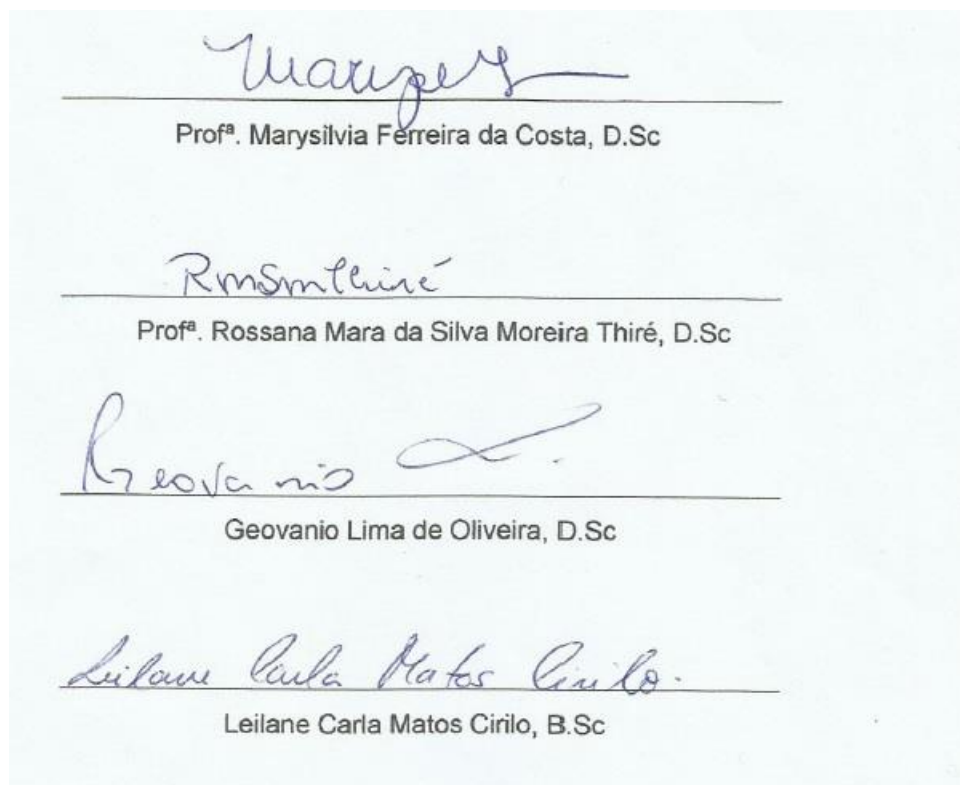
Setembro 2017

CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DE PVDF RECICLADO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Juliana Santana da Costa

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

Examinada por:



RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2017

Costa, Juliana Santana da

Cinética da Degradação de PVDF Reciclado por Análise Termogravimétrica/ Juliana Santana da Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2017.

X, 73 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p 52-55

1. PVDF. 2. Cinética de Degradação. 3. Reciclagem. 4. Termogravimetria

I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III Cinética da Degradação de PVDF Reciclado por Análise Termogravimétrica

Agradecimentos

O primeiro agradecimento a ser feito é a Deus, pois Ele permitiu a minha vida, desenhou toda a minha trajetória e me capacitou para que neste dia eu pudesse me tornar apta para me tornar engenheira. Obrigada, Senhor, por cada desafio que me fortaleceu e pelas vitórias que me encheram de alegria.

Agradeço também a minha família pelos cuidados e lições que ajudaram nas minhas escolhas e na formação do meu caráter. Obrigada pelo suporte dado e pelos sacrifícios, mesmo que a minha escolha de universidade tenha sido uma dificuldade extra para todos.

Ao meu namorado, e também parte da minha família, Victor, que me dá todo o apoio do mundo, que sempre me ampara quando o peso do mundo cai sob minhas costas e torna todos os meus dias mais felizes. Você foi essencial para que eu conseguisse vencer esta etapa na minha vida. Não poderia pedir a Deus por um companheiro melhor.

Muito obrigada aos meus amigos, aos companheiros da faculdade, em especial Fernanda, Tayná, Ana Beatriz, Antônio Pedro, Filipe, Lucas e Paulo que compartilharam momentos de desespero, milagres, exercícios e dicas de prova, e que conseguiram arrancar sorrisos mesmo nos momentos de sufoco.

Às minhas amigas/irmãs Raquel, Thamires, Mariana, Fernanda e Noêmia. Minhas Blushe's queridas, que desde a infância estão ao meu lado, mesmo diante dos obstáculos impostos pela falta de tempo e pela distância física. Gostaria de agradecer também aos meus amigos Arthur e Igor, que também fazem parte da minha trajetória desde a época do MV1 e que moram no meu coração.

Muito obrigada a minha orientadora Marysilvia pela oportunidade de trabalhar no LabPol, e permitir meu enriquecimento profissional e acadêmico. Meu profundo agradecimento também a todos do LabPol, em especial Leilane, Fábio, Geovanio e Rafael pelas inúmeras ajudas e por fazer o dia de trabalho muito mais leve.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro ao projeto, que permitiu um retorno e incentivo ao trabalho de pesquisa, que é essencial para o engrandecimento acadêmico e uma oportunidade única para os futuros profissionais. Que muitos jovens ainda possam ser agraciados com essa oportunidade.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia de Materiais.

Cinética da Degradação de PVDF Reciclado por Análise Termogravimétrica

Juliana Santana da Costa

Setembro/2017

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc

Co-orientadora: Leilane Carla Matos Cirilo, B.Sc

Curso: Engenharia de Materiais

A utilização do poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, ganhou espaço na indústria do petróleo por suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas responderem de forma satisfatória às severas condições de uso, se tornando então um item importante na composição da barreira de pressão de tubulações flexíveis para exploração *offshore*. Porém o destino empregado ao PVDF descartado tornou-se um desafio, pois trata-se de um polímero de engenharia de alto valor agregado, não biodegradável, e que predispõe um risco de toxicidade ao meio ambiente. Então, este trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade da reciclagem do PVDF através de ensaios de termogravimetria, que possibilitam acompanhar possíveis alterações na energia de ativação do processo de degradação do PVDF reaproveitado, envelhecido e não envelhecido, ao comparar-se com o PVDF virgem, e também estimar sua vida útil. A análise térmica do material reciclado representa um dos passos para investigar a possibilidade da manutenção das propriedades do PVDF em sua reutilização, que é de suma importância, por tratar-se de uma aplicação de grandes exigências e riscos inerentes, e alto investimento.

Palavras-chave: PVDF, Cinética de Degradação, Reciclagem, Termogravimetria.

Abstract of Undergraduate Project presumed to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

Degradation Kinetics of Recycled PVDF by Thermogravimetric Analysis

Juliana Santana da Costa

September/2017

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc

Co-advisor: Leilane Carla Matos Cirilo, B.Sc

Course: Materials Engineering

The use of poly (vinylidene fluoride), PVDF, has gained space in the oil industry for its mechanical, chemistry and thermal properties respond appropriately to the severe application conditions, becoming then an important item on the composition of the pressure barrier of offshore flexible pipes. However, the destiny given to the PVDF disposed has become a challenge, because it is an engineering polymer of high added value, non-biodegradable, and that possibly offers risk of toxicity to the environment. Therefore, the objective of his work is analyze the viability of PVDF' s recycling through thermogravimetric analysis that allows to monitor possible alterations on the activation energy of the degradation process of recycled PVDF, aged and non-aged, compared to virgin PVDF, and also estimate its lifetime. The thermal analysis of the recycled material it is one of many steps to investigate the possibility of PVDF's properties maintenance during its reutilization, which is a prime importance matter, because it is a demanding, high-risk and heavy investment application.

Keywords: PVDF, Degradation Kinetics, Recycling, Thermogravimetry.

Sumário

1.Introdução	1
2.Revisão Bibliográfica.....	3
2.1.Dutos Flexíveis.....	3
2.2.Polímeros	6
2.3.O PVDF	7
2.4.A Estrutura Cristalina do PVDF	10
2.5.Degradação do PVDF	11
2.6.Análise Termogravimétrica	13
2.7.Cinética de Degradação	16
2.8.O Método de Osawa-Flynn-Wall.....	19
2.9.Reciclagem de Polímeros.....	21
3.Materiais e Métodos	23
4.Resultados e Discussões	29
5.Conclusões	50
6.Sugestões Para Trabalhos Futuros	51
7.Referências Bibliográficas	52
8.Anexo.....	56

Lista de Figuras

<u>Figura 1 – Flowline/Pipeline/Risers</u>	3
<u>Figura 2 – Flowline/Pipeline/Risers</u>	4
<u>Figura 3 – Possíveis processos de degradação do PVDF</u>	12
<u>Figura 4 – Esquema ilustrativo de um TGA</u>	14
<u>Figura 5 – Exemplo de uma curva de TGA</u>	15
<u>Figura 6 – Esquema da preparação de amostras não envelhecidas</u>	23
<u>Figura 7 – Esquema da preparação de amostras envelhecidas</u>	23
<u>Figura 8 – Foto da extrusora utilizada</u>	24
<u>Figura 9 – Foto a amostra 100%V não envelhecida</u>	25
<u>Figura 10 – Foto a amostra 100%V com 30 dias de envelhecimento</u>	25
<u>Figura 11 – Foto a amostra 100%V com 150 dias de envelhecimento</u>	26
<u>Figura 12 – Estufa utilizada no processo de envelhecimento térmico</u>	26
<u>Figura 13 – Equipamento de TGA utilizado</u>	27
<u>Figura 14 – Amostra 100% virgem não envelhecida</u>	29
<u>Figura 15 – Amostra 100% virgem com 30 dias de envelhecimento</u>	30
<u>Figura 16 – Amostra 100% virgem com 150 dias de envelhecimento</u>	30
<u>Figura 17 – Amostra 50% resíduo não envelhecida</u>	31
<u>Figura 18 – Amostra 50% resíduo com 30 dias de envelhecimento</u>	31
<u>Figura 19 – Amostra 50% resíduo com 150 dias de envelhecimento</u>	32
<u>Figura 20 – Amostra 100% resíduo não envelhecida</u>	32
<u>Figura 21 – Amostra 100% resíduo com 30 dias de envelhecimento</u>	33
<u>Figura 22 – Amostra 100% resíduo com 150 dias de envelhecimento</u>	33
<u>Figura 23 – Ea da amostra 100% virgem não envelhecida</u>	34
<u>Figura 24 – Ea da amostra 100% virgem com 30 dias de envelhecimento</u>	35
<u>Figura 25 – Ea da amostra 100% virgem com 150 dias de envelhecimento</u>	35
<u>Figura 26 – Ea da amostra 50% resíduo não envelhecida</u>	36
<u>Figura 27 – Ea da amostra 50% resíduo com 30 dias de envelhecimento</u>	36
<u>Figura 28 – Ea da amostra 50% resíduo com 150 dias de envelhecimento</u>	37
<u>Figura 29 – Ea da amostra 100% resíduo não envelhecida</u>	37
<u>Figura 30 – Ea da amostra 100% resíduo com 30 dias de envelhecimento</u>	38
<u>Figura 31 – Ea da amostra 100% resíduo com 150 dias de envelhecimento</u>	38
<u>Figura 32 – Comparação Ea da amostra 100% virgem</u>	39
<u>Figura 33 – Comparação Ea das 50% resíduo</u>	40
<u>Figura 34 – Comparação Ea das amostras 100% resíduo</u>	40
<u>Figura 35 – Comparação Ea das amostras não envelhecidas</u>	45
<u>Figura 36 – Comparação Ea das amostras com 30 dias de envelhecimento</u>	46
<u>Figura 37 – Comparação Ea da amostra com 150 dias de envelhecimento</u>	46
<u>Figura 38 – TGA e DTG 50% 10K/min</u>	56
<u>Figura 39 – TGA e DTG 50% 15K/min</u>	56
<u>Figura 40 – TGA e DTG 50% 20K/min</u>	57
<u>Figura 41 – TGA e DTG 50% 40K/min</u>	57
<u>Figura 42 – TGA e DTG 50% com 30 dias 10K/min</u>	58
<u>Figura 43 – TGA e DTG 50% com 30 dias 15K/min</u>	58

<u>Figura 44 – TGA e DTG 50% com 30 dias 20K/min.</u>	59
<u>Figura 45 – TGA e DTG 50% com 30 dias 40K/min.</u>	59
<u>Figura 46 – TGA e DTG 50% com 150 dias 10K/min.</u>	60
<u>Figura 47 – TGA e DTG 50% com 150 dias 15K/min.</u>	60
<u>Figura 48 – TGA e DTG 50% com 150 dias 20K/min.</u>	61
<u>Figura 49 – TGA e DTG 50% com 150 dias 40K/min.</u>	61
<u>Figura 50 – TGA e DTG 100% virgem 10K/min.</u>	62
<u>Figura 51 – TGA e DTG 100% virgem 15K/min.</u>	62
<u>Figura 52 – TGA e DTG 100% virgem 20K/min.</u>	63
<u>Figura 53 – TGA e DTG 100% virgem 40K/min.</u>	63
<u>Figura 54 – TGA e DTG 100% virgem com 30 dias 10K/min.</u>	64
<u>Figura 55 – TGA e DTG 100% virgem com 30 dias 15K/min.</u>	64
<u>Figura 56 – TGA e DTG 100% virgem com 30 dias 20K/min.</u>	65
<u>Figura 57 – TGA e DTG 100% virgem com 30 dias 40K/min.</u>	65
<u>Figura 58 – TGA e DTG 100% virgem com 150 dias 10K/min.</u>	66
<u>Figura 59 – TGA e DTG 100% virgem com 150 dias 15K/min.</u>	66
<u>Figura 60 – TGA e DTG 100% virgem com 150 dias 20K/min.</u>	67
<u>Figura 61 – TGA e DTG 100% virgem com 150 dias 40K/min.</u>	67
<u>Figura 62 – TGA e DTG 100% resíduo 10K/min.</u>	68
<u>Figura 63 – TGA e DTG 100% resíduo 15K/min.</u>	68
<u>Figura 64 – TGA e DTG 100% resíduo 20K/min.</u>	69
<u>Figura 65 – TGA e DTG 100% resíduo 40K/min.</u>	69
<u>Figura 66 – TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias 10K/min.</u>	70
<u>Figura 67 – TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias 15K/min.</u>	70
<u>Figura 68 – TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias 20K/min.</u>	71
<u>Figura 69 – TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias 40K/min.</u>	71
<u>Figura 70 – TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias 10K/min.</u>	72
<u>Figura 71 – TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias 15K/min.</u>	72
<u>Figura 72 – TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias 20K/min.</u>	73
<u>Figura 73 – TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias 40K/min.</u>	73

Lista de Tabelas

<u>Tabela 1 – Aplicações e atributos do PVDF</u>	8
<u>Tabela 2 – Aplicações especiais e atributos do PVDF</u>	9
<u>Tabela 3 – Composição e tempo de envelhecimento das amostras</u>	24
<u>Tabela 4 – Valores da energia de ativação da amostra 100% virgem</u>	42
<u>Tabela 5 – Valores da energia de ativação da amostra 50% resíduo</u>	43
<u>Tabela 6 – Valores da energia de ativação da amostra 100% resíduo</u>	44
<u>Tabela 7 – Tonset das amostras não envelhecidas</u>	47
<u>Tabela 8 – Tonset das amostras com 30 dias de envelhecimento</u>	48
<u>Tabela 9 – Tonset das amostras com 150 dias de envelhecimento</u>	48

1. Introdução

A exploração de reservas de petróleo e gás e a comercialização desses fluidos tornaram-se uma febre mundial a partir do final do século XIX, e até hoje o petróleo e seus derivados permanecem no mercado como a principal fonte energética utilizada [1]. Em decorrência disto, a busca por sítios onde o “ouro negro” pudesse ser encontrado tornou-se extensiva.

Em razão dessa busca, chegou-se a descoberta da presença de petróleo em águas profundas. Com essa descoberta, tornou-se prioritária a procura por tecnologia que permitisse a extração e o transporte do petróleo, em ambiente exposto a corrosão agressiva, condições de pressão severas e alta variação de temperatura [2].

Foram então desenvolvidos dutos flexíveis, compostos de várias camadas, cada qual com uma contribuição diferente para as propriedades finais dos mesmos oferecida pelo material usado em sua formação. Os materiais utilizados são de diversas origens: metálicos, poliméricos, compósitos [3].

O poli (fluoreto de vinilideno) é um polímero de engenharia, termoplástico e utilizado na composição de dutos flexíveis para promover estanqueidade durante a passagem de fluidos. Suas estabilidades química e térmica o tornam uma excelente escolha para esta finalidade.

Porém o seu elevado custo e o dilema criado pela falta de opção de um descarte adequado, já que por ser um polímero fluorado pode representar riscos de toxicidade ao meio ambiente e às pessoas, são pontos negativos que precisam ser analisados e trabalhados.

Em virtude dessas questões, a hipótese de um possível reaproveitamento do PVDF oriundo do processamento das linhas e descartado torna-se muito atraente. Então, são desenvolvidos estudos para constatar a possibilidade de haver a reciclagem deste material. A análise deve ser cuidadosa, pois o reaproveitamento do PVDF poderia representar grandes riscos estruturais e econômicos, caso as propriedades do material não sejam mantidas.

Portanto, o presente trabalho tem como finalidade observar se há a manutenção da estabilidade térmica do PVDF tanto ao processar-se misturas do resíduo do material com uma parte do polímero virgem, quanto do processamento do resíduo apenas

Através de análises termogravimétricas, que são ensaios que verificam a variação de massa de uma amostra de acordo com uma variação de temperatura, foi feita a observação da cinética de degradação do PVDF de amostras após processamento e amostras envelhecidas em estufas durante tempos definidos.

Utilizou-se então o Método de Ozawa-Flynn-Wall para calcular a energia de ativação de degradação do PVDF em diversas de condições e comparar esses valores para averiguar se há variação da energia de ativação de degradação ao alterar-se a composição, e havendo variação, se esta é expressiva.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Dutos Flexíveis

Com o aumento da necessidade de exploração de combustíveis fósseis, até mesmo em águas muito profundas, foram desenvolvidos equipamentos que fossem capazes de atender às solicitações e demandas cada vez mais complexas. Atualmente, a exploração e transporte desses produtos são feitos de acordo com a figura 1, e utilizam-se, dentre outras estruturas dutos flexíveis, cujas linhas são segmentadas em flowline, *pipeline* e *riser*, para o transporte de fluidos.

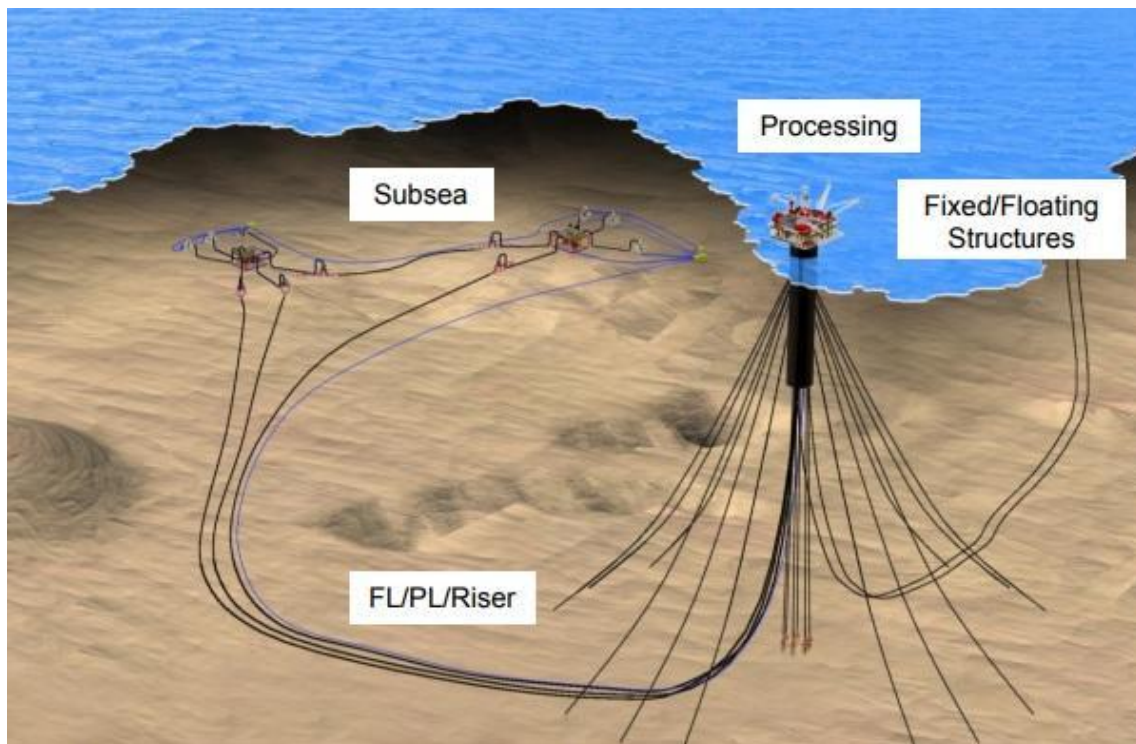


Figura 1-Flowline/Pipeline/Risers. Adaptado JAEYOUNG LEE, 2009

Flowlines são utilizados para o transporte de fluido (óleo ou gás) não processado, que se encontra sob alta pressão e temperatura. *Pipelines* transportam óleo ou gás já processados, ou seja, quando já estão compostos por uma única fase, já separados de outros componentes, e os fluidos já se encontram sob pressão e temperatura baixos ou moderados [4]. Ambas as estruturas se encontram posicionadas horizontalmente no leito do mar e estão sujeitas a carregamentos estáticos.

Risers são longas tubulações que constituem uma linha suspensa para transporte de fluidos do poço até a unidade de produção na superfície [5]. Diferentemente dos *flowlines* e *pipelines* os *risers* são posicionados verticalmente ou em catenária, estando sujeitos a cargas dinâmicas. Um *riser* flexível é composto de várias camadas, que são constituídas de diferentes materiais e possuem diferentes geometrias. Esta composição garante características como flexibilidade, facilidade de instalação, resistência à corrosão e à pressão [3].

A estrutura do *riser* flexível varia de acordo com a aplicação, mas de forma geral ele é composto pelas seguintes camadas [5]:

- Carcaça intertravada
- Camada polimérica interna
- Armadura de pressão
- Armadura de tração
- Camada polimérica externa
- Fitas anti-desgaste e estruturais

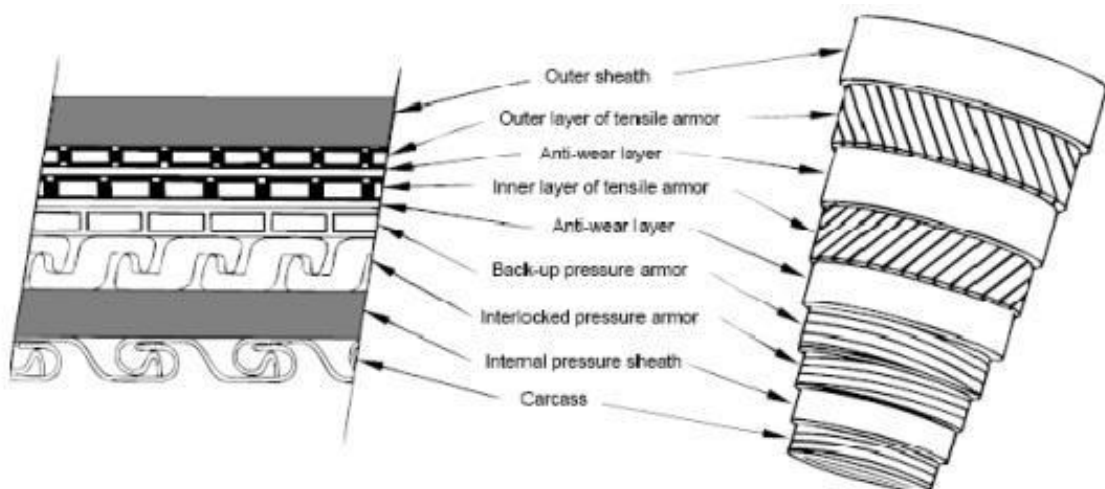


Figura 2- Camadas de um riser flexível. Adaptado de MALTA, 2014

Na indústria *off-shore* também são utilizados dutos rígidos, em situações onde há uma lamina d'água pequena, em baixas profundidades ou em plataformas fixas, e seu custo de fabricação é menor em relação aos dutos flexíveis. Porém, os dutos flexíveis, categoria onde os *risers* estão incluídos, possuem um custo de instalação menor e garante a possibilidade de transferência para outra estrutura em um tempo mais curto [3].

O foco do presente trabalho é a análise térmica do polímero que compõe a camada polimérica interna, responsável pela vedação e conseqüentemente por manter a integridade do fluido que circula no *riser*.

2.2. Polímeros

Um polímero é uma molécula de alto peso molecular composta por diversas unidades de repetição, chamadas meros. A união dessas unidades acontece através de ligações covalentes. A partir de um monômero, tem-se a matéria prima para um polímero [6].

Os polímeros podem ser amorfos, onde suas cadeias encontram-se desordenadas e em arranjos aleatórios, ou semicristalinos, onde parte das cadeias encontra-se num estado de ordenação de curto alcance ao mesmo tempo que também há uma parte amorfa [8].

Em sua classificação mais geral os polímeros podem ser chamados de termoplásticos, termorrígidos (ou termofixos). Em cada classificação as propriedades físicas e mecânicas variam, de acordo com as diferentes estruturas estabelecidas pelas ligações intra e intermoleculares do polímero.

Os polímeros termoplásticos podem amolecer e fluir ao serem submetidos ao aumento de pressão e temperatura. Com a remoção destas condições tem-se um plástico com formas definidas. Ao serem aplicados estes aumentos de temperatura e pressão novamente, o polímero volta a amolecer, ou seja, o processo é reversível. No caso de polímeros semicristalinos, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina [6].

Os polímeros termorrígidos (ou termofixos), diferentemente dos termoplásticos, só encontram-se amolecidos uma única vez, sofrem o processo de cura, no qual tem-se uma transformação química irreversível com a formação de ligações cruzadas, durante o resfriamento, tomando-se rígidos. São infusíveis e insolúveis [6].

Já os elastômeros são polímeros conhecidos por serem capazes de se deformar repetidas vezes, à temperatura ambiente, a pelo menos duas vezes o seu comprimento original, quando submetidos a um esforço. Ao cessar-se este esforço, os elastômeros voltam rapidamente ao tamanho original [6].

O poli (fluoreto de vinilideno), ou PVDF, que é o polímero em estudo no presente trabalho é classificado como termoplástico, ao considerar-se o seu comportamento mecânico, e suas propriedades encontram-se melhor detalhadas no próximo tópico.

2.3. O PVDF

O poli (fluoreto de vinilideno), ou PVDF, é um polímero semicristalino, linear, termoplástico. O PVDF é polimerizado por adição, a partir do 1,1-difluoretano. Contém aproximadamente 59,4% w.t de flúor, 3%w.t de hidrogênio e sua cristalinidade varia de 20% a 60%, o que lhe confere dureza, resistência mecânica e resistência à fluência [9].

Segundo HERMAN [9], o arranjo espacial onde grupos CH_2 e CF_2 encontram-se alternados ao longo da cadeia do polímero e o forte momento de dipolo do CF_2 proporcionam uma polaridade singular, uma alta constante dielétrica, complexo polimorfismo e altas atividades piezoelétricas e piroelétricas ao polímero, se este for processado de maneira adequada.

A estabilidade térmica do PVDF é uma propriedade de destaque do polímero, colaborando para a difusão de seu uso em uma grande gama de aplicações. Em geral, fluoropolímeros têm uma maior estabilidade térmica do que polímeros de origem em hidrocarbonetos, devido à alta eletronegatividade dos átomos de flúor e a alta energia da ligação C-F.[10]

Pode-se observar uma demanda mundial crescente deste polímero que é justificada por um conjunto de características:

- Possui um arranjo único de propriedades;
- Sua facilidade e versatilidade de produção;
- Há mais de 30 anos comprova-se sua performance sob várias e severas condições térmicas, químicas, sob radiação e intempéries;
- Necessidade do mercado de materiais com atributos especiais

Dentre as aplicações do PVDF destaca-se sua utilização em equipamentos para processos químicos sob superaquecimento, sistemas de água ultrapuros (com presença de ácidos), resistência a fogo, ambientes de radiação nuclear, entre outras.

A seguir encontra-se uma tabela ilustrativa com alguma das principais aplicações industriais do PVDF.

Tabela 1- Aplicações e atributos do PVDF. Adaptado de HERMAN, 20005

Aplicações	Atributos	Comentários
Recobrimentos e pinturas	Características das soluções estão relacionadas a composição química e ao método de polimerização.	Há diferenças no comportamento das soluções com diferentes <i>grades</i> de PVDF devido a composição intrínseca da cadeia e da massa molecular
Binder de longa duração, acabamentos para metais resistentes a intempéries	Fotoestabilidade e resistência à ataques por radicais. Formação de filme a temperaturas moderadas.	Uso do PVDF com pigmentos inorgânicos e certa quantidade de acrilatos aumentam adesão e aprimoram outros atributos para o sucesso do produto
Filmes decorativos, acabamentos automotivos, superfícies de interior de aeronaves	Resistência química e à intempéries. Pode passar por termoformação. Resistente a manchas e lavável.	Principal aplicação nos EUA. Há duas principais produtoras de filme no mercado. <i>Grades</i> de homopolímeros e copolímeros utilizados para produzir filmes.
Revestimentos internos de tanques resistentes a corrosão	Resistência química e facilidade de formação de revestimentos a partir da forma líquida. Possível soldagem sem costura ao fazer o revestimento.	Necessidade de aplicação de muitas demãos para obter a espessura necessária e temperatura de secagem em torno de 250°C
Equipamentos de processos químicos	PVDF é adequado para ambientes de alto pH em situações onde a degradação da superfície e a lixiviação de fluoretos não são problemáticos.	Diferenças de resistência à tensões químicas estão relacionadas a diferença na estrutura cristalina proveniente de diferentes polimerizações.
Dutos flexíveis para transporte de petróleo em águas profundas	Disponíveis <i>grades</i> de PVDF que mantêm flexibilidade em baixas temperaturas e possuem estabilidade química a altas temperaturas.	Aplicação mais utilizada. Combustíveis sulfurosos a altas temperaturas e pressões. Necessidade de longa vida em serviço. Aplicação mundial.
Filtros de torres de destilação	Resistência química, facilidade de conformação, até mesmo em formas complexas	Preferência de sua utilização sobre (em cima) superfícies metálicas devido a proteção a corrosão destas superfícies.
Sistemas de água de alta pureza, equipamentos semicondutores, sistemas farmacêuticos	Baixa quantidade de extraíveis iônicos e orgânicos. Superfícies lisas inibem crescimento microbiótico indesejável.	Maior aplicação de <i>grades</i> especiais, processados em equipamentos especiais para alcançar baixa contaminação da resina.
Tubulação para produtos químicos	Resistência química a ácidos e oxidantes fortes. Relativamente estável a altas temperaturas.	Tubulações e acessórios. Em algumas situações o tubo sólido de PVDF é martelado dentro de um tubo metálico formando um conjunto bem ajustado.
Sistemas de manuseamento de combustíveis, incluindo tanques de armazenamento subterrâneo e linhas automotivas	Baixa permeabilidade a hidrocarbonetos e a aditivos oxigenados alcançadas com finas camadas de 50µm a 250µm.	Em geral esses produtos são compósitos de polímeros mais baratos com uma camada de PVDF.

Tabela 2- Aplicações especiais e atributos do PVDF. Adaptado de HERMAN, 20005

Aplicações	Atributos	Comentários
Eletroeletrônicos	Alta constante dielétrica e fator de perda dielétrica são fatores a serem considerados em qualquer aplicação.	PVDF não é adequado a isolamento primário de cabos em corrente alternada devido a absorção do campo magnético e ao aquecimento.
Revestimento de cabos de diversas aplicações	<i>Grades</i> flexíveis de PVDF com aditivos foram aprovados em testes severos, comprovando baixa propagação de chamas e de fumaça.	Grande aplicação de copolímeros flexíveis de PVDF somente nos EUA.
Compostos isolantes para revestimento de cabos e conjunto de cabos, proteção catódica	Reticulação por radiação melhora a tenacidade e a resistência à abrasão nessas aplicações.	Os compostos geralmente são misturas de polímeros com aditivos contendo PVDF, estes em maior quantidade.
Membranas microporosas	PVDF é um dos poucos polímeros fluorados que podem ser processados em solução.	Envolve a moldagem de uma solução de PVDF em uma superfície coberta com não-solvente seguido por um processo especial de formagem.
<i>Toners</i>	Características triboelétricas permitem o carregamento do pó carbonoso. Natureza termoplástica é importante para o processo de fusão.	PVDF é um componente essencial, em pequenos níveis, na fabricação da maioria dos <i>toners</i> comerciais.
Redes e linhas de pesca, cordas de instrumentos musicais	Sem absorção de água, invisível na água. Alta resistência do nó. Alto peso específico.	Aplicação quase exclusiva no Japão. Blendas de monofilamentos de nylon com PVDF também possuem as propriedades desejadas.
Auxiliar no processamento de poliolefinas	Aplicações de PVDF (<1000 ppm) são comuns em extrusões tubulares pois aumentam a velocidade de extrusão e há menos fraturas.	Desenvolvimento do PVDF para competir neste mercado com fluorelastômeros
Monofilamentos de tecidos para filtragem de madeira na produção de papel	Resistência química a agentes descolorantes e a outros químicos presentes na fabricação de papel.	PVDF substituiu o aço inoxidável devido a problemas de corrosão do metal.
Baterias de lítio, separadores, binders de eletrodos	Estabilidade eletroquímica acima de 4V é a principal propriedade. Alta pureza.	Desenvolvimento relativamente recente na década de 90. Alta produção no mercado nos anos 2000, principalmente no Japão.
Transdutores piezo e piezoelétricos para sensores de movimento, supercapacitores, controles de som de aeronaves	Orientação de β cristalitos sob altos campos elétricos em filmes finos. Considerado ferroelétrico porque a polarização remanescente é estável.	Pequeno volume de aplicação, com impacto significativo no desenvolvimento de aparatos militares sensíveis e aplicações de segurança

2.4. Estrutura Cristalina do PVDF

O PVDF é um polímero que pode se apresentar em diversas fases cristalinas. Esta condição é chamada de polimorfismo. São quatro fases cristalinas observadas no PVDF: α , β , γ e δ , que se apresentam em diferentes proporções, e sua presença depende de muitos fatores ao longo de sua polimerização e processamento [11].

A fase mais estável termodinamicamente é a α , porque a cadeia apresenta conformação alternada trans-gauche, o que minimiza a interferência estérica entre os átomos de flúor presentes na cadeia [9,11].

Na fase β os átomos de flúor situam-se todos ao longo de um mesmo lado da cadeia e esta encontra-se em uma conformação zig-zag planar distorcida. É uma fase polar, responsável por conferir propriedades como a piezoelectricidade, piroelectricidade e ferroelectricidade [9,11].

A fase γ é essencialmente uma distorção da fase α , tendo então uma conformação intermediária das fases α e β , onde observa-se uma sequência de três trans ligadas a um gauche [9,11].

Já a fase δ , é uma fase menos observada do que as descritas acima e é uma versão polar da fase α . Pode ser obtida pela polarização da fase α sob a ação de campos elétricos de alta intensidade [11].

De acordo com CIRILO [12], após serem feitas análises de FTIR e DRX, foi observado que o PVDF utilizado neste trabalho apresenta uma mistura de fases cristalinas α e β após o processamento.

2.5. Degradação do PVDF

Um ponto importante na observação do comportamento de um polímero é a sua degradação. De acordo com OLIVEIRA [11], determinados aspectos do ambiente interferem na estrutura química do polímero. Destes aspectos pode-se citar a ação do oxigênio, a umidade, poluentes atmosféricos, destacando-se óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, e ozônio.

O termo degradação polimérica é usado para descrever mudanças nas propriedades físicas, causadas por reações químicas envolvendo quebra de ligações na cadeia principal da macromolécula. Em polímeros lineares, estas reações químicas levam a redução do peso molecular, por exemplo, através da diminuição do comprimento da cadeia. A degradação polimérica envolve uma deterioração na funcionalidade do material polimérico [13].

Por razões práticas o campo da degradação polimérica é subdividido em alguns campos de acordo com a forma de sua iniciação. As subdivisões consistem em degradação térmica, mecânica, fotoquímica, por radiação química, biológica e química [13].

Devido ao foco deste trabalho ser a avaliação do comportamento do PVDF por um método de análise térmica, a termogravimetria, com atmosfera inerte, somente será avaliado o processo de degradação térmica.

A degradação térmica se refere ao caso em que o polímero, em elevadas temperaturas, começa a sofrer mudanças químicas sem o envolvimento de outro composto. É difícil distinguir a degradação térmica da termo-química, porque materiais poliméricos raramente são quimicamente puros. Impurezas e aditivos presentes no material podem reagir com a matriz polimérica, caso a temperatura seja alta o suficiente [13].

De acordo com estudos anteriores a degradação do PVDF pode ocorrer de acordo com duas rotas que competem entre si. Na primeira delas, as ligações carbono-hidrogênio sofrem cisão e a presença de hidrogênio e fluoretos levam a formação de HF. Então, devido à eliminação de HF são formadas espécies que contém ligação dupla [11].

Como a liberação de HF continua, tem-se uma sequência poliênica. Devido à instabilidade da sequência poliênica, reações de maior complexidade ocorrem acarretando na formação de moléculas aromáticas [14].

A outra rota citada na literatura é uma cisão da cadeia principal com a formação de compostos halogenados, $C_4H_3F_3$, HF e alguns radicais alquila associados à perda de HF [15].

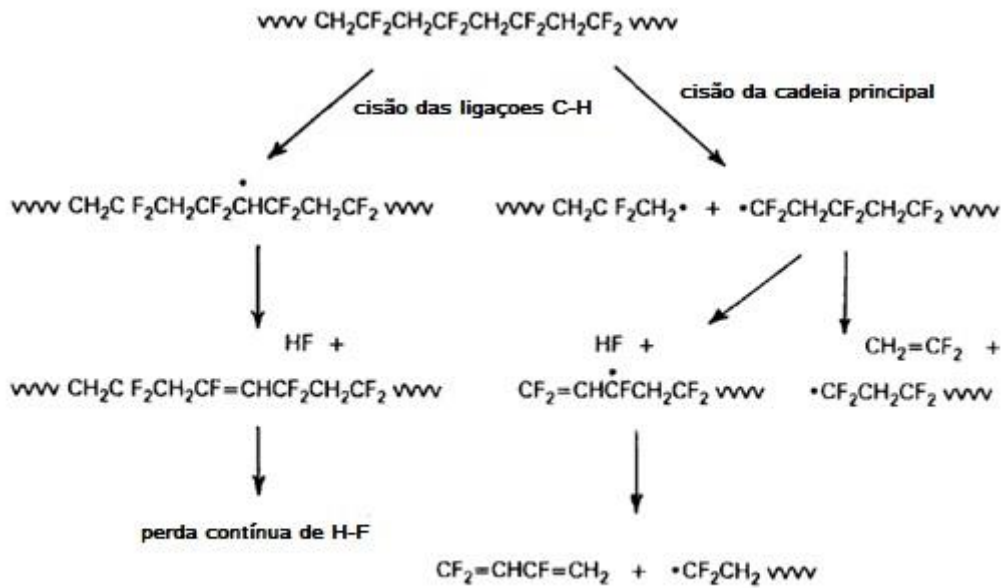


Figura 3- Possíveis processos de degradação do PVDF. Adaptado de ZULFIQAR et al., 1994

2.6. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica, ou simplesmente TGA, é um método de análise térmica, ou seja, é uma técnica onde uma propriedade é medida em função de uma variação de temperatura, onde as condições da atmosfera e o programa controlado de temperatura são definidos pelo operador.

No caso específico da TGA a propriedade analisada em função da temperatura é a massa: a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [16].

Geralmente, quando deseja-se definir temperaturas importantes de um polímero utilizando uma análise como, por exemplo, o DSC (calorimetria diferencial de varredura), como a temperatura de transição vítrea ou a temperatura de fusão (para polímeros semicristalinos), a TGA é a primeira análise térmica a ser feita, para que seja conhecido o perfil de degradação do material, determinando-se assim uma temperatura máxima para as demais análises.

Normalmente, são usados três modos de TGA: a TGA isotérmica, onde a massa da amostra é medida em função do tempo a temperatura constante, a TGA quasi-isotérmica, onde a amostra é aquecida a uma taxa linear até que ocorra variação de massa, e quando esta é detectada, a temperatura é mantida constante até ser alcançado um novo patamar, característico de massa constante para a amostra.

O último modo de TGA entre os mais utilizados é o dinâmico ou convencional em que a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré determinada, de preferência, a razão de aquecimento ou resfriamento linear [16].

No equipamento onde são realizados os ensaios de TGA o principal componente é a termobalança. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, seja sob aquecimento ou resfriamento [17].

Dentre os componentes de uma termobalança estão uma balança registradora, um forno, um suporte de amostra e um sensor de temperatura, um programador de temperatura do forno, sistema registrador e um controle da atmosfera do forno [17]. Abaixo encontra-se uma ilustração de um diagrama genérico de um equipamento de TGA.

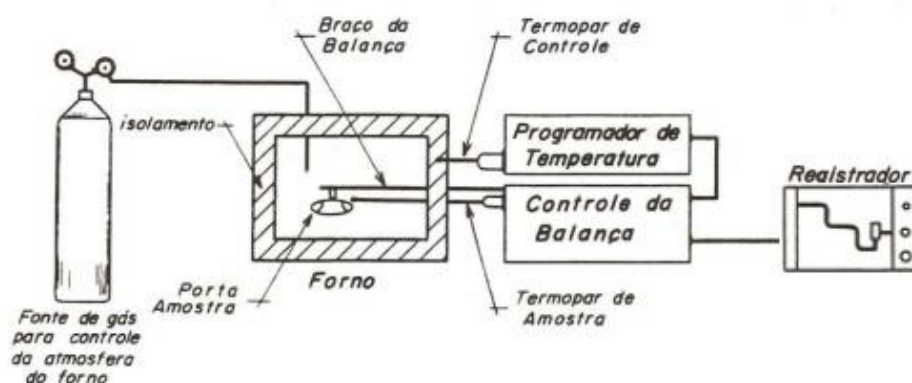


Figura 4- Esquema ilustrativo de um TGA. Adaptado de DENARI, 2012.

É importante ressaltar que o conjunto termobalança (balança e forno) deve ser capaz de permitir diversas condições experimentais, pois cada experimento terá uma determinada atmosfera gasosa, massas variadas, diferentes razões de aquecimento e outras condições específicas [16].

Como resultado de uma análise de TGA, especificamente no método dinâmico ou convencional, obtém-se uma curva onde as coordenadas da abscissa registram a variação de temperatura ou de tempo, e nas coordenadas da ordenada encontram-se as variações de massa, em porcentagem.

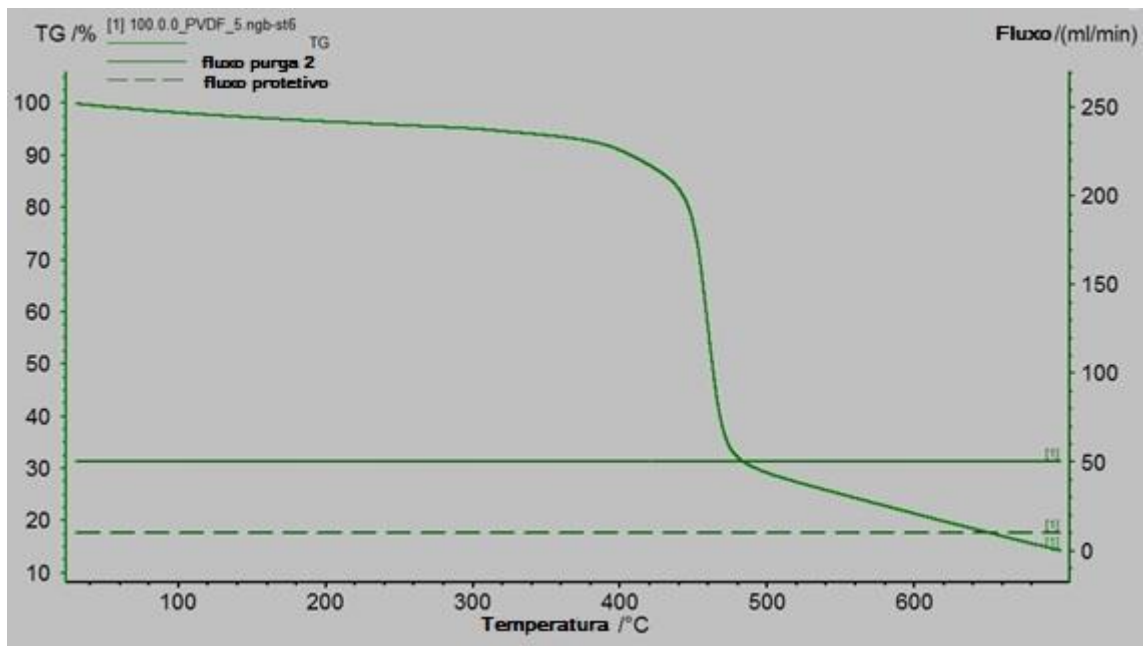


Figura 5- Exemplo de uma curva de TGA

Um recurso importante da análise termogravimétrica é a obtenção da curva DTG, que nada mais é do que a primeira derivada da curva da TGA. Na DTG as informações obtidas na TGA encontram-se em uma forma de visualização mais prática, pode-se determinar a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima, entre outros recursos experimentais [16].

2.7. Cinética de Degradação

O conhecimento da cinética de degradação de um material é uma ferramenta crucial para avaliar as medidas de tempo e temperatura associados ao processo de degradação, para estimar a vida útil em serviço do material, para o monitoramento da estocagem de produtos. De maneira mais direta, no caso das análises térmicas, a cinética é capaz de mostrar uma relação matemática entre tempo, temperatura e conversão [18,19].

Sob pressão constante, a taxa em que ocorre um determinado processo pode ser descrita por duas variáveis: a temperatura (T) e o nível de conversão (α). Nas análises termogravimétricas (TGA) a temperatura, ou sua variação, é determinada pelo usuário. Já o nível de conversão pode ser determinado pela equação:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (1)$$

Onde m_i é a massa inicial da amostra, m_f é a massa final da amostra e m é a massa na temperatura de interesse. Então, a partir da relação $\alpha \times T$ é possível extrair uma série de dados para acompanhar o processo de degradação [18].

No caso mais simples, em que a degradação acontece em uma única etapa, é possível relacionar a taxa de conversão com uma constante, esta dependente da temperatura, $k(T)$, e uma função, chamada genericamente de modelo de reação, $f(\alpha)$. Esta relação é ilustrada pela equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

Em muitas situações, a degradação ocorrerá em mais de uma etapa, com múltiplos processos ocorrendo, então a equação acima teria uma adaptação mais complexa [18].

Para descrever a dependência da taxa de conversão com a temperatura, ou seja, descrever $k(T)$, geralmente utiliza-se a equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde A é o fator pré-exponencial e E a energia de ativação, e R é a constante universal dos gases. Substituindo a equação 3 na equação da taxa de conversão (equação 2), tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Em geral, a dependência da conversão com a taxa da reação pode ser classificada em três tipos: acelerado, desacelerado ou autocatalítico. Modelos acelerados correspondem a processos cuja taxa cresce uniformemente com o grau de conversão. Um exemplo típico de representação do modelo de reação acelerado é dado pela equação:

$$f(\alpha) = n\alpha^{(n-1)/n} \quad (5)$$

Onde n é uma constante. O modelo de reação acelerado geralmente descreve a degradação de polímeros em atmosfera oxidante [18].

Modelos de reação desacelerados descrevem reações onde a taxa decresce uniformemente com o grau de conversão, por exemplo, quando os reagentes se esgotam. A forma geral deste modelo segue a equação:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (6)$$

Onde n , neste caso, denota a ordem da reação. Este tipo de modelo cinético é observada no processo de degradação de polímeros em atmosfera inerte como, por exemplo, na presença de gases como nitrogênio ou argônio [18].

No caso de um modelo de reação autocatalítico, é observado um máximo na taxa de conversão entre 0% e 100% do grau de conversão. O processo pode ser descrito, por exemplo, pelo modelo de Avrami-Erofeev, que está pela equação 7:

$$f(\alpha) = [n(1-\alpha)][-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n} \quad (7)$$

Onde n é uma constante. Processos cinéticos cujo comportamento é assim descrito, podem ser observados quando a degradação térmica do polímero gera um produto extremamente reativo que acaba acelerando o processo de degradação, como é o caso da formação de NO_2 na degradação de nitrocelulose [18].

Para obter-se dados e aplicar equações que descrevam o processo de degradação de um material deve-se primeiramente definir o tipo de análise executada no TGA. E para isso há três tipos de operações: a análise cinética baseada em uma corrida isotérmica, a análise cinética baseada em uma única corrida não-isotérmica, e a análise cinética baseada em múltiplas corridas não-isotérmicas [18].

Neste trabalho o método de análise escolhido para a observação e comparação da cinética de degradação do PVDF foi a análise cinética baseada em múltiplas corridas não-isotérmicas, por se tratar de um método mais amplo e que possibilita uma interpretação mais precisa, além de ser a análise utilizada para a aplicação do método de Osawa-Flynn-Wall, que será descrito a seguir.

2.8. O Método de Osawa-Flynn-Wall

A interpretação da cinética de degradação de um material pode ser feita por diversos modelos matemáticos, mas um dos mais aplicados e mais simples é o método de Osawa-Flynn-Wall (OFW). É um modelo integral isoconversional para a determinação da energia de ativação de degradação (E_a) utilizando-se dados obtidos por análise termogravimétrica [20,21].

No método, publicado no final da década de 60, o modelo de reação que descreve o processo é independente das razões de aquecimento. Também é um modelo que considera a constante da taxa de conversão dependente apenas da temperatura, $k(T)$ [21,22].

Outra característica deste modelo, é que ele considera que as reações no estado sólido do processo de degradação ocorrem em uma única etapa. Assumindo isto, tem-se na equação a relação da taxa de conversão com a constante da taxa de conversão com o modelo de reação. Também sabe-se que $k(T)$ pode ser descrita pela equação de Arrhenius, e então tem-se a relação descrita na equação 4 [20].

Como as corridas de TGA são feitas a taxas de aquecimento constantes, ou seja, $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{cte}$, ela é relacionada com o modelo de reação. Então a equação torna-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

Então, o modelo OFW relaciona a equação 8 com uma integral de conversão, $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (9)$$

Devido ao fato de que a integral não possui solução analítica, é necessário recorrer a uma aproximação numérica. E no caso deste método, a aproximação mais adequada é a de Doyle. Aplicando esta aproximação e fazendo algumas manipulações matemáticas, tem-se que:

$$\ln\beta = -1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \left(\ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331\right) \quad (10)$$

Conhecendo está equação, pode-se determinar a energia de ativação de degradação relacionando o logaritmo neperiano da taxa de aquecimento com o inverso da temperatura, para cada valor constante de α de interesse. O coeficiente angular da reta desta relação nos dá o valor de E_a [20,21].

Se o processo de degradação realmente ocorrer em uma única etapa o valor de E_a será constante, e ao construir-se um gráfico de E_a vs taxa de conversão este será uma reta constante para todos os valores de α do intervalo escolhido para observação [20,21].

As condições de operação, as recomendações de números de corrida, a definição do intervalo de taxas de conversão, assim como as equações e operações matemáticas são relatados na norma ASTM E1641-15 [23] que foi publicada somente no ano de 2015.

2.9. Reciclagem de Polímeros

O conceito de reciclagem de polímeros envolve a recuperação e a reutilização de rejeitos poliméricos provenientes de operações de processamento e utilização industrial. A reciclagem de polímeros encontra-se cada vez mais em pauta tanto por motivações ambientais quanto econômicas [24].

Devido ao fato de que os polímeros são desenvolvidos para resistir à degradação no ambiente de uso (fotodegradação, hidrólise, oxidação, biodegradação e etc.) e por serem muitas vezes aplicados para fins protetivos ou estruturais, o manejo de resíduos sólidos poliméricos torna-se uma questão quase paradoxal. Por isso a reciclagem destaca-se como uma opção vantajosa [25].

Na literatura são descritos quatro processos de reciclagem de polímeros: reciclagem primária, reciclagem secundária, reciclagem terciária e reciclagem quaternária. Ressalta-se que os dois primeiros são processos mecânicos e os dois últimos envolvem processos químicos [26, 27].

A reciclagem primária consiste no reaproveitamento de peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção, etc. É a conversão de resíduos poliméricos industriais em produtos com características similares aos originais processados com o polímero virgem, ou seja, preservam características químicas, físicas e mecânicas. Resultam em quantidades menores do que o produto original devido à necessidade da manutenção da qualidade [26,27].

Já a reciclagem secundária é a transformação dos resíduos plásticos descartados em *pellets* para serem utilizados na produção de outros itens. As propriedades dos produtos gerados são inferiores em relação às propriedades da resina virgem devido ao reprocessamento pelo qual o material é submetido, já que ele passa por um novo ciclo de aquecimento que pode facilitar a degradação térmica [26,28].

A reciclagem terciária é dividida em duas categorias: na reciclagem química o produto resultante somente é utilizado para produzir o material original. E na reciclagem de matéria-prima a estrutura química do material residual é modificada, através de pirólise, gaseificação e hidrogenação, de modo que o material resultante pode ser utilizado para outros fins, diferentes do material original [26,29].

Por fim, na reciclagem quaternária, também chamada de energética, tem-se a energia recuperada através de um tratamento térmico aplicado aos resíduos poliméricos. O tratamento térmico em questão é a incineração. Isto é, a energia contida em 1kg de plásticos é equivalente a 1 kg de óleo combustível. Portanto, pode gerar uma economia de até 88% de energia. Mas deve-se ter cuidado com os gases produzidos durante a combustão que podem ser nocivos ao meio-ambiente [25,26].

Segundo EBNESAJJAD [30], as melhores opções para a destinação de resíduos de fluoropolímeros são os aterros sanitários e, preferencialmente, a reciclagem, já que em geral os polímeros fluorados possuem elevado preço no mercado. Entretanto, a reciclagem desta categoria de polímeros demanda estudos e pesquisas, já que as etapas de reprocessamento os sujeitam a temperaturas elevadas que podem causar a sua degradação [30].

Neste trabalho, as análises são feitas para avaliar a degradação térmica de um material submetido à reciclagem primária, já que tem-se o reprocessamento do resíduo, ou de uma mistura do resíduo com o polímero virgem.

Uma vez feitas as análises da cinética de degradação das amostras, estas são avaliadas individualmente e comparadas entre si para que seja possível considerar se houve manutenção no processo de degradação do PVDF reciclado, ou seja, do resíduo reaproveitado, em relação ao polímero virgem. Com isso, tem-se um primeiro indicativo da viabilidade deste reaproveitamento.

3. Materiais e Métodos

Para realização dos ensaios de termogravimetria (TGA) foram utilizadas amostras de PVDF proveniente de uma empresa de reciclagem de polímeros de engenharia, grau utilizado na fabricação de linhas flexíveis, com diferentes razões de PVDF virgem (100% virgem), PVDF 1ª geração (100% resíduo), e uma mistura dos dois, de acordo com a tabela 3. As amostras foram processadas por extrusão em uma extrusora monorosca Ax Plásticos modelo 25 com razão de aspecto 26.

A extrusora possui quatro zonas de aquecimento cujas temperaturas de trabalho foram 190°C, 210°C, 220°C e 230°C, respectivamente. As velocidades da rosca e do puxador eram de 36,7 RPM e 1,05MPM, respectivamente. A temperatura da massa era de 185°C e a pressão de massa de 55 bar. A temperatura do banho era de 80°C, para possibilitar um resfriamento gradual, evitando a formação de vazios no material. Formaram-se fitas que foram primeiramente cortadas em retângulos de 4cm de comprimento e 3cm de largura e posteriormente polidas em uma politriz EcoMet 250 Buehler, com lixas 240/P280, 400/800P e 600/P1200

A partir da cominuição de uma das amostras retangulares de cada condição descrita na tabela 3, foram obtidos grânulos utilizando-se uma lâmina de aço. Foram produzidos aproximadamente 100 mg da amostra cominuída de cada uma das condições, de maneira a possibilitar que fossem feitas pelo menos 5 análises de TGA por amostra, caso fosse necessário. As figuras 6 e 7 mostram as etapas de preparação das amostras não envelhecidas e envelhecidas, respectivamente.

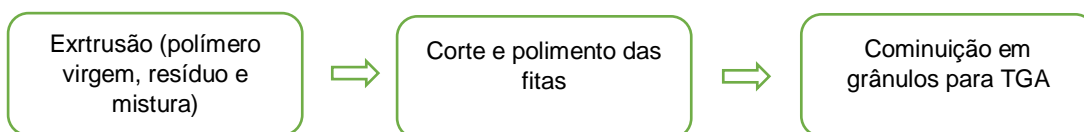


Figura 6- Esquema da preparação de amostras não envelhecidas



Figura 7- Esquema da preparação de amostras envelhecidas

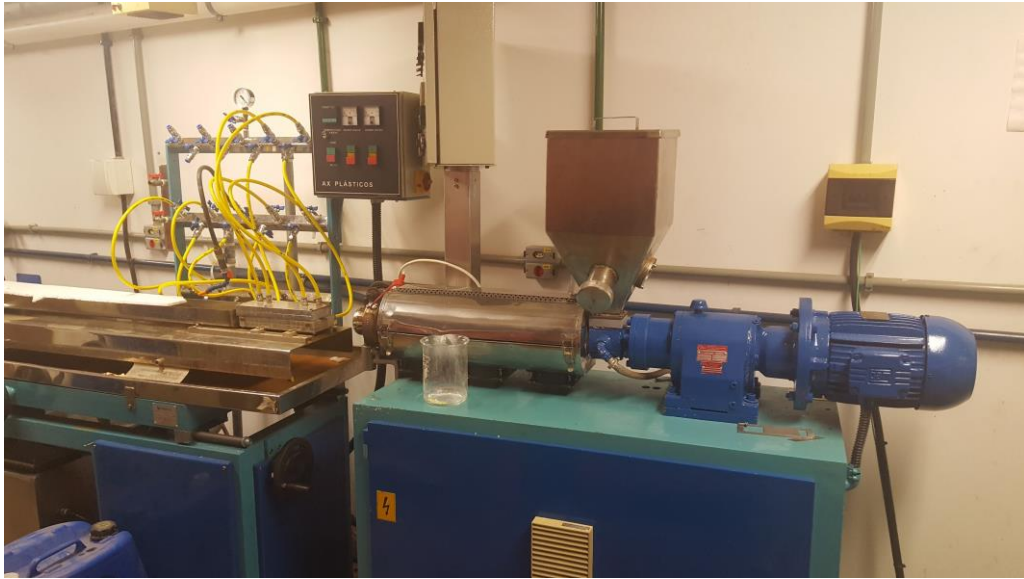


Figura 8- Foto da extrusora utilizada (LabPol)

Tabela 3- Composição e tempo de envelhecimento das amostras

Composição	-	-	-
100% Virgem	Não envelhecido	30 dias	150 dias
50% Resíduo	Não envelhecido	30 dias	150 dias
100% Resíduo	Não envelhecido	30 dias	150 dias

A partir das fitas produzidas pelas misturas e pelo PVDF virgem, também foram cortadas algumas amostras de dimensão 4x3 cm que foram colocadas para envelhecimento em uma estufa com circulação de ar M.S Mistura por 30 e 150 dias de acordo com a tabela 3, a 133°C. Para que as amostras fossem acomodadas e identificadas dentro da estufa foi necessária a projeção de grades de aço, como mostram os exemplos nas figuras 9, 10 e 11. As amostras foram dispostas de 3 em 3 em cada grade.



Figura 9- Foto da amostra 100%V antes do envelhecimento



Figura 10- Foto da amostra 100%V com 30 dias de envelhecimento

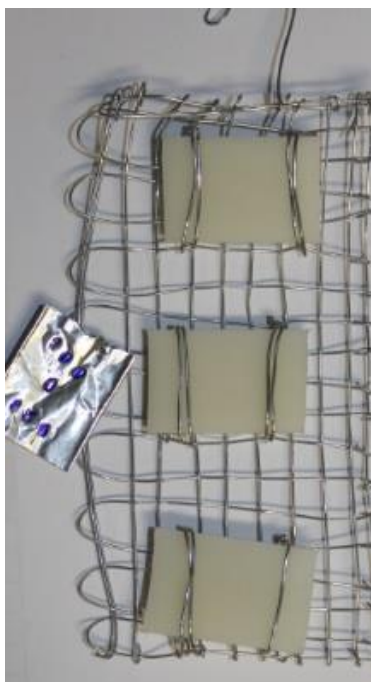


Figura 11- Foto da amostra 100% V com 150 dias de envelhecimento



Figura 12- Estufa utilizada para o processo de envelhecimento térmico

Após o término do tempo de envelhecimento, as amostras envelhecidas foram mantidas em estabilização à temperatura ambiente por 24h e em seguida guardadas em uma geladeira a 8,4°C, para preservar as amostras envelhecidas. A cominuição das amostras envelhecidas foi realizada imediatamente antes do início dos ensaios.

Os ensaios foram realizados em um equipamento TG 209 F3 Tarsus da Netzsch, cuja imagem encontra-se ilustrada pela figura 11. As amostras de PVDF foram pesadas, previamente a realização de cada ensaio, em uma balança de alta precisão. Cada amostra utilizada no TGA continha $15 \text{ mg} \pm 0,4\text{mg}$.

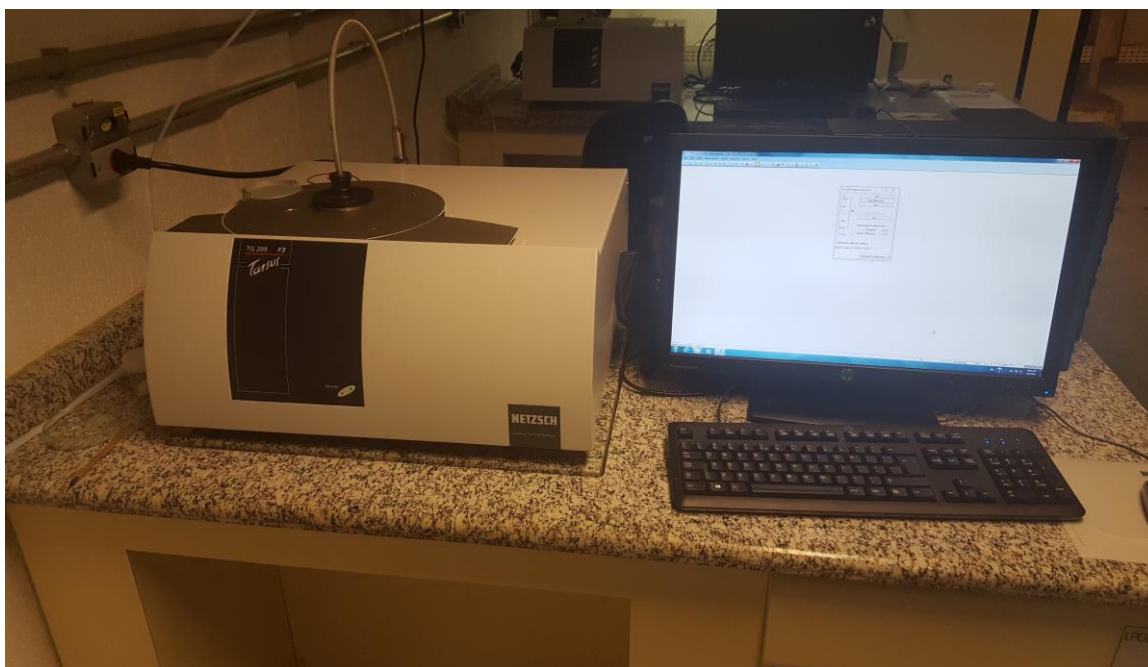


Figura 13- Equipamento de TGA utilizado nas análises

Para cada composição de PVDFvirgem/PVDF1ªgeração, envelhecida e não envelhecida, foram realizados ensaios a quatro diferentes taxas de aquecimento (10°C/min, 15°C/min, 20°C/min e 40°C/min) de acordo com a norma ASTM E1641-15. As taxas escolhidas são consideravelmente altas, pois de acordo com MENCZEL [18] taxas mais altas tornam-se mais adequadas no caso de materiais utilizados em temperaturas mais elevadas.

Da curva do TGA, analisada pelo software Netzsch Proteus Thermal Analysis foi obtido o resíduo de cada curva, em cada taxa de aquecimento, e através dele tem-se o valor da massa final, utilizado no cálculo de α . Conhecendo o valor da massa inicial, da massa final e definindo-se os valores de α , neste trabalho os valores variam de 5% a 50%, encontram-se o valor da massa em cada α , chamado de m .

Transformando os valores de m em porcentagem, em relação à massa inicial, é possível utilizar um recurso do software Netzsch Proteus Thermal Analysis que encontra a temperatura tendo como input valores de massa em porcentagem. Estas temperaturas são posteriormente utilizadas para construir os gráficos de $\ln\beta$ por $1/T$.

Após a obtenção das curvas de TGA, também com a utilização do software Netzsch Proteus Thermal Analysis foi obtida a DTG, primeira derivada associada à curva do TGA, que serviu de orientação para a obtenção da T_{onset} , temperatura extrapolada onde tem-se a perda de massa principal, para efetuar comparações.

4. Resultados e discussão

Após serem obtidos os valores das temperaturas associadas a cada α , este com variação definida entre 5% e 50% em intervalos de 5%, de todas as taxas de aquecimento (10°C/min, 15°C/min, 20°C/min e 40°C/min) para todas as amostras listadas na tabela 3, foram plotados gráficos de $\ln\beta$, onde β é a taxa de aquecimento fixada, por $1/T$. Então, em cada α espera-se encontrar uma reta. Os gráficos $\ln\beta \times 1/T$ das análises encontram-se a seguir .

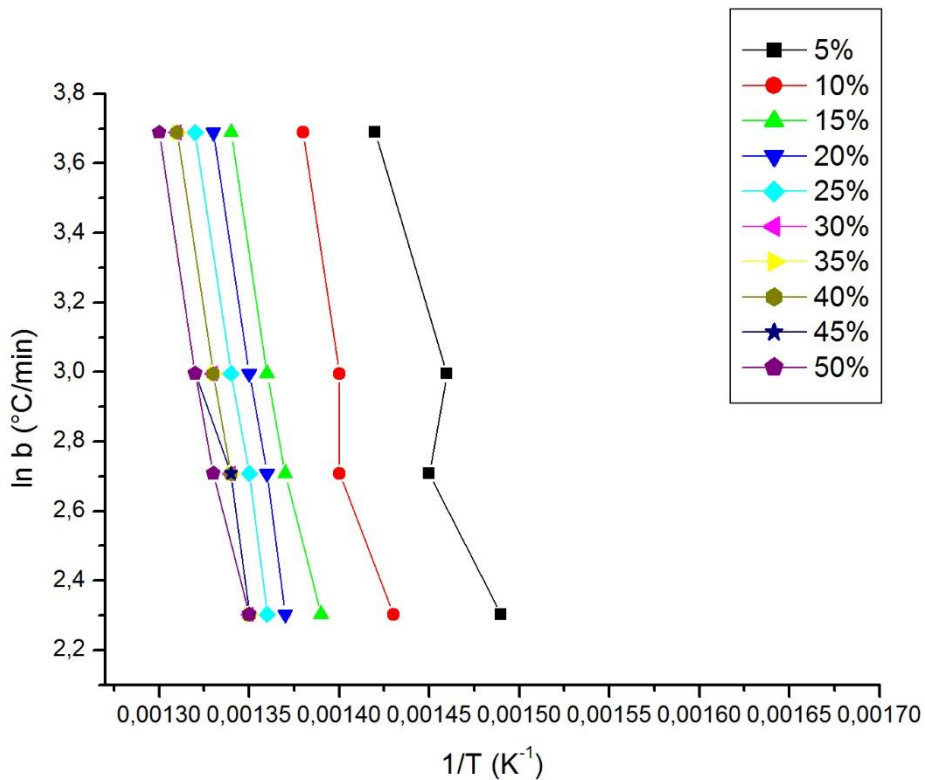


Figura 14- Amostra 100% virgem não envelhecida

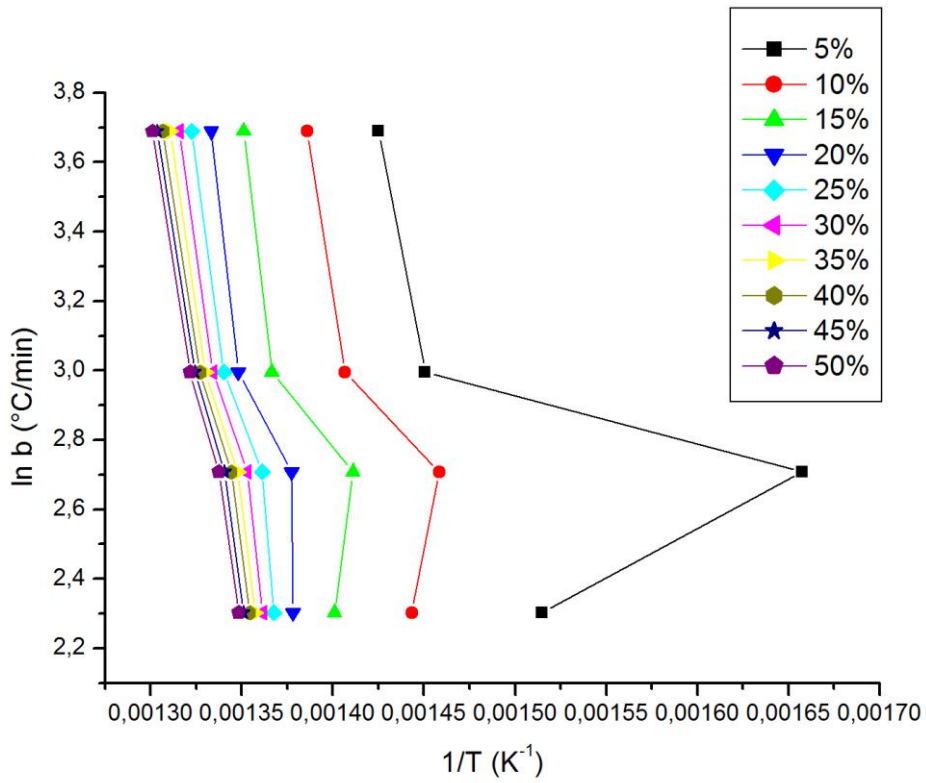


Figura 15- Amostra 100% virgem com 30 dias de envelhecimento

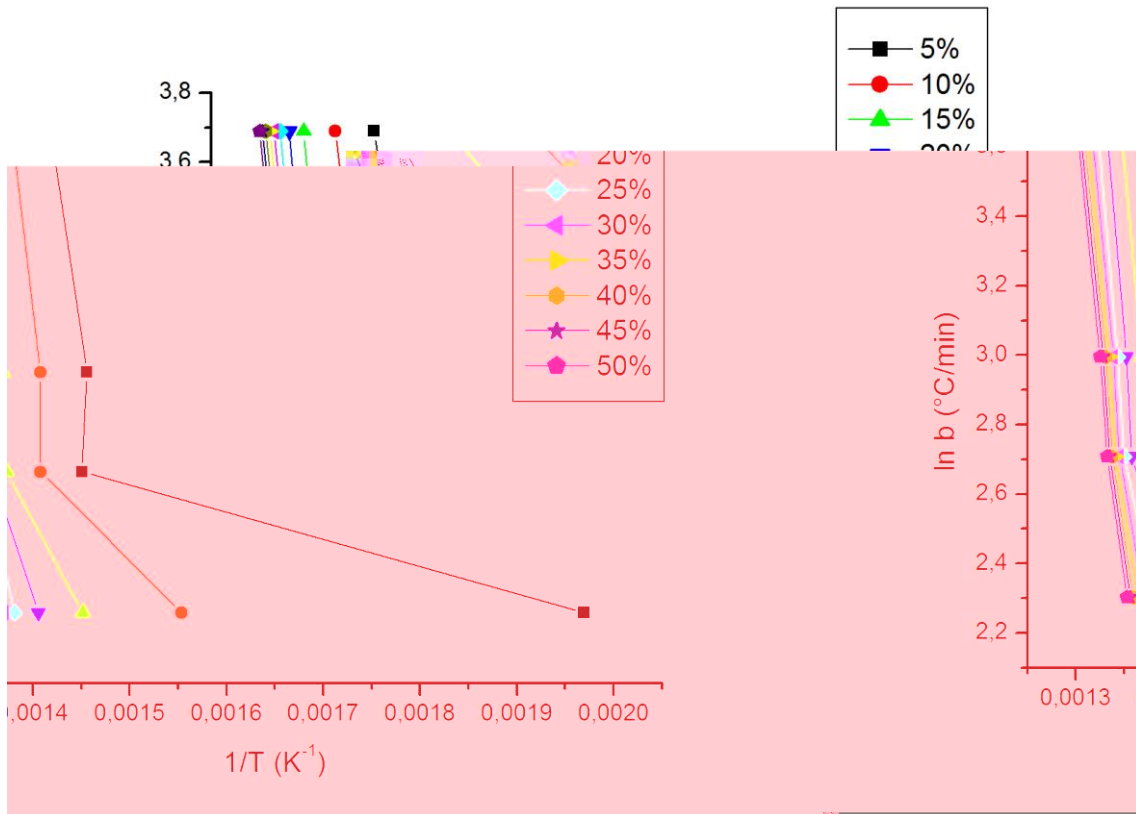


Figura 16- Amostra 100% virgem com 150 dias de envelhecimento

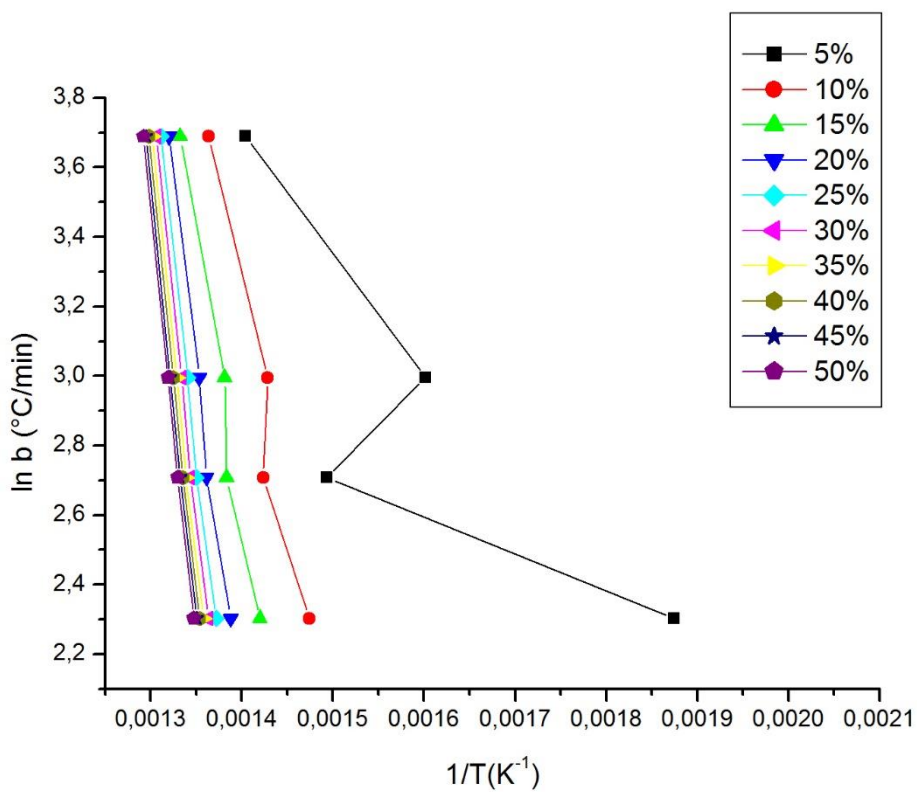


Figura 17- Amostra 50% resíduo não envelhecida

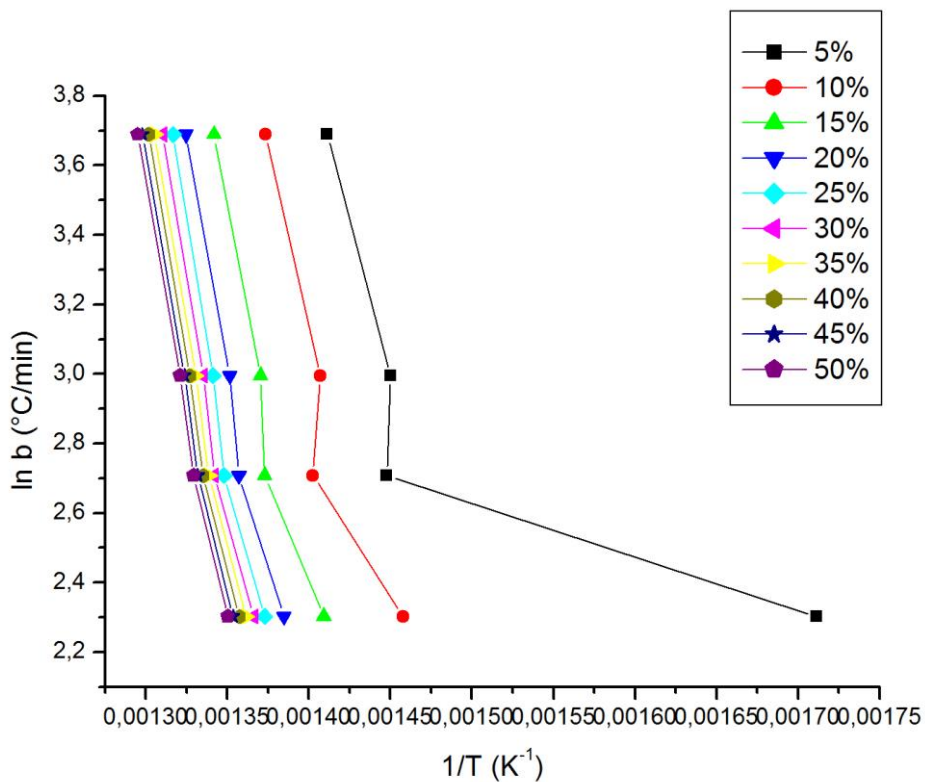


Figura 18- Amostra 50% resíduo com 30 dias de envelhecimento

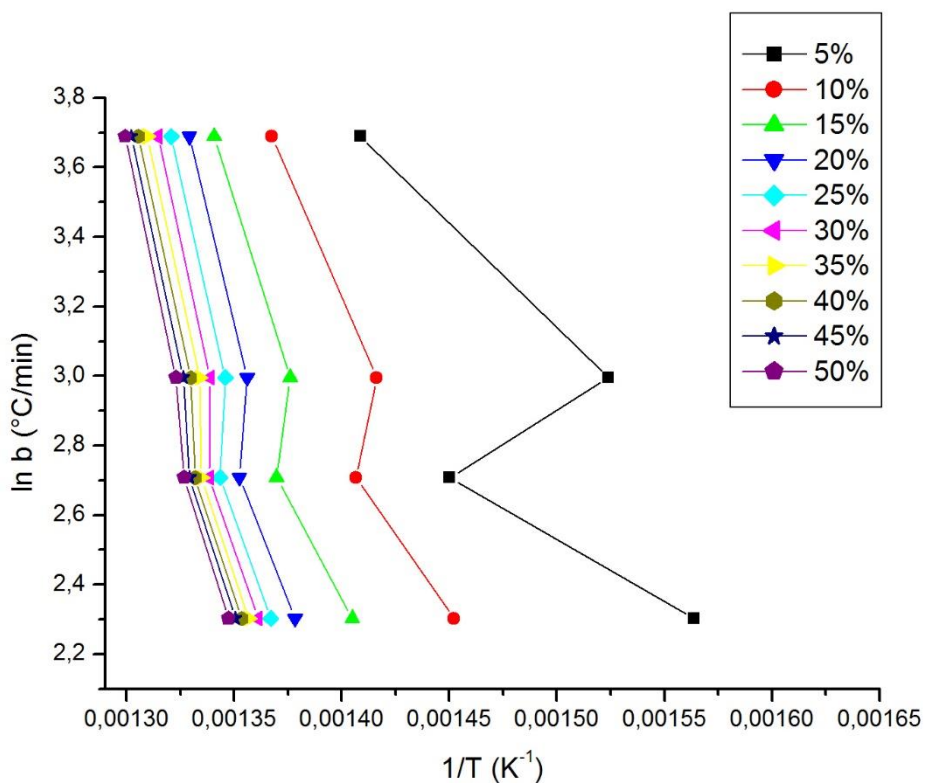


Figura 19- Amostra 50% resído com 150 dias de envelhecimento

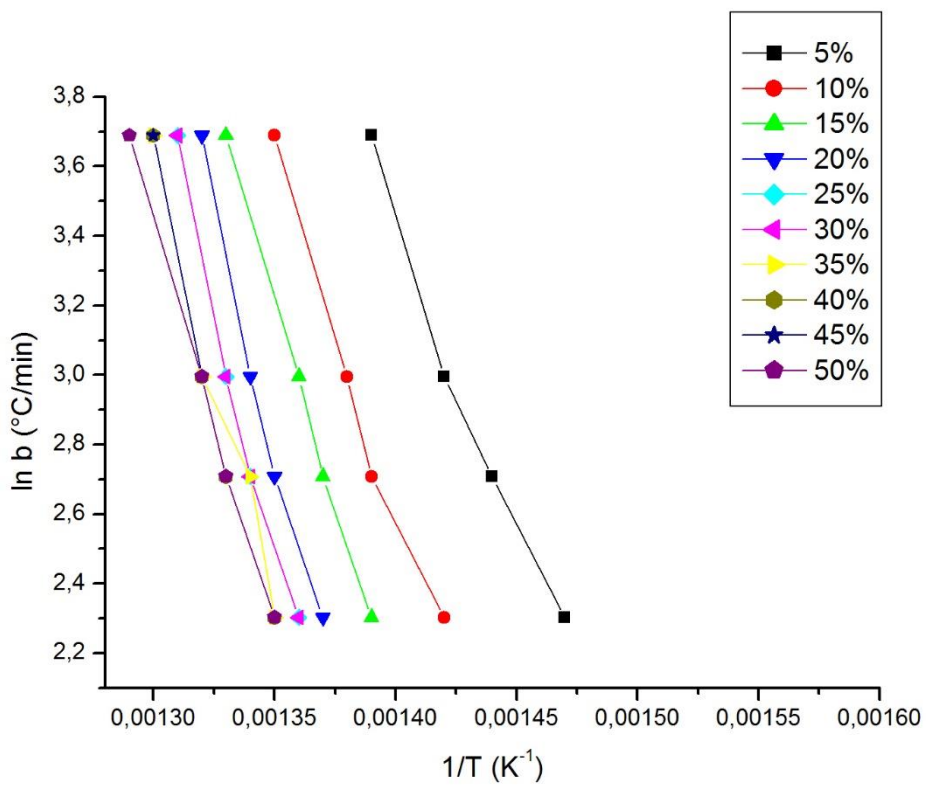


Figura 20- Amostra 100% resído não envelhecida

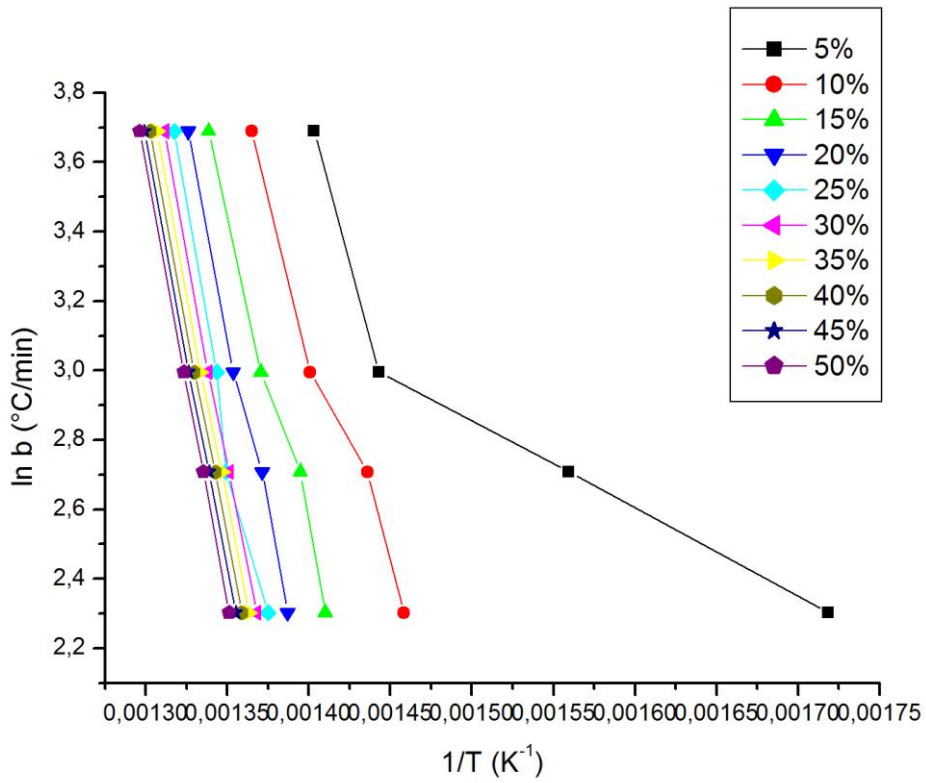


Figura 21- Amostra 100% resíduo com 30 dias de envelhecimento

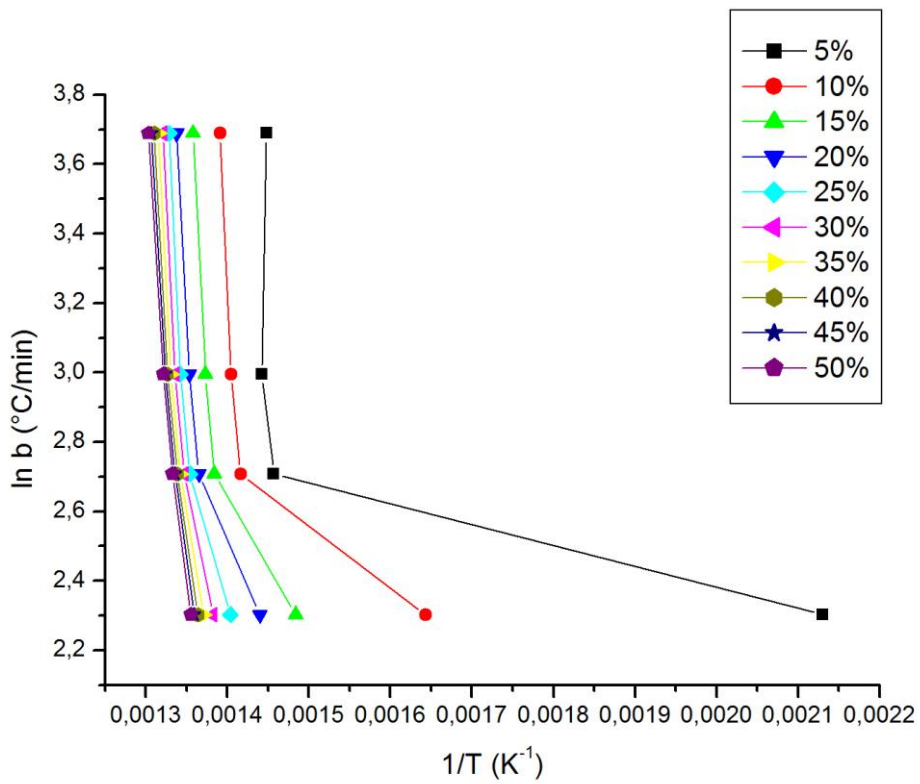


Figura 22- Amostra 100% resíduo com 150 dias de envelhecimento

Como pode ser observado, para os menores valores de α a relação de $\ln\beta$ com o inverso da temperatura não se comporta de forma linear. Isto só é observado para valores de α acima de 20%. O intervalo de α em que esse comportamento ocorre varia para cada amostra, e depende do tempo de envelhecimento ao qual foram submetidas.

De acordo com os resultados apresentados, o método de Osawa-Flynn-Wall não é adequado para analisar a cinética de degradação deste *grade* de PVDF, pois de acordo com a literatura [21,22] todas as retas deveriam apresentar o mesmo coeficiente angular. Mas é possível afirmar que, devido ao comportamento dos gráficos de $\ln\beta \times 1/T$ não serem retilíneos em todos os valores de α , a degradação do material analisado ocorre em múltiplas etapas, formando um processo complexo de degradação.

Com os gráficos 14 a 22 plotados no software Excel, foi necessário utilizar um recurso em que a equação de cada gráfico, ou seja, de cada reta seja exibida. Tendo os valores das equações das retas obteve-se o coeficiente linear de cada uma e através da equação 10 podemos igualar os valores dos coeficientes angulares das retas ao coeficiente angular da equação, em seguida obtém-se o valor da energia de ativação de degradação, E_a , associado a cada α . Em seguida, são plotados gráficos de E_a por α para observar o comportamento da energia de ativação de degradação. Os gráficos encontram-se a seguir:

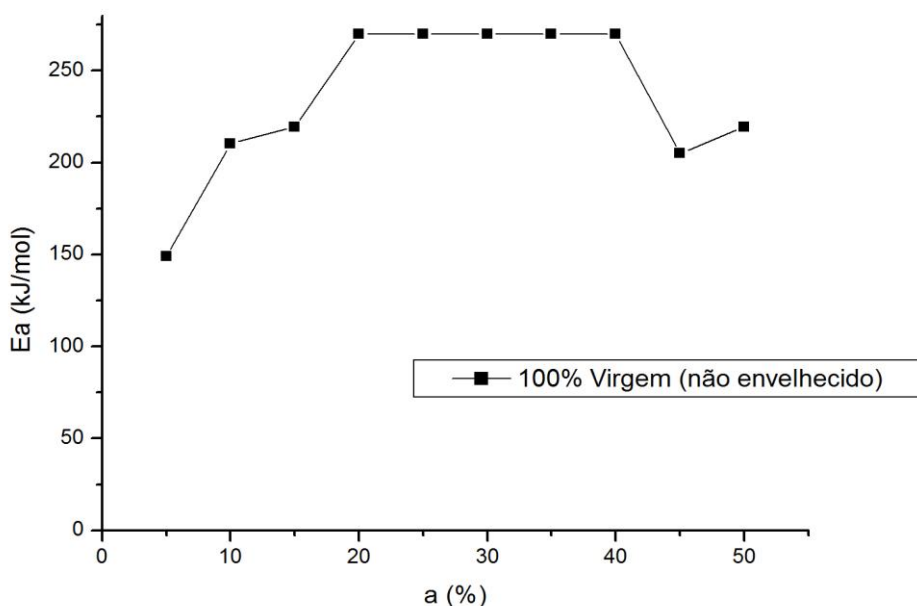


Figura 23- E_a da amostra 100% virgem não envelhecida

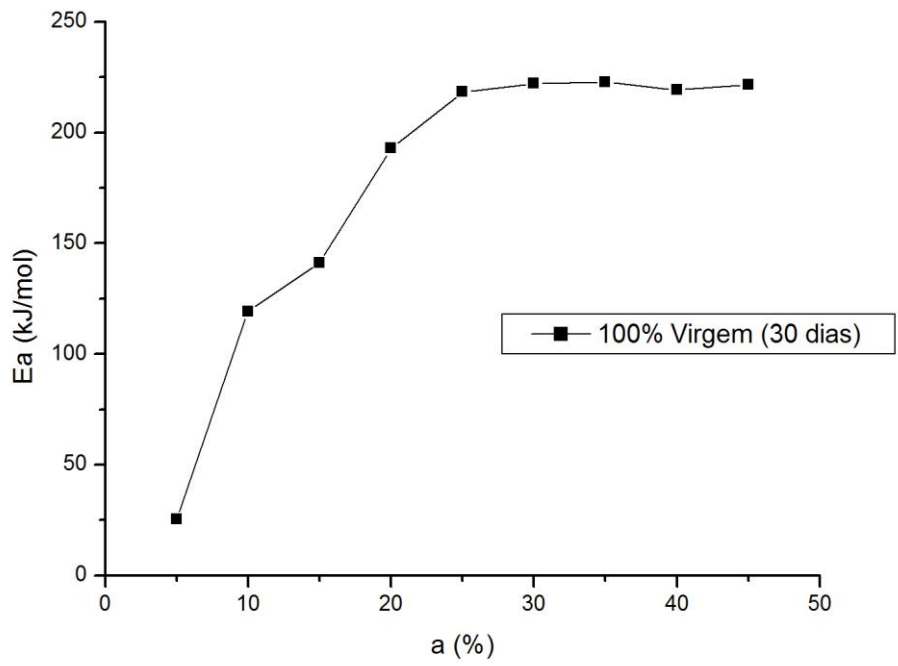


Figura 24- E_a da amostra 100% virgem com 30 dias de envelhecimento

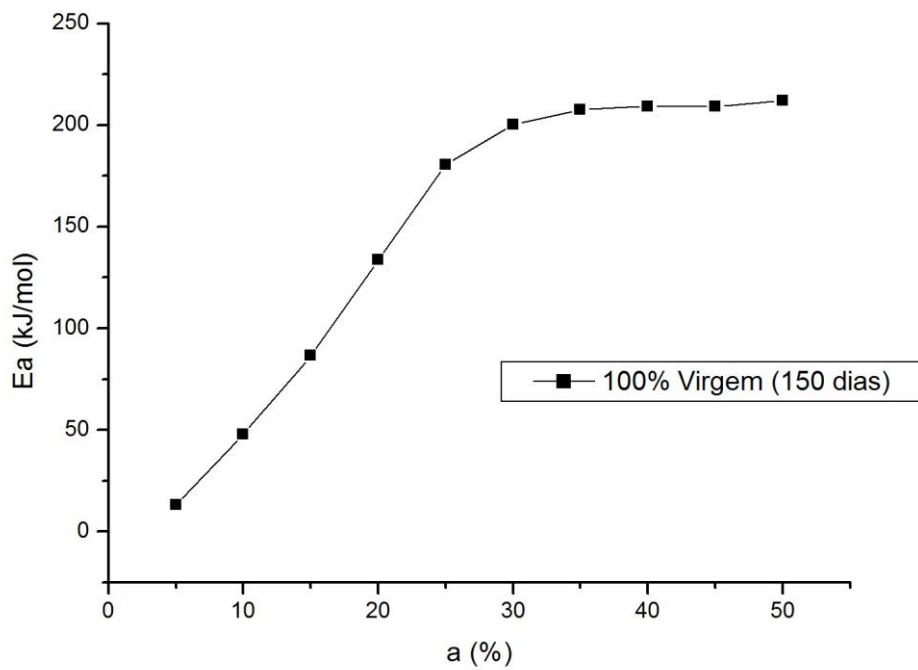


Figura 25- E_a da amostra 100% virgem com 150 dias de envelhecimento

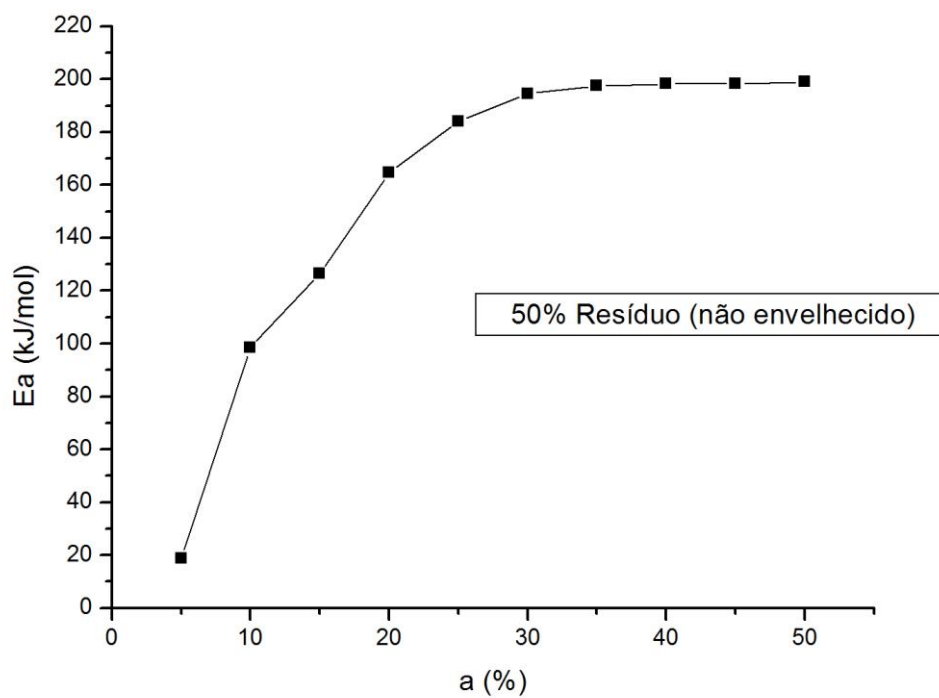


Figura 26- Ea da amostra 50% resíduo não envelhecida

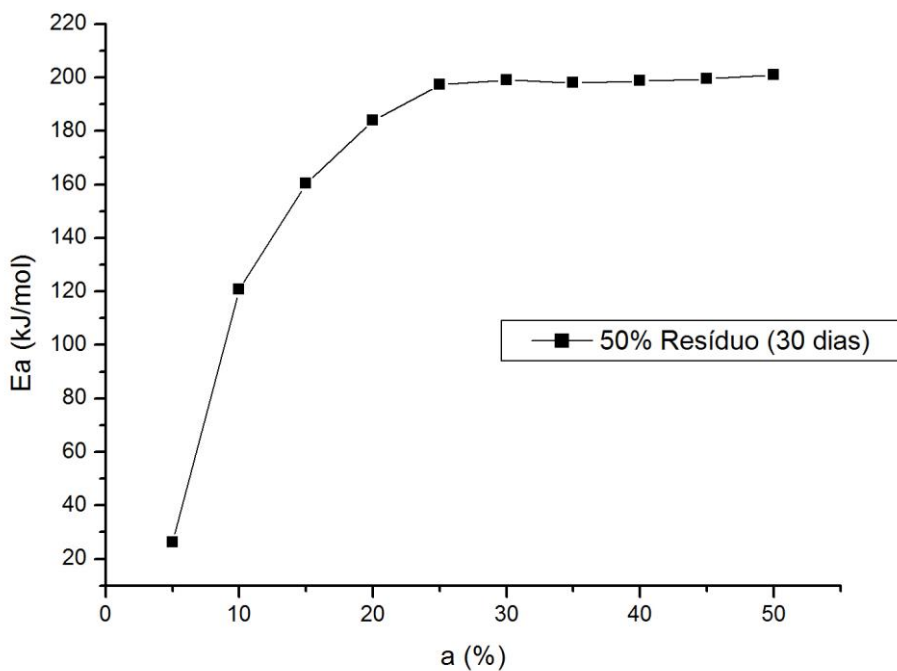


Figura 27- Ea da amostra 50% resíduo com 30 dias de envelhecimento

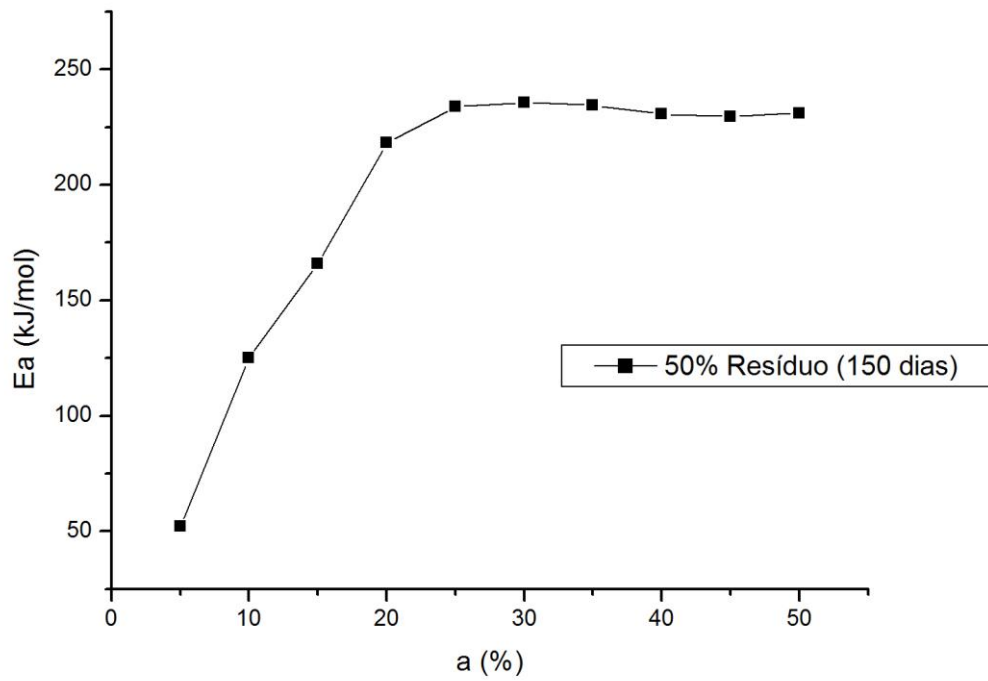


Figura 28- E_a da amostra 50% resíduo com 150 dias de envelhecimento

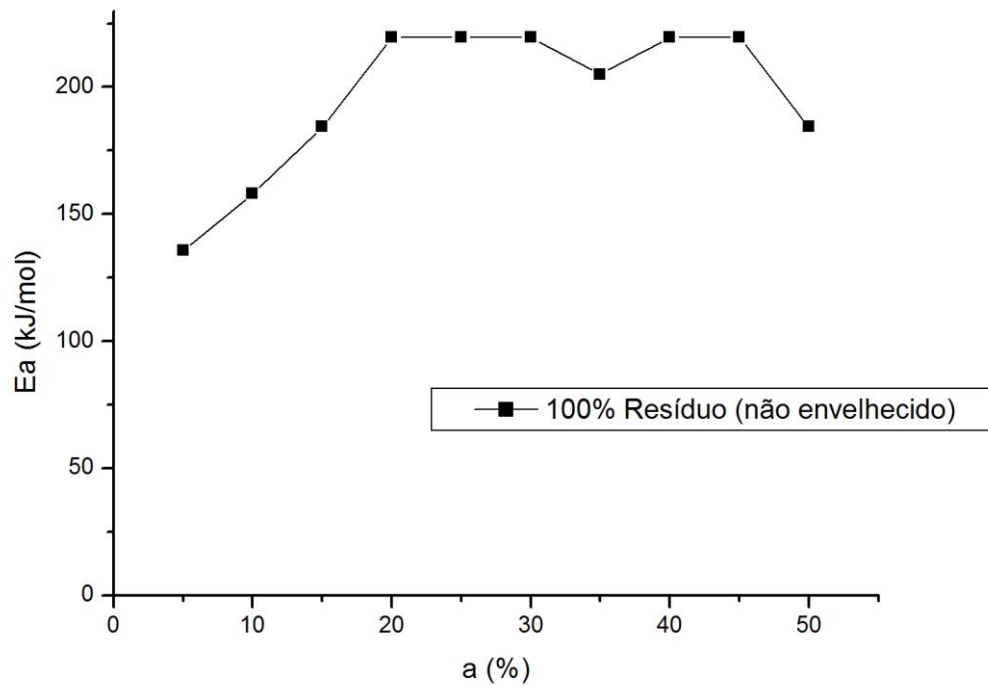


Figura 29- E_a da amostra 100% resíduo não envelhecida

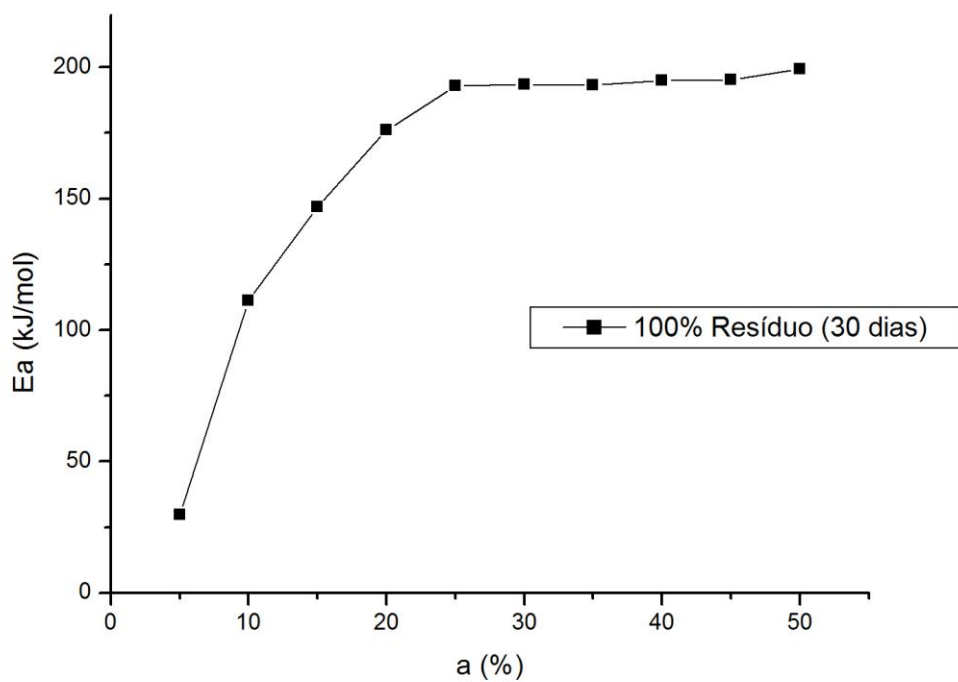


Figura 30- E_a da amostra 100% resíduo com 30 dias de envelhecimento

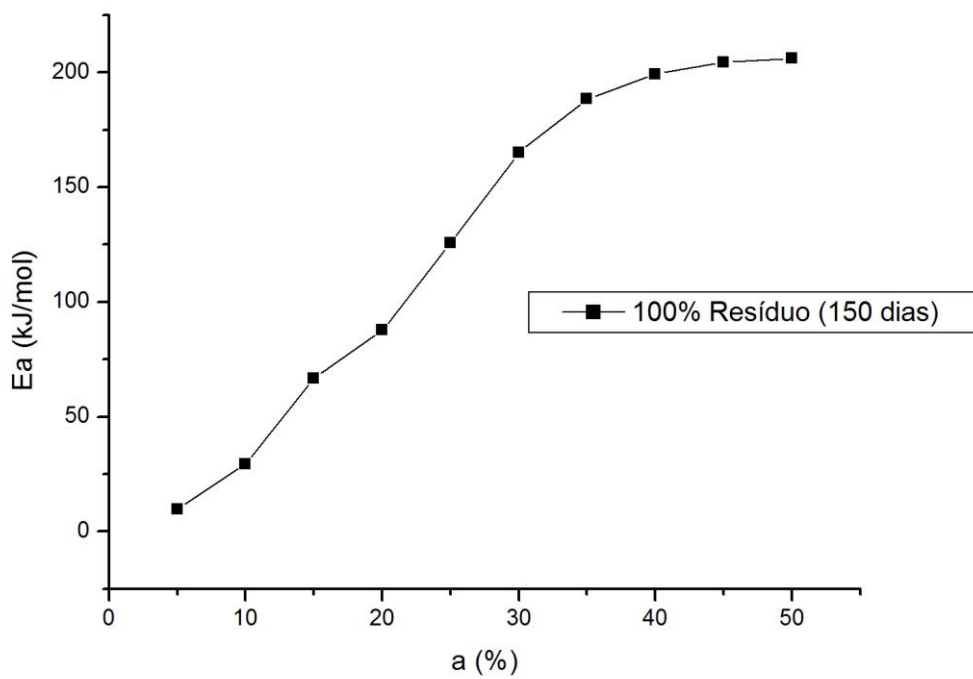


Figura 31- E_a da amostra 100% resíduo com 150 dias de envelhecimento

As imagens 23 a 31 mostram que a energia de ativação de degradação só permanece constante para valores mais altos de α , e variam de forma crescente nos valores de α iniciais. Este comportamento também é um indicativo de que o método de OFW não é adequado para avaliar o comportamento da energia de ativação de degradação do PVDF, pois este método considera que a degradação ocorra em uma etapa, tendo como resultado dos gráficos $\ln\beta \times 1/T$ apenas retas com inclinação semelhante e nos gráficos $E_a \times \alpha$ uma linha constante [22,23].

Comparando de forma geral os resultados mostrados pelas figuras 23 a 31, nota-se que o mecanismo de degradação não muda com a variação da composição da amostra, demonstrando que não há mudança estrutural na cadeia. Ou seja, o mecanismo de degradação se mantém com a reciclagem do polímero.

Como o método não é adequado para que possam ser feitas observações precisas sobre o processo de degradação do material, foram plotados gráficos $E_a \times \alpha$ de forma comparativa. Primeiro, tem-se gráficos onde são feitas comparações da cinética de degradação de uma mesma amostra, mas com os diferentes tempos de envelhecimento, de acordo com os resultados observados nas imagens 32 a 34:

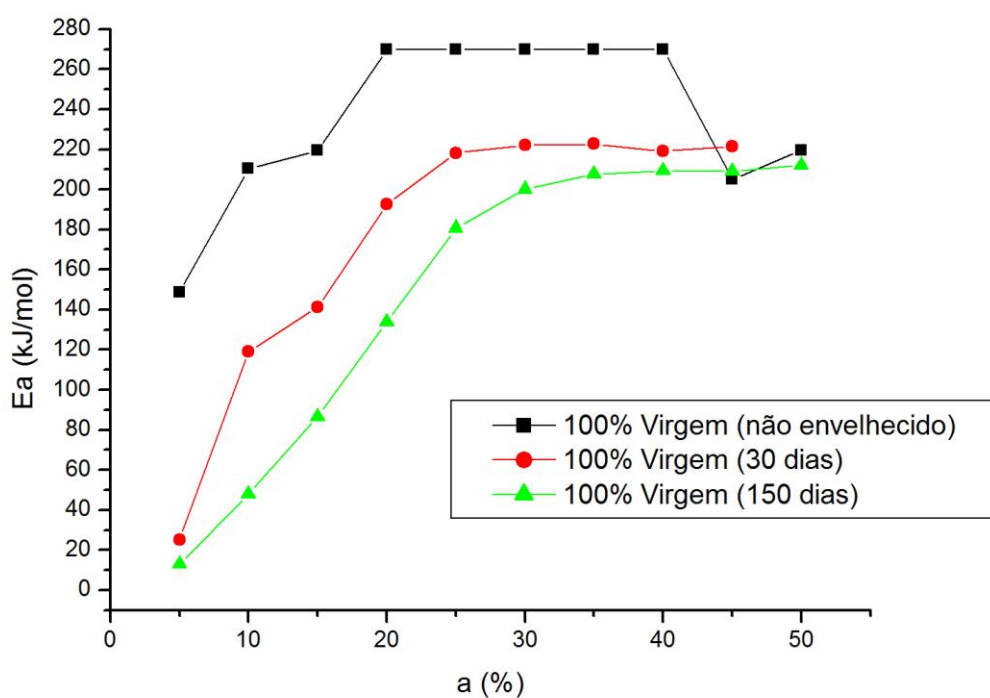


Figura 32- Comparação E_a da amostra 100% virgem

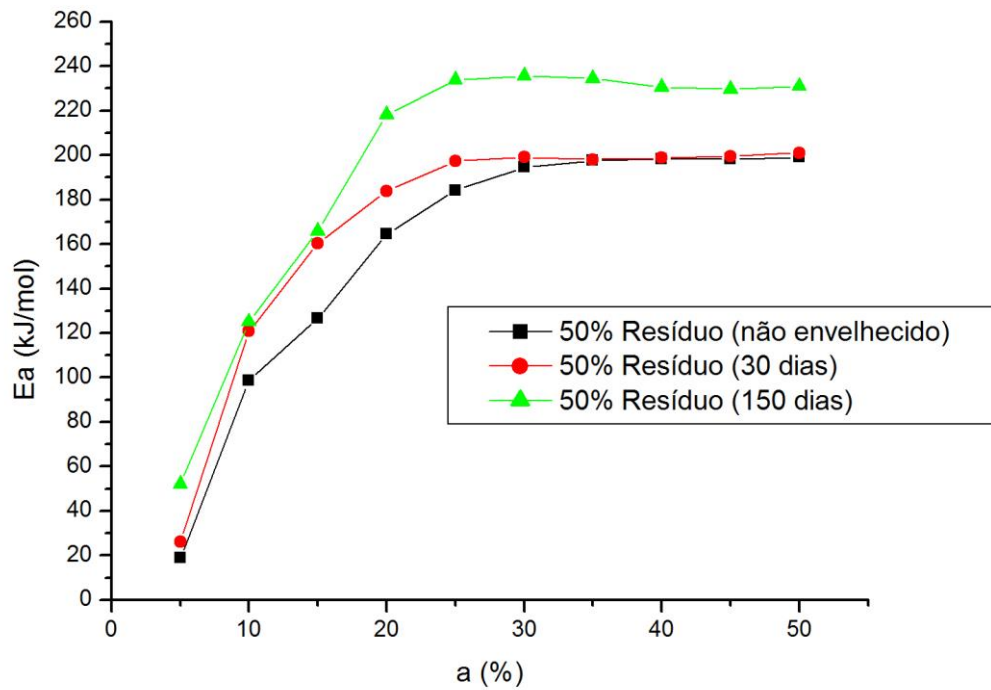


Figura 33- Comparação Ea da amostra 50% resíduo

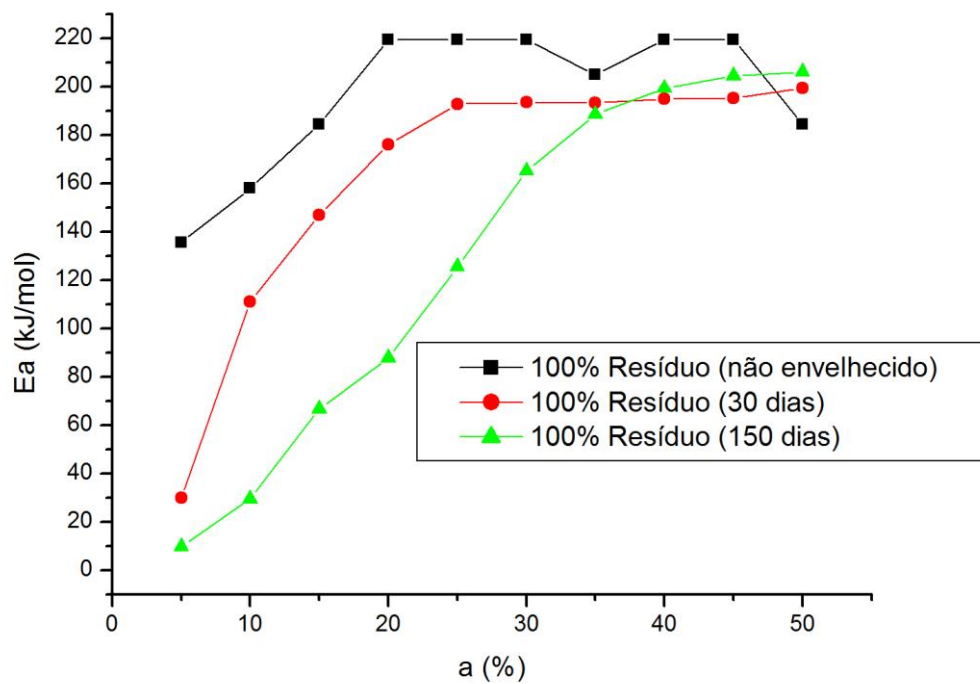


Figura 34- Comparação Ea da amostra 100% resíduo

De acordo com os gráficos comparativos nota-se que para as amostras do polímero virgem (100% Virgem) e para as amostras do polímero de 1ª geração (100% Resíduo) há uma queda na energia de ativação com o aumento do tempo de envelhecimento. E quanto maior o tempo de envelhecimento, mais curto é o intervalo em que E_a permanece constante. Também é possível observar que para os valores de α de 5%-10% há uma queda extremamente relevante da energia de ativação.

As amostras em que há uma mistura do polímero virgem com o polímero de 1ª geração (50% Resíduo) apresentam um comportamento antagônico em relação às demais amostras: a energia de ativação aumenta com o tempo de envelhecimento. E nos valores iniciais de α , 5%-10%, também há um aumento da energia de ativação, diferente do que acontece com as outras amostras (100% Virgem e 100% Resíduo)

Nos gráficos 23 a 34, há uma notável queda da energia de ativação nos valores de α entre 5% e 10% (em alguns casos, também para $\alpha=15\%$) conforme aumenta-se o tempo de envelhecimento, enquanto que nos maiores valores de α a energia permanece relativamente constante, nas amostras do polímero virgem e do polímero de 1ª geração. É possível que isto ocorra em função dos componentes do polímero, já que o material analisado se trata de um copolímero, de acordo com análises feitas por trabalhos anteriores [11]. Especula-se que os demais componentes sofram degradação a energia mais baixa e é o PVDF puro que sofre a degradação a valores constantes de energia de ativação.

Os resultados discutidos na observação acima podem ser destacados para melhor observação nas tabelas 4, 5 e 6:

Tabela 4- Valores da energia de ativação da amostra 100% virgem

α (%)	E_a 100% V não envelhecido (kJ/mol)	E_a 100% V 30 dias (kJ/mol)	E_a 100% V 150 dias (kJ/mol)
5	148,838	25,282	13,064
10	210,363	119,194	47,869
15	219,436	141,188	86,515
20	269,913	192,811	133,775
25	269,913	218,298	180,679
30	269,913	222,060	200,145
35	269,913	222,771	207,597
40	269,913	219,120	209,273
45	204,965	221,586	209,028
50	219,436	222,566	212,102
Média	235,260	180,487	150,005

Tabela 5- Valores da energia de ativação da amostra 50% resíduo

α (%)	E_a 50% R não envelhecido (kJ/mol)	E_a 50% R 30 dias (kJ/mol)	E_a 50% R 150 dias (kJ/mol)
5	18,801	26,244	52,049
10	98,583	120,756	125,018
15	126,567	160,353	165,853
20	164,597	183,856	218,148
25	184,101	197,292	233,796
30	194,478	199,046	235,582
35	197,527	198,042	234,452
40	198,256	198,690	230,548
45	198,200	199,441	229,615
50	199,007	201,030	230,951
Média	158,012	168,475	195,601

Tabela 6- Valores da energia de ativação da amostra 100% resíduo

α (%)	E_a 100% R não envelhecido (kJ/mol)	E_a 100% R 30 dias (kJ/mol)	E_a 100% R 150 dias (kJ/mol)
5	135,585	29,810	9,673
10	157,934	111,125	29,447
15	184,386	146,902	66,725
20	219,436	176,104	87,716
25	219,436	192,826	125,579
30	219,436	193,514	165,071
35	204,965	193,308	188,432
40	219,436	195,047	199,291
45	219,436	195,229	204,412
50	184,386	199,402	206,135
Média	196,444	163,327	128,248

As tabelas 4, 5 e 6 mostram os valores médios das energias de ativação das amostras. Apesar destes valores não terem uma representatividade ao serem analisados individualmente, devido a considerável variação da energia de ativação ao longo do intervalo de α , é possível fazer uma comparação destes valores. As amostras de PVDF 100% virgem com 30 dias de envelhecimento tem uma queda de 23% na média dos valores de energia de ativação de degradação em relação às amostras não envelhecidas. Esta queda passa para 36%, ao comparar-se a amostra de 150 dias de envelhecimento com a amostra não envelhecida.

Já nas amostras do PVDF 100% resíduo, comparando também a média em relação ao tempo de envelhecimento, tem-se uma queda de 16% nas amostras de 30 dias de envelhecimento em relação às não envelhecidas, e a média cai para 35% se a comparação for feita com a amostra de 150 dias em relação a não envelhecida. Ou seja, o processo de degradação da amostra não é acelerado por esta ser reciclada. Mas deve-se levar em conta que o valor da média da amostra não envelhecida do polímero de 1ª geração é 16% menor do que a média da amostra na mesma condição do polímero virgem.

A média das energias de ativação das amostras da mistura dos polímeros virgem e de 1ª geração, tem uma queda de aproximadamente 32% em relação a média das energias do polímero virgem, na condição de não envelhecimento. Mas a energia aumenta com o tempo de envelhecimento: as amostras de 30 dias de envelhecimento apresentaram um aumento de 6%, e as amostras de 150 dias de envelhecimento apresentaram um aumento de 24% na média das energias de ativação, comparando-se com o valor das amostras de mesma composição, porém não envelhecidas.

Em seguida, é feita uma comparação das diferentes amostras, do polímero virgem, do polímero de primeira geração e da mistura dos dois, entre si em cada tempo de envelhecimento a fim de obter uma perspectiva geral em relação às possíveis variações no comportamento do mecanismo de degradação de cada amostra. Os gráficos que ilustram esta análise encontram-se nas figuras 35 a 37:

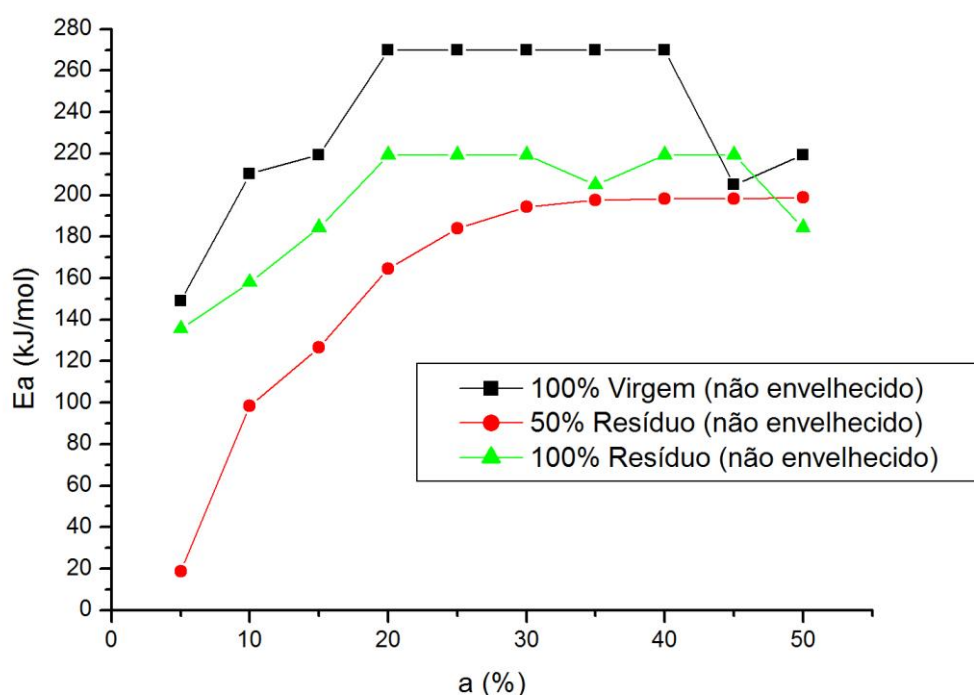


Figura 35- Comparação E_a amostras não envelhecidas

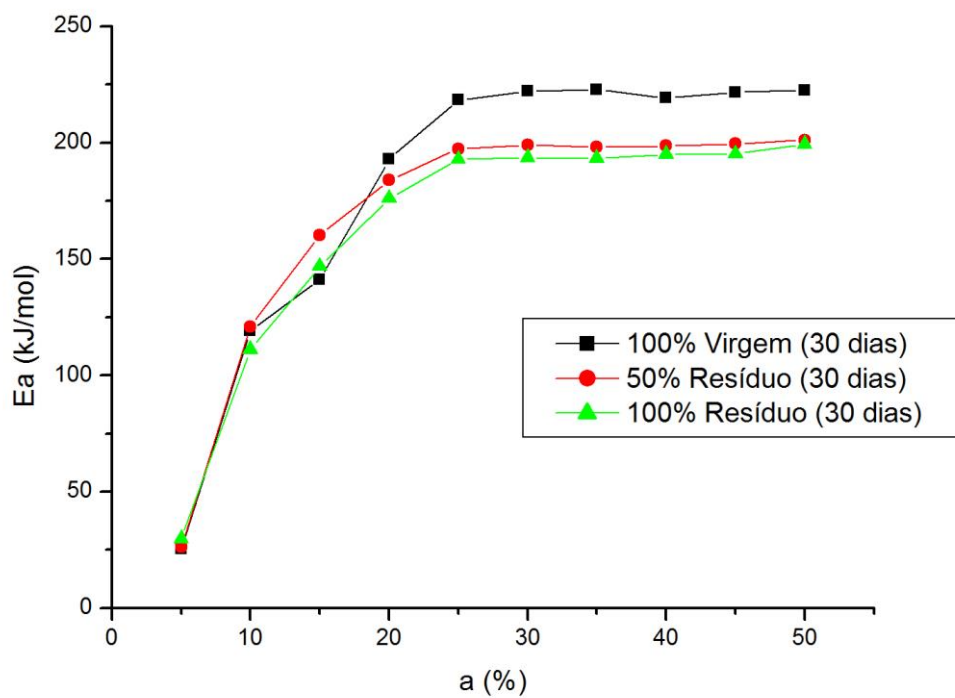


Figura 36- Comparação E_a das amostras com 30 dias de envelhecimento

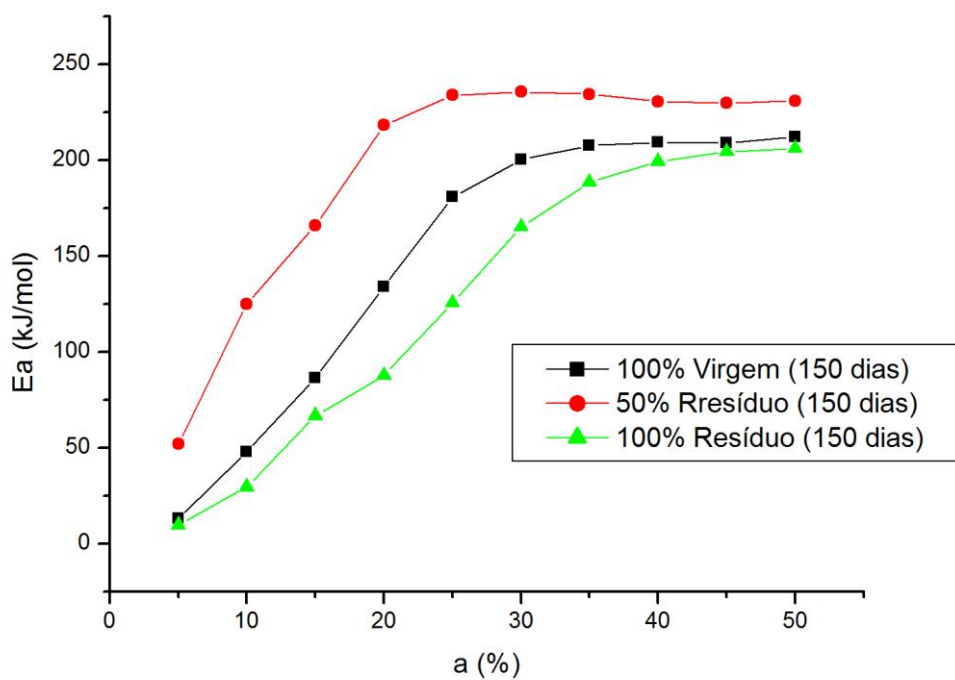


Figura 37- Comparação E_a das amostras com 150 dias de envelhecimento

Com a comparação final de todas as amostras em cada tempo de envelhecimento é possível observar a semelhança no mecanismo de degradação de todas as amostras, indicando que este não se altera quando o polímero é submetido a reciclagem.

Também fica evidente a diferença no comportamento da amostra em que há mistura o polímero virgem com o de 1ª geração. Os valores da energia de ativação de degradação aumentam com o tempo de envelhecimento, chegando a ser superiores aos valores da energia de ativação de degradação da amostra onde tem-se somente o polímero virgem.

Pode-se observar que o intervalo onde os valores de α não são constantes aumenta com o tempo de envelhecimento nas amostras do polímero 100% virgem e 100% resíduo, o que indica um maior intervalo de temperatura onde ocorrem mecanismos complexos de degradação, que diminuem ainda mais a energia de ativação de degradação. É possível então especular que pode haver até mesmo processos autocatalíticos de degradação, mas é uma hipótese que deve ser testada com outros ensaios.

Um outro ponto de abordagem de comparação do comportamento térmico das amostras é a observação da T_{onset} . Abaixo encontram-se as tabelas com as variações dos valores da T_{onset} das diferentes amostras, em todos os tempos de envelhecimento e nas quatro taxas de aquecimento. A tabelas 7, 8 e 9 também incluem os valores de massa residual das amostras em porcentagem.

Tabela 7- Tonset das amostras não envelhecidas

10°C/min			15°C/min			20°C/min			40°C/min		
%	T_{onset}	mr	%	T_{onset}	mr	%	T_{onset}	mr	%	T_{onset}	mr
100V	463,0°C	23,8%	100V	467,3°C	23,9%	100V	472,2°C	22,2%	100V	479,0°C	20,5%
50R	462,0°C	9,3%	50R	470,1°C	15,1%	50R	473,9°C	12,9%	50R	488,0°C	16,6%
100R	462,0°C	19,2%	100R	472,2°C	16,5%	100R	473,8°C	17,8%	100R	488,3°C	14,4%

Tabela 8- Tonset das amostras com 30 dias de envelhecimento

10°C/min			15°C/min			20°C/min			40°C/min		
%	T _{onset}	mr	%	T _{onset}	mr	%	T _{onset}	mr	%	T _{onset}	mr
100V	460,3°C	21,8%	100V	465,7°C	18,6%	100V	471,4°C	21,8%	100V	483,7°C	19,5%
50R	453,4,0°C	6,3%	50R	469,0°C	17,7%	50R	471,3°C	19,5%	50R	485,8°C	17,5%
100R	453,0°C	1,6%	100R	464,5°C	10,3%	100R	469,1°C	19,9%	100R	484,9°C	16,4%

Tabela 9- Tonset das amostras com 150 dias de envelhecimento

10°C/min			15°C/min			20°C/min			40°C/min		
%	T _{onset}	mr	%	T _{onset}	mr	%	T _{onset}	mr	%	T _{onset}	mr
100V	459,1°C	10,8%	100V	466,8°C	23,1%	100V	470,9°C	22,9%	100V	482,7°C	18,6%
50R	461,1°C	23,8%	50R	473,1°C	11,7%	50R	469,4°C	7,7%	50R	482,0°C	15,9%
100R	460,5°C	8,7%	100R	469,4°C	21,2%	100R	470,7°C	20,8%	100R	480,1°C	13,9%

De forma geral, observa-se uma redução na T_{onset} com o aumento do tempo de envelhecimento, ao comparar-se as tabelas 7, 8 e 9. A amostra do polímero virgem mantém estritamente este comportamento, enquanto as demais amostras apresentam um ligeiro aumento no período de 150 dias de envelhecimento, em relação ao período de 30 dias de envelhecimento.

Tendo-se como parâmetro as Tonset listadas nas tabelas 7, 8, 9 nota-se uma queda nos valores das temperaturas com o tempo de envelhecimento de forma geral, mas para uma melhor interpretação, avalia-se o comportamento das corridas de TGA com taxa de 10°C/min. A Tonset cai nas amostras de 30 dias de envelhecimento, assim como a quantidade de massa residual, em relação às amostras não envelhecidas. Com 150 dias de envelhecimento esses valores continuam a reduzir nas amostras de polímero virgem, e a Tonset tem um ligeiro aumento nas amostras da mistura de polímero virgem e de primeira geração e nas amostras de polímero de 1ª geração.

A queda da Tonset pode ser um indicativo de que o material sofreu uma degradação térmica, e a redução da quantidade de massa residual pode reforçar essa indicação. Nas amostras de 150 dias de envelhecimento a que possui o maior valor de Tonset é a amostra que contém a mistura de polímero virgem com polímero de 1ª geração, o que coincide com a avaliação cinética desta amostra ser a que possui maior E_a neste período de envelhecimento. O aumento da Tonset para as amostras de 150 dias da mistura de polímeros e do polímero de 1ª geração ainda tem razão desconhecida, necessitando de outros métodos de avaliação para decifrar o comportamento apresentado.

5. Conclusões

Conclui-se que o método de Osawa-Flynn-Wall não é adequado para a cinética de degradação do PVDF analisado e ele apresenta mecanismos complexos de degradação, podendo até mesmo apresentar processos autocatalíticos de degradação.

Também é observado que o mecanismo de degradação do resíduo industrial e da mistura do resíduo com o polímero virgem é o mesmo, comparado ao mecanismo do polímero virgem, sendo um indicativo da manutenção da estrutura da cadeia polimérica

Há um indicativo de que os componentes do copolímero degradam a partir de uma energia de ativação inferior à do PVDF, por isso tem-se uma queda na energia de ativação das amostras envelhecidas.

O comportamento apresentado pela cinética de degradação da amostra de PVDF da mistura do polímero virgem com o resíduo não pode ser explicado apenas com o método de avaliação deste trabalho.

De acordo com as informações interpretadas neste trabalho pode-se concluir que a avaliação da viabilidade da reciclagem do PVDF analisado é um estudo que deve ser continuado, em vista de que o mecanismo de degradação não mantém nas amostras recicladas. São necessários estudos do comportamento das propriedades térmicas com a presença de outro agente degradante além da temperatura como, por exemplo, o petróleo e a variação de pressão.

Também observa-se a necessidade de inserir os dados das análises termogravimétricas em outro método cinético, que se adeque melhor ao processo de degradação do material. Além disso, é preciso que os resultados das avaliações térmicas do material sejam corroborados pelos resultados de análises das propriedades mecânicas, que são essenciais no desempenho do PVDF como polímero de engenharia.

6. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Para que seja possível obter resultados mais precisos e refinados, indica-se incluir ensaios termogravimétricos feitos a taxas de aquecimento um pouco mais baixas, como por exemplo 5°C/min, e utilizar intervalos menores entre os valores de α , como pode ser observado pelos resultados do trabalho de VENKATESH [31].

Há na literatura outros métodos de análise de cinética de degradação, como por exemplo o método de Friedman [31], que é um dos mais conhecidos métodos diferenciais e que, em alguns casos, pode reduzir o erro inerente das aproximações matemáticas necessárias para obter-se as equações em um método integral, como o OFW. Também há estudos que indicam o perfil das equações que descrevem uma cinética de degradação em múltiplas etapas, mas é necessário um estudo mais detalhado para a definição das constantes que as compõem [32,33].

Outra possibilidade para obter maior detalhamento em relação a degradação do PVDF seria a utilização de um equipamento de análise termogravimétrica acoplado a equipamentos de cromatografia gasosa e espectrômetros de massa, de modo que haja uma avaliação dos componentes voláteis desprendidos durante o processo de degradação do material.

O mais importante também é um longo e detalhado estudo dos possíveis modelos cinéticos. É necessário um trabalho minucioso para que sejam definidas as relações entre os parâmetros que descrevam o comportamento do processo de degradação do PVDF. Seria interessante a utilização de um software, que geralmente é comercializado pelos fabricantes dos equipamentos de TGA, que auxilie nos cálculos e nas elaborações de modelos cinéticos.

7. Referências Bibliográficas

- [1] MBP/COPPE/UFRJ, *História do Petróleo*, 2014
- [2] MORAIS, J. M., *Petróleo em Águas Profundas*. 1 ed. Brasília, Ipea: Petrobras, 2013.
- [3] DA SILVA, L. A. M. T., *Análise da Camada Interna de um Tubo Flexível Submetido a Carregamentos externos*. Dissertação de M.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil, 2010.
- [4] JAEYOUNG LEE, P. E., *Introduction to Offshore Pipelines and Risers*, 2008.
- [5] MALTA, E. R., *Investigação do Comportamento Estrutural de Tubos Flexíveis Sob Cargas Compressivas*. Tese de D.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil, 2016.
- [6] CANEVAROLO JR, S. V., *Ciência dos Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Artliber Editora, 2006.
- [7] RUDIN, A., CHOI, P., *Ciência e Engenharia de polímeros*. 1 ed. Rio de Janeiro, Campus Elsevier, 2014.
- [8] VELLOSO, C. S., *A Influência da Rota de Resfriamento nas Propriedades Mecânicas do Polifluoreto de Vinilideno*, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [9] HERMAN, M. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3 ed. Nova York, John Wiley & Sons, 2005.
- [10] LIU et al., "Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.375, pp 1-27, 2011.

[11] OLIVEIRA, G. L., *Quimiomecânica de PVDF: Indentação Instrumentada e Carregamento Cíclico*. Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

[12] CIRILO, L. C. M., COSTA, M. F., “Blends of PVDF with Its Processing Waste: Study of Mechanical Properties of the Blends Thermally Aged”, Proceedings of the 3rd Pan American Material Congress, pp 247-257, 2017.

[13] SCHNABEL, W., *Polymer degradation: principles and practical applications*, Carl Hanser Verlag München Wien, 1981.

[14] BOTELHO et al., “Relationship Between Processing Conditions, Defects and Thermal Degradation of Poly(vinylidene fluoride) in the α -phase”, Journal of Non-Crystalline Solids, v.354, pp 72-78, 2007.

[15] ZULFIQAR et al., “Study of the Thermal Degradation of Polychlorotrifluoroethylene, Poly(vinylidene fluoride) and Copolymers of Polychlorotrifluoroethylene and Poly(vinylidene fluoride)”, Polymer Degradation and Stability, v.43, pp 423-430, 1993.

[16] CANEVAROLO JR, S .V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1 ed. São Paulo, Artliber Editora, 2004.

[17] DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T .G., *Princípios e Aplicações de Análise Térmica*, São Paulo, USP, 2012.

[18] MENCZEL, J. D., PRIME, R.B., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Nova York, John Wiley & Sons, 2009.

[19] Turi E. Thermal characterization of polymeric materials. New York: Academic; 1997.

[20] BIANCHI et al., “*Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira através de Termogravimetria-TGA*”, *Polímeros*, v.20, pp 395-400, 2010.

[21] FLYNN, J.H., WALL, L. A., “*A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data*”, *Polymer Letters*, v.4, pp 323-328, 1966.

[22] FLYNN, J.H., WALL, L. A., “*Initial Kinetic Parameters from Thermogravimetric Rate and Conversion Data*”, *Polymer Letters*, v.5, pp 191-196, 1967.

[23] ASTM E1641-15, Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Osawa-Flynn-Wall Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

[24] STEIN, R. S., “*Polymer Recycling: Opportunities and Limitations*”, *Polymer Research Institute*, v.89, pp 835-838, 1992

[25] ALBERTSSON et al., *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*, Nova York, Marcel Dekker, 1995.

[26] NETO et al., “*Produção mais limpa: Estudo da Vantagem Ambiental e Econômica na Reciclagem de Polímeros*”, *Interciencia*, v.40, pp 364-373, 2015.

[27] PIVA, M. A., WIEBECK, H., *Reciclagem do Plástico*, São Paulo, Artliber, 2004.

[28] EHRIG, R. J., CURRY, M. J., *Plastics Recycling: Products and Process*, Nova York, Oxford University Press, 1992.

[29] CHANDA, M., ROY, S. K., *Plastics Technology Handbook*. 4ed. Boca Raton, CRC Press, 2006.

[30] EBNESAJJAD, S., *Fluoroplastics - vol.2: Melt Processible Fluoropolymers. The Definitive User's Guide and Databook*, Norwich, Plastics Design Library, 2003.

[31] VENKATESH, M., RAVI, P., TEWARI, S. P., "Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman Method vs Flynn-Wall-Osawa Method", *The Journal of Physical Chemistry*, v.117, pp 10162-10169, 2013.

[32] VYAZOVKIN, S., Dollimore, D., "Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids", *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v.36, pp 42-45, 1996.

[33] SIMON et al., "The Mathematical Incorrectness of the Integral Isoconversional Methods in Case of Variable Activation Energy and the Consequences", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, pp 853-859, 2014.

8. Anexo

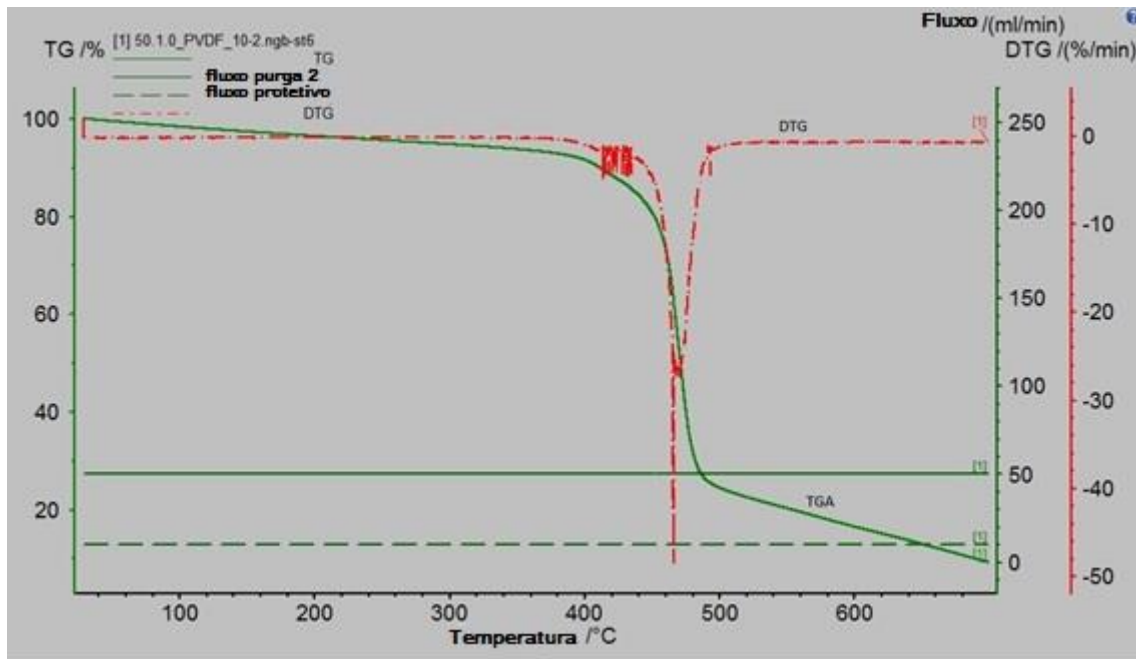


Figura 38- TGA e DTG 50% e 10K/min

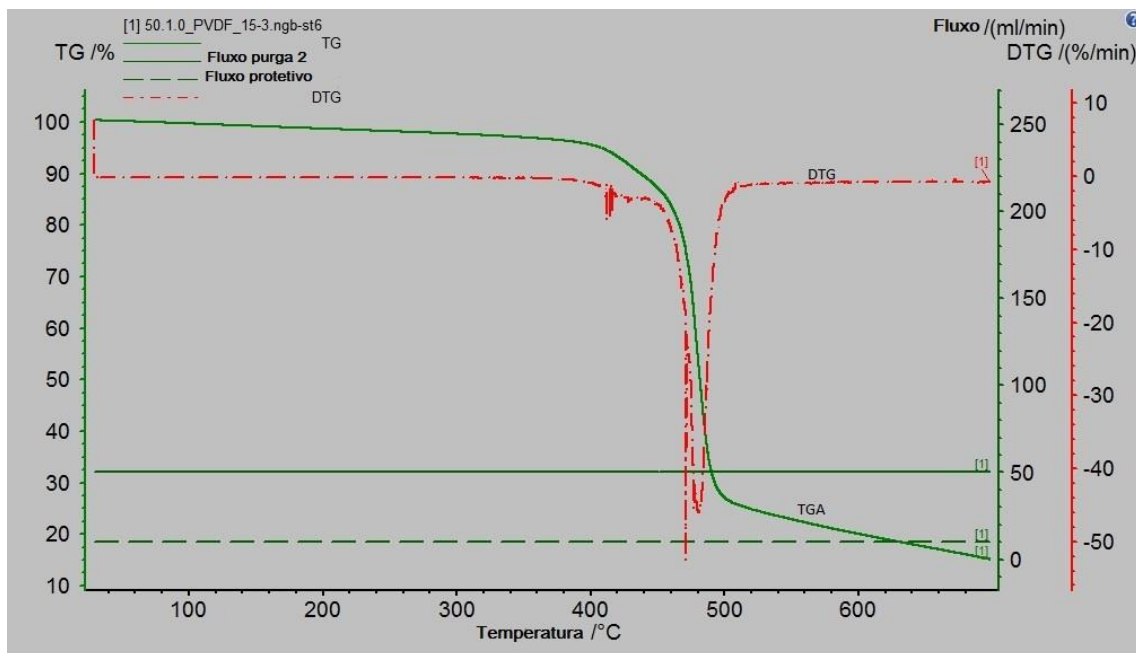


Figura 39- TGA e DTG 50% e 15K/min

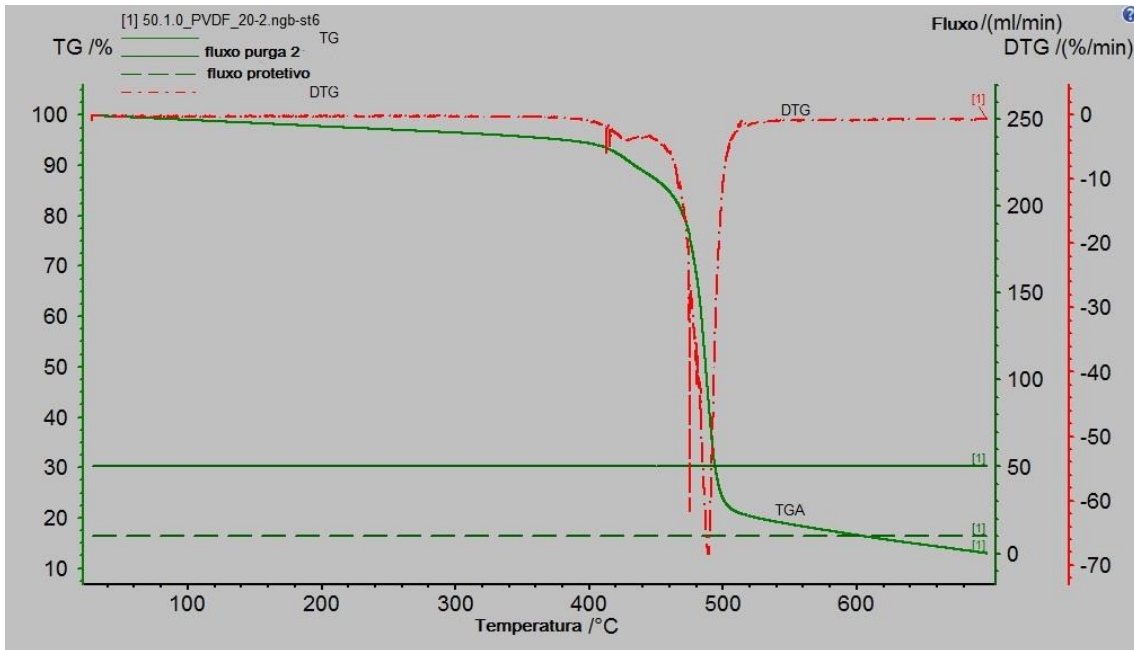


Figura 40- TGA e DTG 50% e 20K/min

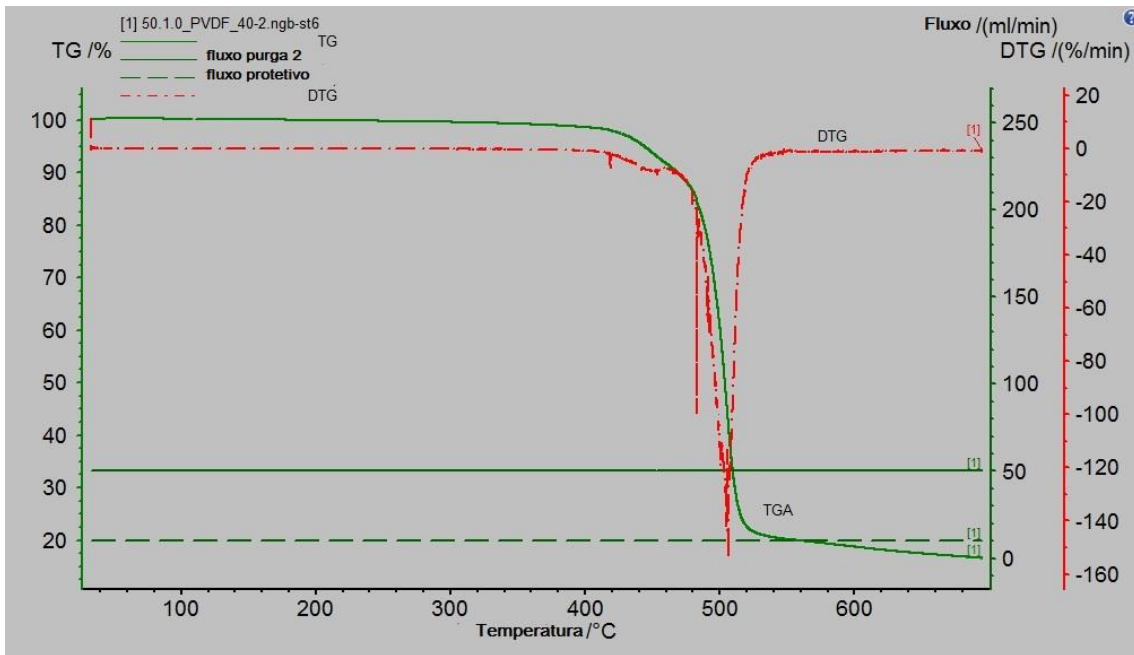


Figura 41- TGA e DTG 50% e 40K/min

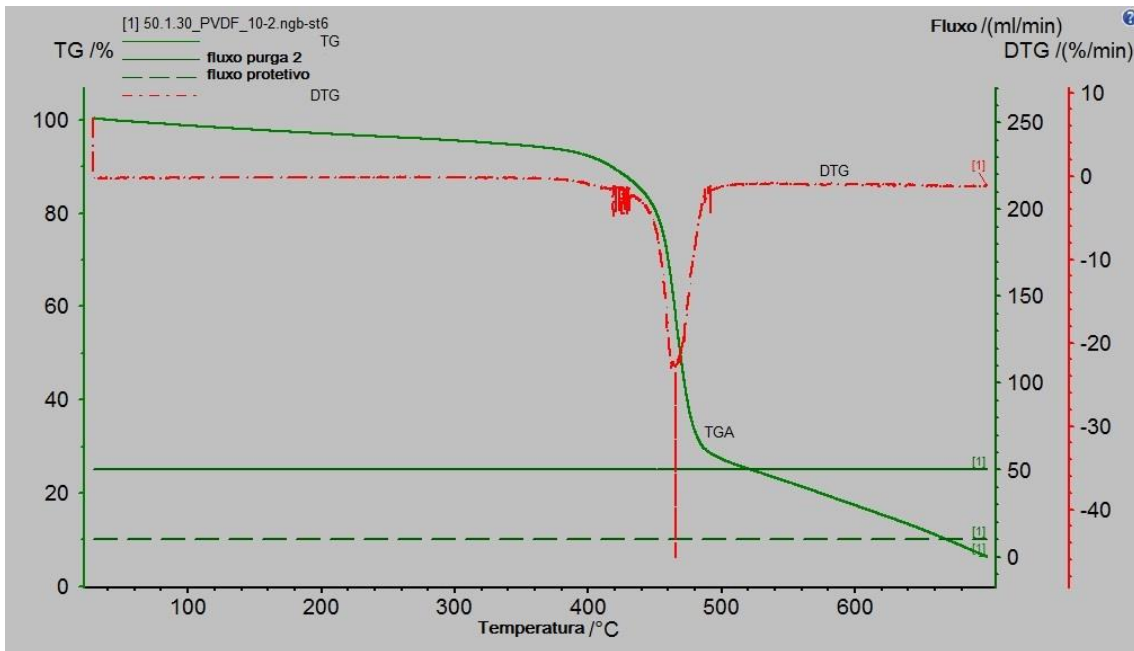


Figura 42- TGA e DTG 50% com 30 dias e 10K/min

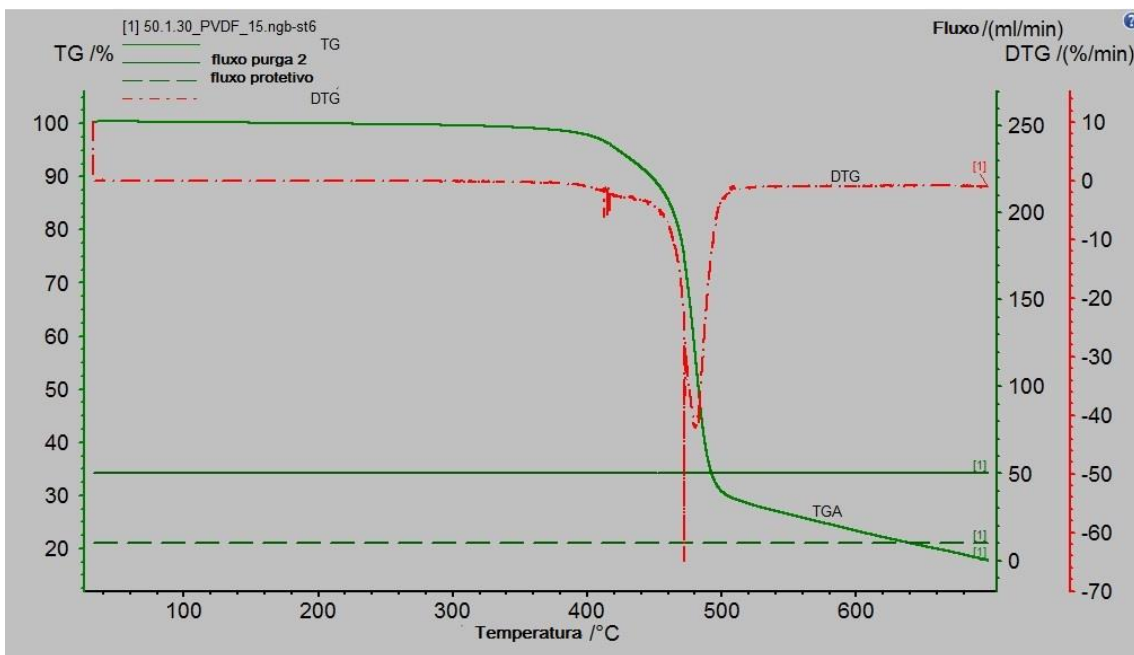


Figura 43- TGA e DTG 50% com 30 dias e 15K/min

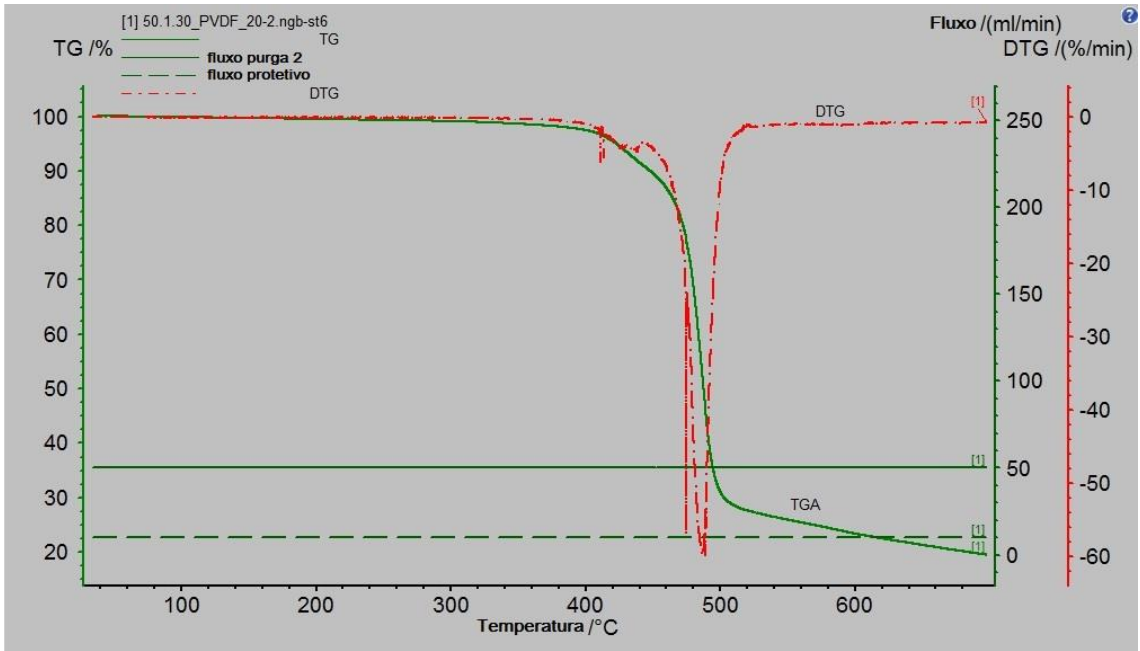


Figura 44- TGA e DTG 50% com 30 dias e 20K/min

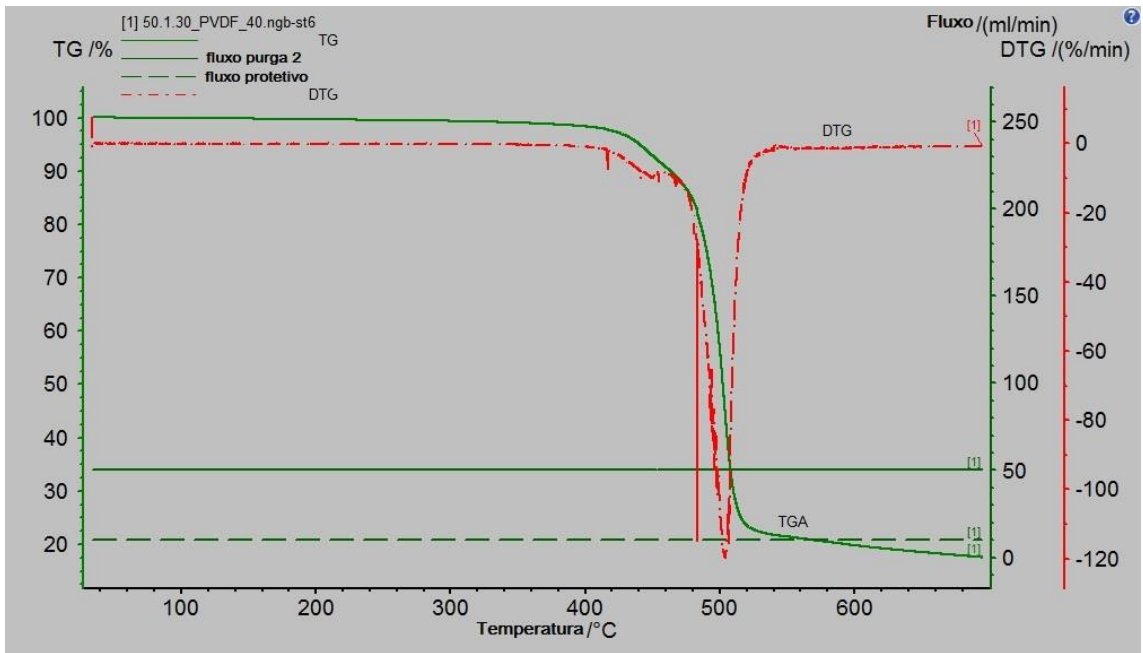


Figura 45- TGA e DTG 50% com 30 dias e 40K/min

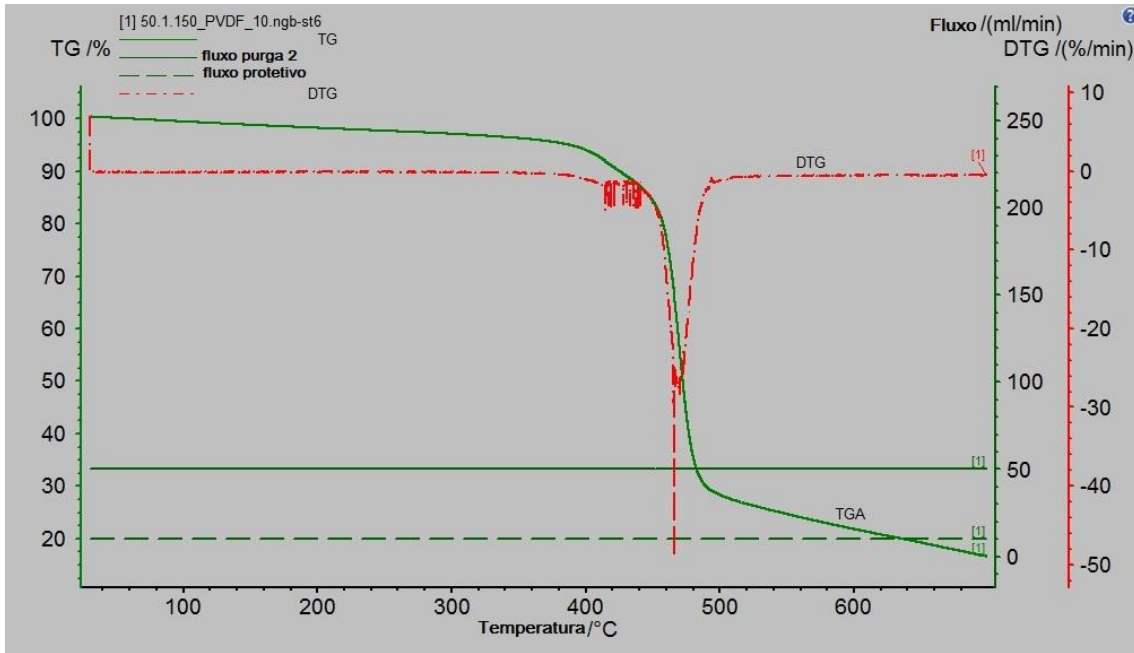


Figura 46- TGA e DTG 50% com 150 dias e 10K/min

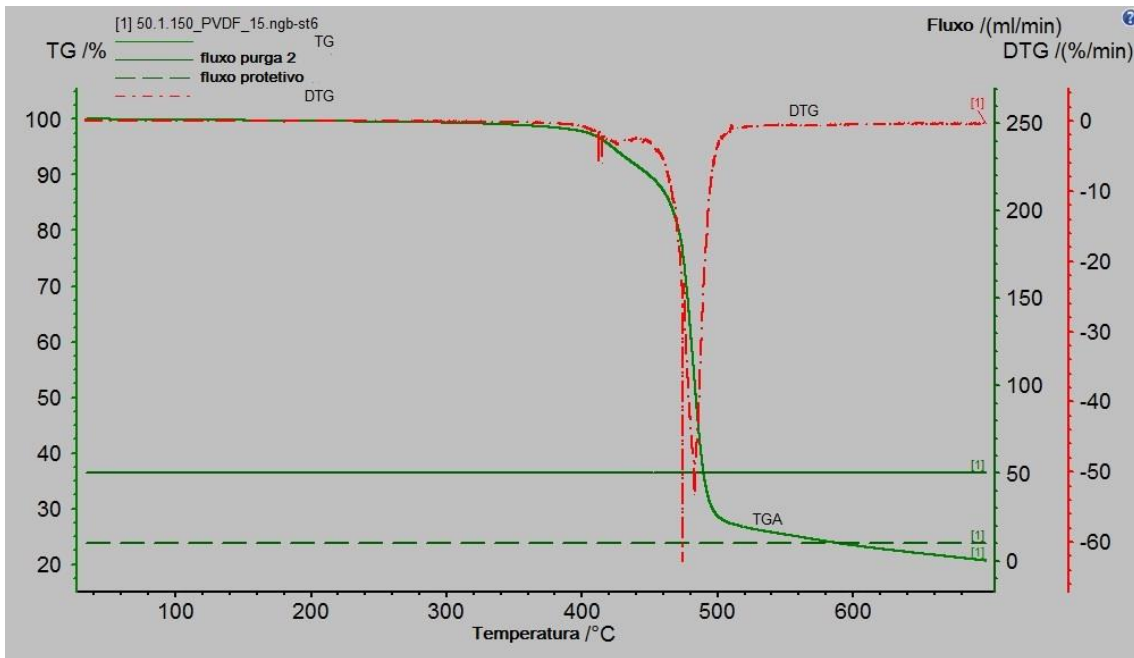


Figura 47- TGA e DTG 50% com 150 dias e 15K/min

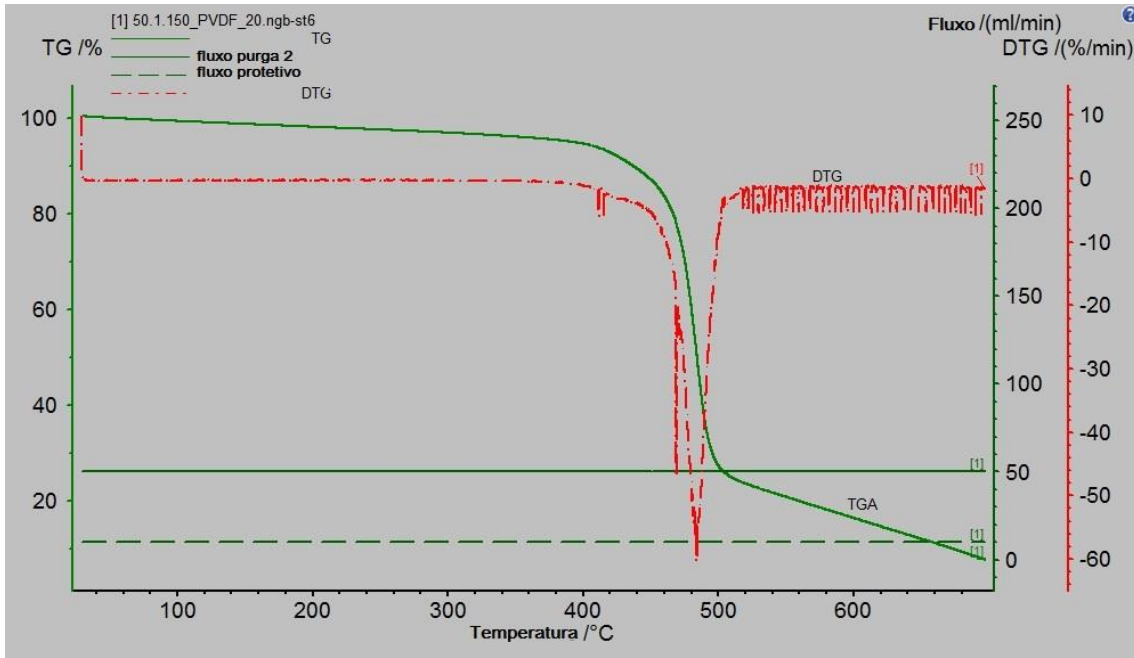


Figura 48- TGA e DTG 50% com 150 dias e 20K/min

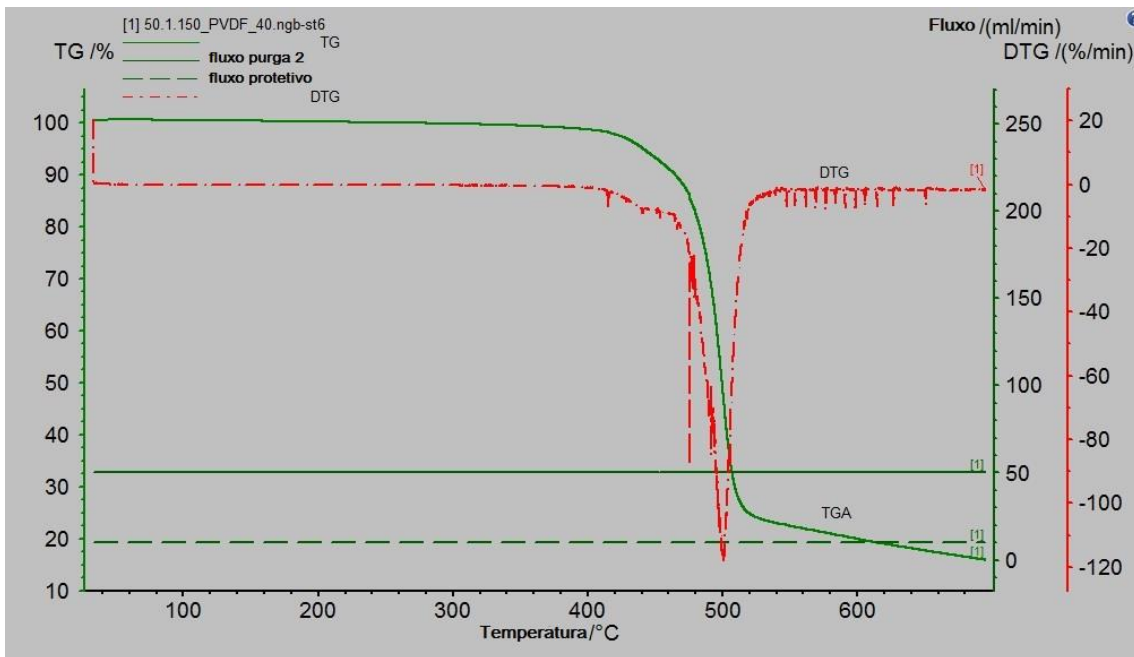


Figura 49- TGA e DTG 50% com 150 dias e 40K/min

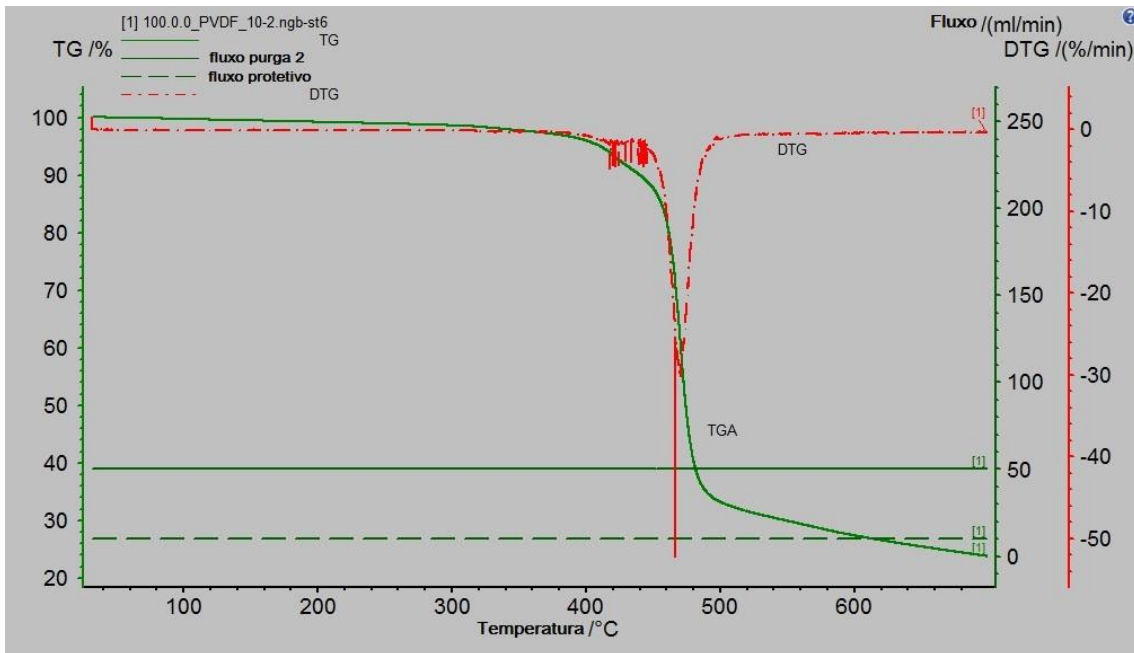


Figura 50- TGA e DTG 100% virgem e 10K/min

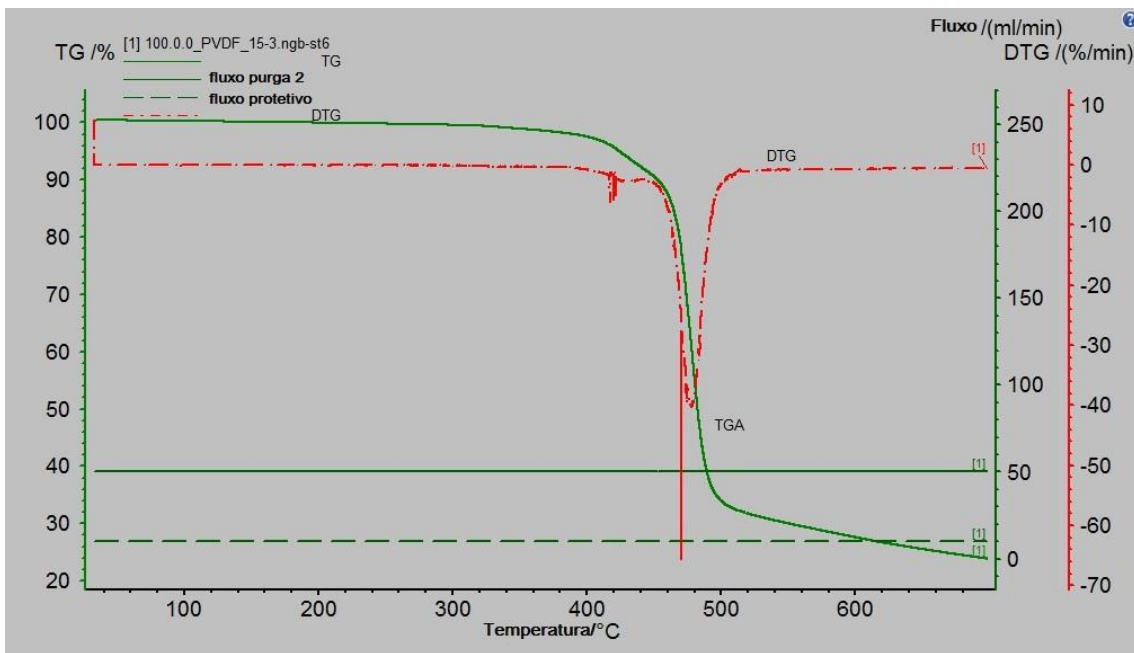


Figura 51- TGA e DTG 100% virgem 15K/min

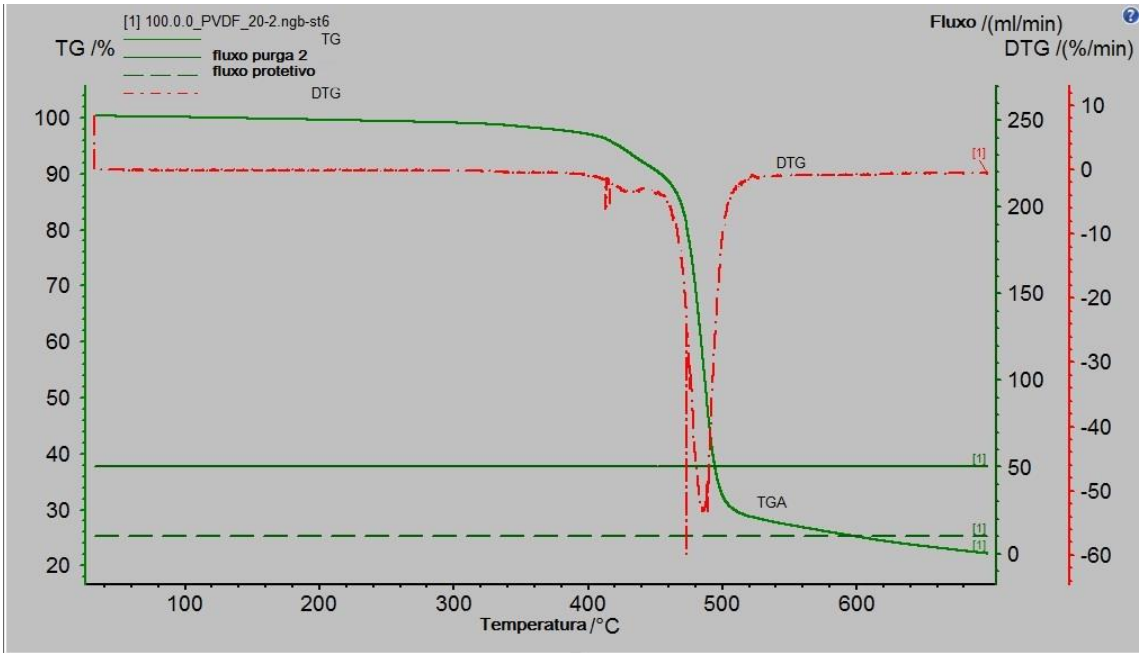


Figura 52- TGA e DTG 100% virgem e 20K/min

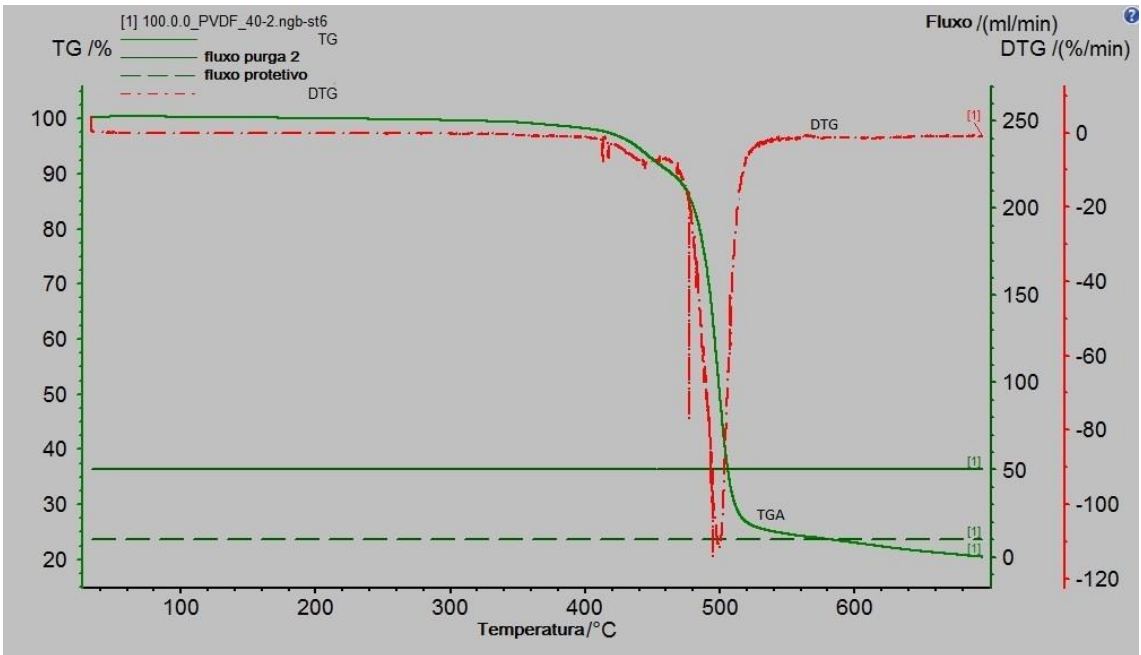


Figura 53- TGA e DTG 100% virgem e 40K/min

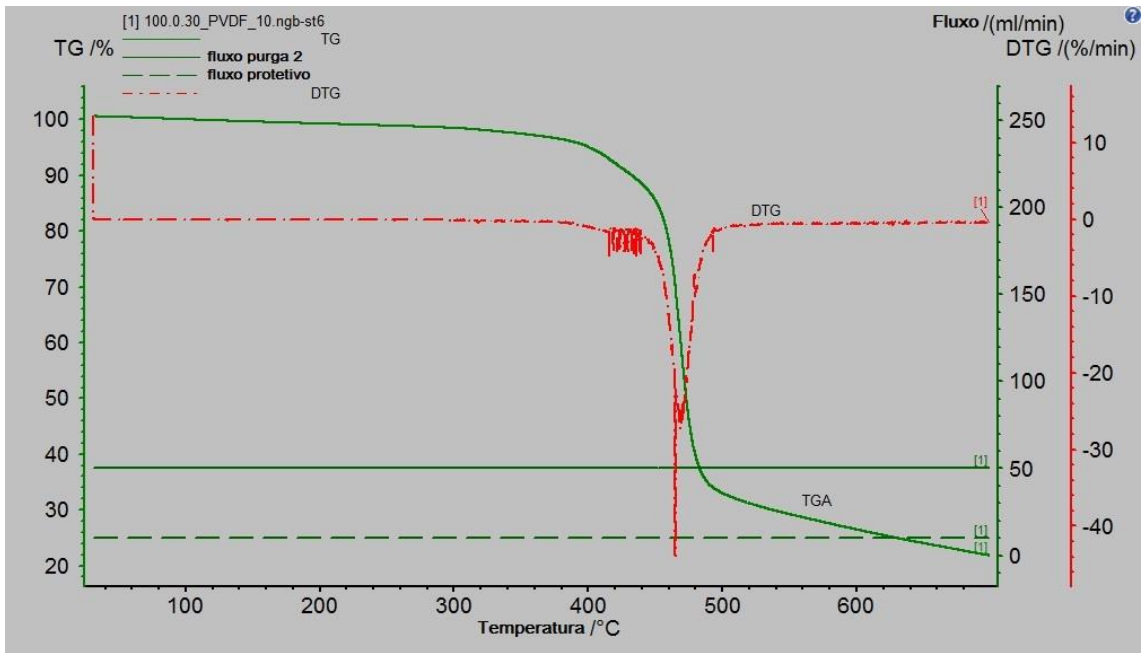


Figura 54- TGA e DTG 100% virgem com 30 dias e 10K/min

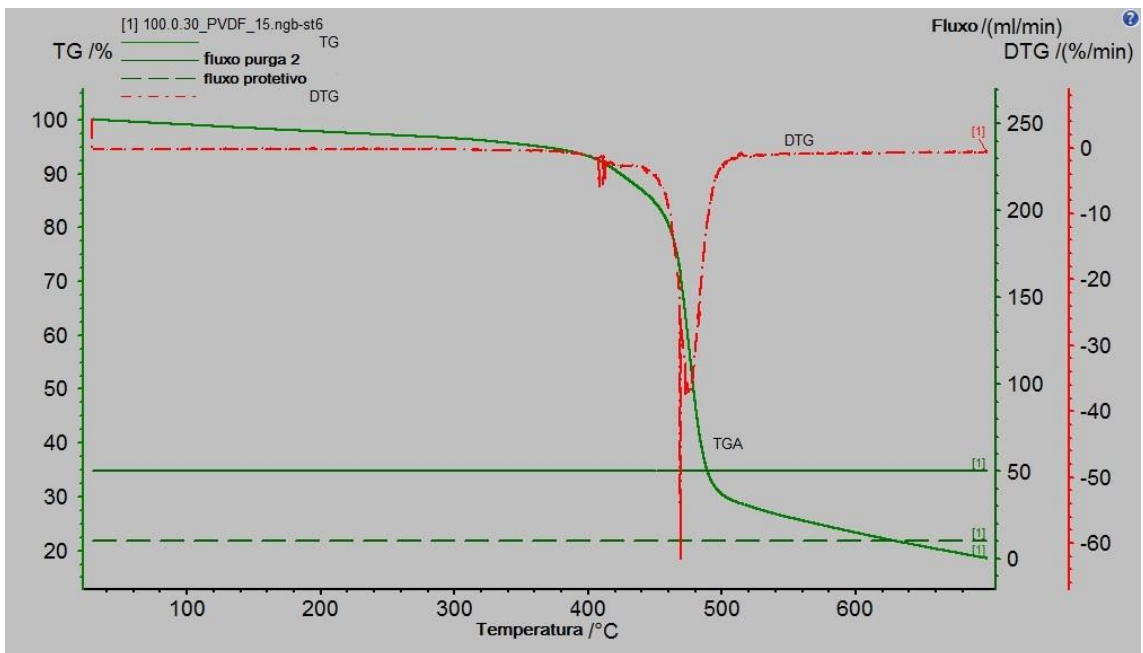


Figura 55- TGA e DTG 100% virgem com 30 dias e 15K/min

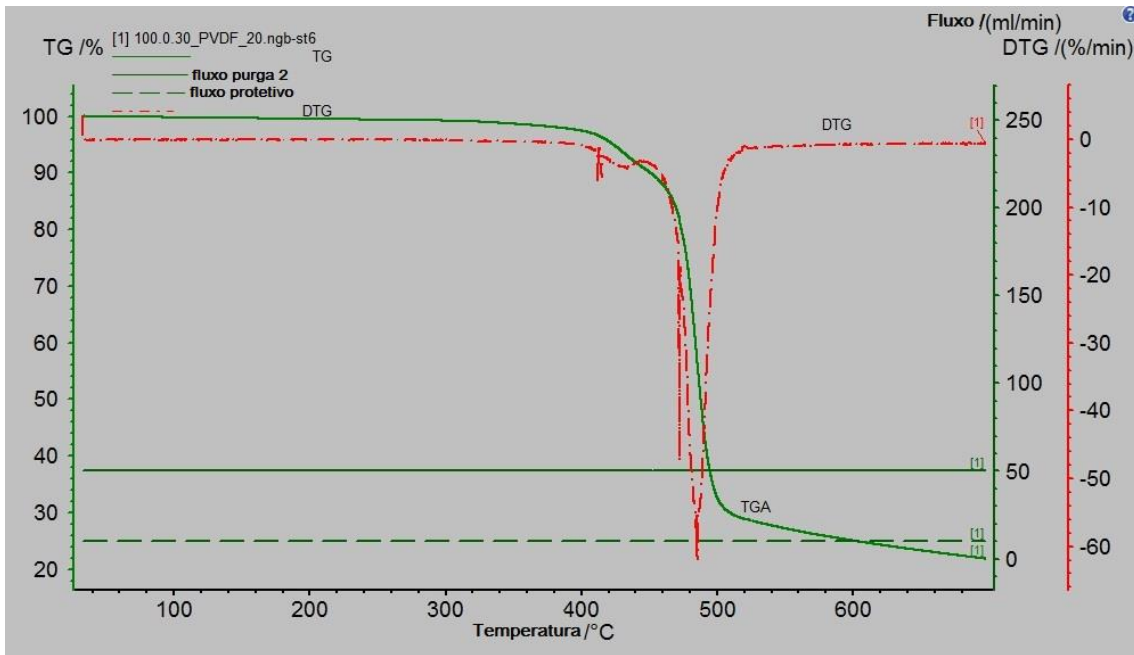


Figura 56- TGA e DTG 100% virgem com 30 dias e 20K/min

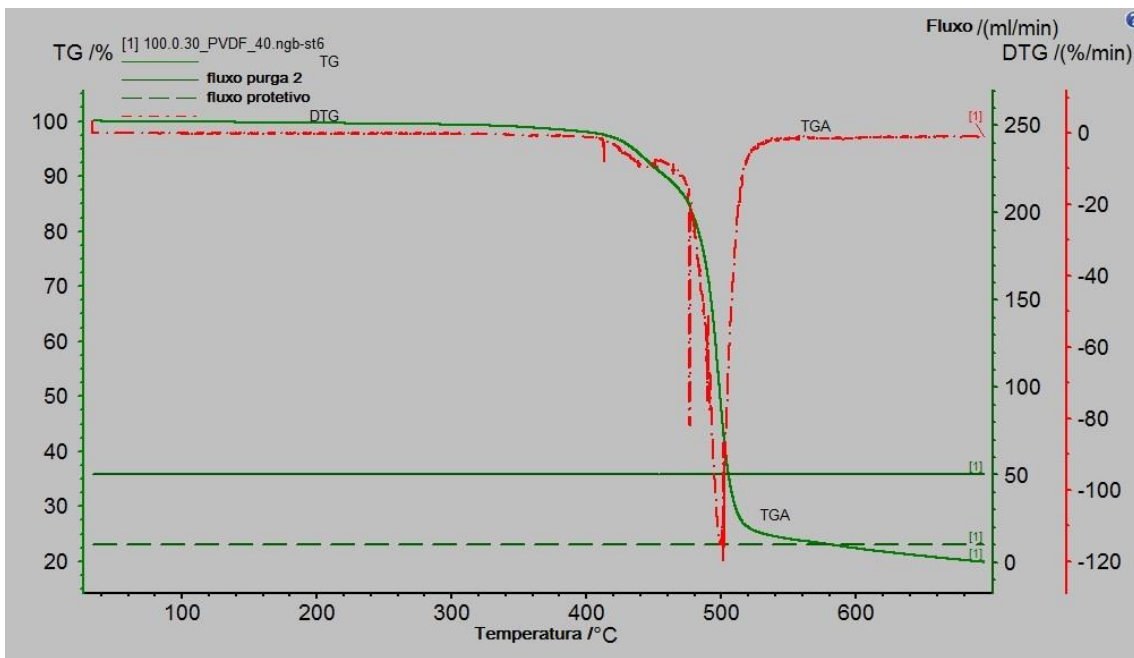


Figura 57- TGA e DTG 100% virgem com 30 dias e 40K/min

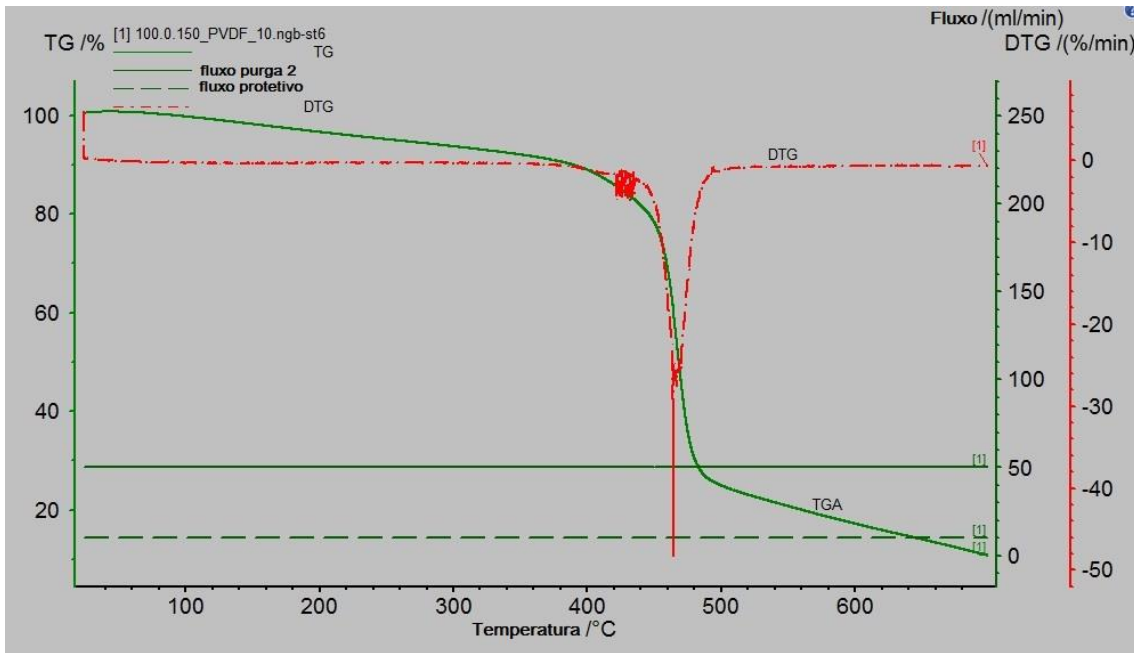


Figura 58- TGA e DTG 100% virgem com 150 dias e 10K/min

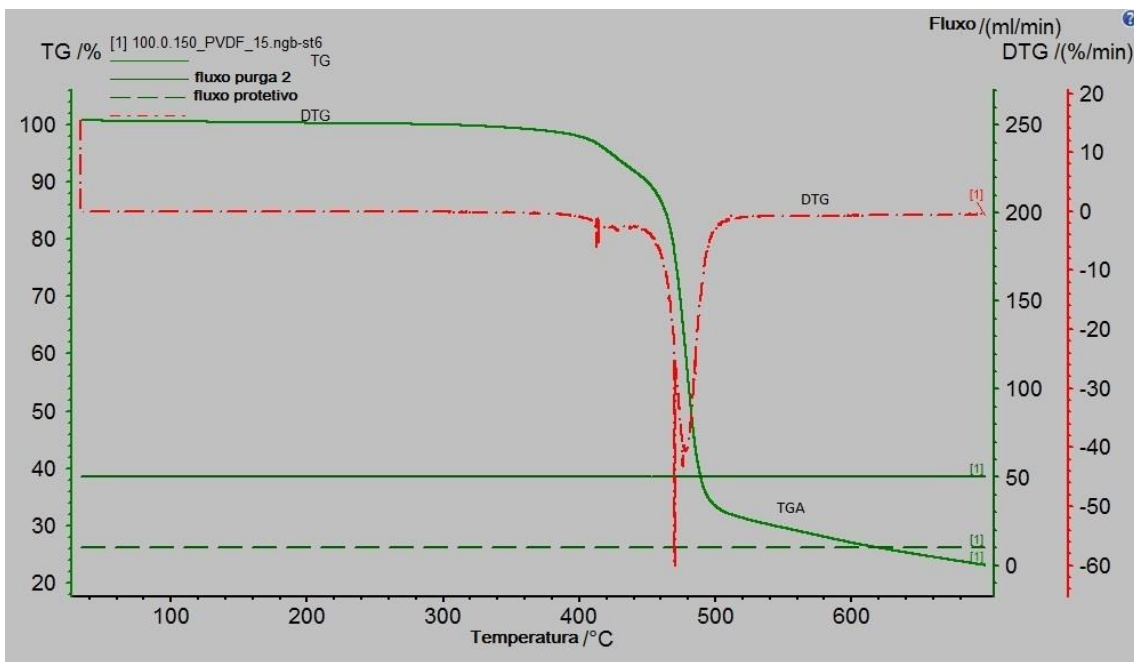


Figura 59- TGA e DTG 100% virgem com 150 dias e 15K/min

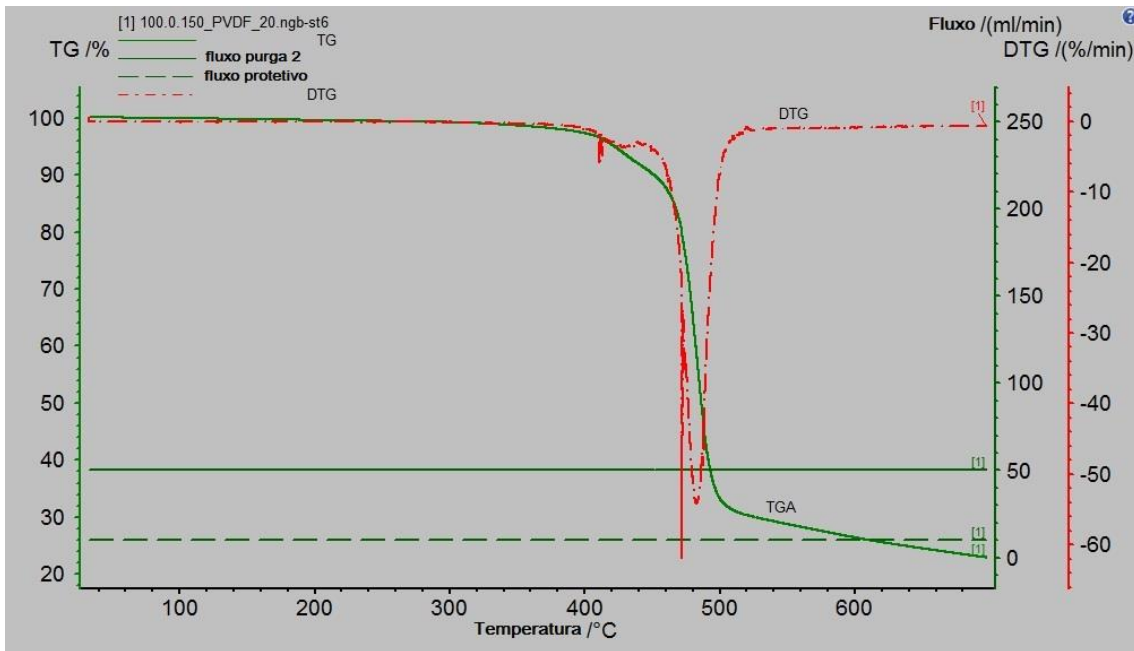


Figura 60- TGA e DTG 100% virgem com 150 dias e 20K/min

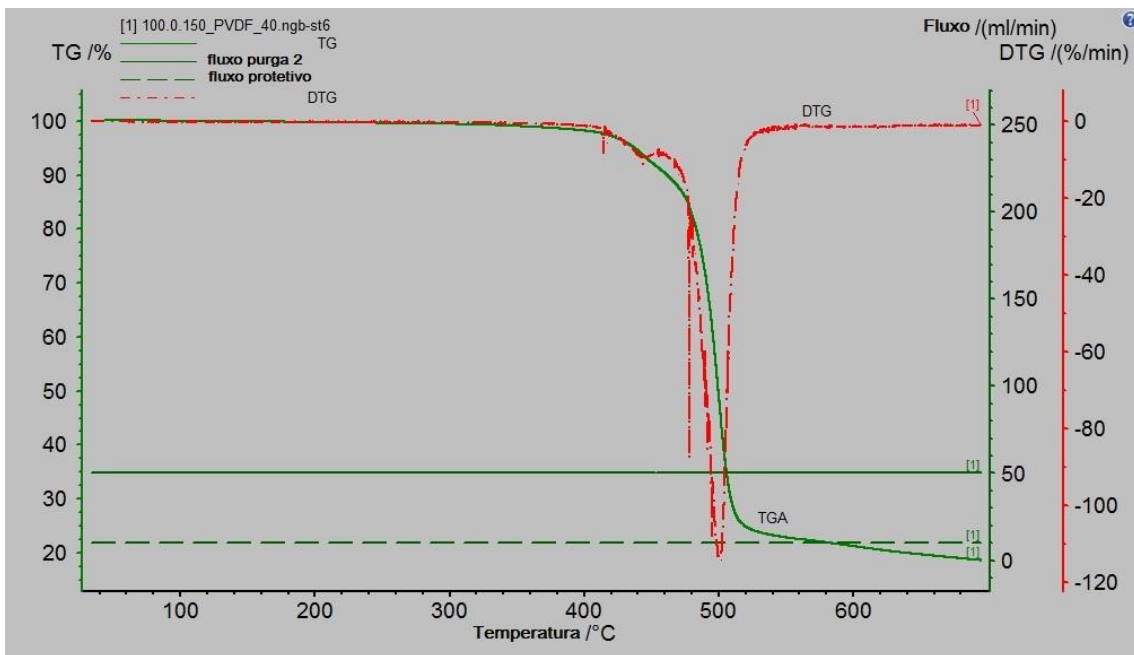


Figura 61- TGA e DTG 100% virgem com 150 dias e 40K/min

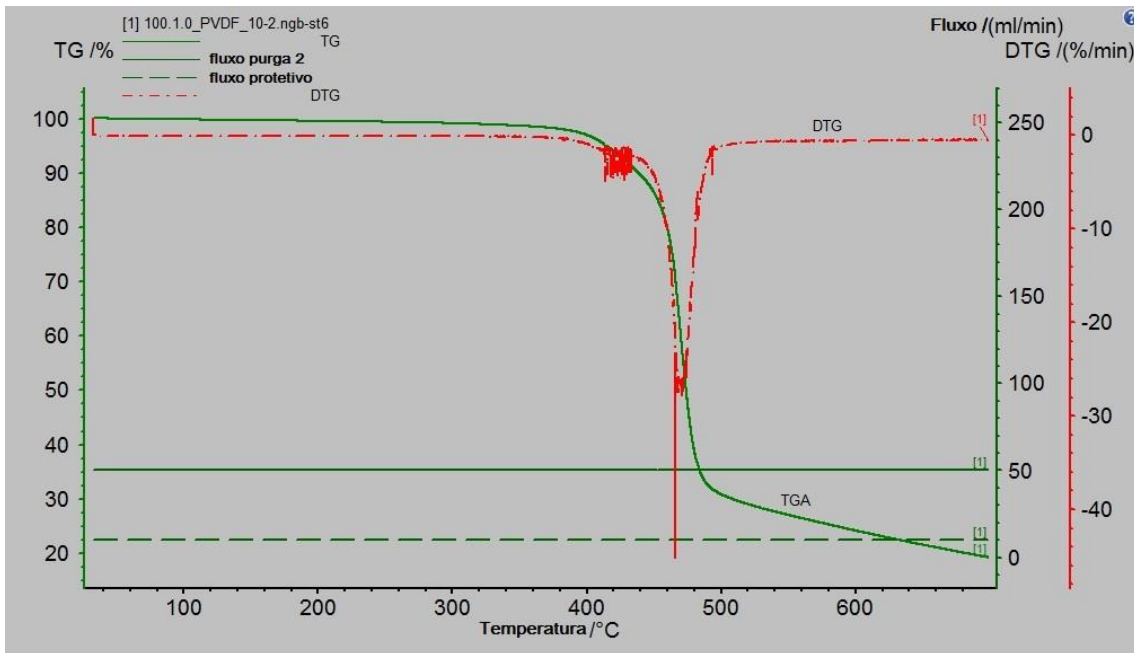


Figura 62- TGA e DTG 100% resíduo e 10K/min

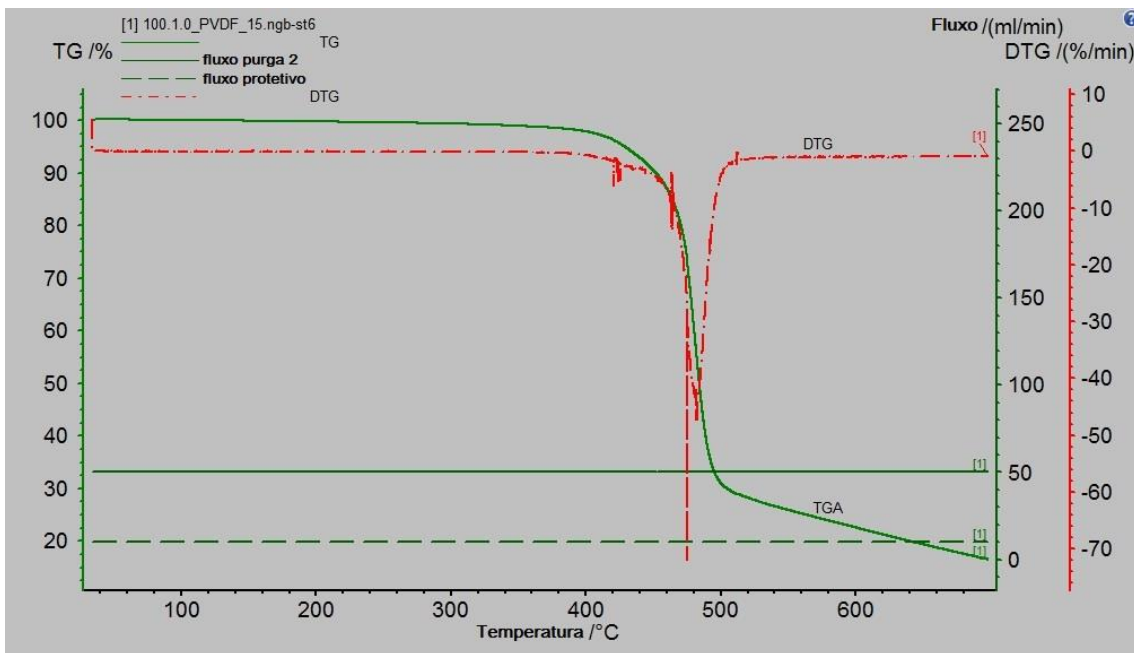


Figura 63- TGA e DTG 100% resíduo e 15K/min

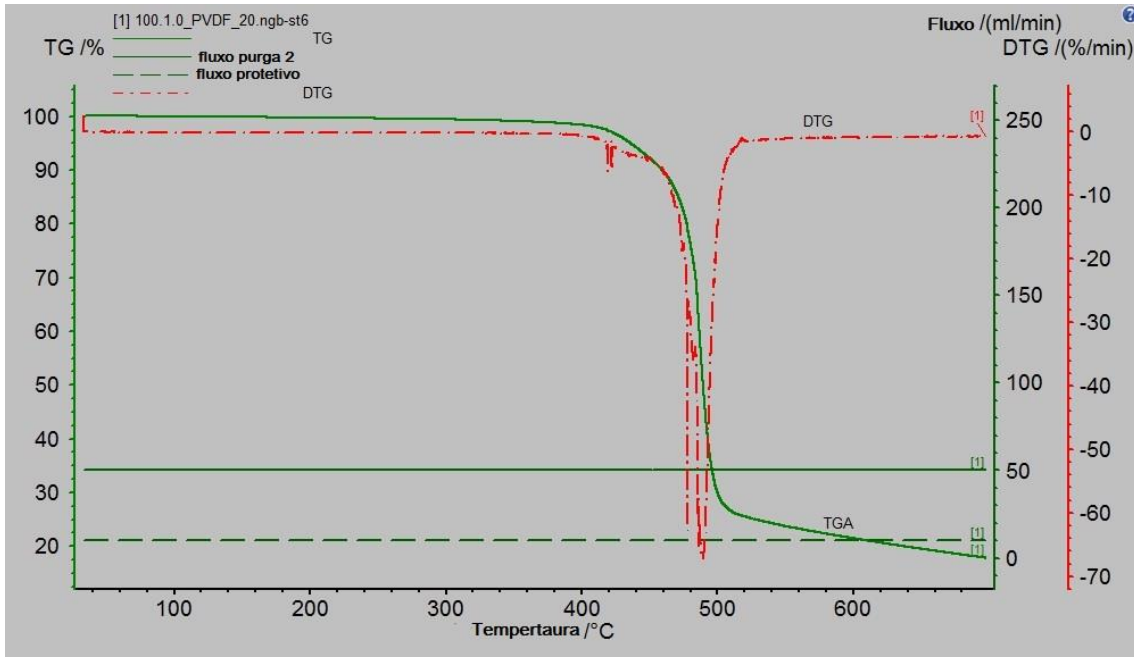


Figura 64- TGA e DTG 100% resíduo e 20K/min

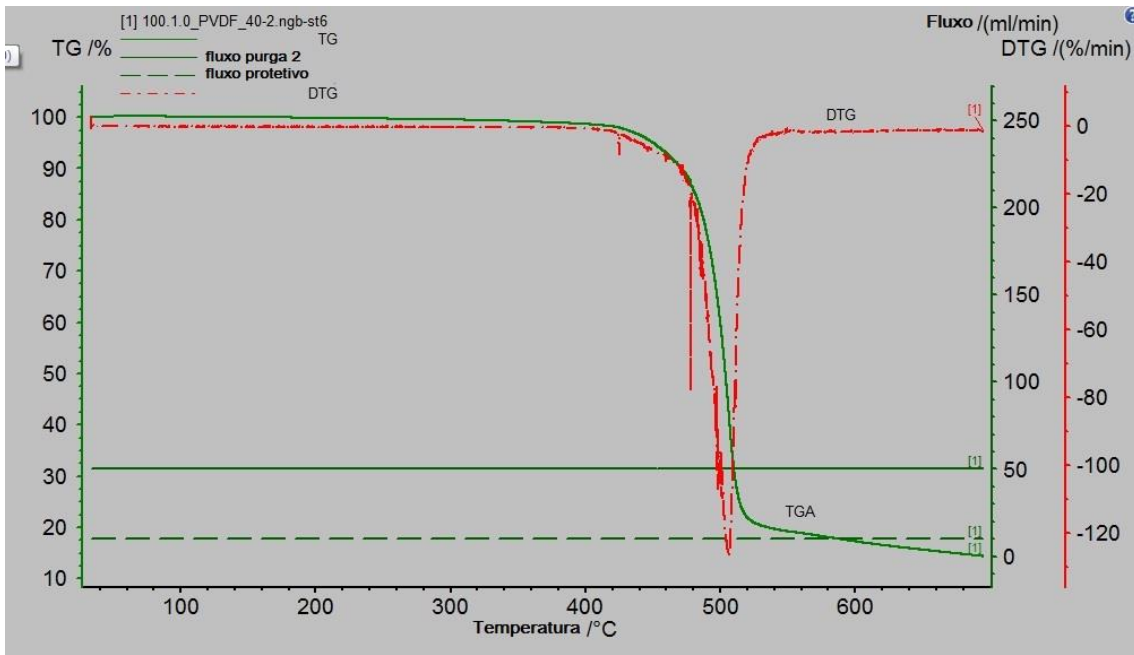


Figura 65- TGA e DTG 100% resíduo e 40K/min

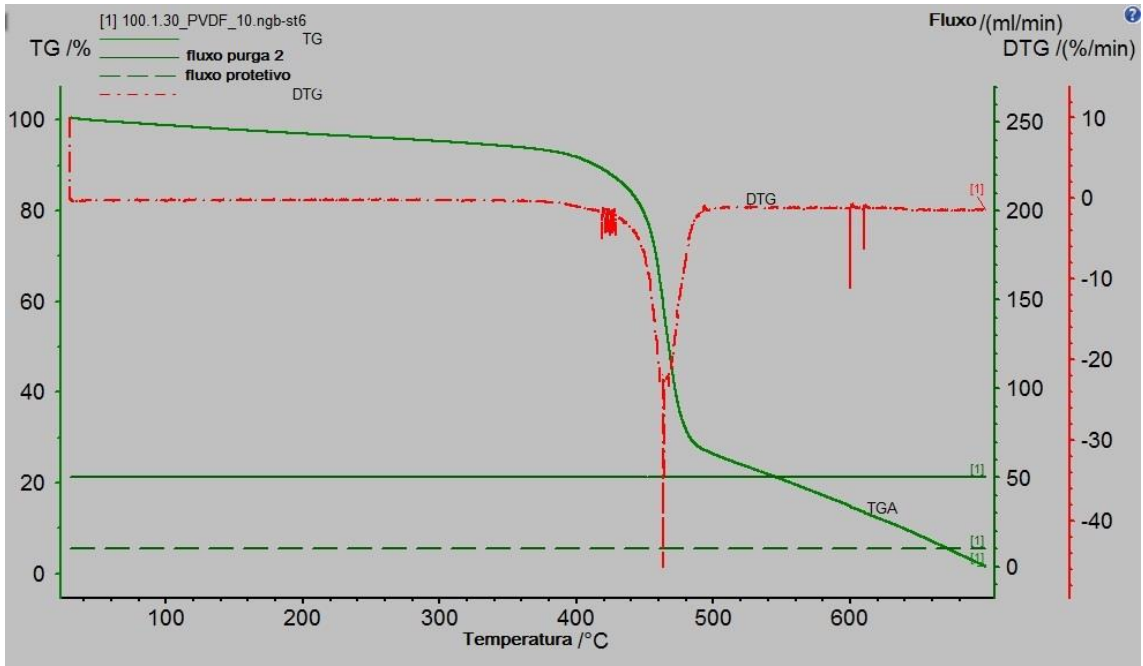


Figura 66- TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias e 10K/min

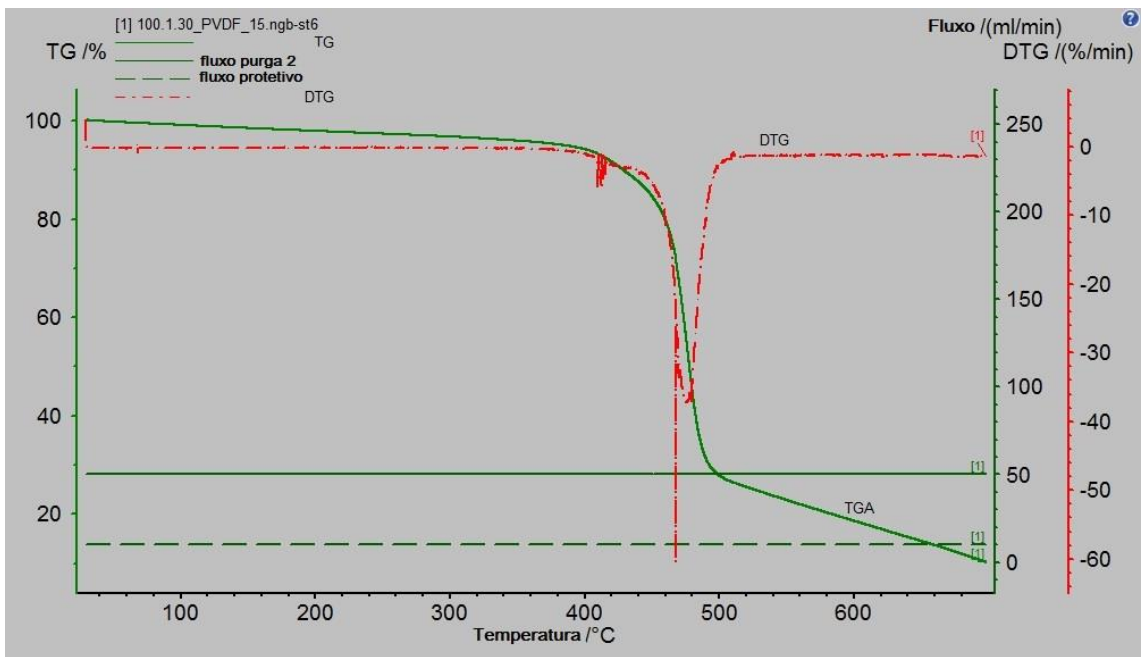


Figura 67- TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias e 15K/min

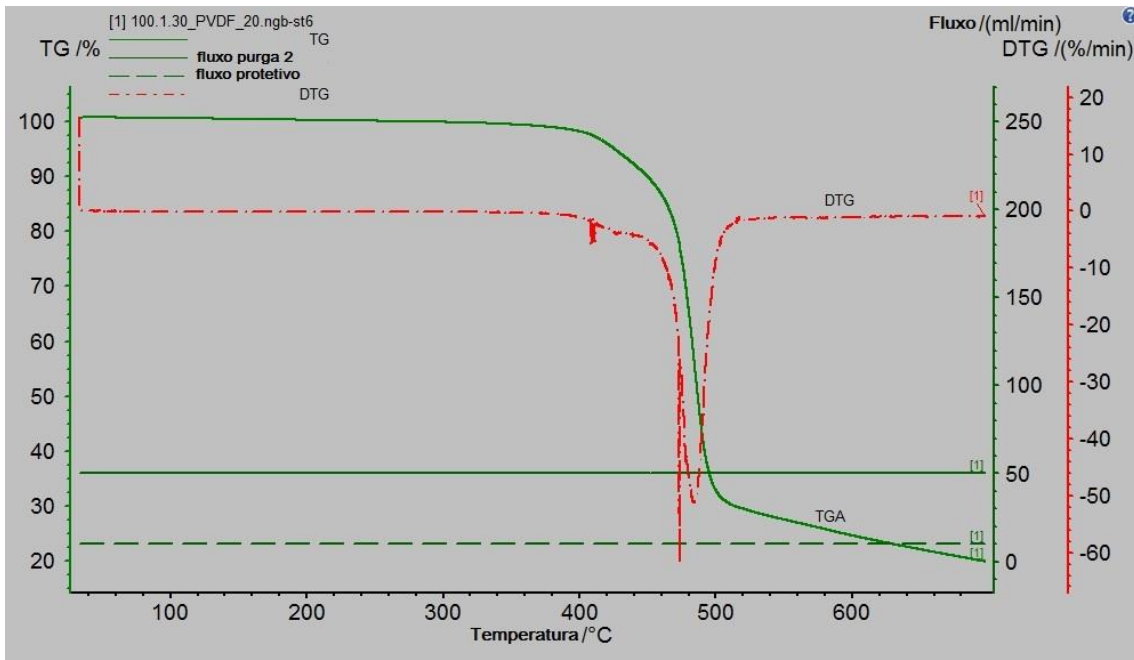


Figura 68- TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias e 20K/min

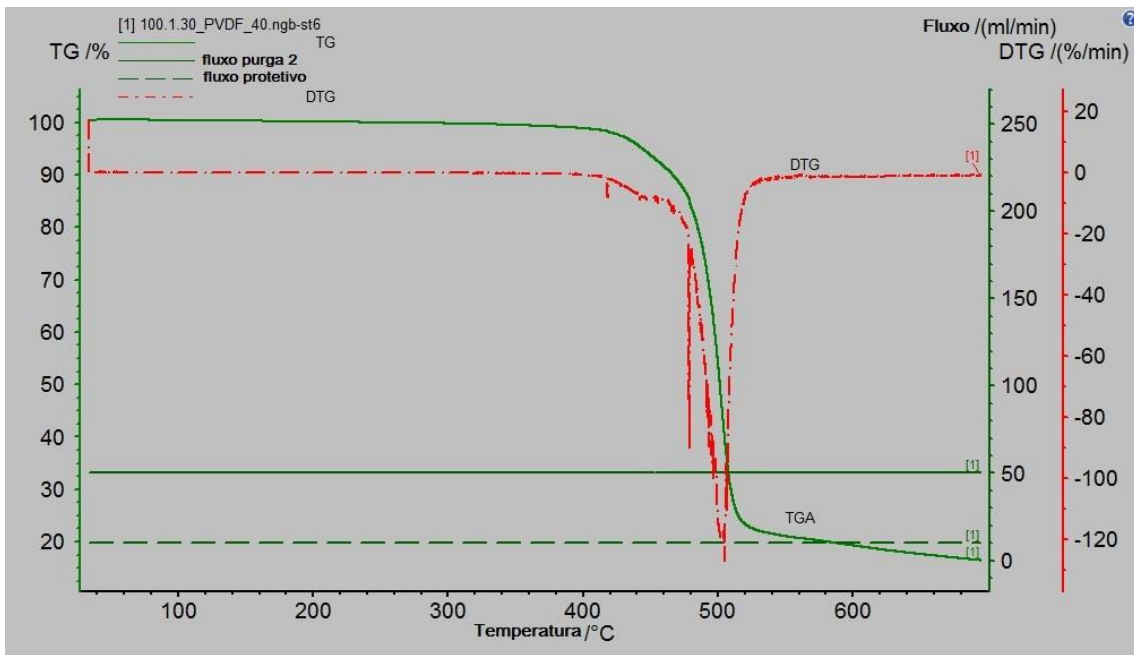


Figura 69- TGA e DTG 100% resíduo com 30 dias e 40K/min

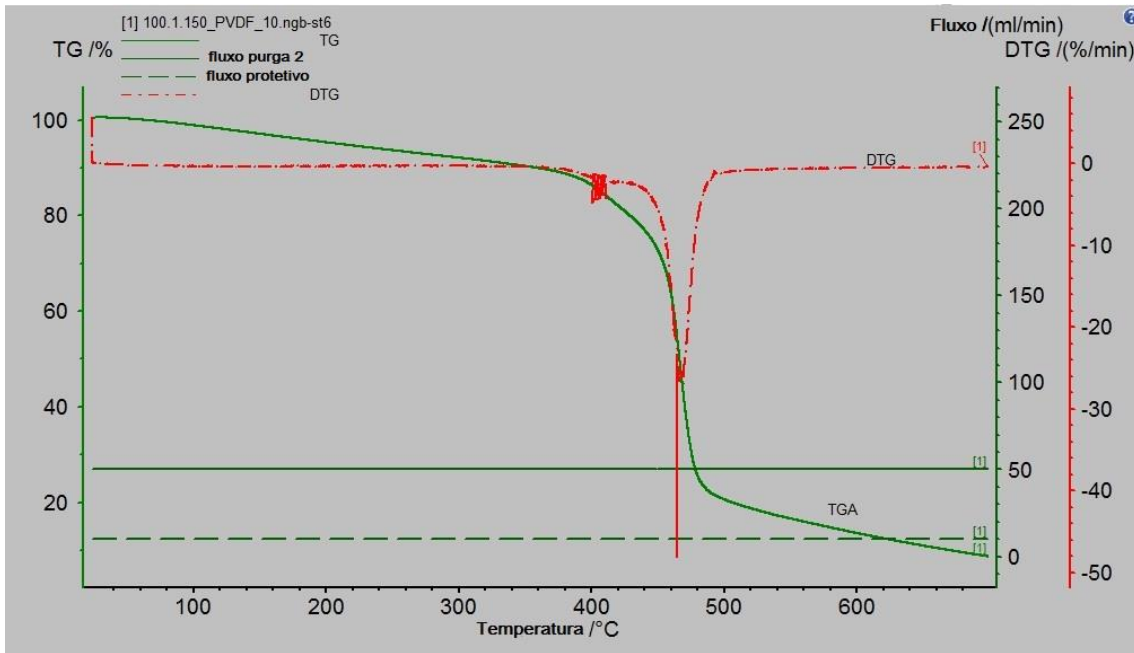


Figura 70- TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias e 10K/min

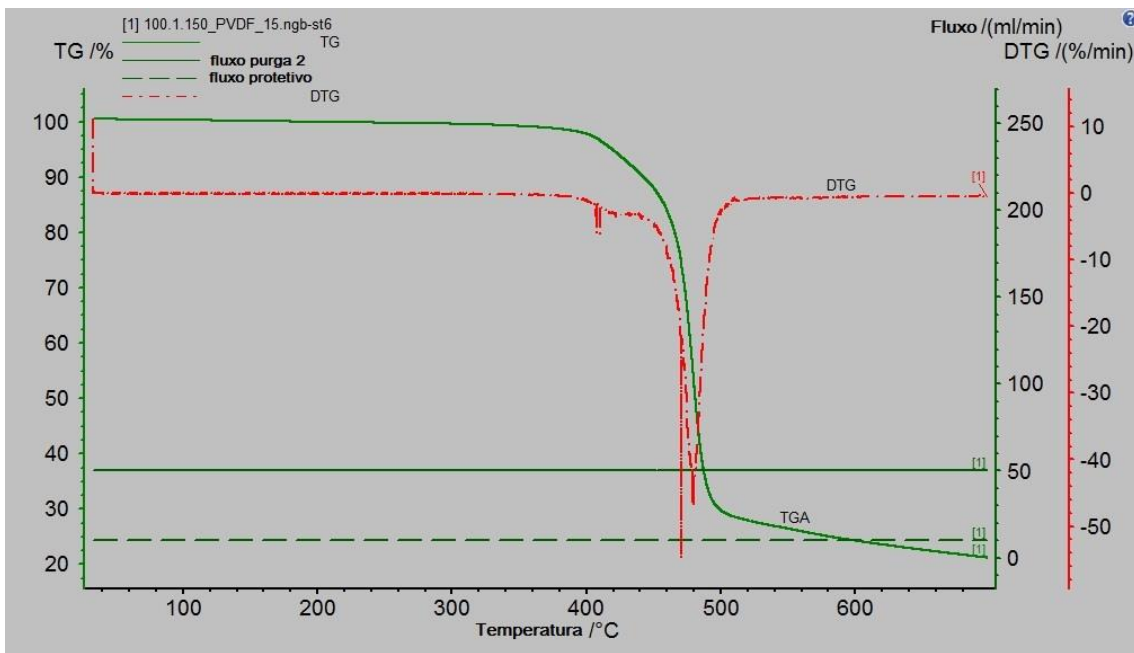


Figura 71- TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias e 15K/min

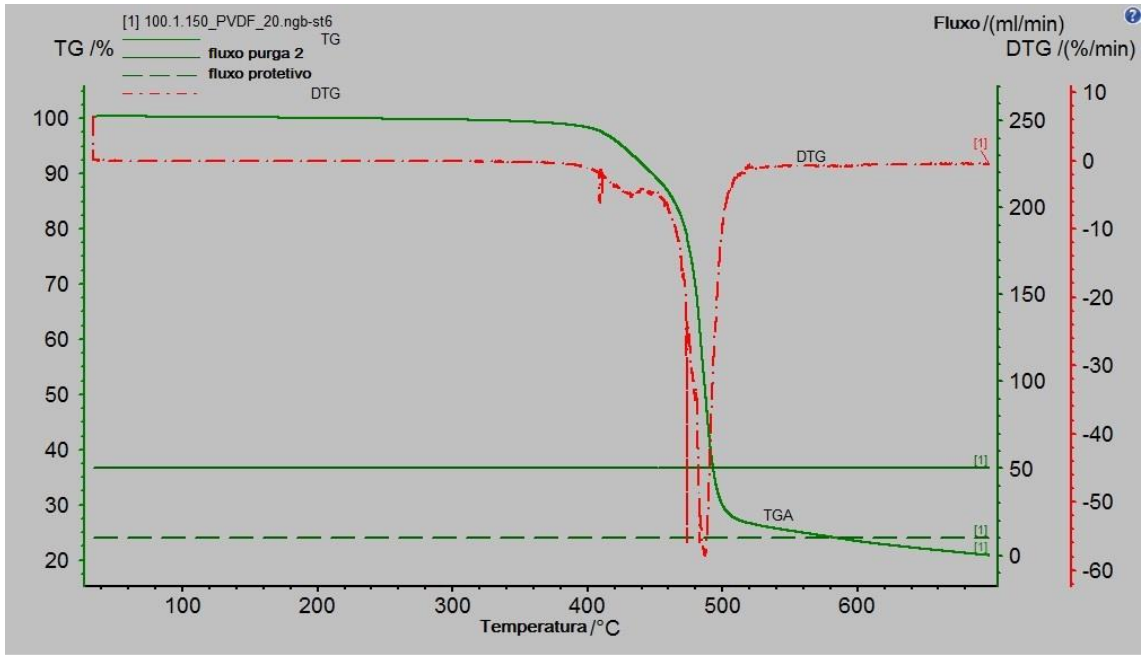


Figura 72- TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias e 20K/min

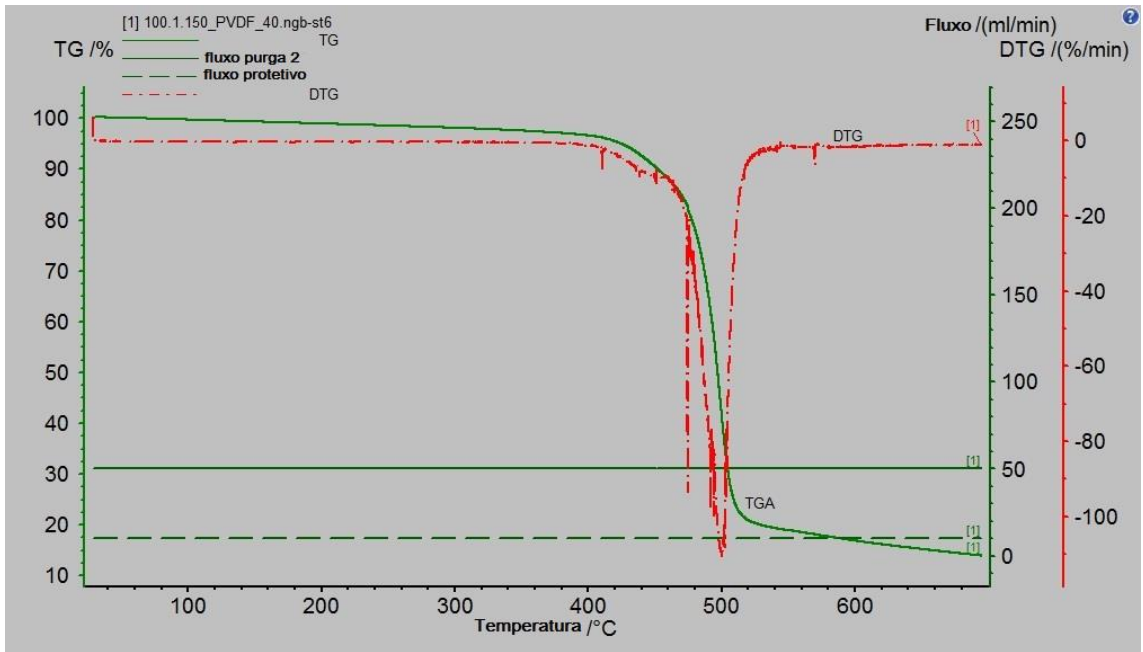


Figura 73- TGA e DTG 100% resíduo com 150 dias e 40K/min