



CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO PÓS-INDUSTRIAL DE PVDF VISANDO  
POTENCIAL UTILIZAÇÃO VIA RECICLAGEM PRIMÁRIA

Leilane Carla Matos Cirilo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2017

CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO PÓS-INDUSTRIAL DE PVDF VISANDO  
POTENCIAL UTILIZAÇÃO VIA RECICLAGEM PRIMÁRIA

Leilane Carla Matos Cirilo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Marysilvia Ferreira da Costa, DSc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, DSc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2017

Cirilo, Leilane Carla Matos

Caracterização do Resíduo Pós-Industrial de PVDF  
Visando Potencial Utilização via Reciclagem Primária/  
Leilane Carla Matos Cirilo. – Rio de Janeiro:  
UFRJ/COPPE, 2017.

XX, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 99-106.

1. Envelhecimento térmico. 2. PVDF reciclado. 3.  
Características microestruturais e mecânicas. 4. Termo-  
oxidação I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho em especial ao meu avô João Matos, por acreditar em meu potencial e pelo apoio incondicional aos meus estudos. E às minhas avós Edjan e Dionísia (In Memoriam)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para nunca desistir frente às muitas dificuldades enfrentadas nessa caminhada.

Aos meus pais, Maria Cristina e Dinarte, por não medirem esforços para me darem uma educação de qualidade. Aos meus irmãos, João Victor e Débora e sobrinhos, Matheuzinho e Malulu.

Em especial ao meu noivo e amigo Daniel, por sempre estar ao meu lado, me apoiando emocionalmente e dando forças para continuar. Obrigada pelo seu companheirismo, por compreender meus momentos de impaciência e irritação. Sem seu apoio nada disso seria possível.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup> Marysilvia Ferreira da Costa pela orientação e conhecimento transmitido. Obrigada pela paciência e por acreditar em minha capacidade.

As Maricas Poliméricas: Camila, Cinthya, Renata, Ariadne, Aline, Meigga, Andrea e em especial a Thays e Jennifer pelos momentos leves e de descontração. Vocês fizeram meus dias muito mais felizes.

As Chicas Hermosas (Sandra, Bianca e Ketly) pelos cafezinhos no burguesão e pelas muitas risadas.

Aos amigos da sala da Pós em especial ao Javier Anaya, Pedro, Samuel, Mahyar, Rafael, Emanuel, Juanes, Marcelle e Marceli por proporcionar boas risadas e momentos saudáveis durante a semana (futebolzinho “metalsports”).

Aos amigos do LPCM: Super Geovanio, Dany, Fábio, Rafael, Aynor, Marjorie, Luisa, Amanda, Lucas, Bruno, Juliana e Sr. Roberto, pelas conversas, troca de ideias e por sempre me ajudarem quando era preciso. Obrigada de todo coração.

Ao Prof. Leonardo, Prof<sup>a</sup> Rafaela e Leandro (PEMM) pelas análises de DRX as quais foram essenciais para este trabalho.

Agradeço a CAPES pelo incentivo à pesquisa e pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO PÓS-INDUSTRIAL DE PVDF VISANDO POTENCIAL UTILIZAÇÃO VIA RECICLAGEM PRIMÁRIA

Leilane Carla Matos Cirilo

Dezembro/2017

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero que vem despertando o interesse da indústria de óleo e gás por ser impermeável a gases/líquidos, inerte a maior parte das espécies químicas e por ser estável a altas temperaturas/pressões. Como ainda é desconhecido a existência de um processo de reciclagem desse fluoropolímero, o seu resíduo de produção é destinado a aterros, impactando o meio ambiente uma vez que este não é biodegradável. Uma solução proposta é a reinserção do resíduo pós-industrial de PVDF na indústria de transformação desse termoplástico de engenharia por meio da reciclagem primária, misturando o resíduo pós-industrial com o material virgem comercial. Os resultados de FTIR mostraram que o resíduo pós-industrial de PVDF, o material comercial e os reciclados (95/5, 80/20 e 50/50 %mássica) apresentam coexistência de fases  $\alpha$  e  $\beta$  tanto antes quanto após o envelhecimento térmico. As condições utilizadas no envelhecimento térmico foram responsáveis por provocar a termo-oxidação dos materiais analisados levando a uma cristalização secundária, detectada por DRX. A termo-oxidação não foi suficiente para promover mudanças significativas na estabilidade térmica assim como nas propriedades mecânicas dos materiais reciclados e do resíduo pós-industrial de PVDF.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHARACTERIZATION OF POST-INDUSTRIAL PVDF WASTE AIMING  
POTENTIAL USE THROUGH PRIMARY RECYCLING

Leilane Carla Matos Cirilo

December /2017

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is a polymer widely used by the oil & gas industry due to its special features that make it suitable for this application, like imperviousness to liquid and gases, good compatibility with most chemicals and good stability in high pressure/temperature. As a recycling process for this fluoropolymer is still unknown, this work suggests reinserting the PVDF post-industrial waste by primary recycling aiming the remediation of the issue caused by its disposal in the environment. Results showed that both PVDF post-industrial and recycled ones present in its microstructures coexistence of alfa and beta phase. The thermal aging was responsible for promoting thermo-oxidation in the samples which lead to secondary crystallization, however, this secondary crystallization did not affect significantly the materials thermal stability and mechanical properties, making both recycled PVDF and post-industrial PVDF waste promising.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1. Dutos Flexíveis.....	4
3.1.1. Estrutura de um Duto Flexível Unbonded .....	6
3.2. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF.....	8
3.2.1. Polimerização do PVDF .....	9
3.2.2. Polimorfismo do PVDF .....	11
3.2.3. Propriedades e Aplicações do PVDF.....	13
3.2.4. O Mercado Mundial de PVDF.....	16
3.3. Reciclagem de Polímeros .....	21
3.4. Envelhecimento de Materiais Poliméricos .....	24
3.5. Degradação Térmica de Polímeros.....	25
3.5.1. Degradação Térmica do PVDF.....	26
3.6. Comportamento Viscoelástico .....	30
3.6.1. Correspondência Tempo-Temperatura .....	33
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>37</b>
4.1. Materiais.....	38
4.2. Preparação das amostras de PVDF comercial, resíduo pós-industrial e de PVDF reciclado	38



4.2.1.	Confecção dos Corpos de Prova .....	41
4.3.	Envelhecimento térmico.....	42
<b>5.</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES.....</b>	<b>45</b>
5.1.	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada – FTIR-ATR.....	45
5.2.	Difração de Raios-X – DRX .....	46
5.3.	Índice de Fluidez (Melt Flow Index) – MFI.....	47
5.4.	Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivativa – TGA/DTG.....	48
5.5.	Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC .....	48
5.6.	Análise Dinâmico - Mecânica – DMA.....	49
5.7.	Ensaio Mecânico de Tração .....	50
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
6.1.	Caracterização Preliminar dos Materiais “como recebidos” e Influência do Processamento	51
6.1.1.	Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR.....	51
6.1.2.	Difração de Raios-X (DRX) .....	56
6.1.3.	Índice de Fluidez - MFI .....	59
6.1.4.	Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) .....	62
6.1.5.	Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivativa – TGA/DTG	64
6.2.	Efeito do Envelhecimento Térmico nas Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais	67
6.2.1.	Avaliação Visual.....	67

6.2.2.	Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR.....	69
6.2.3.	Difração de Raios-X .....	72
6.2.4.	Índice de Fluidez – MFI.....	76
6.2.5.	Calorimetria Diferencial por Varredura – DSC.....	78
6.2.6.	Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivativa – TGA/DTG 82	
6.2.7.	Análise Dinâmico-Mecânica – DMA .....	84
6.2.8.	Ensaio Mecânico de Tração.....	89
6.2.9.	Curvas Mestre .....	93
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>96</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>98</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>99</b>
	<b>Apêndice A.....</b>	<b>107</b>
	<b>Apêndice B.....</b>	<b>109</b>
	<b>Apêndice C.....</b>	<b>112</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um campo de produção offshore. Adaptado de (MORAIS, 2013). .....	5
Figura 2: Estrutura das camadas de um <i>riser</i> flexível <i>unbonded</i> . Adaptado ANDRADE <i>et al.</i> , (2010). .....	7
Figura 3: Efeito de abertura dos arames que compõe a armadura de tração. Adaptado de TALGATTI <i>et al.</i> , (2014). .....	8
Figura 4: Esquema da reação de polimerização de adição (suspensão ou emulsão) via radicais livres do monômero fluoreto de vinilideno (VDF). .....	9
Figura 5: Esquema do mecanismo de reação de poliadição (ou polimerização em cadeia) do monômero fluoreto de vinilideno (VDF). .....	10
Figura 6: Fase <i>alfa</i> ( $\alpha$ ) da porção cristalina do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Sequência com alternância das conformações <i>trans</i> e <i>gauche</i> . As esferas de cor preta representam átomos C, as de cor branca correspondem aos átomos de H e as de cor cinza representam átomos de F. Adaptado de HERMAN, (2005). .....	12
Figura 7: Fase <i>beta</i> ( $\beta$ ) da porção cristalina do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Cadeia com sequência de conformação <i>trans</i> . Adaptado de HERMAN, (2005). As esferas de cor preta representam átomos C, as de cor branca correspondem aos átomos de H e as de cor cinza representam átomos de F. ....	12
Figura 8: Fase <i>gamma</i> ( $\gamma$ ) do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Adaptado de HERMAN, (2005). As esferas de cor preta representam átomos C, as de cor branca correspondem aos átomos de H e as de cor cinza representam átomos de F. ....	13
Figura 9: Projeção do mercado, a nível global, de PVDF entre os anos de 2014 - 2020. Adaptado de ZION RESEARCH, (2016). .....	17
Figura 10: Preços (dólares americanos/kg) de alguns polímeros de alta performance. Adaptado de SMITHERS RAPRA, (2015). .....	18
Figura 11: Processo de degradação térmica do PVDF via desidrofluoração e despolimerização (LOGINOVA <i>et al.</i> , 1983). .....	27

Figura 12: Mecanismo de ciclização de uma cadeia poliêica (O'SHEA <i>et al.</i> , 1990).....	28
Figura 13: Mecanismo de degradação térmica proposto por ZULFIQAR <i>et al.</i> (1994).....	29
Figura 14: Mecanismo de degradação do PVDF via "chain zipping". Adaptado de BOTELHO <i>et al.</i> , (2008).....	30
Figura 15: As quatro regiões viscoelásticas dos materiais poliméricos. Adaptado de SHAW & MACKNIGHT, (2005).....	32
Figura 16: Gráfico Log E(t) versus Tempo obtido de ensaios de relaxação de tensão de uma amostra de PMMA. Adaptado de CHANDA & ROY (2006), MCLOUGHLIN & TOBOLSKY (1952).....	34
Figura 17: Construção da curva mestre na temperatura de referência de 115 °C com base no princípio da correspondência tempo – temperatura. Curva construída pela sobreposição das curvas apresentadas na Figura 16. Adaptado de CHANDA & ROY (2006), MCLOUGHLIN & TOBOLSKY (1952).....	35
Figura 18: Diagrama de blocos do procedimento experimental utilizado.....	37
Figura 19: PVDF <sub>comercial</sub> “como recebido” (A) e resíduo pós-industrial de PVDF “como recebido” (PVDF <sub>resíduo</sub> “como recebido”) (B) fornecidos pela FLEXTEL LTDA. ....	38
Figura 20: Extrusora AX-Plástico utilizada para a preparação das diferentes amostras de PVDF investigadas.....	39
Figura 21: Geometria de uma amostra de PVDF ao ser processado com a matriz retangular. ...	39
Figura 22: (A) Corpo de prova de DMA da norma ASTM 5023-07 com dimensões 55x10x3 mm. (B) Corpos de prova do Tipo I da norma ASTM D638 – 10 utilizado nos ensaios de tração. <i>L</i> : comprimento total do corpo de prova (165 mm), <i>L<sub>o</sub></i> : comprimento do pescoço (57 mm), <i>w<sub>c</sub></i> : largura da área útil (13 mm), <i>w<sub>o</sub></i> : largura (19 mm) e <i>T</i> : espessura do corpo de prova (4,35 mm).....	41
Figura 23: Corpos de prova usinados de diferentes amostras extrusadas de PVDF para o ensaio de tração. ....	41
Figura 24: Corpos de prova usinados de diferentes amostras extrusadas de PVDF para utilização em ensaios de DMA.....	42

Figura 25: Organização dos corpos de prova de DMA (A) e de tração (B) nos suportes metálicos utilizados nos ensaios de envelhecimento térmico.....	42
Figura 26: Organização das amostras no interior da estufa durante o envelhecimento térmico..	43
Figura 27: Espectro de FTIR - ATR das amostras de "como recebidas" de PVDF comercial (A) e de resíduo pós-industrial (B).....	52
Figura 28: Difractogramas de amostras de PVDF comercial (A): antes (—) e após processamento (—) e de PVDF resíduo (B): antes (—) e após processamento (—).....	56
Figura 29: Difractograma de uma amostra de polietileno de alta densidade (do inglês "HDPE"). Adaptado de (GU <i>et al.</i> , 2014). * 2 $\theta$ : 21,56 ° (110) e 23,90 ° (200).....	58
Figura 30: Efeito do processamento no índice de fluidez (MFI) das amostras de PVDF comercial antes e após processamento (A) e nos das amostras de PVDF resíduo antes e após processamento (B).....	60
Figura 31: Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento de PVDF comercial antes e após a extrusão (A) e de resíduo pós-industrial de PVDF antes e após a extrusão (B). Sentido endotérmico no sentido positivo do eixo y. ....	62
Figura 32: Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento da amostra de PVDF <sub>comercial</sub> "como recebida". ....	63
Figura 33: Curvas de TGA: (A) PVDF comercial "como recebido" (—) e de PVDF comercial (pós extrusão) (—); (C) PVDF resíduo "como recebido" (—) e PVDF resíduo (pós extrusão) (—). Curvas de DTG: (B) PVDF comercial "como recebido" (—) e PVDF comercial (pós extrusão) (—); (D) PVDF resíduo "como recebido" (—) e PVDF resíduo (pós extrusão) (—). Análises realizadas em atmosfera de N <sub>2</sub> (g), 10 °C/min e parâmetros calculados com base na curva de TGA. ....	65
Figura 34: Característica visual dos corpos de prova de DMA ao longo do período de envelhecimento térmico a 130 °C. ....	68
Figura 35: Espectros de FTIR-ATR das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes da exposição térmica a 130 °C.....	69

Figura 36: Espectros de FTIR-ATR das amostras após exposição térmica de 30 dias a 130 °C. (a) PVDF <sub>comercial</sub> , (b) PVDF reciclado (95/5), (c) PVDF reciclado (80/20), (d) PVDF reciclado (50/50) e (e) PVDF <sub>resíduo</sub> .....	69
Figura 37: Espectros de FTIR- ATR das amostras após o período de 90 dias de exposição térmica a 130 °C. (a) PVDF <sub>comercial</sub> , (b) PVDF reciclado (80/20)_3, (c) PVDF reciclado (80/20)_2, (d) PVDF reciclado (80/20)_1 e (e) PVDF <sub>resíduo</sub> .....	70
Figura 38: Espectros de FTIR-ATR das amostras após 140 dias de exposição térmica a 130 °C. (a) PVDF <sub>comercial</sub> , (b) PVDF reciclado (95/5), (c) PVDF reciclado (50/50) e (d) PVDF <sub>resíduo</sub> .....	70
Figura 39: Fração de fase beta presente nas amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes e após a exposição térmica a 130 °C. ....	71
Figura 40: Difratomogramas das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> antes da exposição térmica (0 dias), após 30 dias, 90 dias e 140 dias de exposição a 130 °C. ....	72
Figura 41: Difratomogramas das amostras de PVDF reciclado (95/5) não expostas termicamente (0 dias), após 30 dias e 140 dias de exposição a 130 °C. ....	73
Figura 42: Difratomogramas das amostras de PVDF reciclado (80/20) antes da exposição térmica (0 dias) e após 90 dias de exposição térmica a 130 °C (90 dias_1, 90 dias_2 e 90 dias_3). O envelhecimento térmico das amostras de PVDF reciclado (80/20) foi realizado em triplicata. ....	73
Figura 43: Difratomogramas das amostras de PVDF reciclado (50/50) não expostas ao envelhecimento térmico (0 dias), após 30 dias e 140 dias de exposição térmica a 130 °C. ....	74
Figura 44: Difratomogramas das amostras de PVDF <sub>resíduo</sub> antes da exposição térmica (0 dias), após 30 dias, 90 dias e 140 dias de exposição a 130 °C. ....	74
Figura 45: Gráfico da influência do tempo de envelhecimento nos valores de índice de fluidez ( <i>MFI</i> ) das amostras extrusadas de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20), (50/50) e PVDF <sub>resíduo</sub> . ....	76
Figura 46: Curvas de DSC das amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95:5), (80:20) e (50:50) antes (A) e após o envelhecimento térmico de 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D) a 130 °C. ....	78

Figura 47: Grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) calculado por meio das curvas de DSC (A) e pelos difratogramas (B) das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes e após o envelhecimento térmico a 130 °C.....	81
Figura 48: Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes da exposição térmica (A), após a exposição térmica (130 °C) de 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D).....	82
Figura 49: Curvas de DTG de amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes do envelhecimento térmico a 130 °C (A), após 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D) de envelhecimento à 130 °C.....	83
Figura 50: Curvas do fator de amortecimento ( <i>tan delta</i> ) em função da temperatura das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) não envelhecidas (A), envelhecidas termicamente durante 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D) à 130 °C.....	85
Figura 51: Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50).....	86
Figura 52: Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50).....	87
Figura 53: Curvas de engenharia de tensão <i>versus</i> deformação (50 mm/min) das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes do envelhecimento térmico (B), após 30 dias (A), 90 dias (C) e 140 dias (D) de envelhecimento térmico a 130 °C.....	90
Figura 54: Comportamento em função do período de envelhecimento do módulo secante (1,5%) (A), deformação no limite de escoamento (B) e tensão no limite de escoamento (C) das amostras de PVDF <sub>comercial</sub> , PVDF <sub>resíduo</sub> , PVDF reciclado (95/5), PVDF (80/20) e PVDF (50/50).....	91
Figura 55: Curvas mestre construídas a partir da temperatura de referência de 30 °C (Tref). A) amostras não envelhecidas, B) após 30 dias, C) 90 dias e D) 140 dias de envelhecimento.....	93
Figura 56: Difratograma desconvolvido referente a amostra de PVDF <sub>comercial</sub> "como recebido".	107

Figura 57: Difratoograma desconvoluído referente a amostra de PVDF resíduo "como recebido". .....	108
Figura 58: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2600 $\text{cm}^{-1}$ e 1900-1500 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de PVDF <sub>comercial</sub> antes e após os períodos de envelhecimento térmico.....	109
Figura 59: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800 $\text{cm}^{-1}$ e 1900-1500 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de PVDF reciclado 95/5 antes e após os períodos de envelhecimento térmico. ....	109
Figura 60: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800 $\text{cm}^{-1}$ e 1900-1500 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de PVDF reciclado 80/20 antes e após os períodos de envelhecimento térmico. ....	110
Figura 61: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800 $\text{cm}^{-1}$ e 1900-1500 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de PVDF reciclado 50/50 antes e após os períodos de envelhecimento térmico. ....	110
Figura 62: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800 $\text{cm}^{-1}$ e 1900-1500 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de PVDF <sub>resíduo</sub> antes e após os períodos de envelhecimento térmico.....	111
Figura 63: Curvas mecânicas de tração de amostras não envelhecida de PVDF <sub>comercial</sub> .....	112
Figura 64: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>comercial</sub> envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.....	112
Figura 65: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>comercial</sub> envelhecidas durante 90 dias a 130 °C.....	113
Figura 66: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>comercial</sub> envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.....	113
Figura 67: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (95/5) não envelhecidas. .....	114
Figura 68: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (95/5) envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.....	114
Figura 69: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (95/5) envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.....	115
Figura 70: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20) não envelhecidas. .....	115



Figura 71: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20)_1 envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.....	116
Figura 72: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20)_2 envelhecidas durante 90 dias a 130 °C.....	116
Figura 73: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20)_3 envelhecidas durante 90 dias a 130 °C.....	117
Figura 74: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) não envelhecidas. ....	117
Figura 75: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) não envelhecidas cortadas por cunhagem.....	118
Figura 76: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.....	118
Figura 77: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.....	119
Figura 78: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>resíduo</sub> não envelhecidas. ....	119
Figura 79: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>resíduo</sub> envelhecidas durante 30 dias a 140 dias. ....	120
Figura 80: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>resíduo</sub> envelhecidas durante 90 dias a 140 °C.....	120
Figura 81: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF <sub>resíduo</sub> envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades do PVDF homopolímero. Adaptado de DROBANY, (2005) e SCHEIRS, (1997).....	14
Tabela 2: Compatibilidade do PVDF com algumas espécies químicas. Adaptado de DROBANY, (2005).....	15
Tabela 3: Principais produtores de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e suas respectivas marcas comerciais. ....	20
Tabela 4: Condições operacionais utilizadas no processamento das diferentes amostras de PVDF estudadas. ....	40
Tabela 5: Composição dos lotes de PVDF reciclado utilizados na extrusão.....	40
Tabela 6: Bandas características presentes no espectro de FTIR das amostras de PVDF antes e após processamento.....	53
Tabela 7: Fração relativa de fase beta ( $F(\beta)$ ) calculada por meio dos espectros de FTIR-ATR. ....	55
Tabela 8: Ângulos de difração ( $2\theta$ ) e planos cristalinos referentes aos polimorfos $\alpha$ e $\beta$ do PVDF. ....	57
Tabela 9: Valores de $Tm1$ , $Tm2$ , $\Delta Hf$ e $\%Xc$ calculados por meio da curva de DSC referente ao primeiro aquecimento das amostras de PVDF comercial e resíduo pós-industrial antes e após extrusão. $\% Xc$ (DRX) foi calculado por meio dos difratogramas da Figura 28. ....	64
Tabela 10: Valores de $Tonset$ , $T_{máx}$ e $\%Resíduo$ na temperatura de $900^{\circ}C$ obtidos por meio da curva de DTG das amostras de PVDF comercial “como recebido” e PVDF resíduo “como recebido”. ....	66
Tabela 11: Valores de $Tm1$ , $Tm2$ , $Tc$ , $Tg$ e $\Delta Hf$ das amostras antes e após exposição térmica a $130^{\circ}C$ . $Tm1$ , $Tm2$ , $Tc$ e $\Delta Hf$ foram determinados por meio das curvas de DSC referentes ao primeiro ciclo de aquecimento e de resfriamento. $Tg$ foi determinada por DMA a 1 Hz. ....	79
Tabela 12: Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e módulo de armazenamento ( $E'$ ) determinados a 1Hz.....	89

Tabela 13: Valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) extraídos das curvas mestre apresentadas na Figura 55 ( $T_{ref} = 30^\circ\text{C}$ ) de amostras de PVDF comercial, resíduo e reciclado envelhecidas a $130^\circ\text{C}$ em diferentes períodos de tempo.....	95
--	----

## LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

BPO – Peróxido de benzoíla

CTFE – Clorotrifluor etileno

DMA – Análise dinâmico – mecânica

DMF – Dimetilformamida

DSC – Calorimetria diferencial por varredura

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HDPE – Polietileno de alta densidade

HFP - Hexafluor propileno

$M_w$  – Massa molar ponderal média

PA 6 – Poliamida 6

PA 11 - Poliamida 11

PA 12 – Poliamida 12

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PVDF ou PVF<sub>2</sub> – Fluoreto de polivinilideno (Polifluoreto de vinilideno)

PVF – Fluoreto de polivinila

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_m$  – Temperatura de fusão cristalina

VDF ou VF<sub>2</sub> – Fluoreto de vinilideno

XLPE – Polietileno com ligação cruzada

# 1. INTRODUÇÃO

A descoberta das grandes acumulações de petróleo na região conhecida como pré-sal pode levar o Brasil a assumir um papel de destaque no cenário mundial como um grande produtor e exportador de petróleo, além também de um líder no desenvolvimento de tecnologias de exploração e produção em águas profundas e ultraprofundas. Porém para que essas previsões venham a se tornar realidade, é necessário entender os desafios trazidos com essa grande descoberta (FURTADO, 2013).

Os reservatórios do pré-sal estão localizados a grandes profundidades, alguns a elevadas temperaturas, e sob uma larga camada de sal, a qual é responsável pelas elevadas pressões e pela criação de um ambiente altamente corrosivo ( $H_2S$  e  $CO_2$ ) e instável. Para operar nessas condições hostis é necessário, dentre outros fatores, utilizar materiais e equipamentos mais resistentes a essas condições. Nesse contexto, as linhas flexíveis, responsáveis pelo transporte dos fluidos de produção e injeção a longas distâncias entre os poços e as unidades de produção têm recebido bastante atenção e têm sido bastante empregadas na exploração do pré-sal. O fato desses elementos apresentarem uma melhor adaptação às condições operacionais severas, tais como variações de temperatura, fortes correntes marinhas, ondas, ventos e movimentos das plataformas, e pela possibilidade de serem reutilizados em outros campos, e pela facilidade de instalação e capacidade de lançamento de longos trechos (SILVA, 2010), as linhas (ou dutos) flexíveis são muito utilizadas na exploração de petróleo *offshore*.

Esses dutos são compostos por camadas concêntricas de materiais metálicos e poliméricos, cada uma desempenhando uma função específica. Dentre as camadas que o compõem a camada de pressão interna é um componente crítico do duto, pois é responsável por conter os fluidos de produção para que estes não entrem em contato com as camadas adjacentes além também de ter a função de transmitir a pressão provocada pela passagem dos fluidos para as camadas de reforço metálicas da armadura.

Devido às condições de serviço dos poços do pré-sal, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) tem sido bastante empregado para compor a barreira de pressão interna por ser um polímero resistente à umidade e a maior parte dos produtos químicos, além também de possuir uma temperatura de serviço elevada, acima de 120 °C, sendo capaz de manter

seu desempenho durante uso por mais de 30 anos, mesmo em condições mais severas (elevadas temperaturas, radiação, ambiente ácido, etc.).

O aumento da demanda pela utilização de PVDF na fabricação de dutos flexíveis resultou em um aumento da produção desse polímero de engenharia e conseqüentemente no aumento de resíduo produzido. Como o PVDF é um polímero de alto valor agregado e é não biodegradável, existe uma preocupação a respeito de sua disposição final, pois a cada ano milhares de toneladas de resíduo de processamento e de pós-uso desse polímero são destinadas a aterros de resíduos, gerando assim um grande impacto ambiental ao reduzir a área útil destes aterros.

Tendo em vista esse problema, uma possível solução proposta pelo presente projeto de pesquisa é produzir um PVDF reciclado utilizando a tecnologia de reciclagem primária. Para tal, foram produzidas misturas de PVDF comercial (PVDF<sub>comercial</sub>) com diferentes proporções de resíduo pós-industrial de PVDF de primeira geração (PVDF<sub>resíduo</sub>), objetivando com isso a possibilidade de reinserir esse resíduo na indústria de transformação de PVDF, como na produção da camada de pressão interna de dutos flexíveis, produção de revestimentos de tanques de armazenamento, dentre outras aplicações. O presente trabalho também visa estudar as propriedades desses materiais reciclados quando expostos ao envelhecimento térmico com intuito de comparar o seu desempenho com o do material comercial (PVDF<sub>comercial</sub>), assim como também estudar a influência do tempo e da composição de resíduo pós-industrial de PVDF de primeira geração (PVDF<sub>resíduo</sub>) no processo de envelhecimento do material reciclado (PVDF<sub>comercial</sub>/ PVDF<sub>resíduo</sub>).

Importante salientar que não foi encontrado durante a pesquisa bibliográfica trabalhos sobre produção de PVDF reciclado assim como sua aplicação.

## 2. OBJETIVO

Avaliar a influência do envelhecimento térmico de amostras de resíduo pós-industrial de PVDF e de PVDF reciclado, compostas por misturas de PVDF comercial com diferentes proporções de resíduo pós-industrial de PVDF, na microestrutura e nas propriedades mecânicas finais do material, visando compará-las com as propriedades do PVDF comercial. O resíduo pós-industrial de PVDF utilizado é originado no processo de fabricação da barreira de pressão interna de dutos flexíveis utilizados na exploração de petróleo e gás.

O termo PVDF reciclado utilizado no trabalho se refere a amostras resultantes da mistura entre PVDF comercial ( $PVDF_{\text{comercial}}$ ) e diferentes proporções de resíduo pós-industrial de PVDF gerados na extrusão da barreira de pressão interna de dutos flexíveis ( $PVDF_{\text{resíduo}}$ ).

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Dutos Flexíveis

Com o avanço da exploração *offshore* brasileira, cada vez mais reservatórios situados a grandes profundidades de lamina d'água têm sido descobertos e para viabilizar a exploração de petróleo e gás nesse novo cenário, novos recursos e equipamentos sofisticados vêm sendo utilizados.

Os dutos flexíveis são dutos utilizados em estruturas marítimas para o transporte de fluidos como exportação de gás, injeção de água, produtos químicos e gás, produção de petróleo e gás além também de fazer o transporte a longas distâncias de fluidos não tratados (XAVIER, 2006).

As vantagens da utilização desses dutos frente aos rígidos é a possibilidade de reutilização em outros campos, facilidade de instalação e capacidade de lançamento de longos trechos (SILVA, 2010).

Dependendo da aplicação a qual será empregado, os dutos flexíveis podem variar de comprimento, diâmetro, estrutura das camadas e também ser compostos por diferentes materiais. Um duto flexível convencional é composto por múltiplas camadas de fios ou fitas de aço enroladas helicoidalmente combinadas com camadas concêntricas de polímeros, fitas adesivas, lubrificantes, com o objetivo de produzir uma estrutura capaz de suportar tanto cargas estruturais quanto pressões internas e externas (GUSMÃO & LUZ, 2013).

Os flexíveis podem ser divididos em duas classes: os dutos flexíveis *bonded* e os *unbonded*. Nos dutos *bonded* existe uma interação entre as camadas, assim uma é depende da outra para exercer sua função. Já nos dutos *unbonded* as camadas são independentes, podendo haver movimentações relativas entre elas, ocasionando em uma maior flexibilidade (SILVA, 2010).



Dentro do grupo dos dutos flexíveis existem os *flowlines*, *jumpers* e os *risers*, que serão explicados a seguir. Na Figura 1, é apresentado um esquema de um campo de produção *offshore* que emprega dutos flexíveis.

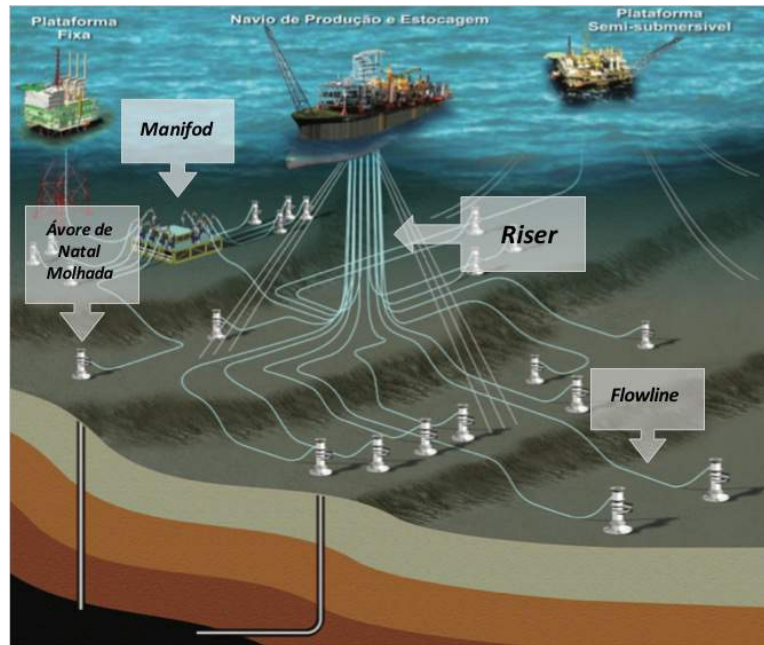


Figura 1: Esquema de um campo de produção offshore. Adaptado de (MORAIS, 2013).

Os *flowlines* são dutos que após instalados ficam depositados no leito marinho, não sofrendo assim a ação de carregamentos cíclicos e por esse motivo, são considerados elementos estáticos. Esses dutos flexíveis possuem a função de interligar, por exemplo, o poço ao *manifold*. O *Manifold* é um equipamento que consiste de um conjunto de acessórios e válvulas utilizado, por exemplo, para direcionar a produção de vários poços para um duto coletor que transporta os fluidos produzidos para uma unidade de produção.

Os *risers* flexíveis são os trechos suspensos de dutos flexíveis utilizados para fazer a interligação entre as linhas de produção submarina (vindas de uma árvore de natal molhada ou de um *manifold*) às unidades de produção (plataformas ou navios) com o intuito de realizar o transporte de fluidos entre eles. São estruturas que estão sujeitas a carregamentos cíclicos, devido à ação de ondas, correntes marinhas e movimentos relativos da plataforma. A árvore de natal é um equipamento que é composto por diversas válvulas que são operadas remotamente e que têm a função de controlar o fluxo dos fluidos produzidos e injetados no poço.

O *jumper* é o nome dado a um trecho curto de duto (no caso, flexível) para conectar um *flowline* a uma estrutura submarina ou para conectar duas estruturas submarinas, próximas, entre si (TECHNIP, 2016).

### 3.1.1. Estrutura de um Duto Flexível *Unbonded*

A estrutura de um duto flexível varia de acordo com a composição e características do fluido que será transportado e com as condições de cada campo de petróleo. O duto flexível do tipo *unbonded* é composto por camadas concêntricas de materiais metálicos e poliméricos, possuindo cada camada uma função específica. Na Figura 2, é apresentado um *riser* flexível constituído pelas seguintes partes: uma carcaça interna (1), uma camada de material polimérico termoplástico (2), uma armadura de pressão (3), camadas anti atrito (4 e 6), armadura de tração (5 e 7), camada anti colapso (8) e uma camada externa (9).

A carcaça interna (1) é composta por material metálico intertravado, normalmente aço inoxidável, projetada para resistir ao colapso da linha, devido às pressões externas. Ela deve possuir resistência mecânica, à corrosão e aos produtos químicos, uma vez que os fluidos entram diretamente em contato com essa camada (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2009).

A camada de polímero (2), também conhecida como camada de pressão interna (ou *inner liner*), é um componente crítico do duto. Ele atua na contenção dos fluidos de produção para que estes não entrem em contato com as camadas adjacentes, além também de ter a função de transmitir a pressão gerada pela passagem do fluido para as camadas de reforço metálicas da armadura. A camada polimérica também protege os fios que compõem a armadura metálica contra a corrosão que pode ser causada pelo transporte do fluido (WINSTON, 2011). Devido às temperaturas de serviço dos *risers* flexíveis, a camada de pressão interna é constituída por polímeros termoplásticos como a PA 11 (poliamida 11), HDPE (polietileno de alta densidade) e XLPE (polietileno com ligação cruzada), utilizados para temperatura de serviço entre 90 – 194 °C. Já para altas temperaturas de serviço, acima de 120 °C, costuma-se utilizar o PVDF (poli(fluoreto de vinilideno)), sendo este o material de estudo do presente trabalho (WINSTON, 2011)

A armadura de pressão (3), ou camada “zeta”, é projetada para suportar as cargas, devido à pressão interna e também conferir resistência contra a pressão radial externa e efeitos de esmagamento da armadura de tração. A camada anti-atrito (4 e 6) é uma camada de sacrifício, pois é responsável pela diminuição do atrito entre as camadas metálicas. Por esse motivo, sofre desgaste (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2009). Geralmente, utiliza-se para essa camada o HDPE.

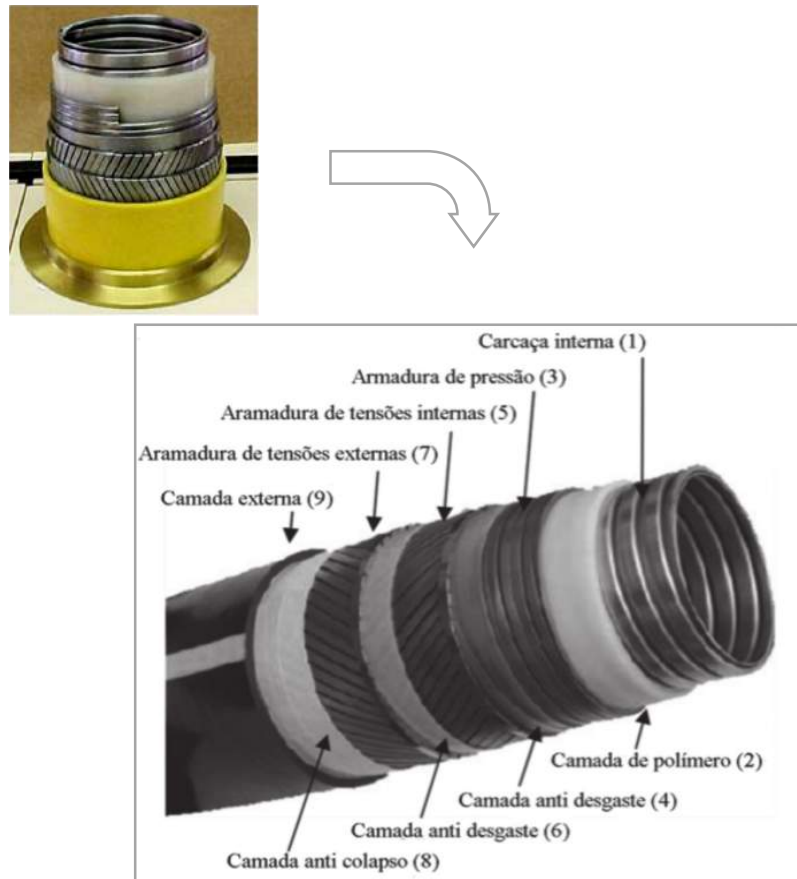


Figura 2: Estrutura das camadas de um *riser* flexível *unbonded*. Adaptado ANDRADE *et al.*, (2010).

A armadura de tração (5 e 7) é composta por material metálico e é projetada para provê resistência às cargas axiais e à torção (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2009).

A camada anti-colapso (8) tem a função de resistir a uma expansão na armadura de tração causada por uma compressão repentina do duto, causando como consequência a abertura dos arames da armadura de tração (Figura 3).



Figura 3: Efeito de abertura dos arames que compõe a armadura de tração. Adaptado de TALGATTI *et al.*, (2014).

A camada externa (9) pode ser polimérica ou metálica, no caso de polimérica costuma-se utilizar o HDPE. Ela tem a função de proteger as camadas metálicas da ação da corrosão provocada por agentes exteriores (água do mar) (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2009).

### 3.2. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico, semicristalino sintetizado pela reação de poliadição do monômero fluoreto de vinilideno (1,1-difluoreteno (VDF)) (HERMAN, 2005). Seu grau de cristalinidade varia de 35 – 70% (podendo ser maior que 70%) dependendo do método de preparação e do histórico termomecânico do polímero (DOHANY & HUMPHREY, 1989). É um polímero que possui uma temperatura de serviço limitada em torno de 150 °C ( $T_m(\text{PVDF}) = 170\text{ °C}$ ), porém em temperaturas dentro da sua faixa de serviço é um material que mantém satisfatoriamente sua rigidez e tenacidade. Comercialmente, o PVDF é fornecido na forma de *pellets*, pó e na forma de uma dispersão aquosa (DROBNY, 2005).

A demanda pelo consumo desse polímero é justificada por uma série de fatores, dentre eles está o fato de ser o material com menor custo dentre os materiais polifluorados termoprocessáveis (CHANDA & ROY, 2006), por ser facilmente fabricado e processado, e por possuir uma série de propriedades diferenciadas, as quais serão comentadas na seção

3.2.3. Outro fator de grande relevância reside no fato do PVDF manter seu desempenho por mais de 30 anos de uso nos mais diversos e severos ambientes onde é utilizado, tais como químicos, térmicos, radiológicos e com forte presença de umidade (HERMAN, 2005).

### 3.2.1. Polimerização do PVDF

O PVDF é sintetizado comercialmente por meio das técnicas de polimerização em emulsão ou em suspensão via radicais livres do monômero fluoreto de vinilideno (VDF ou VF<sub>2</sub>) (Figura 4). Para fins comerciais, ele é produzido apenas usando essas técnicas de polimerização devido ao fato da água, presente no meio reacional, ser capaz de dissipar o calor gerado pela reação de polimerização do VDF, a qual é extremamente exotérmica (HERMAN, 2005).

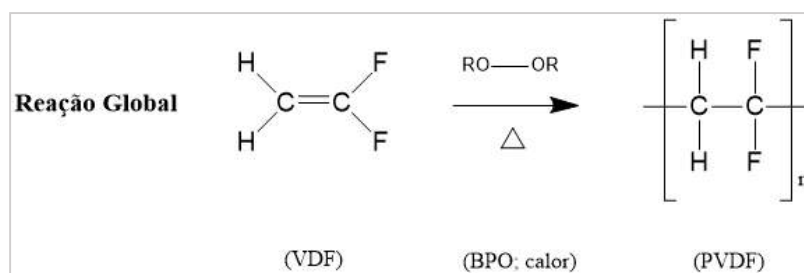


Figura 4: Esquema da reação de polimerização de adição (suspensão ou emulsão) via radicais livres do monômero fluoreto de vinilideno (VDF).

De forma geral, como o mecanismo que rege a síntese do PVDF é uma poliadição (ou polimerização em cadeia), a reação de polimerização se dá por adições sucessivas de unidades monoméricas de VDF. O mecanismo da reação é composto por três etapas: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação ocorre a geração das espécies reativas, radicais livres, que possuem um centro reativo para a polimerização. Os radicais livres são gerados por meio da decomposição térmica do iniciador, que pode ser por exemplo um peróxido orgânico (peróxido de benzoíla (BPO)). Os radicais livres são responsáveis por transferir o centro reativo às moléculas de VDF, por meio do rompimento da ligação  $\pi$ . Em seguida, ocorre

a propagação do centro reativo por adições sequenciais de moléculas do monômero, sempre a partir do centro reativo da molécula em crescimento, em uma reação em cadeia.

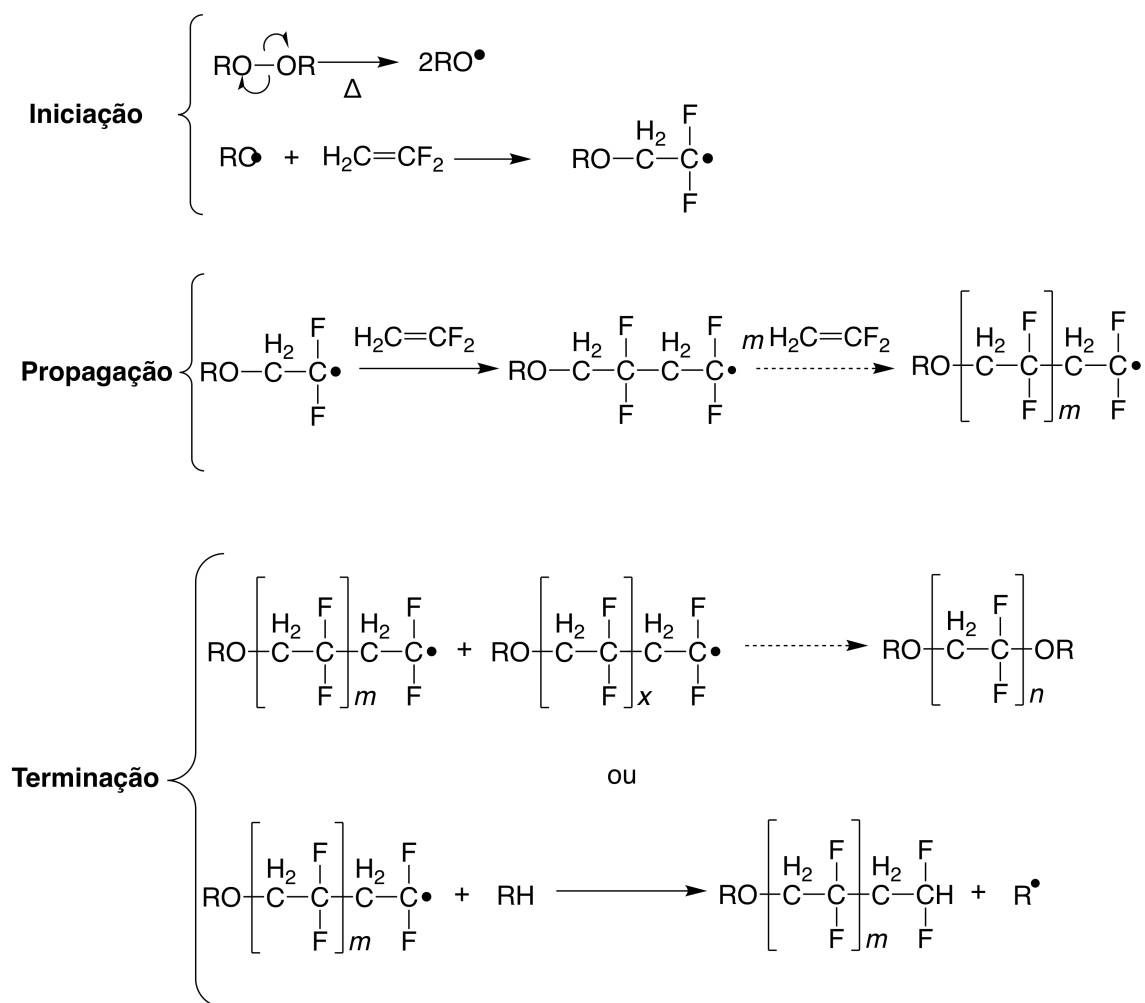


Figura 5: Esquema do mecanismo de reação de poliadição (ou polimerização em cadeia) do monômero fluoreto de vinilideno (VDF).

Por fim, na etapa da terminação ocorre a interrupção do crescimento das cadeias poliméricas pela destruição do centro reativo (ODIAN, 2004). A terminação do crescimento da cadeia pode ocorrer pela combinação de duas cadeias em crescimento ou pela utilização de um agente de terminação de cadeia (RH). O agente de terminação reage com a cadeia em crescimento por meio da doação de seu hidrogênio, cessando assim seu crescimento (SCHWARTZ, 2002). O esquema do mecanismo da reação de poliadição do fluoreto de vinilideno (VDF) é apresentado na Figura 5.

Durante a fase de propagação, prevalecem as adições do tipo “cabeça – cauda” das unidades monoméricas, em que “cabeça” é  $-\text{CF}_2$  e a extremidade “cauda” é  $-\text{CH}_2$ .

Contudo, podem ocorrer adições do tipo “cabeça – cabeça” ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ) e “cauda- cauda” ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), dando origem a defeitos estruturais nas cadeias do polímero (HERMAN, 2005). Nos polímeros de grau comercial, a porcentagem desses defeitos presentes na estrutura é baixa, em torno de 3-7% (em mol).

De acordo com HERMAN (2005), com o aumento da temperatura de polimerização ocorre um aumento do número de defeitos na estrutura das cadeias. Esses defeitos afetam, por sua vez, os processos de cristalização do material e a morfologia de suas cadeias.

### 3.2.2. Polimorfismo do PVDF

O PVDF é o polímero de estudo do presente trabalho e tem suas propriedades atreladas ao conteúdo (quantidade) e à estrutura da fase cristalina. É um polímero polimorfo, apresentando quatro conformações cristalinas distintas: fase  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (HERMAN, 2005). Nas Figura 6 a 8 são apresentadas as diferentes conformações que as cadeias da fase cristalina podem assumir.

A conformação (ou fase)  $\alpha$  (Figura 6) assumida pelas cadeias poliméricas é a mais estável termodinamicamente, pois minimiza a ação do efeito estérico provocado pelos átomos de fluor ao longo da cadeia. Essa conformação ( $\alpha$ ) consiste de uma sequência de conformações *trans* e *gauche* alternadas,  $\text{TGT}\bar{\text{G}}$  (átomos de hidrogênio e de flúor estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia (EBNESAJJAD, 2003)), resultando em um momento de dipolo global nulo. Sua célula unitária possui uma geometria ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede cristalina:  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  e  $c = 4,62 \text{ \AA}$ . A fase  $\alpha$  é formada durante a reação de polimerização e também durante o processo de resfriamento a partir do polímero fundido (EBNESAJJAD, 2003).

Na fase  $\beta$  (Figura 7), os átomos de flúor estão dispostos todos de um mesmo lado da cadeia polimérica, em uma conformação conhecida como zig-zag *all-trans* (TTTT), o que resulta em um momento de dipolo da rede (momento de dipolo na direção normal em relação à direção ao eixo da cadeia (CHANDA & ROY, 2006)). A estrutura cristalina possui geometria ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,90 \text{ \AA}$  e  $c = 2,56$

Å (SCHWARTZ, 2002). A fase  $\beta$  é responsável pelas propriedades piezoelétricas do PVDF e pode ser formada por estiramento mecânico do PVDF quando este for processado em uma temperatura próxima ao seu ponto de fusão ( $T_m$ ) (DROBANY, 2005).

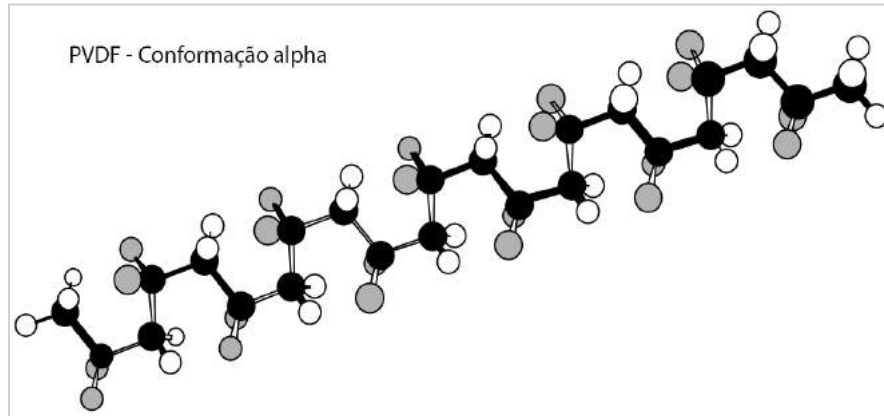


Figura 6: Fase *alfa* ( $\alpha$ ) da porção cristalina do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Sequência com alternância das conformações *trans* e *gauche*. As esferas de cor preta representam átomos C, as de cor branca correspondem aos átomos de H e as de cor cinza representam átomos de F. Adaptado de HERMAN, (2005).

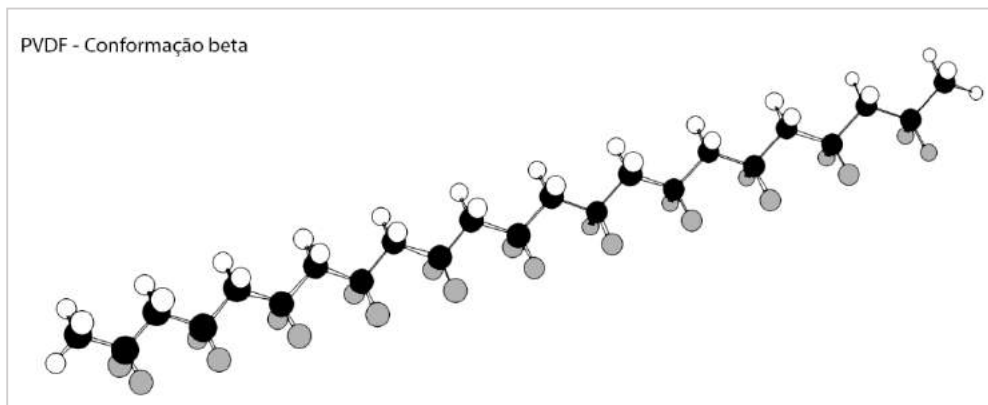


Figura 7: Fase *beta* ( $\beta$ ) da porção cristalina do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Cadeia com sequência de conformação *trans*. Adaptado de HERMAN, (2005). As esferas de cor preta representam átomos C, as de cor branca correspondem aos átomos de H e as de cor cinza representam átomos de F.



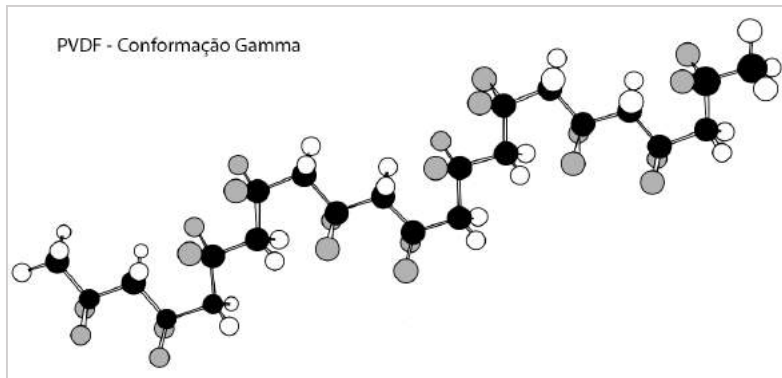


Figura 8: Fase *gamma* ( $\gamma$ ) do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Adaptado de HERMAN, (2005). As esferas de cor preta representam átomos C, as de cor branca correspondem aos átomos de H e as de cor cinza representam átomos de F.

A fase  $\gamma$  (Figura 8) é uma conformação menos comum das cadeias da fase cristalina,  $\overline{\text{TTTGTTT}\overline{\text{G}}}$ , e segundo Ebnesajjad (2003) pode ser obtida a partir do PVDF de ultra - alta massa molar. Possui uma rede cristalina com geometria monoclinica com parâmetros de rede  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,67 \text{ \AA}$  e  $c = 9,20 \text{ \AA}$ . A conformação das cadeias que compõem a fase  $\gamma$  resulta em uma célula cristalina polar (SCHWARTZ, 2002).

Além das fases abordadas, também foi identificada uma quarta fase, a fase  $\delta$ , a qual pode ser formada pela distorção de uma das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  quando estas são expostas à ação de alto campo elétrico (DOHANY & HUMPHREY, 1989).

### 3.2.3. Propriedades e Aplicações do PVDF

O PVDF possui um conjunto de características que o torna um polímero de engenharia que pode ser aplicado às atividades que demandam um alto desempenho do material. Dentre as características do PVDF estão: alta resistência mecânica; resistência à fadiga; resistência à deformação; resistência bacteriana; alta resistência à abrasão; alta estabilidade térmica; baixa permeabilidade a gases e a líquidos; resistência ao intemperismo e também a chamas, e apresenta compatibilidade com outros polímeros, podendo formar *blendas* (misturas) poliméricas (PAUL & BARLOW, 1980). Na Tabela 1, são apresentados os valores de algumas propriedades do material. Além das propriedades supracitadas, o PVDF é resistente a radiações ultravioleta e nuclear

(radiação de alta energia) e também à maior parte dos produtos químicos (HERMAN, 2005).

Tabela 1: Algumas propriedades do PVDF homopolímero. Adaptado de DROBNY, (2005) e SCHEIRS, (1997).

<b>Propriedades</b>	<b>Norma do Teste</b>	<b>Valor/faixa Típica</b>
Densidade	Não informado	1,75 – 1,80 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de Fusão cristalina	ASTM D3418	160 – 178 °C
Resistência a tração (no escoamento)	ASTM D638	31 -57 MPa
Resistência a tração (na fratura)	ASTM D638	27- 52 MPa
Enlogação na fratura	ASTM D638	50 – 250%
Módulo de elasticidade	ASTM D882	1030 – 2410 MPa
Dureza	ASTM D2240	75 -80 Shore D
Temperatura de degradação térmica	Não informado	390 °C
Absorção de água	Não informado	0,04 %

Na Tabela 2, são apresentadas as espécies químicas que apresentam ou não compatibilidade com o polímero em questão. A compatibilidade está relacionada ao fato do polímero não interagir quimicamente com determinadas espécies químicas.

As propriedades tanto do PVDF homopolímero quanto copolímero podem ser influenciadas por uma série de fatores, como distribuição de massa molar, quantidade de defeitos presentes nas cadeias, processo de cristalização, histórico térmico/mecânico e tipo de processamento o qual foi submetido (EBNESAJJAD, 2003, HERMAN, 2005).

Devido ao fato do PVDF apresentar propriedades diferenciadas, ele é aplicado em diversas áreas, como na indústria de processos químicos; na indústria de óleo e gás; em

baterias de íon-lítio; em membranas, na indústria elétrica e eletrônica e na indústria nuclear.

Tabela 2: Compatibilidade do PVDF com algumas espécies químicas. Adaptado de DROBNY, (2005).

<b>Propriedades Químicas do PVDF</b>	
<b>Compatibilidade Química</b>	<b>Incompatibilidade Química</b>
Maior parte dos ácidos inorgânicos	Bases fortes
Bases fracas	Aminas
Halogênios	Ésteres
Agentes oxidantes	Cetonas
Solventes alifáticos, aromáticos e clorados	

Na indústria de processos químicos é utilizado em dutos para transporte de fluidos e sólidos, em válvulas, bombas, em revestimentos de tanques e como recheio para colunas, devido à compatibilidade com grande quantidade de espécies químicas (DROBNY, 2005). É também utilizado para fabricação de membranas microporosas e de ultrafiltração, as quais são empregadas posteriormente nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de biotecnologia por apresentar baixa toxicidade, podendo entrar em contato com alimentos e fármacos por exemplo (DROBNY, 2005).

O PVDF, por apresentar a possibilidade de ser processado sem a utilização de plastificantes, pode ser empregado na indústria de semicondutores, que é um setor que requer altos padrões de pureza. Neste segmento, ele pode então ser utilizado em sistemas de manipulação de fluidos, como válvulas, equipamento de processos e acessórios (SOLVAY, 2015, DROBNY, 2005). Na indústria elétrica e eletrônica, o PVDF é utilizado como revestimento e isolante para cabos eletrônicos (DROBNY, 2005).

Na indústria nuclear, utiliza-se o PVDF para fabricação de reservatórios e dutos que são utilizados no processo de purificação de materiais radioativos como plutônio e urânio. O material para ser empregado nesse tipo de atividade deve possuir uma resistência química aos fluidos usados no processo de purificação, assim como precisa ser resistente a radiações de alta energia (radiação nuclear). Além também da necessidade

por parte dessa indústria de utilizar um material que tenha a maior vida útil possível, tendo em vista que o descarte de materiais radioativos é muito caro (SCHEIRS, 1997).

Na indústria de óleo e gás, esse polímero é utilizado em dutos flexíveis do tipo *unbonded*, como *risers* e *flowlines*, devido à sua propriedade térmica, resistência química e capacidade de funcionar como uma barreira impermeabilizante para gases (SOLVAY, 2015). Para exploração em ambientes mais hostis, o PVDF tem sido usado para compor a camada de pressão interna de *risers* flexíveis ao invés da PA-11 e do HDPE, pois pode ser empregado em temperaturas mais elevadas e ao contrário das poliamidas (PA-11 e PA-12) não é um polímero sensível à umidade quando exposto a altas temperaturas, não sofrendo assim hidrólise. Além disso, não é um material que absorve hidrocarbonetos como metanol, petróleo, como ocorre com o HDPE (BERGE & GLOMSAKER, 2004).

Normalmente, para fabricação de *risers*, costuma-se adicionar plastificante ao PVDF homopolímero com o objetivo melhorar as propriedades de processamento (o qual é feito por extrusão) e reduzir a possibilidade de ocorrência de falhas durante o processamento do material, como a formação de bolhas. Contudo existem alguns inconvenientes, como quando o PDVF é exposto a hidrocarbonetos estes tendem a extrair o plastificante presente no material, resultando em uma redução permanente de tamanho (encolhimento do material), o que pode gerar falhas na estrutura dos *risers* flexíveis (BERGE & GLOMSAKER, 2004). Para contornar esse problema, empresas têm utilizado copolímeros de PVDF como uma alternativa à substituição dos plastificantes, utilizados no homopolímero, para melhorar suas propriedades de processamento. Segundo BERGE & GLOMSAKER (2004) os copolímeros de PVDF fabricados pela Solvay, o Solef<sup>®</sup> 60512, e o fabricado pela Arkema, Kynar Flex<sup>®</sup>, segundo informações, têm como comonômero o CTFE (clorotriflúor etileno) e o HFP (hexaflúor propileno), respectivamente.

### **3.2.4. O Mercado Mundial de PVDF**

Segundo o relatório de análise de mercado publicado pela ZION RESEARCH (2016), o mercado global de PVDF foi avaliado no ano de 2014 em 1.233,7 milhões de dólares e segundo análises, espera-se que no ano de 2020 o mercado valha

aproximadamente 1.952,3 milhões de dólares, tendo um crescimento (com taxa composta anual de crescimento) em torno de 7,9% entre os anos de 2015 a 2020. Em 2014, foram produzidos, no âmbito global, aproximadamente 48,4 kton de PVDF (Figura 9).

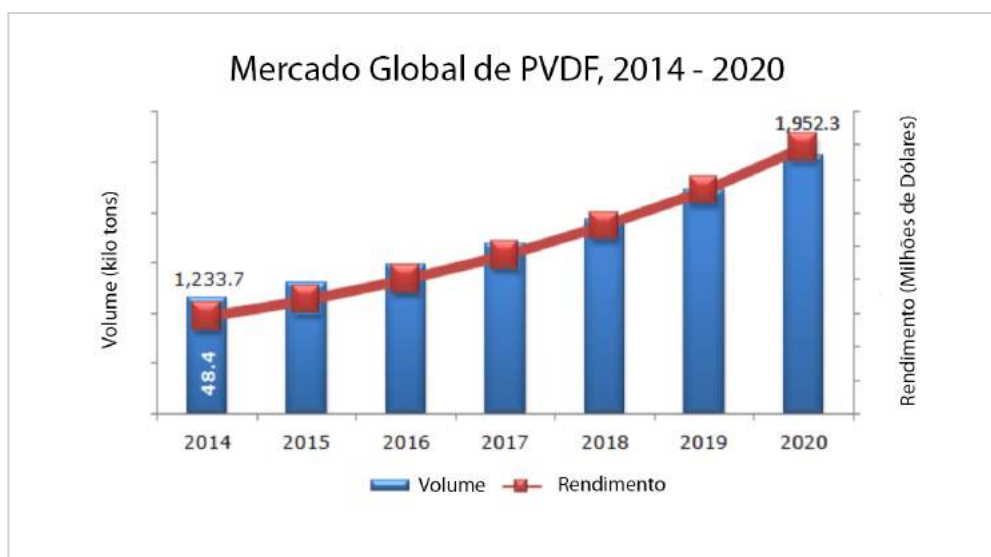


Figura 9: Projeção do mercado, a nível global, de PVDF entre os anos de 2014 - 2020. Adaptado de ZION RESEARCH, (2016).

O mercado de PVDF, segundo o mesmo relatório, é segmentado de acordo com as áreas de atuação desse polímero. Assim, o mercado é separado em: indústria de processos químicos; construção industrial; óleo & gás; novas energias e outros. Em 2014, a indústria de processos químicos foi o setor responsável por aproximadamente 35% da demanda total desse fluoropolímero. Os setores de construção e novas energias apresentaram, seguido da indústria de processos químicos, as maiores taxas de crescimento (ZION RESEARCH, 2016). Esse fato está atrelado ao aumento da demanda por baterias de íon- lítio, filmes fotovoltaicos e revestimentos isolantes para cabos e fios (FUTURE MARKET INSIGHTS (FMI), 2016). Já para o setor de óleo & gás projeções mostram um rápido crescimento no futuro (ZION RESEARCH, 2016); um dos motivos é o aumento da utilização de polímeros de alto desempenho, dentre eles o PVDF, como alternativa à substituição dos materiais metálicos, os quais em condições hostis de exploração *offshore* são altamente suscetíveis à corrosão quando utilizados a altas pressões e temperaturas combinadas com elementos agressivos como H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e fluidos de completação e intervenção, levando à falha do material e à interrupção da produção (SMITHERS RAPRA, 2015).

O grande mercado de PVDF na indústria *offshore* é o de dutos flexíveis. O preço de mercado do PVDF é em torno de \$10 – 15 dólares por quilograma do produto (Figura 10).

Segundo ZION RESEARCH (2016), de acordo com o consumo regional no ano de 2014, a América do Norte deteve o maior consumo de PVDF, seguido da Ásia-Pacífico e da Europa. A China é o país que lidera o consumo do polímero, devido à grande demanda das indústrias de construção, de novas energias e de óleo & gás. Porém existem previsões de que países como a Índia e o Japão liderem o mercado na região da Ásia-Pacífico nos próximos anos. No caso da Índia, espera-se um aumento principalmente devido à demanda das indústrias elétrica e de saúde.

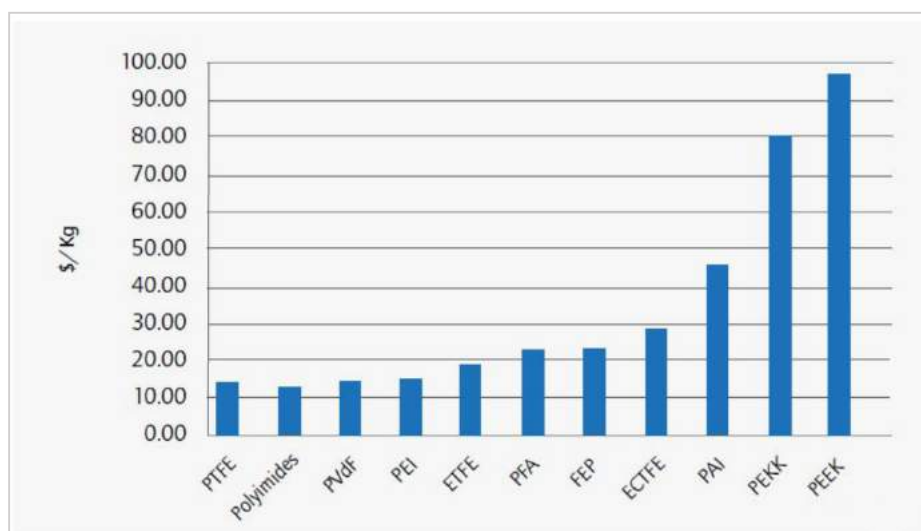


Figura 10: Preços (dólares americanos/kg) de alguns polímeros de alta performance. Adaptado de SMITHERS RAPRA, (2015).

Em particular na Índia, em fevereiro de 2014, o governo publicou o Projeto Nacional de Política Química que objetiva aumentar a produção interna da indústria química de 3% a 6% entre 2014 a 2016. Ainda no mesmo ano (setembro de 2014) o governo lançou uma campanha de marketing visando encorajar companhias estrangeiras produtoras a transferirem seus parques industriais para o país. Essa política pode conseguir proporcionar quase 100% de investimentos estrangeiros diretos em diversos setores industriais, como farmacêutico, automotivo e setores de construção, aumentado por conseguinte a demanda pelo termoplástico (GRAND VIEW RESEARCH, 2014).

Dados referentes ao mercado de PVDF no Brasil ainda não estão disponíveis, mas segundo relatório de MARKETSANDMARKETS (2014) existem expectativas de que economias emergentes como Brasil, Rússia, entre outras, apresentem um papel importante para alavancar o mercado de PVDF.

Na Tabela 3, são apresentados os principais produtores de PVDF (homopolímero e copolímero) no mercado global, assim como suas nacionalidades e o nome das marcas comercializadas. Como é possível observar na Tabela 3, o PVDF é comercializado pelas empresas com diferentes graus (ou *grades*<sup>1</sup>), ou seja, PVDF com diferentes composições, (homopolímero, copolímero, com/sem aditivos, por exemplo).

Como mencionado anteriormente, segundo o relatório realizado pela ZION RESEARCH (2016) sobre a análise de mercado do PVDF, no ano de 2014 foram produzidos cerca de 48,4 kton de PVDF no mundo e existem expectativas de um aumento desse número nos próximos anos devido a uma maior aplicação desse polímero em diversos segmentos. Com o aumento da utilização desse polímero tem-se também um aumento proporcional da quantidade de resíduo gerado pelos segmentos que o utilizam, resultando assim em um grande impacto ao meio ambiente. Dados de geração de resíduo de PVDF não constam na literatura, pois este não é um material considerado *commodity*.

Sendo assim, a próxima seção destina-se a falar, de uma forma geral, sobre a reciclagem de materiais poliméricos e propor uma alternativa para redução do impacto gerado pelo resíduo pós-industrial de PVDF produzido, no contexto deste trabalho, pela indústria de fabricação de dutos flexíveis.

---

<sup>1</sup> Termo dado a uma modificação ou variação de um material base. Por exemplo, materiais termoplásticos podem ser classificados quanto à tecnologia de processamento; existem *grades* para extrusão, injeção, moldagem por compressão, etc. Esse termo também é aplicado para classificar um material quanto a sua aplicação (WHELAN, 1994).

Tabela 3: Principais produtores de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e suas respectivas marcas comerciais.

<b>Principais Produtores de PVDF no Cenário Global</b>		
<b>Empresa</b>	<b>País de origem</b>	<b>Marcas comercializadas</b>
Arkema	França	Kynar®; Kynar Rx® 752; Kynar® ADX; Kynar Flex®; Kynar® Foam; Kynar® PPA resin
Solvay S.A	Bélgica	Solef®; Solef® 1015; Solef® 11010; Solef® 21510; Solef® 31508; Solef® 41308; Solef® 460/461; Solef® 5130; Solef® 6008; Solef® 6010; Solef® 6012; Solef® 6020; Solef® 60512; Solef® 9007; Solef® 9009
Daikin Industries Ltd.	Japão	Neoflon PVDF
Dyneon GmbH	Alemanha	3M™ Dyneon™PVDF 60080001
Kureha Corporation	Japão	KF Polymer®
Shanghai 3F New Materials Company Limited	China	FR900; FR904; FR905; FR921
Shanghai Ofluorine Chemical Technology Co. Ltd.	China	T – 1 PVDF; T – 2 PVDF; D – 1 PVDF; 904 PVDF; J – 2 PVDF; Z – 1 PVDF; M – 1 PVDF; PVDF copolymer; PF – 1 PVDF Film
Zhejiang Fotech International Co. Ltd.	China	FTH211; FTH212; FTH222
Zhuzhouhongda Polymer Materials Co. Ltd.	China	PVDF pipe; PVDF rod; PVDF welding rod
Quadrant Engineering Plastics Products Inc.	Suíça	SYMALIT® PVDF ESD



### 3.3. Reciclagem de Polímeros

A reciclagem é uma atividade considerada tanto econômica quanto ambiental que gera como resultado a recuperação do material (via processo químico ou mecânico) e da energia gasta no processo de sua fabricação (via incineração, por exemplo). Porém a recuperação do material possui um maior benefício para o meio ambiente, pois é um método considerado não-polvente, quando comparado ao de recuperação energética, a qual dependendo do processo pode gerar gases tóxicos (HERMAN, 2005).

As tecnologias existentes para reciclagem de materiais poliméricos são classificadas em quatro categorias; reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária.

A reciclagem primária consiste no reprocessamento do resíduo polimérico para gerar um material com características similares às do material produzido com polímero virgem que o gerou. Essa reciclagem é usada quando o resíduo é uniforme e não está contaminado com outros materiais. O reprocessamento pode ser aplicado a resíduos de materiais termoplásticos ou a uma mistura entre um resíduo e um material polimérico virgem, em diferentes proporções. Um problema associado à reciclagem primária é a possibilidade de ocorrer a degradação do material, refletindo assim na perda de propriedades como resistência mecânica, química, processabilidade, além de também alterar sua aparência (HERMAN, 2005). A reciclagem primária é muito praticada entre as empresas, pois elas consideram que este é um processo para evitar desperdícios mais do que para simplesmente reciclar e evitar os possíveis impactos ao meio ambiente.

A reciclagem secundária corresponde ao processamento do resíduo polimérico pós-consumo que pode gerar produtos com propriedades inferiores quando comparadas às propriedades do produto que o originou, não havendo assim a necessidade de utilizar o polímero virgem.

A reciclagem terciária, pouco utilizada, consiste na recuperação dos intermediários químicos utilizados para produzir o material polimérico. Para tal, aplicam-se tecnologias como pirólise, gaseificação e hidrogenação ao resíduo. (CHANDA & ROY, 2006, HERMAN, 2005).

Na reciclagem quaternária realiza-se a recuperação energética por meio da queima (combustão) do resíduo do material polimérico. Essa combustão pode gerar uma quantidade de energia que é comparável à quantidade gerada pela queima do carvão do tipo Wyoming (22,080 kJ/kg) e por óleo combustível (48,070 kJ/kg) (HERMAN, 2005). A reciclagem quaternária requer a utilização de um incinerador com um *design* especial, pois esse tipo de reciclagem gera gases indesejáveis ao meio ambiente.

Durante o processamento de polímeros termoplásticos, um grande volume de resíduo pode ser gerado na maior parte das operações envolvidas. Em alguns casos, como no processo de termoformagem por exemplo, a produção de resíduo polimérico (também reportado como material de primeira reciclagem) corresponde em até 50% em massa do material processado (BAIRD & COLLIAS, 2014).

No caso de polímeros fluorados, que são materiais de alto valor agregado, existe um incentivo a favor de pesquisas para o desenvolvimento de processos que permitam a sua reciclagem (EBNESAJJAD, 2003). Os métodos mais usuais de disposição final para seus resíduos costumam ser a reciclagem e a deposição em aterros de resíduos (EBNESAJJAD, 2003). A deposição em aterros não é uma solução viável do ponto de vista ambiental, pois esses polímeros não são biodegradáveis, resultando com isso no acúmulo de milhares de toneladas e na redução da capacidade de ocupação dessas áreas, as quais poderiam ser ocupadas por outros materiais, como os biodegradáveis. Em março de 2015, a Dyneon GmbH (uma empresa 3M) em parceria com a Universidade de Bayreuth e o Instituto InVerTec anunciaram a inauguração da primeira planta piloto de reciclagem de fluorpolímeros integrada a uma unidade de produção já existente da Dyneon. A planta foi projetada para reciclar 500 ton/ano de resíduo de fluorpolímero e opera baseada no processo de pirólise para decompor o resíduo à monômero. Segundo informações da empresa, a unidade inicialmente irá processar fluorpolímeros de final de vida-útil provenientes da unidade industrial da Dyneon e de clientes. O foco inicial é na reciclagem de politetrafluoretileno (PTFE), perfluoroalcóxido (PFA) e polifluoretilenopropileno (PFEP).

Um método que vem sendo utilizado pela indústria para reutilizar os resíduos poliméricos pós-industriais gerados (também conhecidos como de pré-consumo) é o reprocessamento dos mesmos combinados à uma fração de polímero virgem. Essa reciclagem quando realizada utilizando um resíduo de composição homogênea, resulta

em um material reciclado final com propriedades superiores quando comparadas às propriedades do material que é originado da reciclagem de uma mistura de resíduos de diferentes composições (CHANDA & ROY, 2006). Assim, a reciclagem primária atua não só para melhorar o custo do processo, mas também para prevenir o descarte de material em aterros de resíduos.

Realizar o processamento do material por repetidas vezes pode levar a sua degradação, resultando em perdas de propriedades mecânicas, de processabilidade e de aparência superficial. Grande parte das mudanças nos polímeros são observadas pela perda/ganho de massa molar ( $M_w$ ) e ciclização. O ganho de  $M_w$  ocorre devido à ocorrência da formação de ligações cruzadas (BAIRD & COLLIAS, 2014).

Na literatura não existem informações acerca dos processos utilizados para reciclagem do resíduo de processamento de PVDF. A única informação sabida a respeito de reciclagem de PVDF, a nível comercial, é que umas das maiores produtoras de PVDF no mundo, a Solvay Rhodia, em parceria com a empresa francesa Agiplast, divulgou em outubro de 2013 o lançamento de um novo produto chamado, Fluorloop™. O Fluorloop™ é a marca registrada do PVDF reciclado, produzido a partir do resíduo (*scrap*) gerado no processo de fabricação do PVDF Solef® e do pós-processamento realizado pelos consumidores. O processo de fabricação do PVDF reciclado comercializado pela Solvay está protegido sob patente, não sendo possível ter acesso ao seu processo de fabricação.

Uma possível solução para resolver o problema gerado pelos resíduos de PVDF no meio ambiente é tentar reinseri-lo na indústria de transformação, como por exemplo na cadeia produtiva de fabricação da barreira impermeabilizante de dutos flexíveis, na confecção de válvulas ou de revestimentos de tanques para a indústria de processos químicos. A proposta feita pelo presente trabalho para a reinserção industrial desse polímero é baseada na tecnologia de reciclagem primária, em que propõem-se reprocessar uma mistura de PVDF virgem com diferentes proporções de resíduo pós-industrial de PVDF de composição homogênea (originado da fabricação de dutos flexíveis).

O duto flexível confeccionado com PVDF reciclado pode ser uma alternativa para substituição dos trechos de linhas flexíveis, utilizados em sistemas submarinos de

produção, que sofrem uma menor solicitação mecânica ou expostos a condições menos agressivas, como linhas de injeção de água, por exemplo.

### **3.4. Envelhecimento de Materiais Poliméricos**

O envelhecimento é um processo que causa alterações estruturais e na composição química do material, resultando em mudanças de suas propriedades funcionais. Como consequência desse processo, a degradação do material é passível de ocorrer. A degradação é um processo que causa alterações irreversíveis na estrutura do material polimérico devido, por exemplo, à cisão de ligações químicas. Essa cisão, por sua vez, resulta no encurtamento das cadeias, gerando assim uma distribuição de cadeias poliméricas de baixa massa molar (isso se o processo degradativo persistir por um longo período de tempo) (IZDEBSKA & THOMAS, 2016). Fatores como temperatura, radiação, oxidação, espécies químicas reativas e presença de pontos de tensão na cadeia polimérica (exemplo, terminação de cadeia), são responsáveis por provocar a degradação dos materiais poliméricos.

Segundo IZDEBSKA & THOMAS (2016) a quebra das ligações covalentes da cadeia principal leva a alterações nas propriedades químicas e físicas, podendo resultar na perda do desempenho do material. As principais alterações que podem ocorrer nos materiais poliméricos são mudanças na estrutura química, na massa molar, redução de propriedades mecânicas, aumento de fragilidade, alterações superficiais, transparência, mudança de coloração (amarelamento, acastanhamento da superfície do material), descoloração localizada além também de poder ocorrer alterações na cristalinidade.

O processo de envelhecimento dos materiais pode ocorrer por fatores ambientais (envelhecimento espontâneo), assim como pode ser provocado artificialmente (envelhecimento acelerado). O envelhecimento acelerado tem por objetivo causar mudanças em curto período de tempo quando comparado às mudanças causadas por processos de envelhecimento natural. As mudanças ocorridas durante o envelhecimento acelerado são classificadas como mudanças dependentes do tempo.

Testes de envelhecimento acelerado costumam ser utilizados para avaliar o comportamento a longo prazo e estimar a vida útil de um material. A vantagem desses testes reside na capacidade de utilizar condições que possibilitam acelerar o processo de envelhecimento do material, para que este ocorra em um tempo mais curto do que ocorreria se fosse provocado naturalmente. Já o inconveniente dessa técnica é que ela não representa, como um todo, o envelhecimento provocado por causas naturais, pois não leva em conta todas as substâncias presentes no meio que poderiam afetar o processo de envelhecimento assim como também pode acabar negligenciando influências das variáveis do ambiente e a sinergia entre elas (IZDEBSKA & THOMAS, 2016).

O envelhecimento artificial (acelerado) pode ocorrer por meio de três diferentes modos: o processo químico, utiliza agentes químicos para envelhecer o material; térmico, utilizado para investigar a influência da temperatura e também da umidade; complexo, que leva em consideração um número maior de fatores e a interação simultânea deles no processo de envelhecimento.

É importante salientar que em um ambiente *offshore*, a barreira de pressão interna dos dutos flexíveis está exposta ao envelhecimento provocado por ácidos orgânicos, fluidos aromáticos, fluidos de injeção, metanol, temperatura do petróleo, pressão e carregamentos mecânicos (BRAESTRUP *et al.*, 2005). Neste trabalho, o tipo de envelhecimento investigado foi o envelhecimento térmico.

### **3.5. Degradação Térmica de Polímeros**

O estudo da degradação térmica de polímeros é de grande importância em diversas áreas, como no desenvolvimento de tecnologias mais adequadas de processamento de modo a evitar a degradação, mantendo assim as suas propriedades químicas e físicas inalteradas, na seleção de matérias mais adequados para serem empregados em ambientes em que o material polimérico é exposto a altas temperaturas e no desenvolvimento de materiais resistentes à chama (KRZYSZTOF & JAMES, 2005). Segundo BEYLER & HIRSCHLER (2001), a degradação térmica de materiais poliméricos pode ser dividida em quatro mecanismos gerais: cisão da cadeia polimérica, reticulação da cadeia (formação de ligação cruzada), eliminação de grupo lateral e ciclização. Para

KRZYSZTOF & JAMES (2005), a reação de ciclização não é considerada um mecanismo de degradação.

O mecanismo de cisão de cadeia ocorre devido à quebra da ligação C-C da cadeia principal, podendo ocorrer no final da cadeia (“*end-chain scission*” ou “*unzipping*”) ou em uma localização aleatória (“*random-chain scission*”). A cisão no final da cadeia principal resulta na produção de monômero (processo de despolimerização). Já a cisão em uma posição aleatória da cadeia resulta em cadeias monoméricas e oligoméricas. Em ambos os processos ocorre diminuição da massa molar do material e também a geração de espécies voláteis (BEYLER & HIRSCHLER, 2001).

No processo de degradação regido pelo mecanismo de reticulação (“*cross-linking*”) da cadeia polimérica, ocorre a remoção de grupamentos substituintes com a formação subsequente de ligação entre as cadeias adjacentes. Esse processo resulta na formação de uma estrutura de alta massa molar de difícil volatilização (carvão) (BEYLER & HIRSCHLER, 2001) e de uma pequena quantidade de espécies voláteis (KRZYSZTOF & JAMES, 2005). O terceiro mecanismo corresponde à eliminação de grupo lateral (“*side chain elimination*”). Neste mecanismo ocorre o rompimento da ligação do grupo lateral à cadeia principal. O grupo lateral eliminado reage então com um outro grupo lateral eliminado anteriormente formando assim uma ligação química entre eles. Esse mecanismo leva à formação de uma estrutura insaturada, reticulação e de espécies voláteis (KRZYSZTOF & JAMES, 2005). Já a degradação que segue o mecanismo de ciclização (“*side chain cyclization*”), dois grupos laterais reagem formando uma ligação entre eles, resultando assim na produção de uma estrutura cíclica. Segundo BEYLER & HIRSCHLER (2001) o mecanismo de ciclização é importante para a formação de carvão, uma vez que resulta em um produto mais rico em carbono quando comparado ao polímero original.

### **3.5.1. Degradação Térmica do PVDF**

LOGINOVA *et al.* (1983) investigaram a estabilidade térmica do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) por meio de análise térmica diferencial (DTA), cromatografia gasosa do gás de pirólise e análise termogravimétrica (TGA). Foi observado que a degradação

térmica do PVDF nas faixas de temperatura de 548 – 723 K e 408 – 423 K consiste de dois processos que competem entre si (Figura 11): a desidrofluoração e a despolimerização. Inicialmente, ocorre a cisão heterolítica da ligação C – C da cadeia principal levando à formação de dois macrorradicais (III e IV), como indicados na Figura 11. No macrorradical III, ocorre uma nova cisão heterolítica da ligação C – C devido ao enfraquecimento da mesma, resultando então na formação da molécula de fluoreto de vinilideno ( $-\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ). O mecanismo de despolimerização continua atuando na degradação da cadeia polimérica com a geração sucessiva de moléculas do monômero fluoreto de vinilideno. Já na desidrofluoração (via macrorradical IV) ocorre a abstração do H da ligação C – H próximo ao grupo  $\dot{\text{C}}\text{F}_2-$ , seguida da clivagem da ligação C – F, geração de fluoreto de hidrogênio (HF) e formação de uma dupla ligação na cadeia principal do macrorradical. A eliminação de HF do macrorradical é um processo que ocorre em cadeia e a estrutura formada com insaturações conjugadas previne que a degradação da cadeia ocorra via mecanismo de despolimerização (LOGINOVA *et al.*, 1983). Ainda segundo os autores, a alternância dos grupamentos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CF}_2$  ao longo da cadeia facilita a ocorrência da desidrofluoração durante a degradação do PVDF. A alta estabilidade desse polímero está relacionada à formação de um componente relativamente leve (o fluoreto de hidrogênio), seguido da estabilização da macromolécula (LOGINOVA *et al.*, 1983).

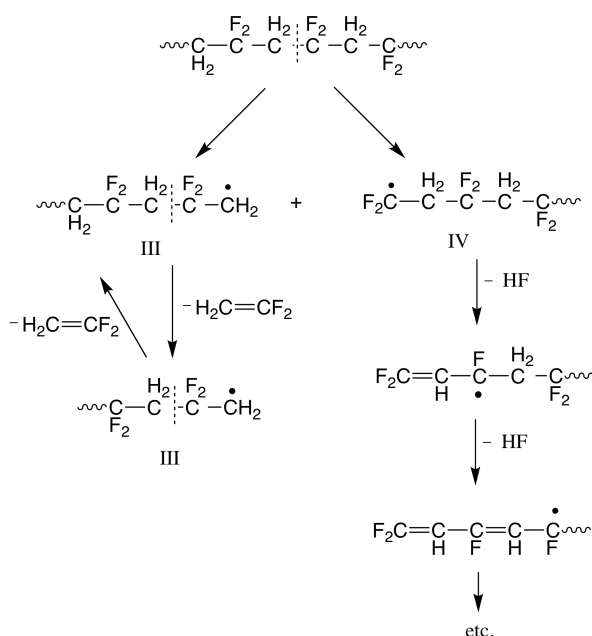


Figura 11: Processo de degradação térmica do PVDF via desidrofluoração e despolimerização (LOGINOVA *et al.*, 1983).

O'SHEA *et al.* (1990) investigaram por espectroscopia fototérmica de deflexão com transformada de fourier a estrutura do carvão formado durante a pirólise, em diferentes temperaturas, de uma amostra de PVDF sob atmosfera de N<sub>2</sub>(g). Foi observado que amostras de filmes de PVDF começavam a degradar em aproximadamente 300 °C e que a degradação térmica segue um mecanismo complexo à medida que a temperatura de pirólise aumenta, formando um material composto em sua maioria por estruturas poliaromáticas e olefínicas. Segundo O'SHEA *et al.* (1990), o mecanismo que possivelmente explica a formação da estrutura poliaromática parte de uma cadeia poliênica precursora (Figura 12). Em temperaturas acima de 400 °C, o espectro resultante do material pirolizado mostrou poucos picos vibracionais acima de 2.000 cm<sup>-1</sup> referentes à presença de átomos de hidrogênio na cadeia. Segundo os autores, esse é um indício de aumento da condensação de anéis de cadeias conjugadas.

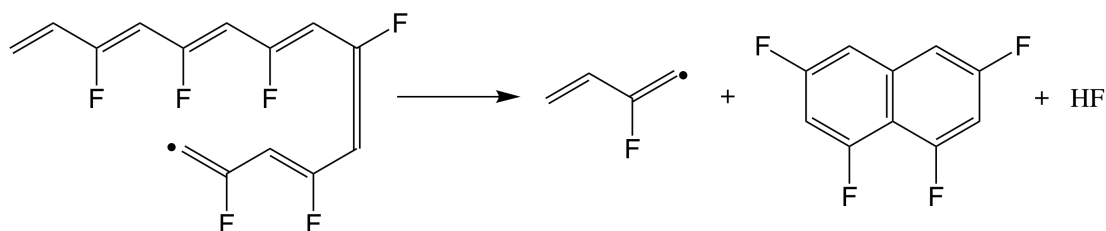


Figura 12: Mecanismo de ciclização de uma cadeia poliênica (O'SHEA *et al.*, 1990).

ZULFIQAR *et al.* (1994) estudaram a degradação térmica de PVDF homopolímero e copolímero de CTFE - VDF por meio da análise termogravimétrica (TGA) e da análise de volatilização térmica (TVA). Análises da curva de TVA da amostra de PVDF degradada apresentaram um pico referente à geração de moléculas de monômero e um outro pico que foi relacionado à geração de C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>. Resultados de análises de FTIR de amostras degradadas até 350 °C sob vácuo de copolímero de CTFE-VDF e PVDF homopolímero mostraram a presença de dois picos, em 1610 cm<sup>-1</sup> e 1740 cm<sup>-1</sup>, que foram atribuídos à formação de C=C, devido a liberação de HF da cadeia polimérica. De acordo com os resultados obtidos, ZULFIQAR *et al.* (1994) propuseram que o PVDF segue um mecanismo de degradação que leva à formação de HF, fluoreto de vinilideno (monômero) e uma pequena quantidade de C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub> como produtos de degradação. Uma estrutura poliênica pode também ser formada como resultado da desidrofluoração via cisão da ligação C-H, competindo assim com o mecanismo de



degradação via quebra da cadeia principal. Na Figura 13 é apresentado o provável mecanismo de degradação seguido pelo PVDF segundo ZULFIQAR *et al.* (1994).

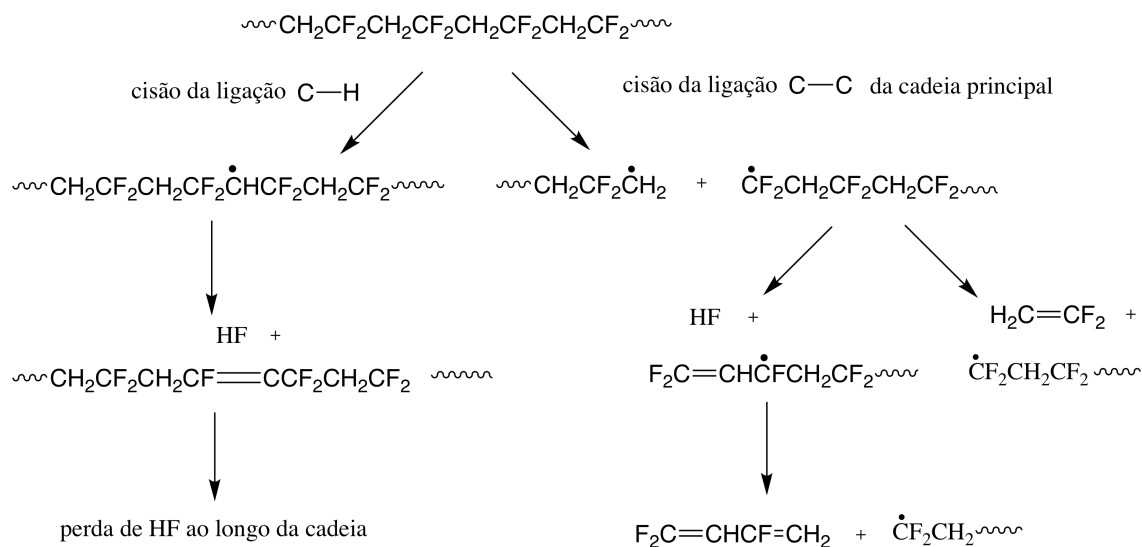


Figura 13: Mecanismo de degradação térmica proposto por ZULFIQAR *et al.* (1994).

BOTELHO *et al.* (2008) investigaram a relação entre as condições de processamento, a presença de defeitos e o processo de degradação térmica do PVDF de fase  $\beta$  obtido a partir do estiramento do  $\alpha$ -PVDF e também a partir de uma solução em dimetilformamida (DMF). Eles observaram que o grau de cristalinidade e a fase cristalina presente nas amostras não influenciam na degradação do polímero, visto que é um processo que ocorre a altas temperaturas em que o polímero já se encontra no seu estado fundido e a memória térmica das fases cristalinas é apagada. Ainda segundo BOTELHO *et al.* (2008), o processo de degradação térmica ocorre em dois estágios: no primeiro ocorre a cisão da ligação C – H ( $410 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MADORSKAYA *et al.*, 1983), e então a presença de hidrogênio e de flúor na cadeia polimérica leva à formação de fluoreto de hidrogênio (HF). Perdas subsequentes de HF ao longo da cadeia levam à formação de uma estrutura poliênica (estrutura com duplas ligações conjugadas) a qual, segundo alguns autores (O'SHEA *et al.*, 1990) é instável e sofre algumas reações, levando à cisão seguida da formação de uma estrutura aromática. A segunda etapa da degradação ocorreria então a temperaturas elevadas, e corresponderia a um processo complexo de degradação que resulta em reações de poli aromatização (O'SHEA *et al.*, 1990).

A Figura 14 mostra o mecanismo de degradação. A estrutura poliênica, formada na primeira etapa de degradação do PVDF, foi comprovada por BOTELHO *et al.*, (2008) por meio da espectroscopia no UV-vis de amostras degradadas entre 350 – 700 °C e não degradadas. Eles observaram um aumento na absorção no espectro de UV-vis para as amostras degradadas devido à coloração amarelada das amostras, indicando assim a presença de grupos cromófilos (estruturas com insaturações conjugadas) na estrutura das cadeias poliméricas, corroborando assim o mecanismo de degradação térmica sugerido (Figura 14).

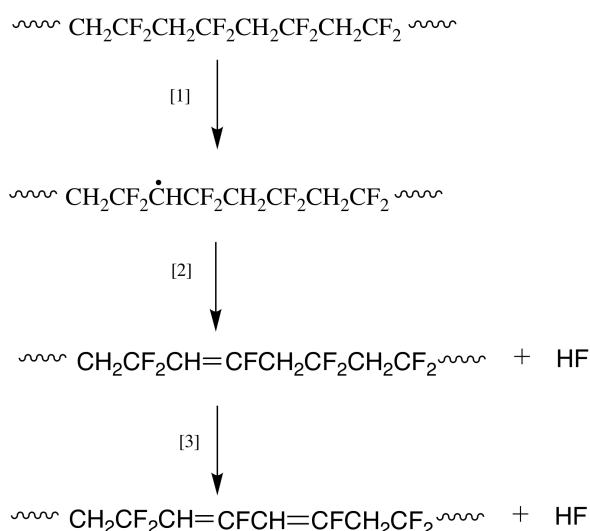


Figura 14: Mecanismo de degradação do PVDF via "chain zipping". Adaptado de BOTELHO *et al.*, (2008).

O polímero utilizado no presente trabalho trata-se de um copolímero de PVDF de *grade* para fabricação de dutos flexíveis. Sabe-se, segundo informações do fornecedor do material e de trabalhos anteriormente realizados (LEÃO, 2017), que esse *grade* fornecido possui polietileno de alta densidade (PEAD) em sua composição atuando como “plastificante”. Para entendermos as propriedades térmicas do polímero estudado é de grande importância o entendimento do seu mecanismo de degradação térmica.

### 3.6. Comportamento Viscoelástico

O comportamento mecânico dos materiais poliméricos é caracterizado de acordo como estes respondem quando são solicitados mecanicamente, ou seja, quando são

sujeitos a tensões ou deformações. A resposta desses materiais depende de fatores como: estrutura química, temperatura, tempo de sollicitação e histórico de processamento do material (CANEVAROLO, 2006). Os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam um comportamento combinado de um sólido elástico e um fluido viscoso.

O comportamento de um sólido elástico é caracterizado pela recuperação da deformação sofrida pelo material, quando este é sollicitado. Quando um material sofre uma pequena deformação, esta é associada ao afastamento das cadeias em relação a sua posição de equilíbrio e também ao estiramento ou flexão das ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Essa deformação é instantânea e recuperável, não havendo deslocamento permanente de uma cadeia polimérica em relação a outra (CHANDA & ROY, 2006). Já o material polimérico com o comportamento de um fluido viscoso, é caracterizado por deformações permanentes e não recuperáveis. Essas deformações ocorrem devido ao deslocamento (deslizamento) de uma cadeia em relação a outra, sem que volte a posição original. Os materiais viscoelásticos, por sua vez, têm seu comportamento dependente do tempo e da temperatura. Ou seja, quando estes são expostos, por exemplo, à tensões senoidais (tensões oscilatórias), a deformação não está em fase com a tensão (como estaria, no caso de um sólido perfeitamente elástico) assim como também não está  $90^\circ$  fora de fase (como estaria se possuísse o comportamento de um fluido perfeitamente viscoso), mas sim possui um ângulo de fase entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  (FERRY, 1970). Parte da energia fornecida a esses materiais durante a aplicação de uma tensão é armazenada e recuperada a cada ciclo, e parte é dissipada na forma de calor (FERRY, 1970).

Para facilitar a compreensão, o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos é dividido em quatro diferentes regiões que variam com o tempo de sollicitação e a temperatura que estes materiais são expostos. Estas regiões são nomeadas como: região vítrea, de transição vítrea, patamar borrachoso e a região do fluido viscoso (Figura 15). A região vítrea é localizada em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Nessa região, o material é caracterizado por possuir um elevado

módulo<sup>2</sup> e por ser rígido e frágil, pois não há energia térmica suficiente para permitir movimentações de longo alcance de segmentos de cadeia. Ou seja, ocorrem movimentações pequenas e locais de alguns segmentos de cadeia nessa região, podendo então o polímero ser considerado como indeformável.

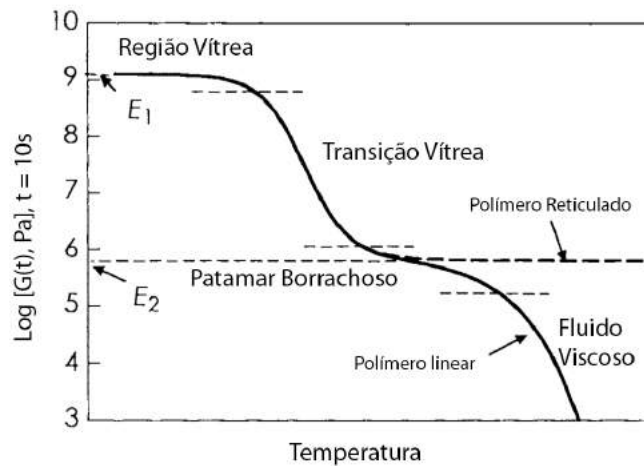


Figura 15: As quatro regiões viscoelásticas dos materiais poliméricos. Adaptado de SHAW & MACKNIGHT, (2005).

O aumento progressivo da temperatura aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais (rotacionais e translacionais) de curto alcance de segmentos da cadeia polimérica. Essa região corresponde à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero e é caracterizada pela redução no módulo do material (SHAW & MACKNIGHT, 2005).

Em polímeros semicristalinos, a região borrachosa é alcançada em temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$  (temperatura de fusão), já em polímeros lineares e reticulados o estado borrachoso é alcançado em temperaturas acima da  $T_g$ . O estado borrachoso é caracterizado por ser uma região de alto nível energético que é capaz de conferir mobilidade às cadeias, porém os movimentos de longo alcance da cadeia são restritos

---

<sup>2</sup> O módulo (ou módulo elástico) é uma grandeza que está relacionada a rigidez do material polimérico, ou seja, quanto maior o módulo menos o material se deforma. O módulo pode ser obtido pela inclinação da curva de tensão vs deformação à baixas deformações (até 0,2%)(CANEVAROLO, 2006).

pela presença de fortes interações locais entre as cadeias vizinhas. No caso de polímeros semicristalinos, a mobilidade da fase amorfa é restrita pela rigidez da fase cristalina, de modo que quanto maior for a fração da fase cristalina maior é a contribuição elástica. Já para o caso de polímeros reticulados, a interação consiste de ligações covalentes e nos polímeros lineares as interações são conhecidas como sendo “nós físicos” (SHAW & MACKNIGHT, 2005, CANEVAROLO, 2006).

A região do fluido viscoso é alcançada por polímeros amorfos e semicristalinos com o aumento da temperatura. No caso dos polímeros, semicristalinos a região do fluido viscoso ocorre em temperaturas acima da  $T_m$ . Esta região é caracterizada por ocorrer em altas temperaturas e apresentar cadeias poliméricas com alto grau de mobilidade. Nessas condições de temperatura, as interações locais entre as cadeias não são mais suficientes para impedir a translação das moléculas. Essa movimentação das moléculas que ocorre no estado viscoso é resultante do deslizamento entre as cadeias, e como consequência, o material exibe um baixo módulo (SHAW & MACKNIGHT, 2005). O material polimérico ao atingir a região do fluido viscoso, quando deformado, não recupera sua forma. Costuma-se utilizar a temperatura que caracteriza o material nessa região para definir a temperatura mínima de seu processamento, pois nessa temperatura todas as cadeias do material polimérico encontram-se com um alto grau de mobilidade.

### **3.6.1. Correspondência Tempo-Temperatura**

Para as aplicações em engenharia normalmente é necessário realizar uma previsão do comportamento a longo prazo do material a ser utilizado para que seja possível planejar onde e em que condições ele pode ser aplicado. Um parâmetro geralmente utilizado para planejar a aplicação em um projeto é a resistência à deformação do material (módulo). No caso da aplicação de materiais poliméricos, sabe-se que existe uma dependência do módulo com o tempo e a temperatura; ocorre um decréscimo no valor do módulo com o aumento do tempo de carregamento (tempo de aplicação de uma tensão sobre o material) assim como um decréscimo do módulo devido ao aumento da temperatura. O aumento de temperatura leva as cadeias a adquirem uma maior mobilidade o que, por conseguinte, facilita os processos de relaxação das cadeias que compõem o material (CHANDA & ROY, 2006).

Para avaliar o comportamento assumido pelo material ao longo do tempo seria necessário realizar testes durante longos períodos de tempo. Porém, esses testes possuem inconvenientes, como por exemplo o fato das mudanças ocorridas no material serem lentas, tornando assim a aquisição de dados do ensaio dispendiosa tanto em relação ao tempo quanto em relação aos custos (CHANDA & ROY, 2006, SHAW & MACKNIGHT, 2005). Uma alternativa é utilizar o princípio da correspondência tempo – temperatura. De uma forma simples, o princípio da correspondência diz que o comportamento viscoelástico de um material em uma determinada temperatura pode ser relacionado ao comportamento determinado em uma outra temperatura, apenas para isso, realizando uma mudança na escala de tempo (WARD & SWEENEY, 2004). Assim o ensaio é realizado utilizando uma alta temperatura em um curto período de tempo. Os dados obtidos a partir desse ensaio são extrapolados, para uma escala de tempo mais longa (de várias décadas) na temperatura de interesse, de modo que é possível, com isso, determinar o limite inferior do módulo do material.

A Figura 16 mostra a correspondência tempo – temperatura por meio da redução dos valores de módulo ( $E$ ) obtidos em ensaios de relaxação de tensão de uma amostra de polímero.

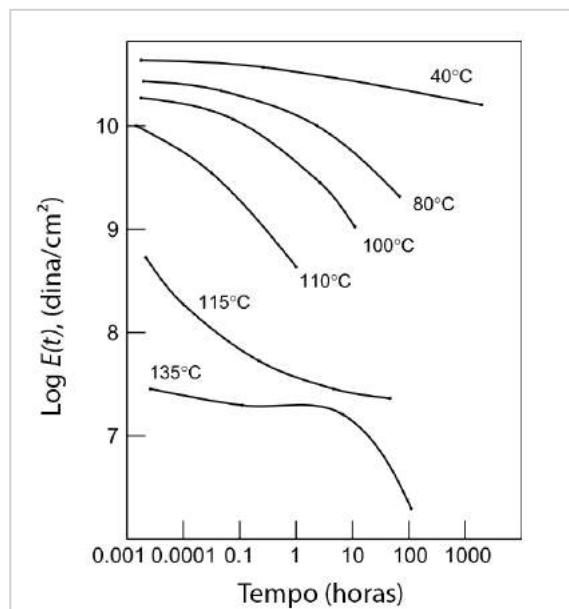


Figura 16: Gráfico  $\text{Log } E(t)$  versus Tempo obtido de ensaios de relaxação de tensão de uma amostra de PMMA. Adaptado de CHANDA & ROY (2006), MCLOUGHLIN & TOBOLSKY (1952).

Se uma das curvas apresentadas na Figura 16 for escolhida como a temperatura de referência ( $T_0 = 115\text{ °C}$ , por exemplo) e as demais curvas forem deslocadas ao longo do eixo do tempo por meio da multiplicação da escala por um fator de deslocamento  $a_T$ , é possível construir uma única curva composta da sobreposição gradual de todas as curvas (exemplo,  $T = 40, 80, 100, 110$  e  $135\text{ °C}$ ) em relação à curva de referência ( $115\text{ °C}$ ). A essa curva, dá-se o nome de curva mestre.

A curva mestre nada mais é do que uma curva que apresenta por exemplo a variação do valor de módulo de um material, em uma temperatura de referência, ao longo de uma escala de tempo de muitas décadas, ou seja, mostra o comportamento viscoelástico do material ao longo do tempo.

A Figura 17 apresenta a construção da curva mestre do PMMA na temperatura de referência de  $115\text{ °C}$ .

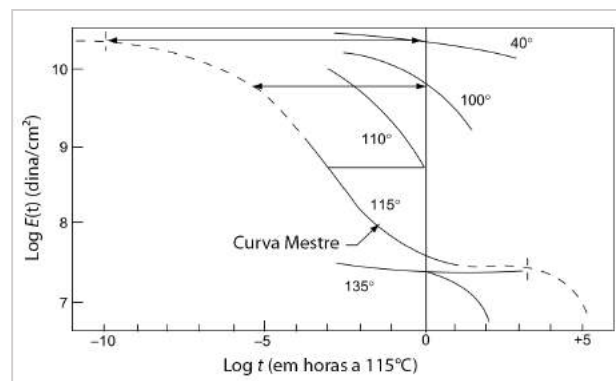


Figura 17: Construção da curva mestre na temperatura de referência de  $115\text{ °C}$  com base no princípio da correspondência tempo – temperatura. Curva construída pela sobreposição das curvas apresentadas na Figura 16. Adaptado de CHANDA & ROY (2006), MCLOUGHLIN & TOBOLSKY (1952).

A mudança na temperatura de ensaio possui o mesmo efeito nas propriedades viscoelásticas do material do que dividir ou multiplicar a escala de tempo por uma constante quantitativa ( $a_T$ ) a cada temperatura. Como dito anteriormente, a constante  $a_T$  é conhecida como fator de deslocamento e é obtida diretamente pela medida da quantidade de deslocamento (ao longo da escala de tempo) de uma isoterma determinada em uma temperatura  $T$ , em relação à isoterma em uma temperatura de referência  $T_0$ , de modo que a isoterma  $T$  se sobreponha à isoterma  $T_0$ . Importante salientar que  $a_T$  assume

um valor unitário em  $T_0$  e é função apenas da temperatura, tendo um decréscimo do seu valor com o aumento da temperatura (CHANDA & ROY, 2006).

O fator de deslocamento  $a_T$  de uma isoterma está relacionado com a temperatura segundo o modelo de WLF (Williams – Landel – Ferry) (Equação 3.1)

$$\text{Log } a_T = - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

Equação 3.1: Equação de WLF que relaciona o fator de deslocamento com a temperatura.

Nessa expressão,  $a_T$  é o fator de deslocamento da isoterma determinada em uma temperatura  $T$  em relação à isoterma na temperatura de referência  $T_0$ , e  $C_1$  e  $C_2$  são duas constantes que dependem do material analisado. Segundo Goodarzi *et al.*, (2014), a temperatura de referencia  $T_0$  deve ser escolhida na faixa que compreende  $T_g$  a  $T_g + 100$  °C.

A modelagem do comportamento a longo prazo de um material usando o modelo de WLF embora seja menos utilizado quando comparado ao método de Arrhenius, pois não leva em consideração a degradação física e química do material como um mecanismo de envelhecimento dominante, possui a grande vantagem de ser um método que pode ser utilizado para curtos períodos de exposição (HUY & EVRARD, 1998).



## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção, são descritos os materiais utilizados para preparação das amostras de PVDF reciclado (PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub>), o procedimento experimental utilizado no processamento das amostras de PVDF estudadas (comercial, resíduo pós-industrial e reciclado), o procedimento utilizado para realização do envelhecimento térmico e por fim as técnicas empregadas para a caracterização das amostras obtidas. Na Figura 18 é apresentado o diagrama de blocos das etapas seguidas no procedimento experimental.

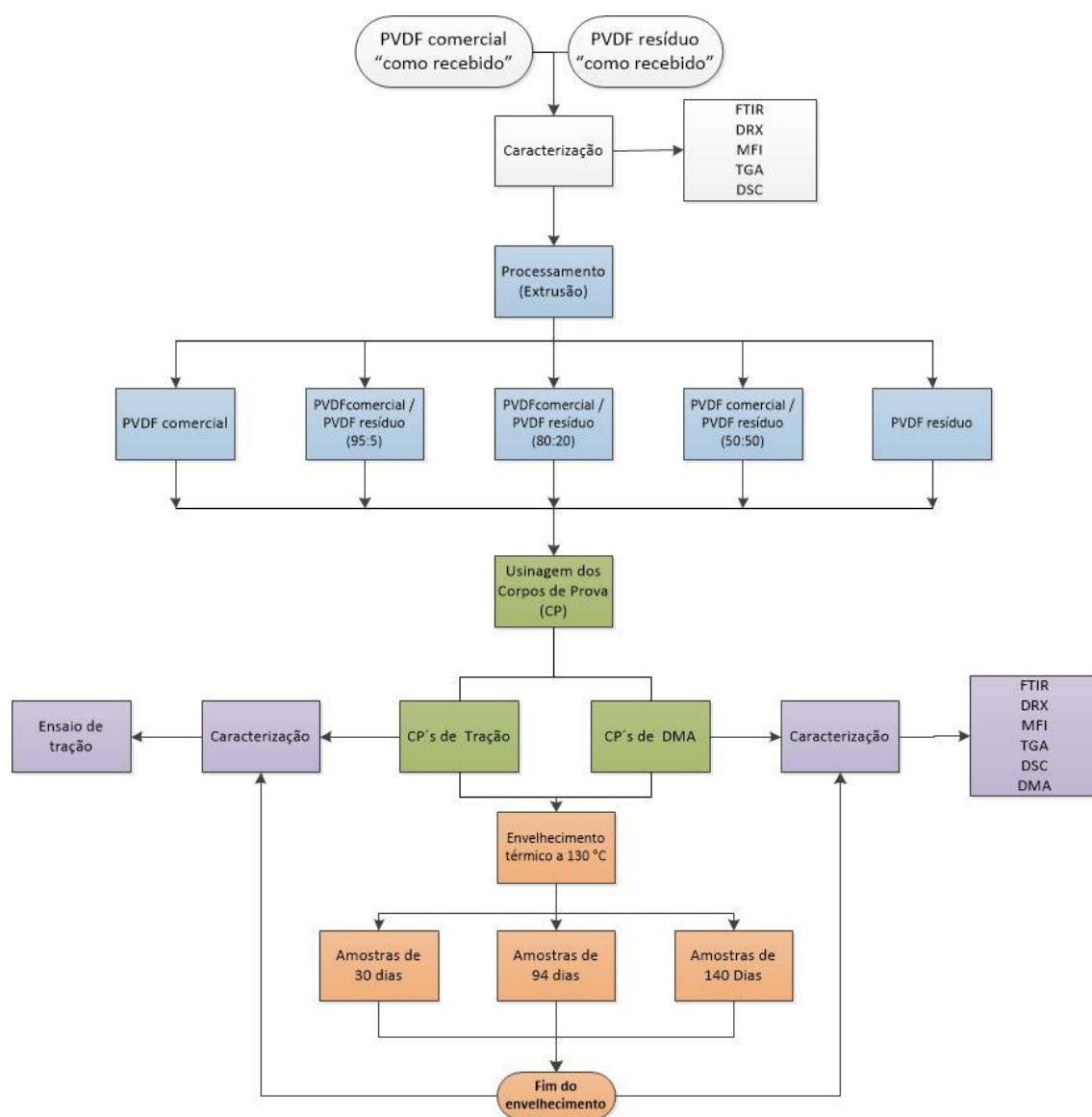


Figura 18: Diagrama de blocos do procedimento experimental utilizado.

## 4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram doados pela empresa FLEXTEL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA., localizada na cidade de Nova Friburgo – RJ, que trabalha com logística reversa e reciclagem de polímeros de engenharia. Os materiais foram empregados como recebidos, sem etapa prévia de secagem ou de uma operação de separação e limpeza.

Foram doados lotes de PVDF comercial de *grade* de dutos flexíveis na forma de *pellets* (PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”) e lotes de resíduo pós-industrial de PVDF (PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido”) originário do processo de extrusão da camada de pressão interna de dutos flexíveis utilizados na exploração de petróleo. O resíduo pós-industrial apresenta a forma de grânulos irregulares. De acordo com informações do fornecedor, os materiais doados apresentam PEAD na composição. Partículas de PEAD no resíduo pós-industrial de PVDF também foram identificadas por LEÃO (2017). Na Figura 19 são apresentadas as imagens de uma amostra de PVDF comercial “como recebido” e de resíduo pós-industrial “como recebido” doados pela empresa.

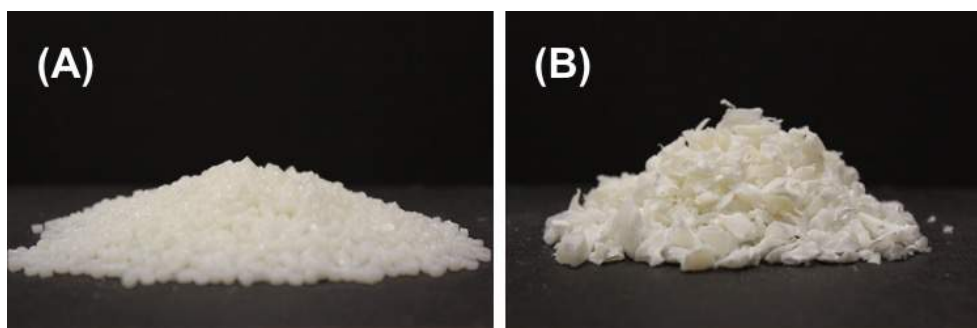


Figura 19: PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido” (A) e resíduo pós-industrial de PVDF “como recebido” (PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido”) (B) fornecidos pela FLEXTEL LTDA.

## 4.2. Preparação das amostras de PVDF comercial, resíduo pós-industrial e de PVDF reciclado

As amostras de PVDF comercial (PVDF<sub>comercial</sub>), resíduo pós-industrial (PVDF<sub>resíduo</sub>) e reciclado (PVDF<sub>comercial</sub> / PVDF<sub>resíduo</sub>) foram preparadas por extrusão a

partir dos materiais “como recebidos” doados pela FLEXTEL LTDA. O processamento foi realizado em uma extrusora mono-rosca (AX –Plásticos modelo 25) contendo quatro zonas de aquecimento (Figura 20).

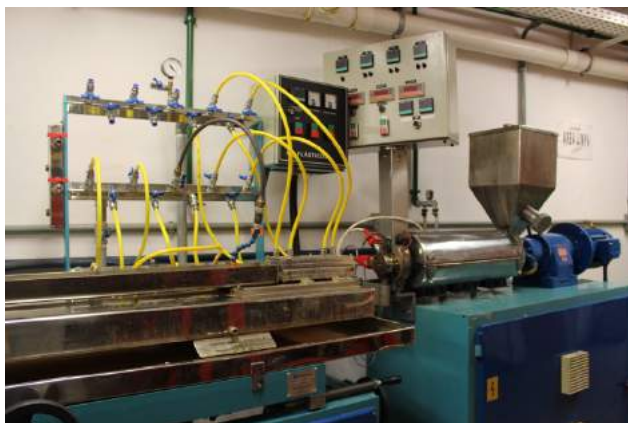


Figura 20: Extrusora AX-Plástico utilizada para a preparação das diferentes amostras de PVDF investigadas.

Para a extrusão, foi utilizado uma matriz com geometria retangular, resultando em um material extrusado no formato de fita (Figura 21). Na Tabela 4, são apresentadas as condições operacionais de extrusão das amostras.



Figura 21: Geometria de uma amostra de PVDF ao ser processado com a matriz retangular.

No que diz respeito às amostras de PVDF reciclado ( $PVDF_{\text{comercial}} / PVDF_{\text{resíduo}}$ ), estas foram preparadas por meio da mistura entre o  $PVDF_{\text{comercial}}$  “como recebido” e diferentes proporções de resíduo pós-industrial “como recebido”: 95/5, 80/20 e 50/50 (% em massa).

Tabela 4: Condições operacionais utilizadas no processamento das diferentes amostras de PVDF estudadas.

<b>Zona de Aquecimento</b>	<b>Temperatura da Zona (°C)</b>
1 <sup>a</sup>	190
2 <sup>a</sup>	210
3 <sup>a</sup>	220
4 <sup>a</sup>	230
Temperatura do Banho	80 °C
Velocidade da Rosca	36,7 RPM
Velocidade do Puxador	1,05 MPM
Temperatura da Massa	185 ± 1 °C
Pressão da Massa	55 (bar)
L/D da rosca	26

A Tabela 5 apresenta as massas de PVDF comercial e de resíduo pós-industrial “como recebidas” utilizadas para preparação dos lotes de PVDF reciclado (PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub> : 95/5, 80/20 e 50/50 (% em massa)).

Tabela 5: Composição dos lotes de PVDF reciclado utilizados na extrusão.

<b>Composição do Lote de PVDF reciclado (PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub>)</b>	<b>Massa de PVDF<sub>comercial</sub> (g)</b>	<b>Massa de PVDF<sub>resíduo</sub> (g)</b>
95/5	237,5	12,5
80/20	200	50
50/50	125	125

É importante salientar que as extrusões das amostras utilizadas neste trabalho foram realizadas na seguinte ordem: a partir da amostra contendo menor fração de resíduo pós-industrial para a de maior fração, ou seja, PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub> (95/5), PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub> (80/20), PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub> (50/50) e por fim PVDF<sub>resíduo</sub>.

### 4.2.1. Confeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova utilizados foram confeccionados por usinagem das fitas produzidas por extrusão. Foram usinados corpos de prova (CP's) com duas geometrias distintas para serem utilizados nos ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA), segundo a norma ASTM 5023-07 e nos ensaios de tração, segundo a normas e ASTM D638. Na Figura 22, são apresentadas as geometrias e as dimensões dos corpos de prova segundo as normas utilizadas. Nas Figura 23 e Figura 24 são apresentados os corpos de prova usinados das amostras processadas.

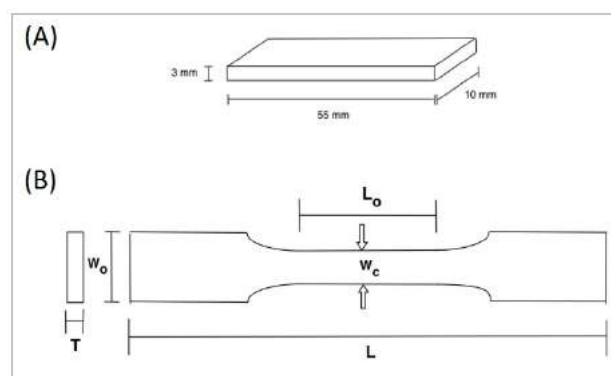


Figura 22: (A) Corpo de prova de DMA da norma ASTM 5023-07 com dimensões 55x10x3 mm. (B) Corpos de prova do Tipo I da norma ASTM D638 – 10 utilizado nos ensaios de tração.  $L$ : comprimento total do corpo de prova (165 mm),  $L_0$ : comprimento do pescoço (57 mm),  $w_c$ : largura da área útil (13 mm),  $w_0$ : largura (19 mm) e  $T$ : espessura do corpo de prova (4,35 mm).

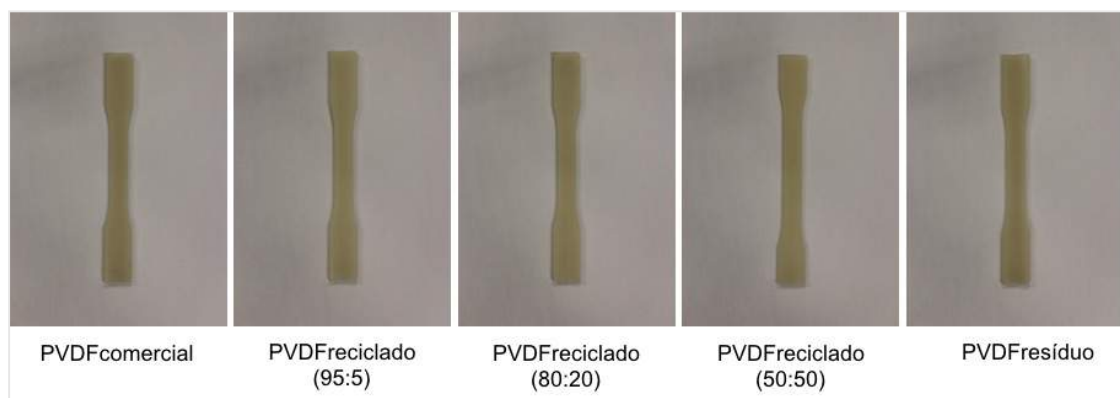


Figura 23: Corpos de prova usinados de diferentes amostras extrusadas de PVDF para o ensaio de tração.

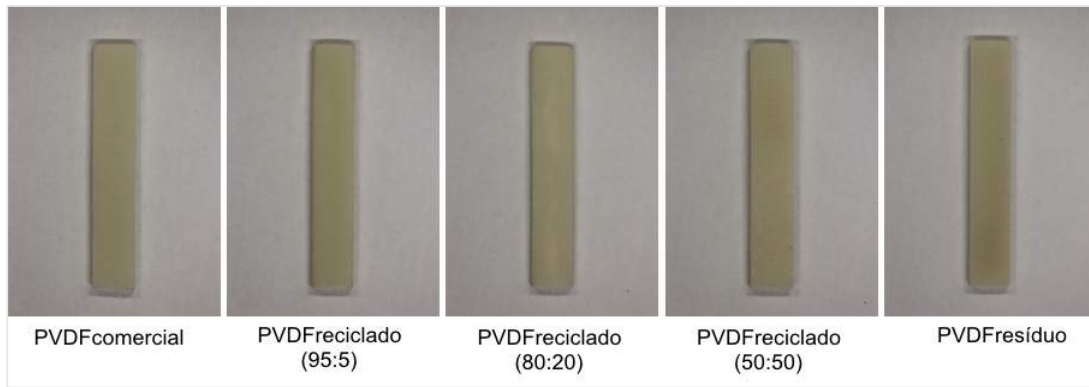


Figura 24: Corpos de prova usinados de diferentes amostras extrusadas de PVDF para utilização em ensaios de DMA.

### 4.3. Envelhecimento térmico

Após o processamento e usinagem, os corpos de prova de tração e os de DMA das amostras de PVDF comercial, resíduo pós-industrial e de PVDF reciclado (95/5, 80/20 e 50/50 (%massa)) foram expostos ao envelhecimento térmico acelerado para estudar os efeitos nas propriedades mecânicas, físicas e no comportamento a longo prazo dos materiais. Os ensaios de envelhecimento térmico foram conduzidos em uma estufa com recirculação de ar à 130 °C em três diferentes tempos (30, 90 e 140 dias). As amostras foram identificadas, organizadas verticalmente em suportes metálicos (Figura 25) e penduradas no interior do forno por intermédio de hastes metálicas para serem expostas ao envelhecimento térmico.

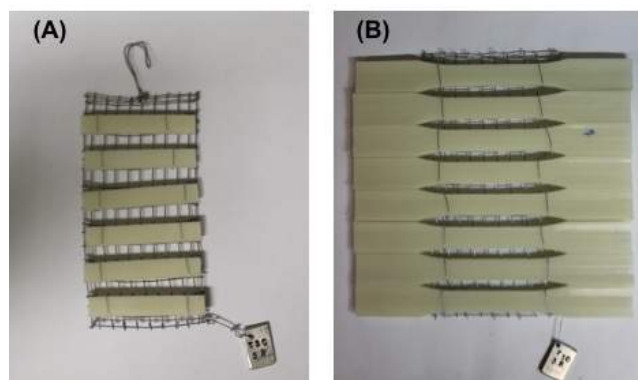


Figura 25: Organização dos corpos de prova de DMA (A) e de tração (B) nos suportes metálicos utilizados nos ensaios de envelhecimento térmico.

A temperatura do forno foi medida por um termopar localizado no meio do forno e também por um termômetro de mercúrio localizado no topo. O termômetro de mercúrio foi utilizado para acompanhar o gradiente de temperatura no interior do forno, ao qual os corpos de prova das amostras estavam sujeitos ( $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Na Figura 26, é apresentado a disposição das amostras no interior do forno. Ao fim do período de envelhecimento, as amostras foram retiradas da estufa e aguardou-se pelo menos 24 horas para que estas fossem analisadas.



Figura 26: Organização das amostras no interior da estufa durante o envelhecimento térmico.

A temperatura de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  foi escolhida para realização dos ensaios de envelhecimento pois esta corresponde à temperatura de operação do material sem que este sofra danos em sua estrutura, levando conseqüentemente à perda de propriedades (API 17J, 2008)

Os tempos de realização dos ensaios de envelhecimento foram escolhidos com base no fato de que um maior tempo de exposição do material a uma determinada condição simula, com uma maior realidade, o seu comportamento ao longo do tempo. Porém, devido às restrições de tempo para realizar a pesquisa de mestrado, optou-se por um tempo máximo de envelhecimento de 140 dias e um tempo mínimo de 30 dias. Foi escolhido também um tempo intermediário (90 dias) e nesse tempo foi realizado o envelhecimento em triplicata da amostra de PVDF reciclado (80/20), objetivando obter-se uma estimativa da dispersão do processo de envelhecimento. Cada amostra de PVDF reciclado (80/20) exposta ao envelhecimento era composta por seis corpos de prova de DMA e oito corpos de prova de tração. Assim, as amostras de PVDF reciclado (80/20)

foram submetidas ao envelhecimento por um tempo total de 90 dias, sendo que o início do envelhecimento da segunda amostra iniciou-se com um intervalo de um mês após o início do envelhecimento da primeira, e a terceira um mês após o início da segunda.

As composições de resíduo pós-industrial de PVDF ( $PVDF_{\text{resíduo}}$ ) presentes no PVDF reciclado (misturas poliméricas de  $PVDF_{\text{comercial}}$ /  $PVDF_{\text{resíduo}}$ ) foram escolhidas baseadas no fato de que industrialmente costuma-se incorporar, no máximo, 20% em massa de resíduo de processamento (o chamado resíduo pós-industrial ou do inglês “*scrap*”) à massa de material virgem. Assim, o valor máximo de 50% (em massa) incorporado ao material comercial tem por objetivo entendermos a influência da utilização de uma grande quantidade de resíduo pós-industrial no comportamento mecânico do material reciclado final ( $PVDF_{\text{comercial}}$ /  $PVDF_{\text{resíduo}}$ ), o qual poderia ser uma alternativa à utilização de um material de maior custo econômico para compor a barreira de pressão interna de dutos flexíveis ou como *liner* em equipamentos e dutos, por exemplo.



## 5. CARACTERIZAÇÕES

Com o intuito de avaliar a influência de diferentes composições do resíduo pós-industrial de PVDF (PVDF<sub>resíduo</sub>) no processo de envelhecimento e nas propriedades finais do PVDF reciclado (PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub>), amostras de PVDF reciclado envelhecidas e não envelhecidas assim como de PVDF<sub>resíduo</sub> e PVDF<sub>comercial</sub> antes (“como recebidas”) e após o processamento por extrusão e antes e após o envelhecimento foram analisadas por técnicas como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DRX), índice de fluidez (MFI), análise termogravimétrica (TGA), análise termogravimétrica derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios mecânico de tração.

### 5.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada – FTIR-ATR

A análise de FTIR - ATR teve como objetivo identificar as fases cristalinas de PVDF presentes nas amostras e calcular a fração da fase  $\beta$ , assim também como identificar possíveis alterações resultantes do processo de envelhecimento.

A fração de fase  $\beta$  presente nas amostras analisadas foram calculadas assumindo que a absorção no infravermelho segue a lei de Lambert – Beer (GREGORIO & CESTARI, 1994):

$$A = \log \frac{I^0}{I} \quad (1)$$

onde  $A$  é a absorbância,  $I^0$  e  $I$  são as intensidades da radiação incidente e transmitida, respectivamente. Assim, a relação que permite o cálculo da fração relativa da fase  $\beta$  pode ser realizado segundo a equação a seguir (GREGORIO & CESTARI, 1994):

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) \times A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (2)$$

onde  $F_{\beta}$  é a fração da fase  $\beta$ ,  $A_{\beta}$  e  $A_{\alpha}$  são as absorções dos picos característicos das fases  $\alpha$  ( $764 \text{ cm}^{-1}$ ) e da fase  $\beta$  ( $840 \text{ cm}^{-1}$ ), e  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  são os coeficientes de absorção em  $764 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e em  $840 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,4 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), respectivamente (GREGORIO & CESTARI, 1994).

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM/PEMM/COPPE/UFRJ) em um espectrofotômetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific Co.) operando com célula de refletância atenuada total (ATR) com cristal de Zn/Se no modo de transmitância e operando em uma faixa de  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras analisadas por FTIR-ATR foram obtidas a partir da laminação dos corpos de prova de DMA.

## 5.2. Difração de Raios-X – DRX

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinação do grau de cristalinidade e para a identificação das fases presentes (polimorfismo) nas amostras. O grau de cristalinidade foi estimado pela relação entre a área sob os picos de difração e a área da região amorfa, de acordo com a seguinte relação (ZHISHEN *et al.*, 1994):

$$\%X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \times 100\% \quad (3)$$

em que  $I_c$  é a área integrada dos picos de difração,  $I_a$  é a área integrada do halo amorfo e  $K$  é uma constante de proporcionalidade característica para cada polímero. No caso do PVDF, como não foram encontrados valores na literatura, utilizou-se  $K=1$  (OLIVEIRA, 2014). As áreas dos picos referentes à região amorfa e cristalina foram determinadas pelo método da desconvolução dos picos utilizando o modelo de Lorentz. As desconvoluções foram realizadas por meio do programa de análise de dados Origin Pro.

As amostras de PVDF comercial e de resíduo pós-industrial “como recebidas” assim como as amostras processadas de PVDF comercial, resíduo pós-industrial, e das misturas de PVDF<sub>comercial</sub> / PVDF<sub>resíduo</sub> (ou PVDF<sub>reciclado</sub>), antes e após o envelhecimento térmico, foram analisadas para identificar as fases cristalinas presentes e estimar o grau

de cristalinidade. As análises foram realizadas no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC/PEMM/COPPE/UFRJ) em um difratômetro Bruker D8 Discover operando com fonte de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) e  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , usando passo de  $0,02^\circ/\text{step}$  por  $1\text{s}/\text{step}$ .

### **5.3. Índice de Fluidiez (*Melt Flow Index*) – MFI**

O MFI de um polímero é definido como a massa de polímero no estado fundido (em gramas) que é extrusada em 10 minutos através de um capilar, de diâmetro e comprimento específicos, por meio da aplicação de uma pressão e sob condições específicas de temperatura. As condições de análise são descritas pela norma ASTM D1238 – 13 (SHENOY & SAINI, 1986).

O índice de fluidez (MFI) é muito utilizado na indústria para classificar os polímeros quanto à tecnologia de processamento que pode ser utilizada. O MFI é um parâmetro empírico que é inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificada pelas condições operacionais do ensaio. Sendo assim, a viscosidade de um polímero é influenciada pelas propriedades moleculares de polímeros, como por exemplo massa molar, distribuição de massa molar, ramificações, reticulação e modificações químicas, como por exemplo introdução de grupamentos polares (ROCHA & COUTINHO, 1994) (BRAUN *et al.*, 2005). Existem estudos (BREMNER *et al.*, 1990, SHENOY & SAINI, 1986) que estudam a relação entre o MFI e a distribuição de massas molares dos polímeros.

As amostras “como recebidas” e as amostras do material tanto envelhecido quanto não envelhecido foram caracterizadas para determinação de seus índices de fluidez (MFI) com intuito de avaliar possível degradação ocorrida durante a etapa de envelhecimento térmico como também no processamento dos materiais.

As análises para determinação do índice de fluidez das amostras foram realizadas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/PEMM/COPPE) e seguiram a norma ASTM D1238 - 13. Para tal, foi utilizado um plastômetro de extrusão MFlow BMF-2002 (Zwick Roll) usando temperatura de aquecimento de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , com

carga de 10 kg, tempo de corte de 60 minutos e número de corte de cinco extrusados. Para cada amostra, a análise foi realizada em triplicata.

#### **5.4. Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivativa – TGA/DTG**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras de PVDF antes e após o envelhecimento térmico e também para avaliar a influência da adição do resíduo de PVDF pós-industrial na estabilidade térmica das misturas PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub>, identificadas neste trabalho como PVDF reciclado. Para tal, as análises foram conduzidas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/PEMM/COPPE) em um TGA TG 209 F3 Tarsus (NETZSCH), sob atmosfera de nitrogênio (vazão do gás de purga de 50 ml/min e do gás protetivo de 10 ml/min) e aplicando um programa de aquecimento de 30 – 900 °C a uma taxa de 10 °C/min. As análises foram realizadas empregando aproximadamente 13 mg de amostra.

#### **5.5. Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC**

A calorimetria diferencial por varredura (DSC) foi utilizada para determinação das temperaturas de fusão e cristalização ( $T_m$  e  $T_c$ ) assim como determinar o grau de cristalinidade ( $X_c$  (%)) das amostras “como recebidas” e extrusadas, antes e após o envelhecimento térmico. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado de acordo com a Equação 5.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \times 100\% \quad (5)$$

em que  $\Delta H$  é a variação de entalpia do pico de fusão (J/g),  $\Delta H_c$  é a variação de entalpia de fusão considerando uma amostra de PVDF 100% cristalina ( $\Delta H_c = 104,5$  J/g (NAKAGAWA & ISHIDA, 1973)).

As análises foram realizadas em duplicata utilizando 11 mg de amostra e as condições utilizadas seguiram a norma ASTM D3418 – 08. As análises foram conduzidas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/PEMM/COPPE) em um calorímetro DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) sob atmosfera de nitrogênio empregando dois ciclos de aquecimento e dois ciclos de resfriamento de 25 °C a 210 °C, a uma taxa de 10 °C/min, utilizando uma isoterma de 5 minutos entre o aquecimento e o resfriamento. Foram utilizadas as informações térmicas adquiridas durante o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento ( $T_m^1$ ,  $T_c^1$  e  $\Delta H_f^1$ ) para avaliação das informações a respeito do processamento e do envelhecimento térmico do material. Já as informações adquiridas no segundo ciclo térmico ( $T_m^2$ ,  $T_c^2$  e  $\Delta H_f^2$ ) são características do material.

## 5.6. Análise Dinâmico - Mecânica – DMA

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi utilizada objetivando detectar os processos de relaxação viscoelástica das cadeias poliméricas. Essa análise fornece informações a respeito das propriedades viscoelásticas do material; módulo de armazenamento ( $E'$ ), o qual é relacionado à energia elástica armazenada, módulo de perda ( $E''$ ) relacionado à energia viscosa dissipada e a tangente de perda ( $\tan \delta$ ), devido ao amortecimento mecânico (atrito das cadeias) (LUCAS *et al.*, 2001). No presente trabalho, utilizou-se o valor do pico máximo da curva de  $\tan \delta$  versus temperatura como sendo o valor de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras extrusadas (antes e após envelhecimento).

A análise dinâmico – mecânica aliada ao princípio de correspondência tempo - temperatura foi utilizada para estudar o comportamento a longo prazo das amostras envelhecidas e não envelhecidas termicamente, por meio da construção de uma curva mestre de  $E'(t)$  versus Log (tempo). Para construção da curva mestre, foram realizados, para cada amostra, dois ensaios de DMA em diferentes temperaturas. Por meio da aplicação do modelo de WLF, através do *software* Proteus® Analysis 5.2, que realizou a sobreposição das isotermas em relação a isoterma determinada na temperatura de referência, foi possível obter a curva mestre da amostra, a qual fornece a variação do módulo de armazenamento do material em uma escala longa de tempo. A curva mestra também pode ser obtida em relação ao  $E''$  e a  $\tan \delta$ .

As análises foram realizadas segundo a norma ASTM 5023-07, utilizando corpos de prova com geometria retangular de dimensões 55 x 10 x 3 mm. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/PEMM/COPPE) em um equipamento de DMA modelo DMA 242 C (NETZSCH) empregando o modo de flexão a três pontos e realizando a análise em múltiplas frequências (0,25, 0,5, 1, 2, 5 e 10 Hz) sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada nos ensaios foi de -100 °C a 150 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, com carregamento dinâmico de 4 N e amplitude de 50 µm. As análises foram realizadas em duplicata.

Para avaliar o comportamento das amostras de PVDF, antes e após o envelhecimento térmico, a curto (1 ano) e longo prazo (25 anos), na temperatura de referência de 30 °C, a frequência (f) foi convertida em escala de tempo (t) de acordo com a seguinte relação (TSANG & HUI, 2001):

$$t = \frac{1}{2\pi f} \quad (6)$$

## 5.7. Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram conduzidos segundo a norma ASTM D638 – 10, visando observar mudanças no desempenho mecânico das amostras após adição do resíduo pós-industrial na mistura de PVDF assim como após o envelhecimento térmico. Com essa análise é possível determinar propriedades mecânicas do material como: tensão no limite de escoamento ( $\sigma$ ), deformação de engenharia no limite de escoamento ( $\varepsilon$ ) e módulo secante a 1,5% de deformação ( $E_{sec 1,5\%}$ ).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/PEMM/COPPE) em uma máquina universal de ensaios Instron 5582 utilizando um extensômetro. A temperatura do teste foi de aproximadamente 23 °C, a velocidade do travessão foi de 50 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 10 kN. Foram ensaiados um total de 5 corpos de prova de geometria do Tipo I da ASTM D638 – 10 para cada amostra analisada.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção tem como objetivo apresentar os resultados referentes à caracterização dos materiais base “como recebidos” utilizados para o preparo das misturas de PVDF reciclado, assim como avaliar a influência do processamento na estrutura e na estabilidade térmica dos materiais, e também avaliar a influência do processo de envelhecimento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos materiais estudados. Vale salientar que o termo “como recebido” utilizado neste trabalho refere-se aos materiais recebidos do fornecedor: PVDF<sub>comercial</sub> (*pellet*) e PVDF<sub>resíduo</sub> (grão). Já os materiais processados por extrusão são referidos como PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub> e PVDF reciclado, o qual corresponde à mistura entre PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub> nas seguintes proporções em porcentagem mássica: 95/5, 80/20 e 50/50.

### 6.1. Caracterização Preliminar dos Materiais “como recebidos” e Influência do Processamento

O PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido” (*pellet*) passou apenas por uma etapa de processamento, já o PVDF<sub>resíduo</sub> (grão) “como recebido”, por ser um resíduo pós-industrial (resíduo de processo ou *scraps*) gerado durante o processo de extrusão da camada de pressão interna de dutos flexíveis, passou por, pelo menos, dois ciclos térmicos: o primeiro correspondendo à extrusão para geração dos *pellets* e o segundo na fabricação por extrusão da camada interna de dutos flexíveis.

#### 6.1.1. Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR – ATR) foi utilizada para investigar o conteúdo cristalino das amostras antes e após a extrusão. Na Figura 27, são apresentados os espectros de FTIR - ATR das amostras de PVDF comercial e resíduo pós-industrial “como recebidas” e extrusadas, sendo possível observar em ambos os espectros a presença de picos de modos

vibracionais característicos de PVDF de fase  $\alpha$  e  $\beta$ , significando assim que as amostras tanto antes quanto após o processamento apresentam coexistência dessas fases cristalinas.

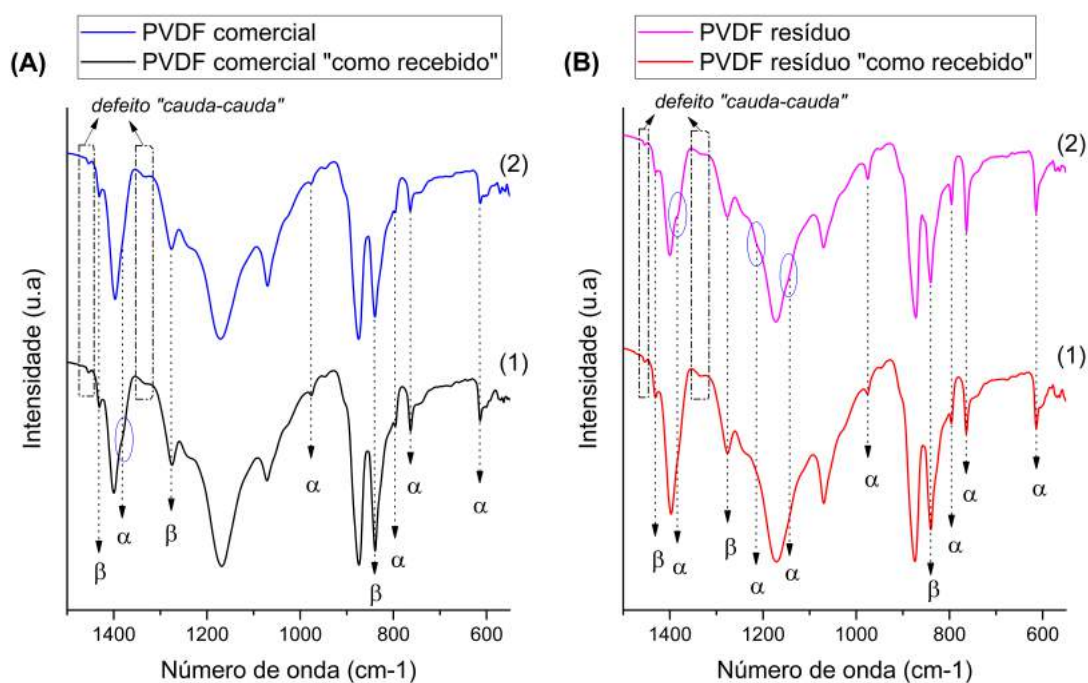


Figura 27: Espectro de FTIR - ATR das amostras de "como recebidas" de PVDF comercial (A) e de resíduo pós-industrial (B).

Segundo estudos previamente realizados por BENZ & EULER (2003), GREGORIO & UENO (1999), MARTINS *et al.* (2014), SUN *et al.* (2011), as bandas vibracionais apresentadas em  $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$ ,  $796\text{ cm}^{-1}$  e  $975\text{ cm}^{-1}$  são exclusivas de PVDF de fase  $\alpha$ . Já as bandas presentes em  $1276\text{ cm}^{-1}$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  são bandas exclusivas de fase  $\beta$  (YANG *et al.*, 2012, BENZ & EULER, 2003, SILVA *et al.*, 2016). Em relação ao pico bem definido e de forte intensidade em  $840\text{ cm}^{-1}$ , alguns autores o atribuem a fase  $\beta$  (GREGORIO & CESTARI, 1994, BENZ *et al.*, 2002) e outros a fase  $\gamma$  (MARTINS *et al.*, 2014, BENZ *et al.*, 2002) ou devido à coexistência de ambas as fases, não havendo ainda um consenso sobre a identidade desse pico.

Em torno de  $1242\text{ cm}^{-1}$  foi observado, em ambos os espectros (Figura 27.A e 27.B), uma banda fraca de baixa intensidade no formato de um ombro, que segundo alguns autores (MARTINS *et al.*, 2014) é atribuído a fase  $\gamma$ . Contudo no presente trabalho como não foram observados outros picos característicos de fase  $\gamma$ , tais como  $812\text{ cm}^{-1}$ ,  $833\text{ cm}^{-1}$  e  $1117\text{ cm}^{-1}$  (GREGORIO, 2006, YANG *et al.*, 2012) que confirmassem a sua



presença, não foi considerada portanto a contribuição desta fase nas amostras analisadas de PVDF, e com isso o pico em  $840\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído à fase  $\beta$ , já que os espectros da Figura 27 apresentaram picos exclusivos de fase  $\beta$ .

Na Tabela 6 são apresentados os números de onda dos picos relativos aos movimentos vibracionais característicos das fases presentes nas amostras de PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”, PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” e nas amostras extrusadas de PVDF<sub>comercial</sub> e PVDF<sub>resíduo</sub>.

Tabela 6: Bandas características presentes no espectro de FTIR das amostras de PVDF antes e após processamento.

<b>Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Fase Cristalina</b>	<b>Grupo e Modo Vibracional</b>	<b>Referência</b>
614	$\alpha$	Deformação angular no plano (“ <i>bending</i> ”) de $-\text{CF}_2$ e da cadeia principal	(BORMASHENKO <i>et al.</i> , 2004) (O’SHEA <i>et al.</i> , 1990)
763	$\alpha$	Deformação no plano (“ <i>bending</i> ”) de $-\text{CF}_2$ e da cadeia principal	(BORMASHENKO <i>et al.</i> , 2004)
796	$\alpha$	Deformação no plano tipo rotação (“ <i>rocking</i> ”) de $-\text{CH}_2$	(O’SHEA <i>et al.</i> , 1990), (GREGORIO & CESTARI, 1994), (BORMASHENKO <i>et al.</i> , 2004)
840	$\beta$ ou $\gamma$	Deformação no plano do tipo rotação (“ <i>rocking</i> ”) de $-\text{CH}_2$	(GREGORIO; CESTARI, 1994), (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014), (SILVA; NASCIMENTO; DA COSTA, 2016)
975	$\alpha$	Deformação fora do plano de $-\text{CH}$	(GREGORIO; CESTARI, 1994), (MARTINS; LOPES; LANCEROS-MENDEZ, 2014)
1069		Deformação assimétrica de C-C	(Baskaran, <i>et al.</i> , 2006)

1150	$\alpha$	Estiramento assimétrico C-C/-CF <sub>2</sub>	(Baskaran <i>et al.</i> , 2006), (O'Shea, Morterra, & Low, 1990)
1170		Estiramento simétrico de -CF <sub>2</sub>	(O'SHEA <i>et al.</i> , 1990), (BASKARAN <i>et al.</i> , 2006)
1210	$\alpha$	Estiramento assimétrico de -CF <sub>2</sub>	(O'Shea, Morterra, & Low, 1990), (Yang, Tornga, Orler, & Welch, 2012)
1240	$\gamma$	Deformação fora do plano de -CF	(MARTINS; LOPES; LANCEROS- MENDEZ, 2014), (SILVA; NASCIMENTO; DA COSTA, 2016)
1276	$\beta$	Deformação fora do plano de -CF	(MARTINS <i>et al.</i> , 2014), (BORMASHENKO <i>et al.</i> , 2004)
1333		Deformação fora do plano de -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> do tipo balanço ("wagging")	(O'SHEA <i>et al.</i> , 1990)
1380	$\alpha$	Deformação fora do plano do tipo balanço ("wagging") de -CH <sub>2</sub>	(O'SHEA <i>et al.</i> , 1990), (YANG <i>et al.</i> , 2012)
1398		Deformação fora do plano do tipo balanço ("wagging") de -CH <sub>2</sub>	(O'SHEA <i>et al.</i> , 1990)
1431	$\beta$	Deformação angular ("bending") de -CH <sub>2</sub>	(O'SHEA <i>et al.</i> , 1990)
1454		Deformação angular ("bending") de - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(O'SHEA <i>et al.</i> , 1990)

Além das bandas de fase  $\alpha$  e  $\beta$  presentes nas amostras é também observado a presença de um pico fraco em 1454 cm<sup>-1</sup> e outro em 1333 cm<sup>-1</sup> (Figura 27) os quais são atribuídos à existência de defeito na cadeia do tipo cauda – cauda (O'SHEA *et al.*, 1990). Esses defeitos podem ser gerados durante a adição do monômero à cadeia polimérica em crescimento durante a síntese como também podem ocorrer durante o processamento do material, devido à quebra e reorganização da cadeia.

Em relação ao efeito do processamento na estrutura das cadeias, ao comparar os espectros de FTIR-ATR das amostras de PVDF<sub>comercial</sub> antes e após a extrusão (Figura 27 (A)), é possível observar que após o processamento há uma redução geral na intensidade das bandas de vibração referentes à fase  $\alpha$  ( $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) acompanhada de um aumento da banda de  $840\text{ cm}^{-1}$  referente à fase  $\beta$  (Figura 27 (A.2)). Já o processamento do PVDF<sub>resíduo</sub> apresentou um efeito oposto ao observado pelo PVDF<sub>comercial</sub>. O PVDF<sub>resíduo</sub> extrusado apresentou um aumento da intensidade das bandas referentes a vibrações características da fase  $\alpha$  ( $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$ ,  $796\text{ cm}^{-1}$ ,  $975\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1210\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ ).

Com base nos espectros de FTIR-ATR, foi possível também estimar a fração relativa de fase  $\beta$  ( $F(\beta)$ ) presente nas amostras e que são apresentadas na Tabela 7. As amostras analisadas apresentaram valores relativamente elevados de fase  $\beta$  (67,3% - 75,5%), sendo que o PVDF comercial “como recebido” apresentou uma  $F(\beta)$  maior que o resíduo “como recebido”. Essa diferença nos valores de  $F(\beta)$  provavelmente está relacionada à composição dos materiais assim como também à condição de processamento a qual foram submetidos.

Tabela 7: Fração relativa de fase beta ( $F(\beta)$ ) calculada por meio dos espectros de FTIR-ATR.

<b>Amostra</b>	<b>PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”</b>	<b>PVDF<sub>comercial</sub> (extrusado)</b>	<b>PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido”</b>	<b>PVDF<sub>resíduo</sub> (extrusado)</b>
<i>F(β) (%) (Metodologia de GREGORIO &amp; CESTARI, (1994))</i>	75,53%	74,73%	67,25%	56,90%

É importante ressaltar que essa metodologia desenvolvida por GREGORIO & CESTARI (1994) é muito utilizada para quantificar fração de fase  $\beta$  de filmes de PVDF, pois um dos parâmetros utilizados no cálculo leva em consideração a espessura do filme. Como as amostras analisadas nesse trabalho não possuíam espessura nem rugosidade da superfície controlada, os valores calculados e apresentados na Tabela 7 podem apresentar imprecisão devido aos valores de transmitância medidos.

### 6.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Na caracterização do PVDF, a difração de raios-X é uma técnica que quando aliada à espectroscopia no infravermelho fornece informações detalhadas a respeito da estrutura do material, ou seja, uma técnica é complementar à outra. Os difratogramas das amostras de PVDF comercial e resíduo antes e após a extrusão são apresentados na Figura 28.

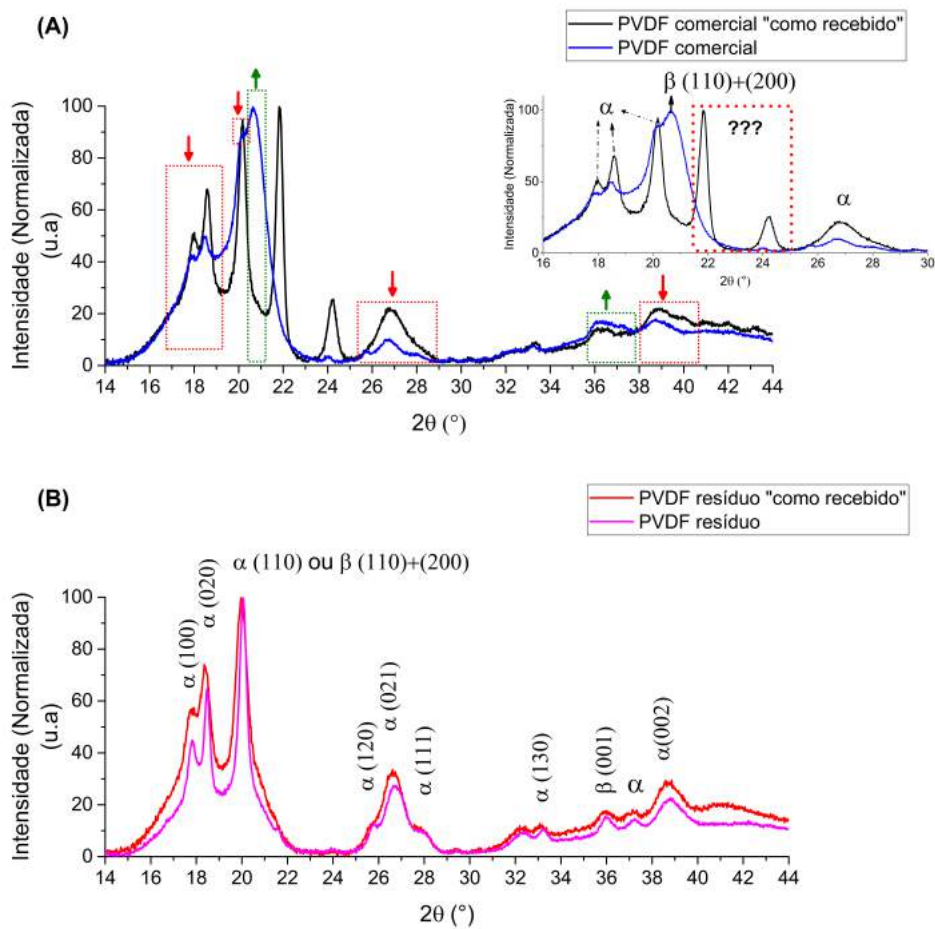


Figura 28: Difratogramas de amostras de PVDF comercial (A): antes (—) e após processamento (—) e de PVDF resíduo (B): antes (—) e após processamento (—).

Analisando os difratogramas é possível notar a presença de picos de reflexão de planos cristalinos referentes às fases  $\alpha$  e  $\beta$ , corroborando os resultados apresentados pelos espectros de FTIR-ATR (Figura 27). Na Tabela 8, são apresentados os ângulos de difração referentes a cada plano cristalino.

A difração de raios-X por si só não é muito conclusiva para a identificação da fase  $\gamma$ , pois esta fase apresenta reflexões de planos que coincidem com as dos planos da fase  $\alpha$ . O pico localizado em  $18,4^\circ$  referente ao plano (020), neste trabalho, foi atribuído à reflexão dos planos cristalinos da fase  $\alpha$ , uma vez que não foram identificados no espectro de FTIR-ATR outros picos característicos de fase  $\gamma$ , que não a banda de fraca vibração em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , que confirmassem a presença desta fase na amostra. A presença dos picos  $17,96^\circ$  (100),  $26,8^\circ$  (021),  $33,2^\circ$  (130) e  $38,82^\circ$  (002) nos difratogramas (Figura 28) corroborou a existência de fase  $\alpha$  nas amostras de PVDF<sub>comercial</sub> e PVDF<sub>resíduo</sub> extrusadas e “como recebidas”.

Tabela 8: Ângulos de difração ( $2\theta$ ) e planos cristalinos referentes aos polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF.

	<b><math>2\theta</math></b>	<b>Plano Cristalino</b>
$\alpha$ - PVDF	$17,7^\circ$	(100)
	$18,40^\circ$	(020)
	$20,1^\circ$	(110)
	$25,72^\circ$	(120)
	$26,8^\circ$	(021)
	$27,8^\circ$	(111)
	$33,2^\circ$	(130)
$\beta$ - PVDF	$38,8$	(002)
	$20,9^\circ$	(110) (200)
	$36,3^\circ$	(001)

Em  $20,1^\circ$ , é possível observar a presença de um pico fino de forte intensidade nos difratogramas da Figura 28. Segundo alguns autores (TAO *et al.*, 2013, SUN *et al.*, 2011), a presença desse pico pode ser atribuída à sobreposição dos planos (110) de fase  $\alpha$  e (110) e (200) de fase  $\beta$  devido à presença simultânea de ambas as fases na amostra, as quais são confirmadas pela presença das bandas vibracionais de  $\alpha$  e  $\beta$  nos espectros de FTIR - ATR. No que diz respeito às amostras “como recebidas”, de acordo com os difratogramas desconvoluídos e que são apresentados no Apêndice A, o pico em  $20,1^\circ$  no difratograma da amostra de PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”, ao que tudo indica, é referente à reflexão no plano (110) da fase  $\alpha$ . Já o mesmo pico apresentado na amostra de PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” é devido à contribuição do plano (110) da fase  $\alpha$  e dos planos (110) e (200) da

fase  $\beta$  (em  $20,9^\circ$ ), contudo o plano (110) da fase  $\alpha$  contribui majoritariamente para a intensidade do pico, como pode ser observado pela desconvolução. MARTINS *et al.*, (2014) atribuem esse pico por sua vez apenas à difração no plano (110) da fase  $\alpha$ .

Além dos picos referentes às fases cristalinas de PVDF, o difratograma da amostra de PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido” (Figura 28 (A)) exibe dois picos cristalinos, bem definidos, que estão ausentes nos difratogramas do PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” e do PVDF<sub>comercial</sub> e PVDF<sub>resíduo</sub> extrusados. São eles localizados em:  $21,83^\circ$  (pico bem definido e alta intensidade) e  $24,2^\circ$  (pico bem definido de baixa intensidade). Segundo GU *et al.* (2014), esses picos são característicos do polietileno de alta densidade (PEAD), correspondendo aos planos (100) e (200), respectivamente. Na Figura 29 é apresentado o difratograma do PEAD.

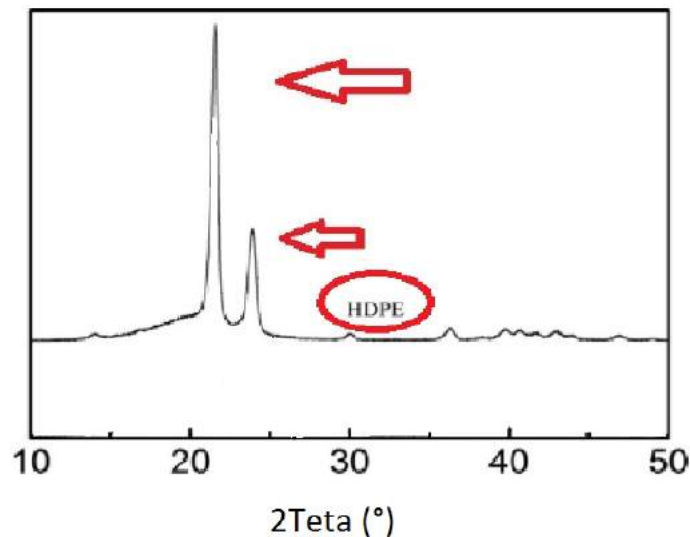


Figura 29: Difratograma de uma amostra de polietileno de alta densidade (do inglês "HDPE"). Adaptado de (GU *et al.*, 2014). \*  $2\theta$ :  $21,56^\circ$  (110) e  $23,90^\circ$  (200).

A ausência dos picos  $21,8^\circ$  e  $24,2^\circ$  nos difratogramas das amostras de PVDF comercial e resíduo pós-industrial processadas assim como no do PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” é um possível indicativo da influência das condições de processamento aplicadas durante à extrusão na estrutura do material.

Em relação ao efeito do processamento na estrutura cristalina, observa-se que após o processamento do PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”, Figura 28 (A), ocorre o surgimento e aumento da intensidade dos picos em  $20,9^\circ$  e  $36,3^\circ$  referentes, respectivamente, às

reflexões nos planos (110) (200) e (001) característicos da fase  $\beta$  do PVDF. Em contrapartida, com o aumento da intensidade dos picos característicos de fase  $\beta$  ocorre uma diminuição na intensidade dos picos correspondente a planos característicos da fase  $\alpha$ : 17,7 ° (100), 18,40 ° (020), 20,1° (110), 26,8 ° (021) e 38,8 ° (002). De acordo com o comportamento das fases cristalinas observado após o processamento da amostra de PVDF<sub>comercial</sub>, é possível inferir que as condições empregadas no processamento do PVDF comercial “como recebido” são responsáveis por induzir transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , uma vez que o estiramento das cadeias entre 70°C - 80 °C pode favorecer essa transformação (GREGORIO & CESTARI, 1994).

Era de se esperar que o processamento do PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” resultasse na mesma transformação de fase ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) ocorrida no processamento do PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”, contudo não foi o que se observou na Figura 28 (B). Uma hipótese para esse comportamento é a de que o PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” apresenta uma composição química diferente da composição do PVDF comercial “como recebido”, uma vez que esse material passou anteriormente por um ciclo de processamento que pode ter provocado alterações na estrutura. Para confirmação dessa hipótese seria necessário realizar análises que avaliassem a composição química das amostras, como por exemplo ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Sabe-se que dentre os fatores que influenciam o processo de cristalização das cadeias estão: magnitude das interações intermoleculares, grau de nós-físicos (*entanglements*), tamanho das cadeias, ramificações, dentre outros fatores.

### 6.1.3. Índice de Fluidez - MFI

Os ensaios de índice de fluidez ( $\overline{MFI}$ ) foram realizados para avaliar a fluidez das amostras no estado fundido quando submetidas a uma determinada temperatura e taxa de cisalhamento. Como o  $\overline{MFI}$  é inversamente proporcional à viscosidade do material no estado fundido, esse parâmetro está relacionado a características moleculares como distribuição de massa molar, ramificação e massa molar (ROCHA & COUTINHO, 1994), por exemplo, podendo então ser utilizado como um indicativo de grau de degradação das cadeias poliméricas; esta degradação corresponde a uma pequena extensão de quebra de cadeia, que não necessariamente é responsável por perda de todas as propriedades do

material. O comportamento dos valores de  $\overline{MFI}$  das amostras de PVDF comercial e de resíduo pós-industrial, antes e após a extrusão, são apresentados na Figura 30.

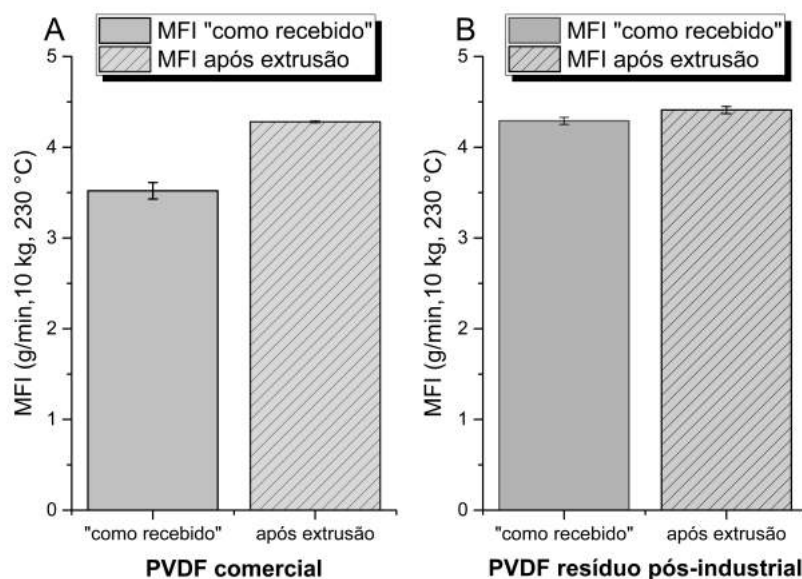


Figura 30: Efeito do processamento no índice de fluidez (MFI) das amostras de PVDF comercial antes e após processamento (A) e nos das amostras de PVDF resíduo antes e após processamento (B).

O PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido” (3,52±0,09 g/10 min) apresentou um maior valor de  $\overline{MFI}$  quando comparado ao índice de fluidez do PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” (4,29 ± 0,04 g/10 min), indicando assim que sua viscosidade é mais baixa. A Figura 30 (A) e (B) também mostra que o processamento é responsável por provocar uma diminuição da viscosidade dos materiais, observado pelo aumento dos valores de  $\overline{MFI}$  (PVDF<sub>comercial</sub> = 4,28±0,01 g/10 min e PVDF<sub>resíduo</sub> = 4,41±0,04 g/10 min).

O difratograma apresentado na Figura 28 (A) sugere que a baixa fluidez do PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido” (não extrusado) pode estar relacionada à presença de cadeias de PEAD na composição desse *grade* de polímero, que são capazes de cristalizar nas condições de processamento utilizadas pelo fabricante e também a uma maior concentração de nós-físicos no material. Após a extrusão, ocorre uma diminuição da viscosidade e não são observados os picos cristalinos de PEAD no difratograma do PVDF<sub>comercial</sub>. Existem duas hipóteses para esse fato: as cadeias de PEAD podem sofrer um certo grau de cisão (baixa extensão), devido ao cisalhamento e temperaturas utilizadas na extrusão, e parte dessas cadeias podem migrar e ficar alojadas entre as cadeias do



PVDF, reduzindo assim as interações intermoleculares entre cadeias do PVDF. Devido à restrição espacial imposta pelas cadeias de PVDF, o ordenamento e, com isso, a cristalização das cadeias de PEAD no material é dificultado, sendo apenas uma pequena parte capaz de cristalizar. Outra possibilidade é que durante a extrusão também devido às tensões geradas na extrusão, um pequeno grau de quebra de cadeias tanto do PEAD quanto do PVDF pode ocorrer, provocando assim redução da concentração de nós-físicos que é capaz de provocar uma redução de viscosidade e com isso um aumento de mobilidade do material fundido sob uma determinada taxa de cisalhamento.

Já uma possível explicação para o aumento de mobilidade das cadeias no PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido”, quando comparado ao PVDF<sub>comercial</sub> “como recebido”, está atrelada ao perfil térmico que esse material foi submetido. Como ele é um resíduo pós-industrial gerado durante a extrusão da camada polimérica de dutos flexíveis, ao que tudo indica, devido às taxas de cisalhamento e temperaturas utilizadas na extrusão, parte das cadeias sofrem cisões, diminuindo assim a quantidade de nós-físicos (“*entanglements*”) o que resulta em cadeias menores de maior mobilidade. O gráfico apresentado na Figura 30 (B) também mostra que a quantidade de ciclos de processamento, a qual a amostra é submetida, é também responsável por provocar um aumento da fluidez do resíduo pós-industrial. E esse aumento pode ser explicado pelos mesmos motivos supracitados. Assim como o PVDF<sub>comercial</sub>, os difratogramas das amostras de PVDF<sub>resíduo</sub> antes e após a extrusão (Figura 28 (B)) não apresentam picos cristalinos referentes ao PEAD. Contudo, segundo estudos realizados por alguns autores (LEÃO, 2017, SILVA, 2014) foram observadas esferas de PEAD na massa polimérica, indicando que, assim como o PVDF<sub>comercial</sub> processado, a amostra de PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido” é originária da amostra de PVDF<sub>comercial</sub> “como recebida”.

Para um melhor entendimento do comportamento do fluxo viscoso dos materiais analisados é necessário realizar estudos reológicos juntamente com uma análise de cromatografia de permeação em gel (GPC), para então ser possível obter conclusões mais assertivas no que diz respeito à influência dos ciclos de processamento na estrutura do material. As análises de MFI podem ser utilizadas como um indicativo de degradação do material no que diz respeito à cisão de cadeia, sendo uma análise influenciada por fatores como temperatura e taxa de cisalhamento empregada.

### 6.1.4. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

Análises de DSC e TGA/DTG (apresentada mais a frente) foram realizadas objetivando avaliar as características térmicas das amostras de PVDF comercial e de resíduo pós-industrial antes e após a extrusão. As curvas de DSC referentes ao primeiro ciclo de aquecimento, apresentadas na Figura 31, foram analisadas visando obter informações da história térmica a qual as amostras foram submetidas.

As curvas apresentadas na Figura 31(A) e (B) apresentaram dois picos bem definidos referentes às transformações endotérmicas: o primeiro referente à fusão do PEAD ( $T_{m1}$ ) (OLIVEIRA, 2014, LEÃO, 2017) e o segundo correspondendo à fusão do PVDF ( $T_{m2}$ ). Contudo nota-se um estreitamento do pico da  $T_{m2}$  das amostras após serem processadas, possivelmente indicando uma maior uniformidade do tamanho dos cristais devido ao resfriamento lento do material durante o processamento. Na Tabela 9, são apresentados os valores de  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $\Delta H_f$  e % $X_c$ .

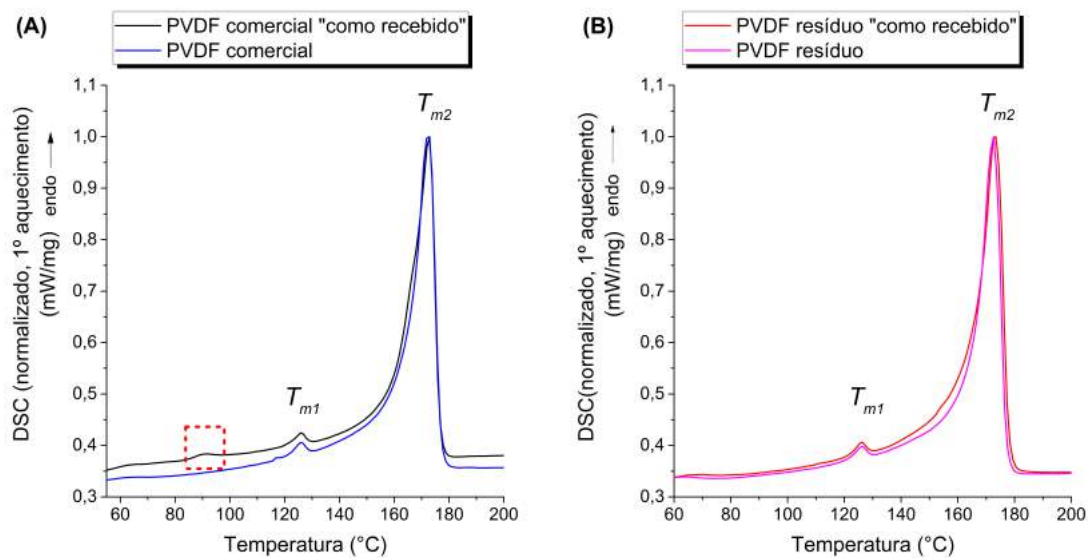


Figura 31: Curvas de DSC referentes ao primeiro aquecimento de PVDF comercial antes e após a extrusão (A) e de resíduo pós-industrial de PVDF antes e após a extrusão (B). Sentido endotérmico no sentido positivo do eixo y.

Além dos picos de fusão referentes ao PEAD e PVDF, a curva de DSC da amostra de PVDF comercial não extrusada (amostra “como recebido”) apresenta um pico endotérmico em torno de 90 °C, o qual pode estar relacionado a uma fase cristalina

metaestável das cadeias formadas devido ao período de estocagem do material, e que após o processamento não é mais visível na curva de DSC do segundo aquecimento (Figura 32).

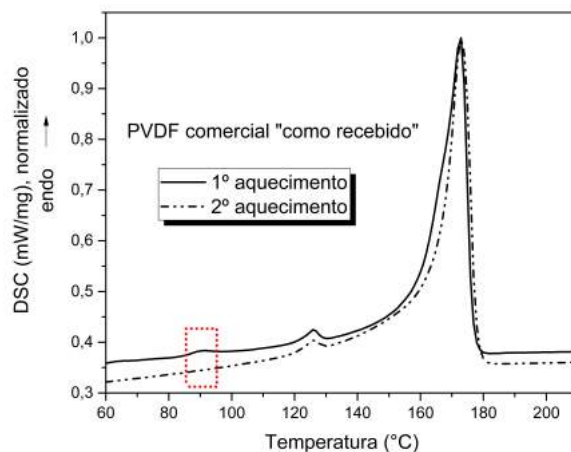


Figura 32: Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento da amostra de PVDF<sub>comercial</sub> “como recebida”.

O processo de extrusão provocou um pequeno deslocamento no pico da  $T_{m2}$  para maiores valores na amostra de PVDF<sub>comercial</sub> acompanhado por um aumento no valor da fração de fase cristalina (tanto calculado por DSC quanto por DRX). Os valores de  $\Delta H_f$  indicam que após a extrusão do PVDF comercial é necessário fornecer uma maior quantidade de energia térmica para promover a mobilidade das cadeias levando à desorganização da estrutura cristalina.

Em relação à amostra de resíduo pós-industrial (PVDF<sub>resíduo</sub>), o processo de extrusão não foi suficiente para provocar mudanças significativas no valor de  $T_{m2}$  quando comparado ao PVDF<sub>resíduo</sub> “como recebido”. E de acordo com a dispersão apresentada pelos resultados de  $\Delta H_f$ , o processamento não provoca grandes mudanças na estrutura cristalina do material, indicando assim que a flexibilidade e a magnitude das forças secundárias de atração entre cadeias poliméricas do material, antes e após a extrusão, são similares. Assim, os resultados de %Xc obtidos por DSC condizem com o comportamento de fluidez (*MFI*) observado dos materiais. Os valores de %Xc calculados por DRX apresentaram a mesma tendência de redução de grau de cristalinidade que os valores obtidos por DSC, porém os valores obtidos por DRX foram maiores.

Tabela 9: Valores de  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $\Delta H_f$  e %Xc calculados por meio da curva de DSC referente ao primeiro aquecimento das amostras de PVDF comercial e resíduo pós-industrial antes e após extrusão. % Xc (DRX) foi calculado por meio dos difratogramas da Figura 28.

Amostra	$\overline{T_{m1}}(^{\circ}\text{C})$	$\overline{T_{m2}}(^{\circ}\text{C})$	$\overline{\Delta H_f}(\text{J/g})$	$\overline{\%X_c}(\text{DSC})$	$\overline{\%X_c}(\text{DRX})$
<b>PVDF<sub>comercial</sub></b>	126,25 ±	172,55 ±	40,18 ±	38,37 ±	57
<b>“como recebido”</b>	0,49	0,21	3,40	3,25	
<b>PVDF<sub>comercial</sub></b>	126,15 ±	173,05 ±	45,40 ±	43,36 ±	76
	0,35	1,06	1,73	1,65	
<b>PVDF<sub>resíduo</sub></b>	126,4 ± 0,71	173,2 ± 0,42	46,38 ±	44,29 ±	73
<b>“como recebido”</b>			2,93	2,81	
<b>PVDF<sub>resíduo</sub></b>	126,4 ± 0,35	173,2 ± 2,26	45,29 ±	43,26 ±	65
			2,38	2,26	

### 6.1.5. Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivativa – TGA/DTG

Na Figura 33, são apresentadas as curvas de TGA (Figura 33 (A) e (C)) e DTG (Figura 33 (B) e (D)) das amostras de PVDF comercial e de resíduo pós-industrial, antes e após o processamento por extrusão, e na Tabela 10 são apresentados os valores de temperatura extrapolada de início ( $T_{onset}$ ) de decomposição, temperatura de máxima perda de massa ( $T_{máx}$ ) e a porcentagem de resíduo remanescente (%Resíduo) a 900 °C.

Em relação à estabilidade térmica, as amostras de PVDF antes e após a extrusão apresentaram estabilidade térmica similar até a temperatura de aproximadamente 330 °C. Acima dessa temperatura, as amostras de PVDF obtidas por extrusão apresentaram um comportamento térmico distinto das amostras antes do processamento (amostras “como recebidas”). As amostras processadas apresentaram dois estágios de máxima perda de massa (Figura 33(B) e (D)), o primeiro ocorrendo entre 417,4 °C – 419 °C ( $T_{máx.1}$ ) e o segundo entre 470,8 °C – 474,7 °C ( $T_{máx.2}$ ). Neste trabalho, não podemos afirmar ao certo quais os componentes são decompostos em cada estágio de perda de massa apresentados

nas curvas de DTG dos materiais processados, contudo segundo estudos realizados anteriormente, existem indícios de que o primeiro estágio corresponde à decomposição de HF (LOGINOVA *et al.*, 1983, ZULFIQAR *et al.*, 1994), levando à formação de uma estrutura conjugada poliênica (do tipo  $-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CF}-$ ) ao longo de toda a cadeia. O segundo estágio ocorre em temperaturas aproximadamente acima de  $435\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{início 2}^{\circ}\text{ estágio}}$ ) e corresponde à perda de massa associada à quebra da ligação  $-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-$  da cadeia principal do polímero (ZULFIQAR *et al.*, 1994), levando à formação em altas temperaturas de uma estrutura poliaromática que é estável termicamente (O'SHEA *et al.*, 1990).

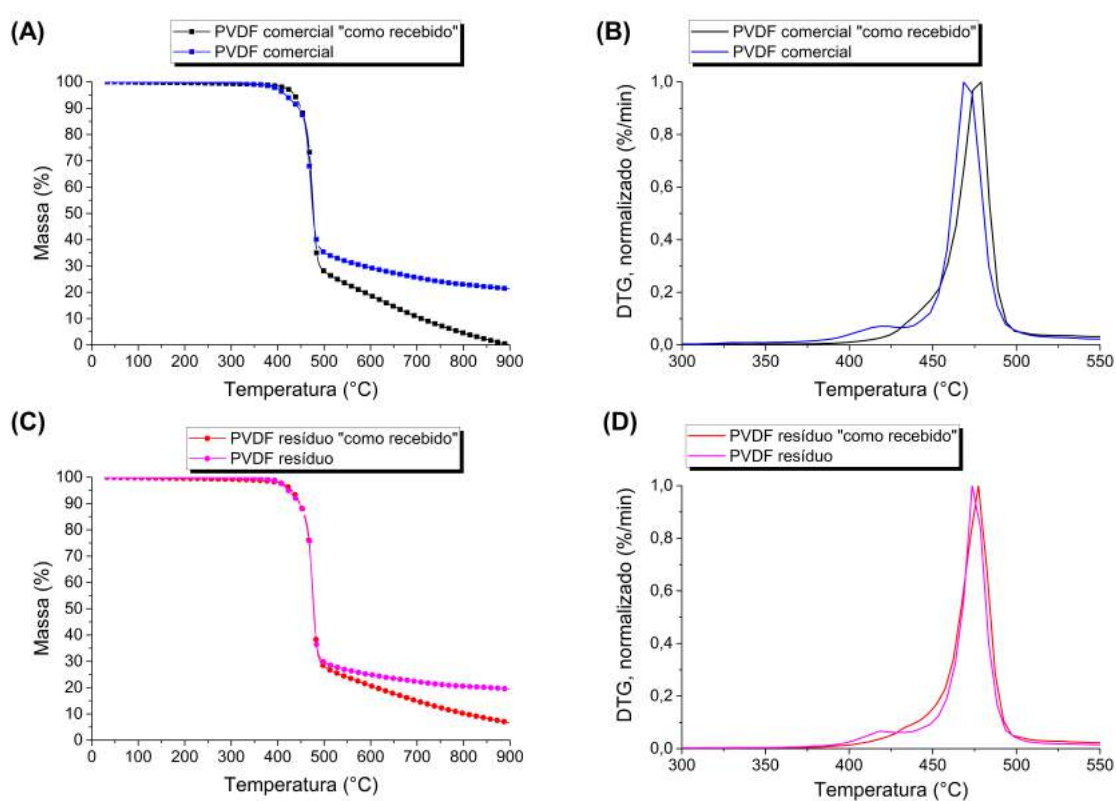


Figura 33: Curvas de TGA: (A) PVDF comercial "como recebido" (—) e de PVDF comercial (pós extrusão) (—); (C) PVDF resíduo "como recebido" (—) e PVDF resíduo (pós extrusão) (—). Curvas de DTG: (B) PVDF comercial "como recebido" (—) e PVDF comercial (pós extrusão) (—); (D) PVDF resíduo "como recebido" (—) e PVDF resíduo (pós extrusão) (—). Análises realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e parâmetros calculados com base na curva de TGA.

Os materiais processados apresentaram uma temperatura extrapolada de início de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ) aproximadamente igual a  $380,6\text{ }^{\circ}\text{C} - 387,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A diferença entre as  $T_{\text{onset}}$  dos materiais "como recebidos" e dos extrusados foi significativa, apresentando

um desvio relativo entre 16% - 18%. De acordo com as curvas de TGA (Figura 33 (A) e (C)) dos materiais processados, é também possível verificar que as amostras processadas resultaram na formação de um maior teor de resíduo (%Resíduo) a 900 °C quando comparado aos materiais antes do processamento.

Tabela 10: Valores de  $T_{onset}$ ,  $T_{máx}$  e %Resíduo na temperatura de 900°C obtidos por meio da curva de DTG das amostras de PVDF comercial “como recebido” e PVDF resíduo “como recebido”.

<b>Amostra</b>	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx.1}$ (°C)	$T_{início\ 2^{o}\ estágio}$ (°C)	$T_{máx.2}$ (°C)	<b>%Resíduo (a 900°C)</b>
<b>PVDF<sub>comercial</sub></b>					
<b>“como recebido”</b>	463,8	----	----	476,8	0,01
<b>PVDF<sub>comercial</sub></b>	380,6	417,4	435,6	470,8	21,28
<b>PVDF<sub>resíduo</sub></b>					
<b>“como recebido”</b>	461,3	----	----	476,7	6,64
<b>PVDF<sub>resíduo</sub></b>	387,8	419	437,6	474,7	19,46

Segundo alguns autores (BOTELHO *et al.*, 2008), o grau de cristalinidade e a fase cristalina presente na amostra não influenciam no processo de decomposição térmica do material, uma vez que nessas altas temperaturas o polímero encontra-se no estado fundido e a memória térmica das fases cristalinas presentes na amostra estão apagadas.

Assim, o que podemos inferir sobre a influência do processamento é que, de acordo com os resultados de  $\overline{MFI}$  (Figura 30), este possivelmente provocou uma certa mudança estrutural nos materiais após a extrusão, como um certo grau de quebra de cadeia, por exemplo. A extensão em que ocorreu essa degradação (relacionado à quebra de cadeia) durante o processamento julga-se então, com base nos resultados apresentados, que foi suficiente para provocar uma certa redução na estabilidade térmica dos materiais. Para tirarmos maiores conclusões sobre a influência do processamento na estabilidade dos materiais processados, é necessário a realização de outras análises, como por exemplo a cromatografia de permeação em gel (GPC) para obtermos informações sobre a distribuição de massas molares nas amostras e sabermos quais são as características das cadeias após o processamento.

## 6.2. Efeito do Envelhecimento Térmico nas Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao processo de envelhecimento térmico que os materiais preparados por extrusão foram submetidos. Foi estudado o envelhecimento das seguintes amostras: PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, e PVDF reciclado, sendo este último composto pela mistura entre PVDF<sub>comercial</sub>/PVDF<sub>resíduo</sub> nas proporções (%massa) de 95/5, 80/20 e 50/50.

### 6.2.1. Avaliação Visual

A Figura 34 mostra a mudança no aspecto visual dos corpos de prova ao longo do período de exposição térmica a 130 °C ao qual foram submetidos. Nota-se uma visível alteração na coloração dos copos de prova. Ao longo do período de envelhecimento as amostras, inicialmente claras, passaram a apresentar uma coloração acastanhada, indicando a ocorrência de um possível processo oxidativo no estado sólido durante o período de exposição térmica. Uma vez que o envelhecimento foi realizado em estufa à 130 °C em presença de ar, o oxigênio contido na atmosfera difundiu-se através do material, iniciando o processo de oxidação. Suspeita-se que a coloração acastanhada presente nas amostras oxidadas seja devido à formação de uma possível estrutura conjugada (RICHTERS, 1969). Segundo alguns autores (HAWKINS, W L (BELL TELEPHONE LABORATORIES, 1964, FAYOLLE *et al.*, 2008), acredita-se que o processo de oxidação em estado sólido se concentre nas cadeias da fase amorfa, uma vez que a fase cristalina é uma região de baixa permeabilidade a moléculas de oxigênio.

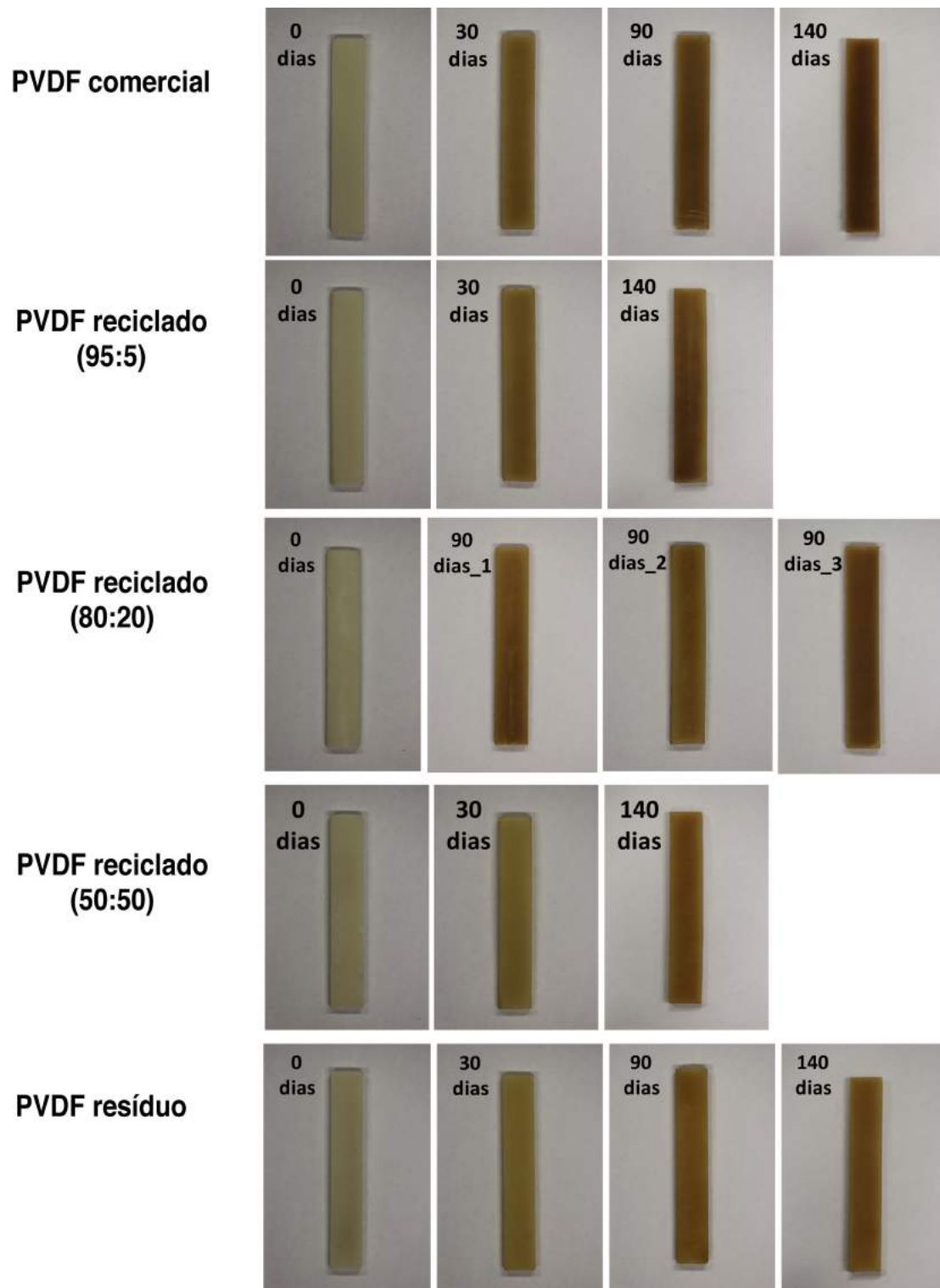


Figura 34: Característica visual dos corpos de prova de DMA ao longo do período de envelhecimento térmico a 130 °C.



## 6.2.2. Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR-ATR

Os espectros de FTIR-ATR das amostras antes e após os diferentes tempos de envelhecimento térmico são apresentados nas Figura 35 a Figura 38 a seguir.

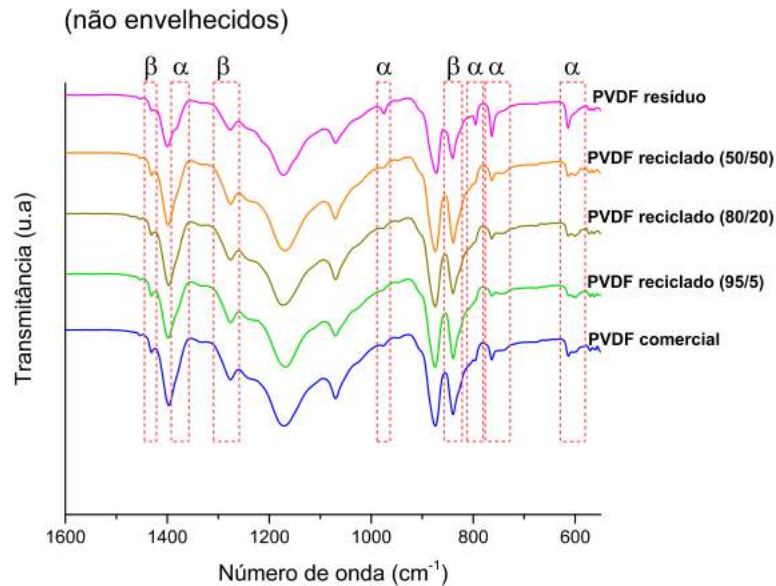


Figura 35: Espectros de FTIR-ATR das amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>residuo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes da exposição térmica a 130 °C.

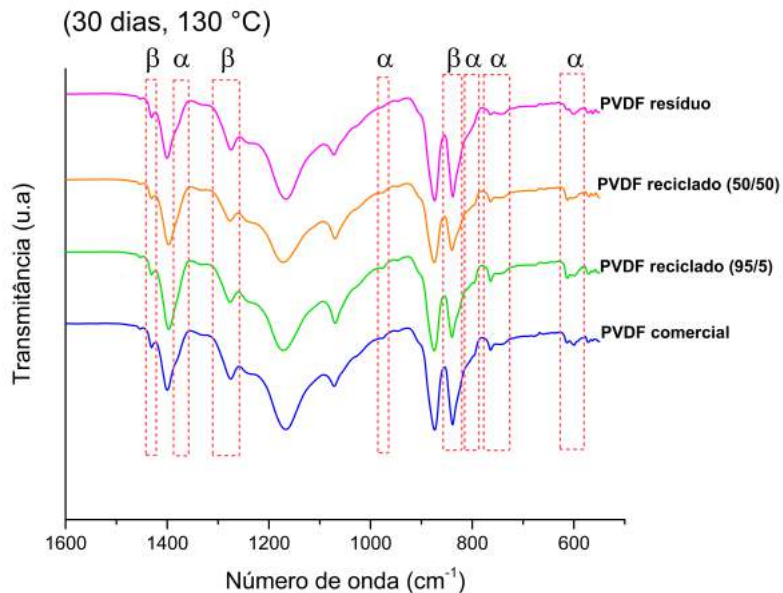


Figura 36: Espectros de FTIR-ATR das amostras após exposição térmica de 30 dias a 130 °C. (a) PVDF<sub>comercial</sub>, (b) PVDF reciclado (95/5), (c) PVDF reciclado (80/20), (d) PVDF reciclado (50/50) e (e) PVDF<sub>residuo</sub>.

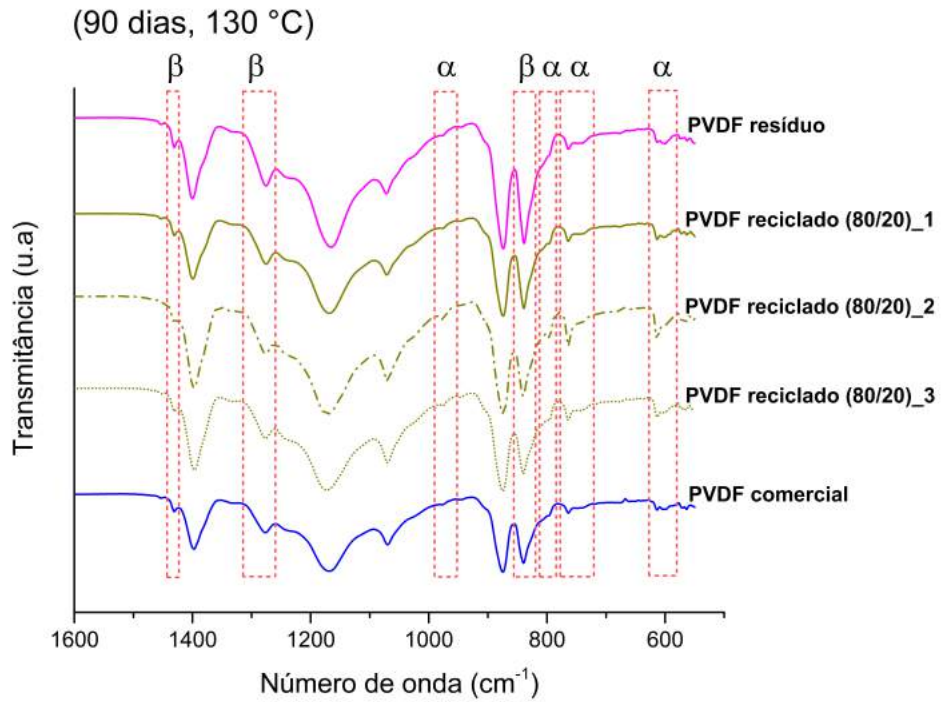


Figura 37: Espectros de FTIR- ATR das amostras após o período de 90 dias de exposição térmica a 130 °C. (a) PVDF<sub>comercial</sub>, (b) PVDF reciclado (80/20)\_3, (c) PVDF reciclado (80/20)\_2, (d) PVDF reciclado (80/20)\_1 e (e) PVDF<sub>resíduo</sub>.

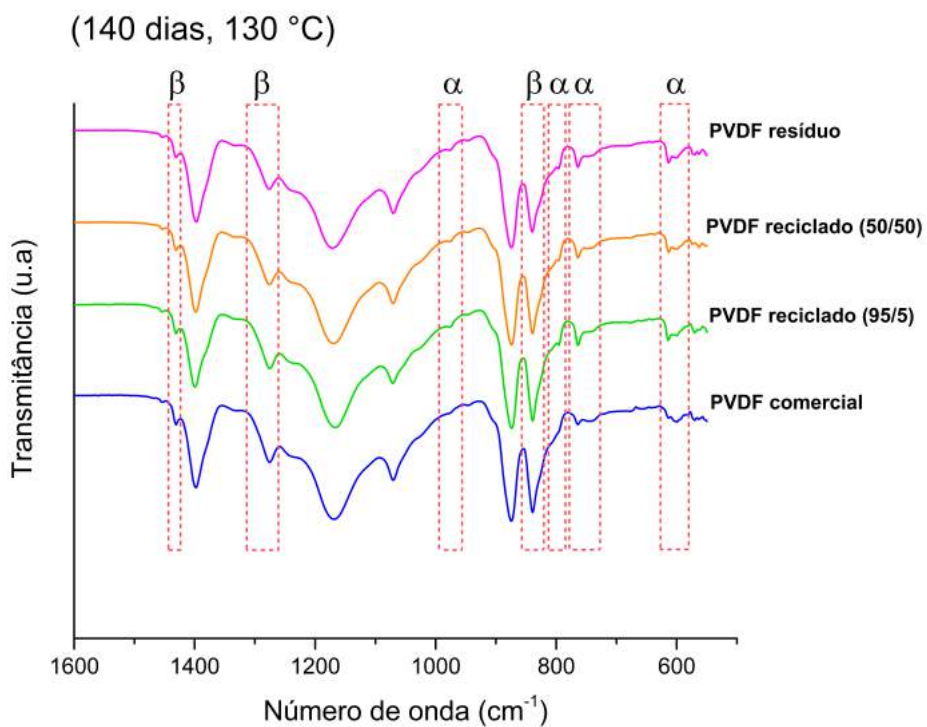


Figura 38: Espectros de FTIR-ATR das amostras após 140 dias de exposição térmica a 130 °C. (a) PVDF<sub>comercial</sub>, (b) PVDF reciclado (95/5), (c) PVDF reciclado (50/50) e (d) PVDF<sub>resíduo</sub>.

Por meio da análise dos espectros de FTIR-ATR, é possível notar que tanto as amostras não envelhecidas quanto as expostas ao envelhecimento térmico (130 °C) durante diferentes períodos de tempo (30, 90 e 140 dias) apresentaram em sua composição a coexistência das fases polimórficas  $\alpha$  e  $\beta$ . Essas amostras apresentaram uma fração em torno de 71% – 85% de fase  $\beta$ , como apresentado pelo gráfico da Figura 39. A alta fração de fase  $\beta$  presente nas amostras ao que tudo indica se dá devido às condições empregadas no processamento das amostras (temperatura de resfriamento de 80 °C utilizada na extrusão e a taxa de estiramento influenciam na taxa de cristalização das cadeias e com isso na fase formada (GREGORIO & CESTARI, 1994)) e à influência da temperatura a qual as amostras foram expostas durante o processo de envelhecimento.

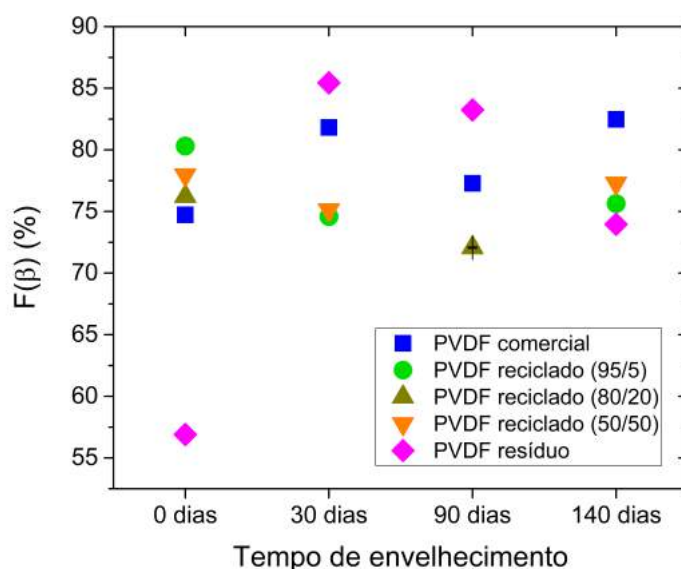


Figura 39: Fração de fase beta presente nas amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes e após a exposição térmica a 130 °C.

O envelhecimento, como foi observado pela análise visual das amostras, provoca um certo grau de oxidação das cadeias, sendo este confirmado pela presença de bandas na região de 3600  $\text{cm}^{-1}$  a 2600  $\text{cm}^{-1}$  e de 1900  $\text{cm}^{-1}$  a 1500  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de FTIR-ATR das amostras (Apêndice B). Nas regiões supracitadas, é possível observar a presença em torno 3018  $\text{cm}^{-1}$  de uma banda fraca referente à vibração de C–H de alcenos e em 1646  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda de fraca intensidade referente à vibração de C=C de alcenos conjugados. Em algumas amostras, é possível observar a presença de uma banda larga de baixa intensidade em 3314  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração de O–H devido à ligação de

hidrogênio intermolecular, resultante de associação “polimérica” (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). A intensidade dessa banda depende da concentração.

### 6.2.3. Difração de Raios-X

Os difratogramas das amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo e PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) são apresentados nas Figura 40 a Figura 44.

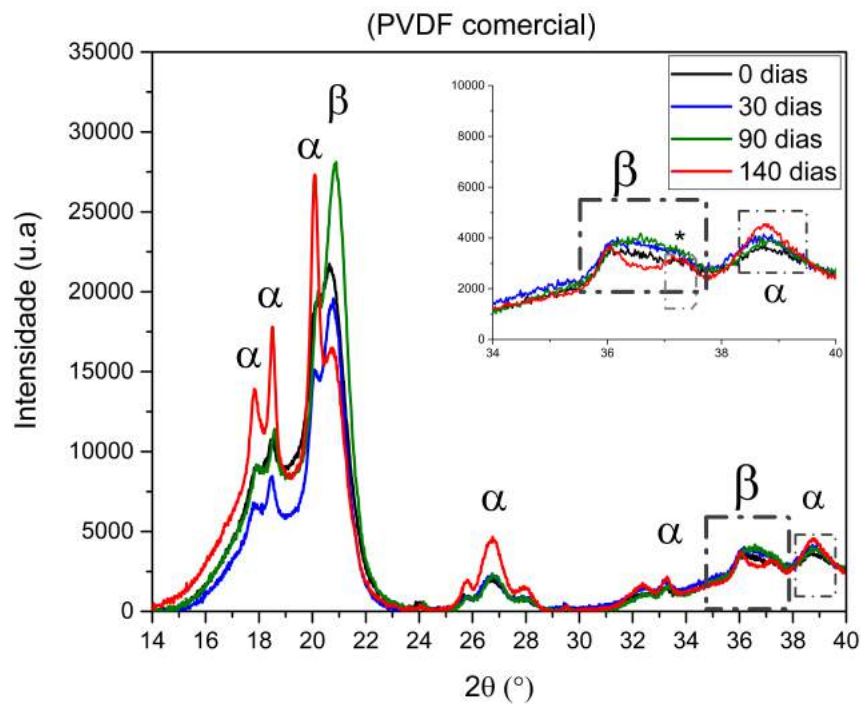


Figura 40: Difratogramas das amostras de PVDF<sub>comercial</sub> antes da exposição térmica (0 dias), após 30 dias, 90 dias e 140 dias de exposição a 130 °C.

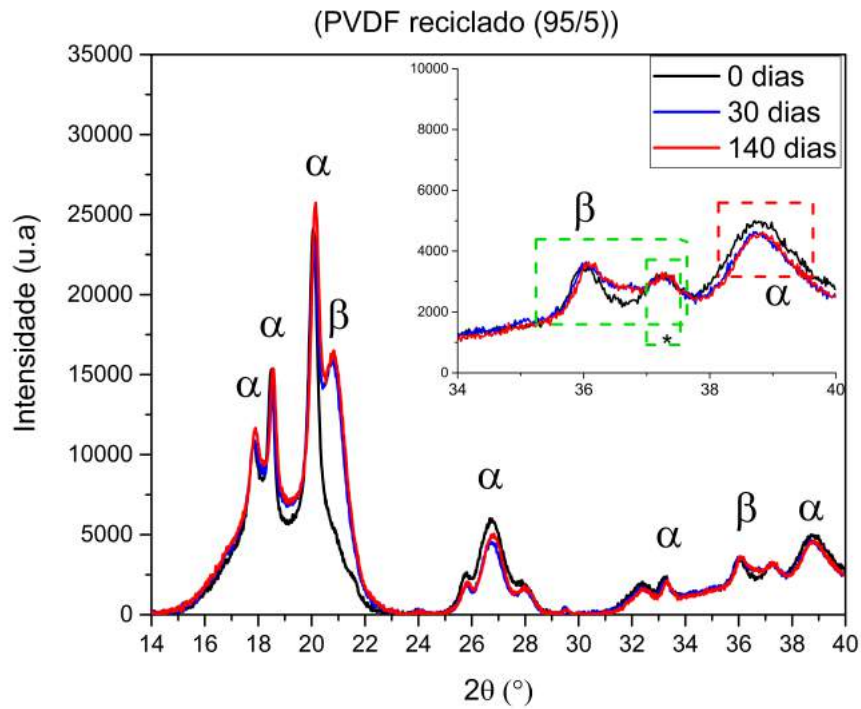


Figura 41: Difratogramas das amostras de PVDF reciclado (95/5) não expostas termicamente (0 dias), após 30 dias e 140 dias de exposição a 130 °C.

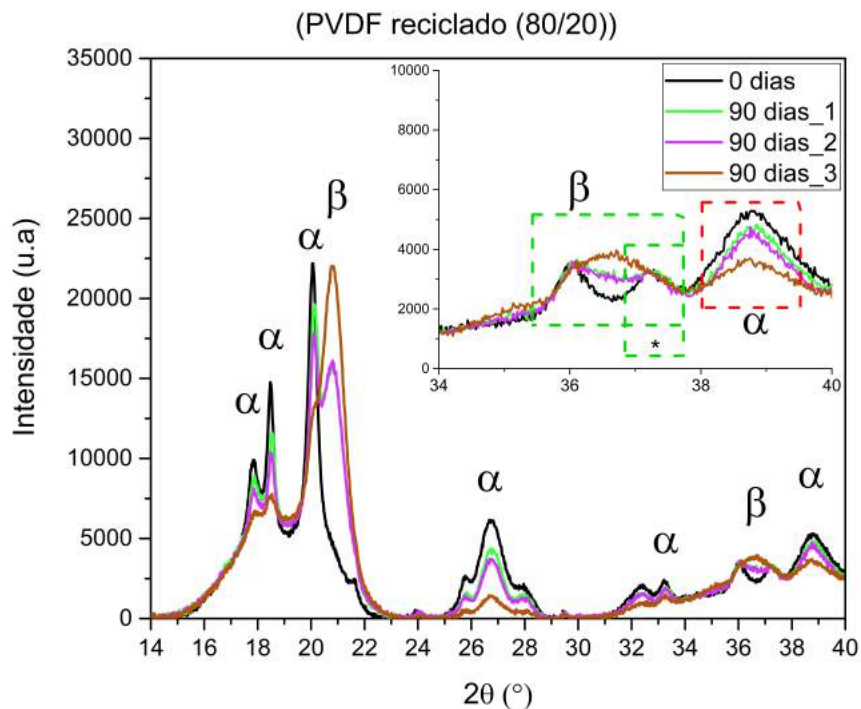


Figura 42: Difratogramas das amostras de PVDF reciclado (80/20) antes da exposição térmica (0 dias) e após 90 dias de exposição térmica a 130 °C (90 dias\_1, 90 dias\_2 e 90 dias\_3). O envelhecimento térmico das amostras de PVDF reciclado (80/20) foi realizado em triplicata.

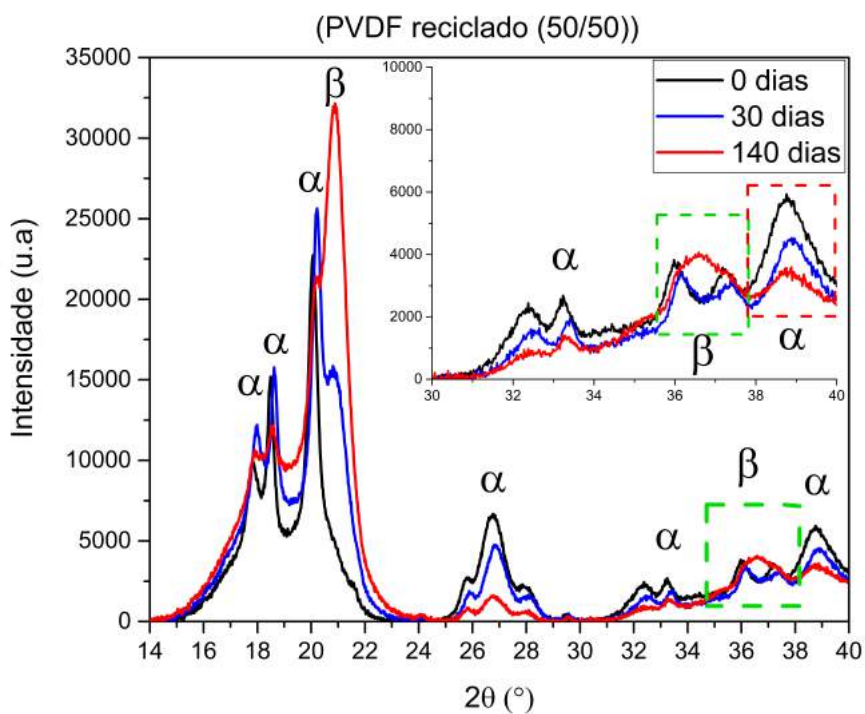


Figura 43: Difratomogramas das amostras de PVDF reciclado (50/50) não expostas ao envelhecimento térmico (0 dias), após 30 dias e 140 dias de exposição térmica a 130 °C.

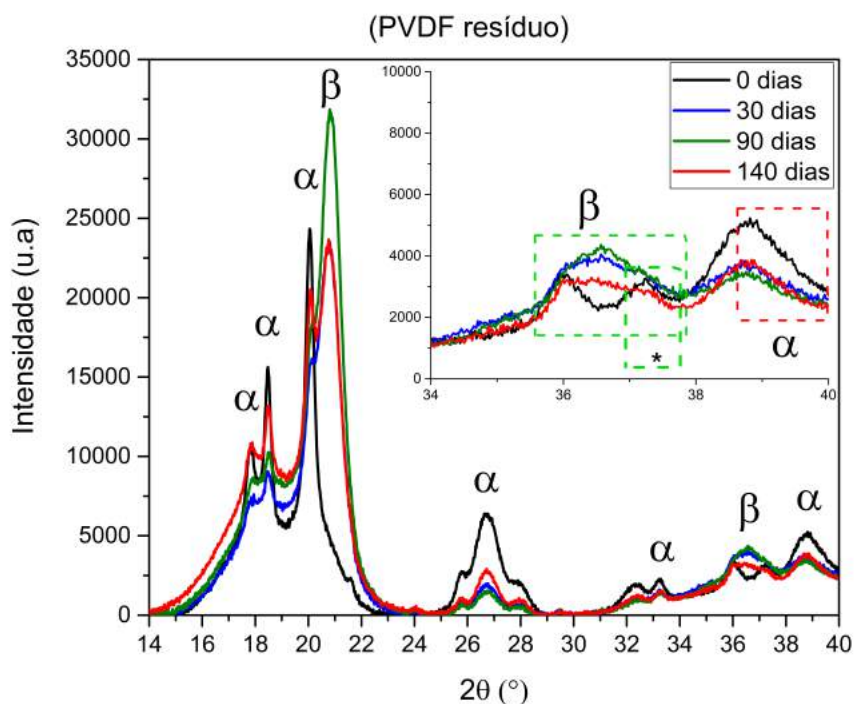


Figura 44: Difratomogramas das amostras de PVDF<sub>resíduo</sub> antes da exposição térmica (0 dias), após 30 dias, 90 dias e 140 dias de exposição a 130 °C.

Observa-se que ao longo do período em que as amostras são submetidas ao envelhecimento térmico na temperatura de 130 °C ocorrem transições de fase. No caso das amostras de PVDF reciclado (95/5), (80/20), (50/50) e PVDF<sub>resíduo</sub> (Figura 41 a 44, respectivamente) a transição de fase induzida termicamente é do tipo  $\alpha \rightarrow \beta$ . Já a amostra de PVDF<sub>comercial</sub> (Figura 40) apresentou transição de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  ao longo do período de envelhecimento estudado.

Assim como nos espectros de FTIR-ATR, os difratogramas mostram que mesmo após a exposição térmica prolongada, as amostras apresentam uma estrutura composta por misturas de fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

O aumento da quantidade de fase  $\beta$  ao longo do período de envelhecimento nas amostras de PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) é identificado nos difratogramas pelo aumento da intensidade dos picos em 20,9° (110) (200) e 36,3° (001), juntamente com a redução da intensidade dos picos característicos dos planos de reflexão da fase  $\alpha$ , principalmente os em 25,7° (120), 26,8° (021), 27,8° (111) e 38,8° (002). O comportamento inverso é observado na amostra de PVDF<sub>comercial</sub>, ocorrendo um aumento na intensidade dos picos da fase  $\alpha$  acompanhado da redução na intensidade dos picos cristalinos da fase  $\beta$ .

Ao analisar-se os difratogramas na região de  $2\theta$  entre 36°–38°, é possível notar que quando a amostra apresenta uma maior fração de fase  $\beta$  o pico característico dessa fase é mais largo e aparece em torno de 36,3°. Com o aumento da fração de cadeias com a conformação  $\alpha$  ocorre o surgimento de um pico em torno de 37,3°, o qual é associado ao plano (200) da fase  $\alpha$  (ABREU, 2012), juntamente com uma redução da intensidade da fase  $\beta$  (36,3°).

A análise de DRX mostrou ser mais sensível à presença da fase cristalina  $\alpha$  que a espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada. Essa sensibilidade da técnica refere-se ao poder de penetração do feixe na espectroscopia de FTIR-ATR ser geralmente menor que o do DRX (1-2  $\mu\text{m}$  (BAKER *et al.*, 2014)), sendo assim uma técnica de caracterização aplicada mais à superfície.

De posse dos resultados de DRX, é possível inferir que o período em que as amostras foram submetidas ao envelhecimento juntamente com a temperatura utilizada

são responsáveis por provocar uma cristalização no estado sólido nos materiais estudados, como foi observado pelas curvas de DSC e que serão discutidas mais à frente (Seção 6.2.5).

#### 6.2.4. Índice de Fluidiez – MFI

Na Figura 45, é apresentado o comportamento do índice de fluidiez das amostras ao longo do período em que estas foram expostas ao envelhecimento térmico em estufa a 130 °C.

É possível notar que antes da exposição térmica as amostras apresentam diferentes valores de  $\overline{MFI}$ , indicando que os materiais, quando no estado fundido, apresentam diferentes resistências ao fluxo. Nesses materiais, é possível notar uma certa tendência no aumento do  $\overline{MFI}$  com o aumento do teor de resíduo pós-industrial de PVDF na composição. Ou seja, quanto maior o teor de resíduo pós-industrial presente nas amostras, estas apresentam menor resistência ao fluxo (menos viscoso é o material).

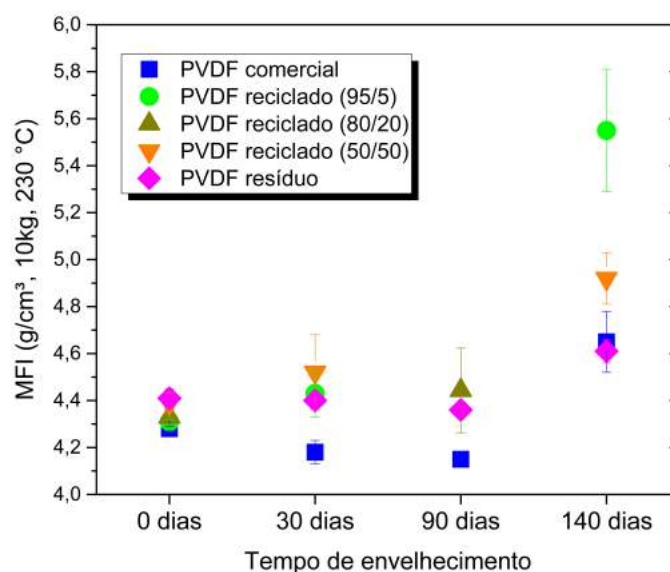


Figura 45: Gráfico da influência do tempo de envelhecimento nos valores de índice de fluidiez ( $\overline{MFI}$ ) das amostras extrusadas de PVDF comercial, PVDF reciclado (95/5), (80/20), (50/50) e PVDF resíduo.

Ao longo do período de envelhecimento é observado, em geral, um aumento nos valores de  $\overline{MFI}$  das amostras como apresentado pelo gráfico da Figura 45. Essa tendência é um indício, juntamente com a análise visual das amostras submetidas ao processo de



envelhecimento, de um processo de degradação atuante nos materiais quando estes são expostos por um longo período a 130 °C.

Sabe-se que o índice de fluidez (resistência ao fluxo) de um material polimérico no estado fundido é relacionado a alguns parâmetros como mobilidade molecular, quantidade de volume livre disponível entre as cadeias para permitir o movimento destas, densidade de nós-físicos presentes nas cadeias flexíveis e magnitude das forças intermoleculares entre as cadeias vizinhas.

Tendo em vista o que foi exposto, durante o envelhecimento térmico as amostras sofrem oxidação resultando na cisão aleatória de parte das cadeias. Esse processo de degradação resulta em um material, ao que tudo indica, com cadeias menores e que possuem uma maior mobilidade, devido a uma diminuição da densidade de nós-físicos, apresentando assim uma menor viscosidade quando no estado fundido (SHENOY & SAINI, 1986).

Por meio da análise dos resultados de índice de fluidez, foi possível observar que as amostras envelhecidas no estado fundido apresentaram um comportamento de fluidez ( $\overline{MFI}$ ) distinto do apresentado pelas amostras não envelhecidas (Figura 45). Esse comportamento pode indicar que o processo de termo-oxidação em estado sólido que atua nas cadeias das amostras de PVDF analisadas trata-se de um processo heterogêneo de cisão aleatória das cadeias da fase amorfa (FAYOLLE *et al.*, 2008).

Ainda segundo FAYOLLE *et al.* (2008), a cisão das cadeias da fase amorfa provocada pela termo-oxidação durante o processo de envelhecimento pode induzir mudanças morfológicas, relacionadas ao processo de cristalização química (“*chemicrystallization*”), no qual segmentos de cadeias originados da cisão das cadeias da fase amorfa são incorporados à fase cristalina (FAYOLLE *et al.*, 2008).

Tendo em vista o que foi exposto, as mudanças morfológicas observadas por meio dos difratogramas apresentados nas Figura 40 a Figura 44 dos materiais após serem expostos ao envelhecimento térmico podem ser explicadas pelo fenômeno da cristalização química, resultando assim no aumento do grau de cristalização das amostras ao longo do período de envelhecimento. A 130 °C, as cadeias do PVDF estão no estado

borrachoso, apresentando assim mobilidade suficiente para serem incorporadas à fase cristalina.

### 6.2.5. Calorimetria Diferencial por Varredura – DSC

A calorimetria diferencial por varredura (DSC) foi utilizada para determinar as temperaturas das transições térmicas ( $T_m$  e  $T_c$ ), estimar o grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) assim como também para identificação de fases cristalinas presentes nas amostras, antes e após o processo de envelhecimento. Segundo alguns autores (MARTINS *et al.*, 2014), a posição dos picos endotérmicos de fusão, juntamente com os resultados de DRX e FTIR-ATR, permite a identificação das fases cristalinas do PVDF. Na Figura 46 são apresentadas as curvas de DSC das amostras expostas ao processo de envelhecimento térmico a 130 °C.

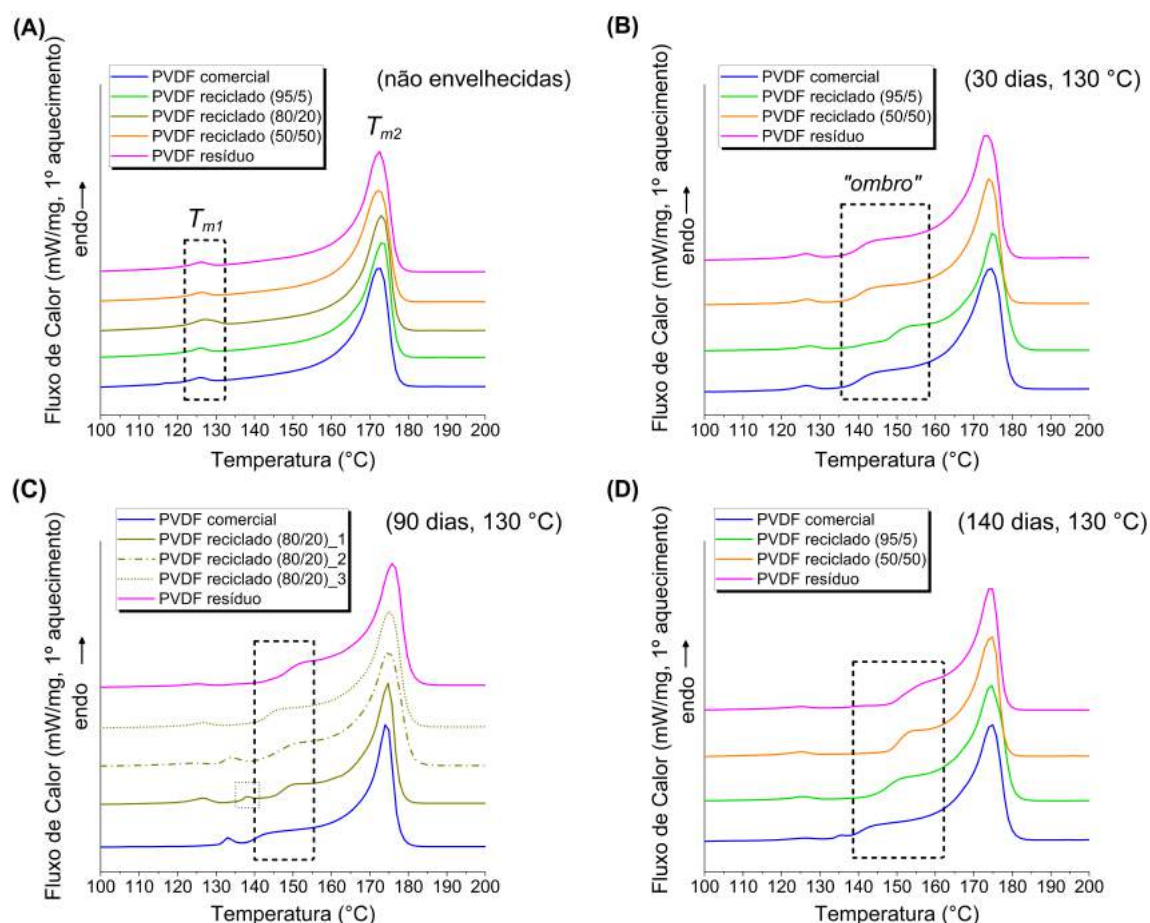


Figura 46: Curvas de DSC das amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95:5), (80:20) e (50:50) antes (A) e após o envelhecimento térmico de 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D) a 130 °C.

Já na Tabela 11 são apresentados os valores de  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_c$ ,  $T_g$ ,  $\Delta H_f$ . Os valores de  $T_g$  foram determinados via análise dinâmico-mecânica a 1Hz.

Tabela 11: Valores de  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_c$ ,  $T_g$  e  $\Delta H_f$  das amostras antes e após exposição térmica a 130 °C.  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_c$  e  $\Delta H_f$  foram determinados por meio das curvas de DSC referentes ao primeiro ciclo de aquecimento e de resfriamento.  $T_g$  foi determinada por DMA a 1 Hz.

Amostra de PVDF	Tempo (dias)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_g$ (°C) (DMA)	$\Delta H_f$ (J/g)
comercial	0	126,2±0,4	173,1±1,1	145,2±0,4	-36,9±0,2	45,40±0,87
	30	126,6±0,1	174,4±0,7	145,5±0,4	-38,0±0,3	48,11±0,36
	90	133,0±0,1	174,4±0,7	144,9±0,1	-37,9±0,0	56,11±6,90
	140	125,8	174,2±0,7	145,4±0,3	-37,3±0,2	51,82±1,77
reciclado (95:5)	0	126,3±0,6	173,3±0,1	144,8±0,6	-37,9±0,4	45,26±0,33
	30	127,1±0,4	174,7±0,5	145,0±0,6	-37,8±0,1	50,22±4,26
	140	125,9±0,4	174,7±0,3	145,4±0,3	-37,3±0,6	54,18±3,81
reciclado (80:20)	0	127,4±0,6	172,9±0,4	146±0,7	-37,6±0,1	45,15±0,08
	90_1	126,4±0,1	174,4±0,6	145,8±0,1	-37,7±0,0	57,84±3,87
	90_2	133,6±0,1	174,7±0,2	145,6±0,5	-37,6±0,3	51,85±2,94
	90_3	126,5±0,1	174,8±0,4	145,4±0,4	-37,5±0,1	54,36±3,19
reciclado (50:50)	0	126,2±0,1	172,7±0,9	146,3±0,1	-37,7±0,0	44,29±0,69
	30	127,1±0,4	174,6±0,8	146,2±0,5	-37,6±0,4	50,59±2,43
	140	125,2±0,1	174,5±0,2	146,4±0,1	-37,0±0,0	51,48±1,80
resíduo	0	126,4±0,7	173,2±0,9	146,7±0,4	-37,3±0,1	45,29±2,38
	30	126,5±0,3	173,6±0,7	147,0±0,5	-37,8±0,0	50,93±0,13
	90	125,4±1,0	175,6±0,5	145,9±0,3	-37,5±0,1	50,88±2,28
	140	127,5±3,4	174,4±0,1	146,7±0,1	-37,2±0,3	53,26±2,20

Por meio da análise das curvas de DSC, é possível observar tanto nas curvas das amostras não envelhecidas (Figura 46 (A)) quanto nas das amostras expostas ao envelhecimento térmico (Figura 46 (B), (C) e (D)) a presença de um pico endotérmico ( $T_{m1}$ ) em torno de 125,2 °C – 127,5 °C. Esse pico, como discutido anteriormente na seção 6.1.4, pode ser atribuído à presença de PEAD na composição das amostras. É possível notar uma diminuição da altura desses picos ao longo do período que a amostra fica exposta à temperatura.

As amostras não envelhecidas e envelhecidas (Figura 46) apresentam ainda um segundo pico endotérmico de alta intensidade ( $T_{m2}$ ) em torno de 172,7 °C – 175,6 °C, referente à fusão das cadeias do domínio cristalino do PVDF. Segundo alguns autores (MARTINS *et al.*, 2014), a temperatura de fusão cristalina das fases  $\alpha$  e  $\beta$  ocorrem entre 167 °C – 172 °C, sendo então recomendado a utilização do DSC não para distinguir fases, mas sim para calcular o grau de cristalinidade das amostras.

A largura do pico endotérmico de mais alta intensidade ( $T_{m2}$ ) nas curvas de DSC das amostras não envelhecidas (Figura 46 (A)) segundo os resultados de difração de raios-X e FTIR-ATR (Figura 40 a Figura 44 e Figura 35, respectivamente) pode estar relacionado à presença de mais de uma fase cristalina, no caso fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

Com o aumento do período de exposição térmica, observa-se nas curvas de DSC, apresentadas nas Figura 46 (B) a (D), a presença de um “ombro” no pico endotérmico principal ( $T_{m2}$ ). Segundo alguns autores (NAKAGAWA & ISHIDA, 1973) esse ombro pode ser atribuído à fusão de duas fases cristalinas diferentes, decorrente do polimorfismo conhecido desse material. Assim, de acordo com os resultados de DRX (Figura 40 a 44) e de posse dos resultados de DSC, a presença do “ombro” nos picos endotérmicos nas curvas de DSC indica a ocorrência de um processo de cristalização que ocorre durante o período de envelhecimento térmico do material, podendo ser atribuído, em geral, à fusão de cristalitos da fase  $\beta$  que se formaram durante o processo de envelhecimento.

Comparando os resultados de DRX com os de DSC, é possível inferir que nas amostras de PVDF comercial o pico de  $T_{m2}$  corresponde a uma maior contribuição de cristais tanto de fase  $\alpha$  como  $\beta$  e que o ombro que aparece com o tempo de envelhecimento corresponde ao aumento de cristais da fase  $\alpha$ . Nas amostras de PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) assim como na amostra de PVDF reciclado, o pico endotérmico

principal (tanto antes como após o envelhecimento) pode ser atribuído à fusão da fase  $\alpha$ , enquanto o “ombro” corresponde à fusão dos cristalitos da fase  $\beta$ , formados durante o envelhecimento.

De posse das entalpias de fusão das transições endotérmicas medidas por DSC, foi possível calcular o grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) das amostras antes e após o envelhecimento térmico e comparar os valores com os obtidos pela difração de raios-X. A Figura 47 apresentada a seguir mostra o comportamento do grau de cristalinidade obtidos pelas duas diferentes técnicas.

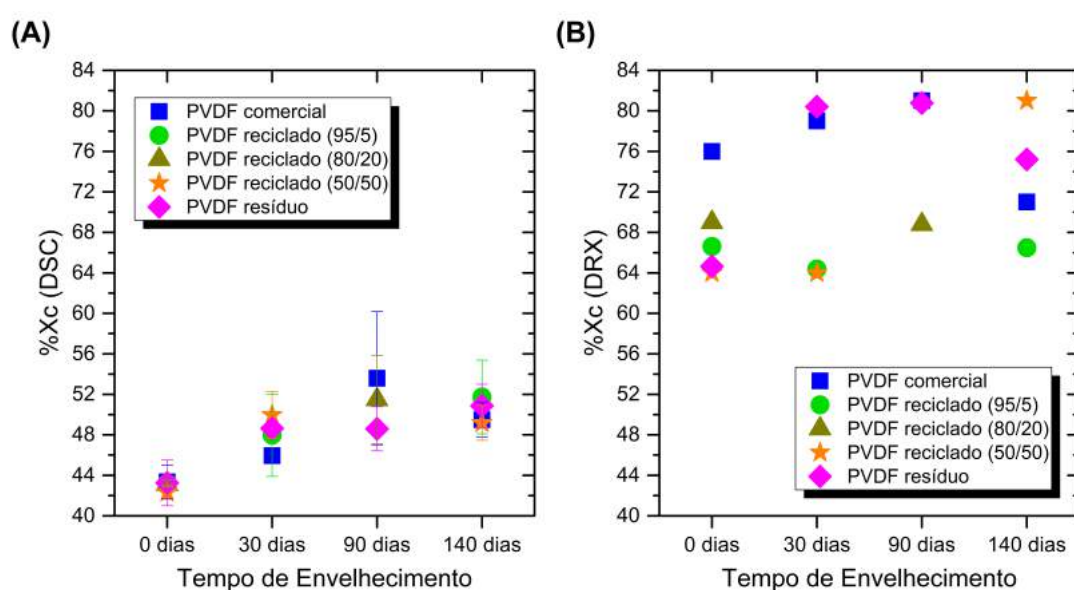


Figura 47: Grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) calculado por meio das curvas de DSC (A) e pelos difratogramas (B) das amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes e após o envelhecimento térmico a 130 °C.

O grau de cristalinidade das amostras apresenta uma tendência de aumento com o aumento do período de envelhecimento, indicando assim que o processo de termo-oxidação, comentado anteriormente, sofrido pelas amostras pode ser o responsável por desencadear um processo de cristalização. Como o envelhecimento da amostra de PVDF reciclado (80/20) foi realizado em triplicata, foi possível avaliar a dispersão nos valores do grau de cristalinidade resultada da variação gerada pelo próprio processo de envelhecimento térmico que a amostra foi sujeitada. Com base nos resultados de  $\%X_c$  dessas amostras, é possível perceber que o processo de envelhecimento apresenta uma variação significativa, não atuando de uma forma regular (homogênea).

## 6.2.6. Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivativa – TGA/DTG

A análise termogravimétrica e a termogravimetria derivativa (TGA/DTG) foram utilizadas com o intuito de avaliarmos a estabilidade térmica das amostras em relação ao período em que estas foram expostas ao envelhecimento a 130 °C e ao teor de resíduo pós-industrial presente em suas composições. Na Figura 48 e Figura 49 são apresentadas as curvas de TGA e DTG respectivamente das amostras analisadas.

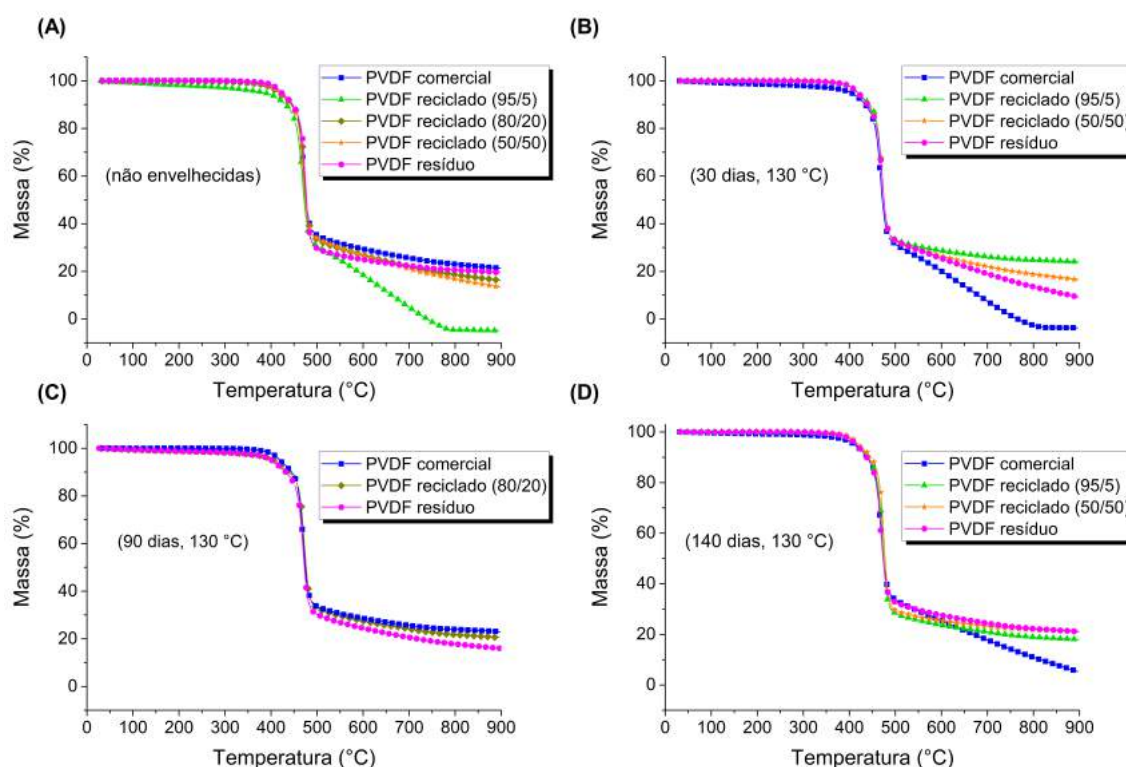


Figura 48: Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes da exposição térmica (A), após a exposição térmica (130 °C) de 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D).

As curvas de TGA de ambas as amostras antes e após o envelhecimento térmico apresentam uma estabilidade térmica relativamente similar até aproximadamente 362 °C – 389 °C, exibindo uma perda de massa de 1%. De acordo com as curvas de DTG, os materiais analisados apresentam dois estágios principais de perda de massa ao invés de apenas um estágio, como exibido nas curvas de TGA. O primeiro estágio ocorre entre aproximadamente 411,7 °C – 419 °C, correspondendo à perda de HF da cadeia do polímero (LOGINOVA *et al.*, 1983) e o segundo se inicia acima de 450 °C e a máxima

perda ocorre entre 465,5 °C – 474,5 °C, sendo característica da decomposição da cadeia principal devido à quebra da ligação -H<sub>2</sub>C – CF<sub>2</sub>- (O'SHEA *et al.*, 1990). O primeiro estágio corresponde a uma perda de aproximadamente 5% - 6% de massa de amostra, enquanto o segundo estágio corresponde a 60,5% – 66,6% de massa.

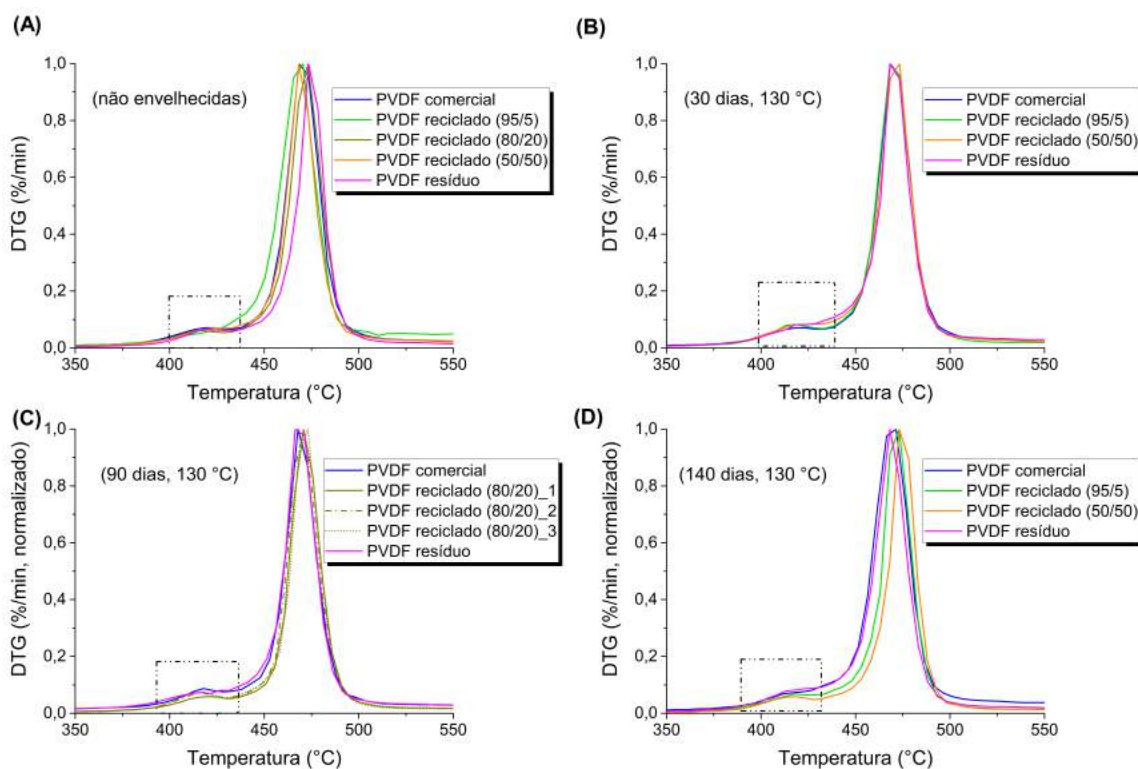


Figura 49: Curvas de DTG de amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes do envelhecimento térmico a 130 °C (A), após 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D) de envelhecimento à 130 °C.

De acordo com as curvas de TGA (Figura 48), também foi possível observar que acima de 500 °C a curva de perda de massa tende a uma estabilidade devido à formação de um resíduo (em torno de 16% - 22%), o qual apresenta alta estabilidade térmica a altas temperaturas e que pode ser explicada devido à formação de uma estrutura poliaromática (O'SHEA *et al.*, 1990).

De uma forma geral, pode-se dizer que o processo de envelhecimento e a quantidade de resíduo pós-industrial presente nas amostras não apresentaram uma influência significativa para alterar a estabilidade térmica das amostras, pois a diferença percentual da temperatura extrapolada de início de perda de massa ( $T_{onset}$ ) foi de até 1%. Ou seja, o processo de termo-oxidação o qual é um processo controlado pela difusão do

O<sub>2</sub> (g) não foi suficiente, no período de tempo e na temperatura estudada, para provocar grandes variações no que diz respeito à estabilidade térmica das amostras de PVDF analisadas. O grau de cristalinidade e a fração de fase cristalina presentes nas amostras tanto antes quanto após o envelhecimento térmico mostraram que não apresentam influências na estabilidade térmica das amostras. Segundo alguns autores (BOTELHO *et al.*, 2008) em altas temperaturas em que ocorrem a decomposição térmica do PVDF o material encontra-se no estado fundido e nesse estado a memória térmica da amostra foi apagada.

### 6.2.7. Análise Dinâmico-Mecânica – DMA

As transições ou relaxações viscoelásticas dos materiais antes e após o envelhecimento térmico foram investigadas por DMA, devido à maior sensibilidade desta técnica para detectar as transições secundárias resultantes de processos de relaxação das cadeias poliméricas quando comparado ao DSC. As relaxações secundárias, com exceção da T<sub>g</sub>, apresentam uma mudança de calor específico muito menor que as transições de primeira ordem (T<sub>m</sub> e T<sub>c</sub>), não havendo assim calor associado a essas transições (MENCZEL & PRIME, 2008). Em polímeros semicristalinos, o conhecimento das relaxações viscoelásticas é de grande importância tecnológica, pois é sabido que nesses polímeros existem relaxações secundárias entre as temperaturas de T<sub>m</sub> e T<sub>c</sub> que são associadas à resistência dos termoplásticos, resistência ao impacto, à taxa de difusão de gases e líquidos de baixa massa molar, dentre outros (MENCZEL & PRIME, 2008).

Nas Figura 50 aFigura 52, são apresentadas as curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ), módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E') das amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes e após o envelhecimento térmico a 130 °C.

Pela análise das curvas de  $\tan \delta$  (Figura 50), é possível notar que os materiais analisados apresentam três transições secundárias:  $\beta$ ,  $\beta'$  e  $\alpha_c$ . A relaxação  $\beta$  (-40 °C – -30°C) corresponde à relaxação das cadeias da fase amorfa devido à movimentação de curto alcance de segmentos de cadeias, sendo atribuída à temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). A relaxação  $\beta'$  ocorre na fase amorfa do PVDF entre 0 °C – 30 °C e segundo



MEKHILEF, (2001) é atribuída à dobra das cadeias (“*fold motion*”) associadas a domínios cristalinos. Já a relaxação  $\alpha_c$  ocorre entre 80 °C – 110°C e acredita-se estar relacionada a mudanças conformacionais das cadeias da fase cristalina (WORMALD, 2005). Essa relaxação é influenciada pela espessura da lamela (MENCZEL & PRIME, 2008) e segundo alguns autores (MENCZEL & PRIME, 2008) pode também estar relacionado a um processo de fase amorfa que envolve movimento cooperativo e deformação da rede cristalina.

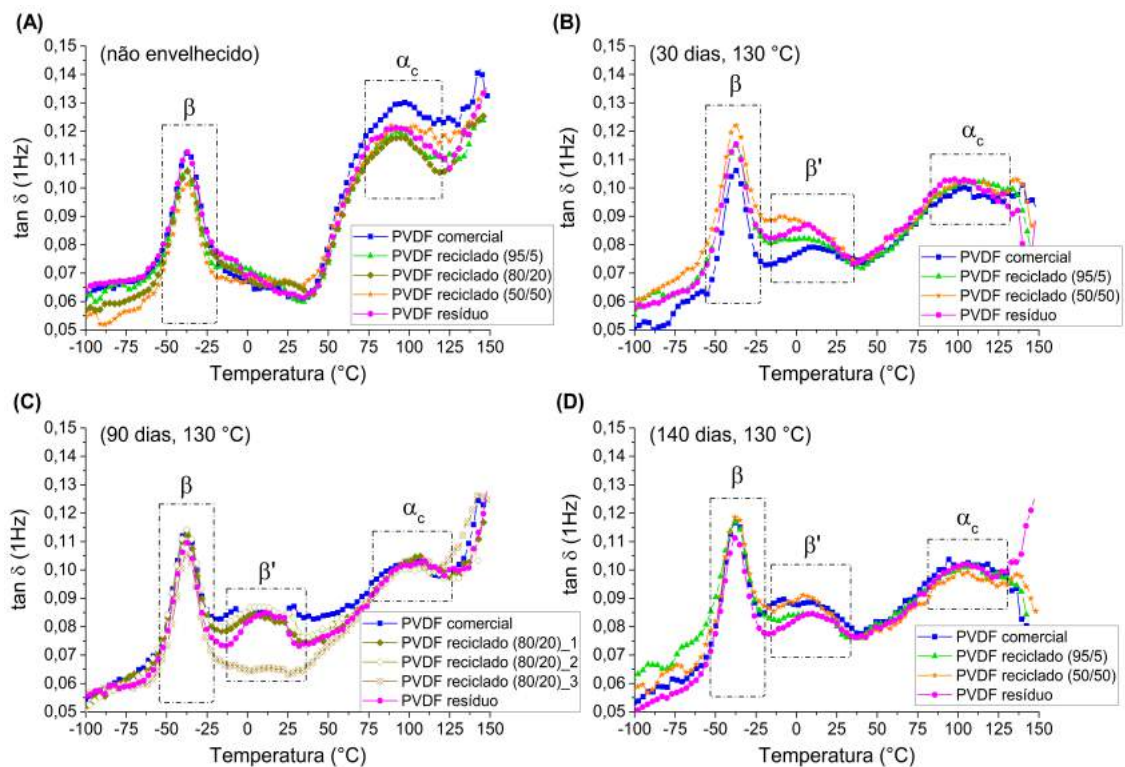


Figura 50: Curvas do fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura das amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) não envelhecidas (A), envelhecidas termicamente durante 30 dias (B), 90 dias (C) e 140 dias (D) à 130 °C.

A relaxação  $\beta$  correspondente ao pico de máxima intensidade da curva de  $\tan \delta$  o qual é associado à  $T_g$  e que marca a transição de estado vítreo-borrachoso. Essa transição vítro – borrachosa é caracterizada pela queda acentuada do  $E'$  nos gráficos da Figura 52 e pelo máximo da curva de  $E''$  (Figura 51). Os valores do módulo de perda ( $E''$ ) são atribuídos à dissipação de energia mecânica na forma de calor associada a movimentos micro-Brownianos de segmentos da cadeia principal (SILVA *et al.*, 2016).

Em relação ao efeito do período de exposição térmica nas propriedades viscoelásticas dos materiais analisados, foi possível observar, com o passar do tempo de envelhecimento, um aumento da amplitude das relaxações do tipo  $\beta'$ , acompanhado por uma redução na amplitude das relaxações  $\alpha_c$ . Esse comportamento pode ser explicado por um relativo aumento no grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) das amostras ao longo do envelhecimento, como foi observado pelos resultados de DRX e DSC, sendo assim necessário uma maior energia para vencer as forças intermoleculares existentes entre as cadeias para que as relaxações ocorram.

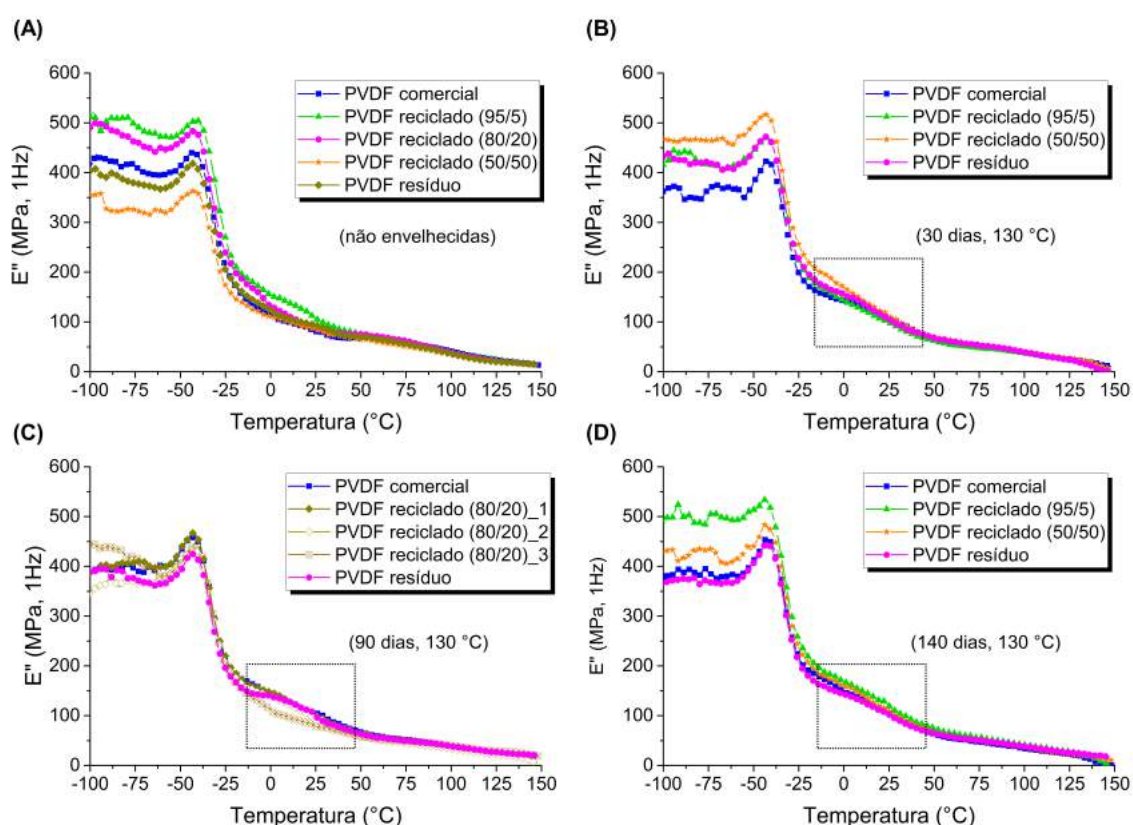


Figura 51: Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura das amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50).

Segundo o modelo proposto por FAYOLLE et al. (2008) para explicar a cristalização em polímeros semicristalinos induzida por degradação (no contexto de termo-oxidação), a cisão das cadeias, da região amorfa, provocada durante o processo de envelhecimento é responsável por reduzir o número de pontos de “nós-físicos” (também conhecido como emaranhados ou “*entanglements*”) na estrutura polimérica, resultando assim em cadeias com maior grau de mobilidade. Parte das cadeias, de alta mobilidade,

resultantes do processo de cisão são incorporadas na fase cristalina, refletindo em um aumento da espessura das lamelas e conseqüentemente no aumento do grau de cristalinidade. Esse mecanismo proposto por FAYOLLE et al. (2008) está de acordo com os resultados das caracterizações das amostras obtidos até então, contudo não explica o aumento da mobilidade das cadeias amorfas associadas à fase cristalina ( ou fase amorfa constricta), identificado pelo aumento da amplitude da relaxação  $\beta'$  (curva de  $\tan \delta$ , Figura 50), do  $E''$  (Figura 51) e pela diminuição da amplitude do  $E'$  (Figura 52) na faixa de temperatura de 0°C a 30°C.

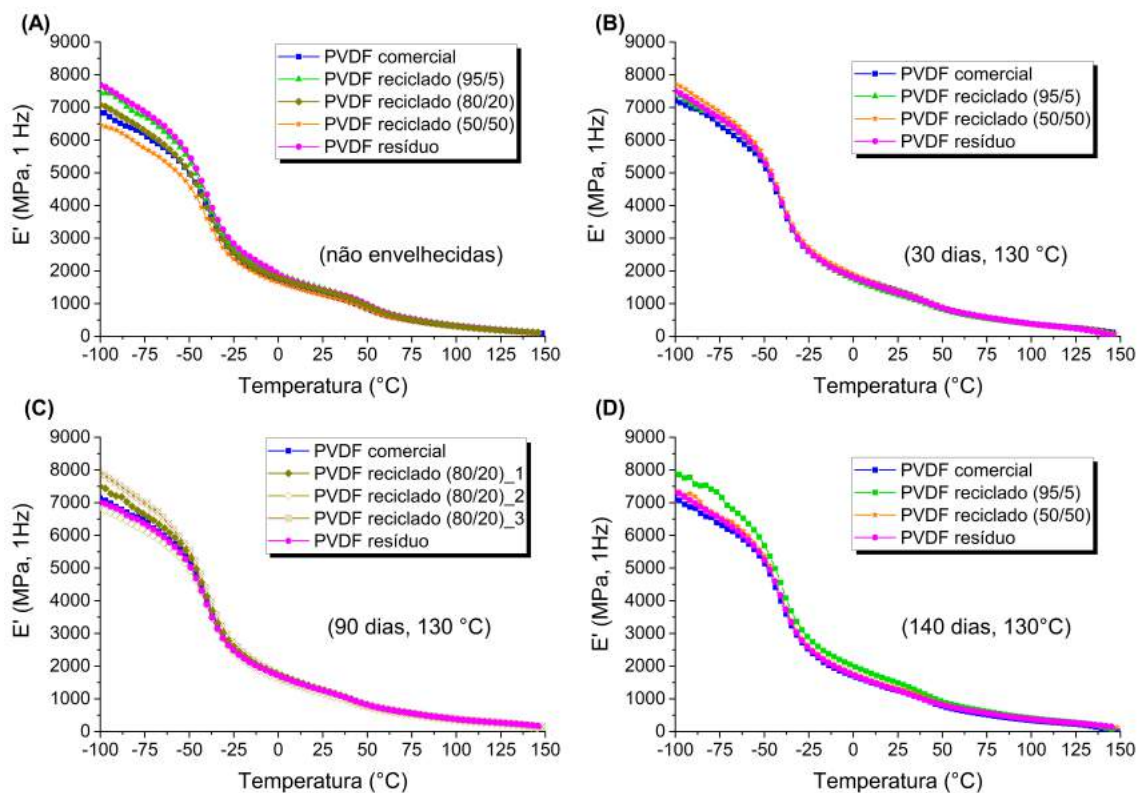


Figura 52: Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura das amostras de PVDF comercial, PVDF residual, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50).

São escassos os trabalhos que se dedicam ao estudo do processo de envelhecimento de PVDF a nível micro-estrutural. Contudo o que podemos, no momento, inferir sobre o relativo aumento da amplitude da relaxação  $\beta'$  é que ela está relacionada a uma redução das forças secundárias entre cadeias adjacentes, resultando em um maior volume livre para realizar os movimentos de relaxação.

O mesmo comportamento de intensificação da relaxação  $\beta'$  com o tempo de envelhecimento foi observado por OLIVEIRA (2014) ao realizar o envelhecimento do PVDF em petróleo. Segundo OLIVEIRA (2014), esse efeito é decorrente da exposição térmica do material a longo prazo e está relacionada a movimentos moleculares de grupos de cadeias localizadas na superfície das lamelas.

De acordo com trabalhos realizados anteriormente (LEÃO, 2017, SILVA, 2014) sabe-se que o *grade* de PVDF utilizado no presente trabalho apresenta PEAD em sua composição, contudo não foram observadas pela análise de DMA as relaxações referentes a esse polímero. Provavelmente o PEAD está em baixa concentração na composição do fluoropolímero e as suas relaxações características são mascaradas pelas relaxações do PVDF.

Na Tabela 12, são apresentados os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e do módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 24 °C em função do período de envelhecimento. De acordo com os valores, é possível notar que não houve mudanças significativas nos valores de  $T_g$ , indicando que a cristalização ocorrida como resultado do processo de envelhecimento não foi considerada tão significativa a ponto de provocar uma redução na mobilidade das cadeias da fase amorfa. Já o  $E'$  apresentou uma leve tendência de queda ao longo do período de envelhecimento quando seu valor é comparado com os dos materiais não envelhecidos, indicando assim uma baixa extensão do grau de termo-oxidação sofrido pelos materiais, no período de tempo e na temperatura estudada. A redução de pontos de nós-físicos na estrutura do material, devido à termo-oxidação, não foi suficiente para provocar grandes alterações nos valores de  $E'$ .

Tabela 12: Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e módulo de armazenamento ( $E'$ ) determinados a 1Hz.

Amostra	Tempo de		$T_g$ (°C)	$E'$ (MPa, 24°C)
	Envelhecimento	(dias)		
PVDF comercial		0	$-36,9 \pm 0,2$	$1303,41 \pm 28,86$
		30	$-38,0 \pm 0,3$	$1367,17 \pm 58,51$
		90	$-37,9 \pm 0,0$	$1276,16 \pm 68,42$
		140	$-37,3 \pm 0,2$	$1250,81 \pm 12,72$
PVDF reciclado (95/5)		0	$-37,9 \pm 0,4$	$1428,87 \pm 53,71$
		30	$-37,8 \pm 0,1$	$1305,81 \pm 32,80$
		140	$-37,3 \pm 0,6$	$1463,04 \pm 70,57$
PVDF reciclado (80/20)		0	$-37,6 \pm 0,1$	$1328,64 \pm 119,56$
		90_1	$-37,7 \pm 0,0$	$1257,54 \pm 50,26$
		90_2	$-37,6 \pm 0,3$	$1209,47 \pm 60,11$
		90_3	$-37,5 \pm 0,1$	$1275,49 \pm 5,54$
PVDF reciclado (50/50)		0	$-37,7 \pm 0,0$	$1208,34 \pm 90,86$
		30	$-37,6 \pm 0,4$	$1313,145 \pm 151,78$
		140	$-37,0 \pm 0,0$	$1273,47 \pm 73,64$
PVDF resíduo		0	$-37,3 \pm 0,1$	$1459,055 \pm 33,52$
		30	$-37,8 \pm 0,0$	$1219,97 \pm 182,33$
		90	$-37,5 \pm 0,1$	$1359,895 \pm 120,68$
		140	$-37,2 \pm 0,3$	$1323,32 \pm 66,27$

### 6.2.8. Ensaios Mecânicos de Tração

Para obtermos informações a respeito do comportamento das propriedades mecânicas como módulo de elasticidade ( $E$ ), tensão no limite de escoamento e deformação no limite de escoamento, dos materiais analisados antes e após o período de envelhecimento térmico foram realizados ensaios mecânicos de tração. Na Figura 53, são apresentadas as curvas representativas de tensão *versus* deformação das amostras

ensaiadas antes e após o envelhecimento. No Apêndice C, são apresentadas todas as curvas obtidas nos ensaios de tração das amostras utilizadas para os cálculos dos parâmetros supracitados.

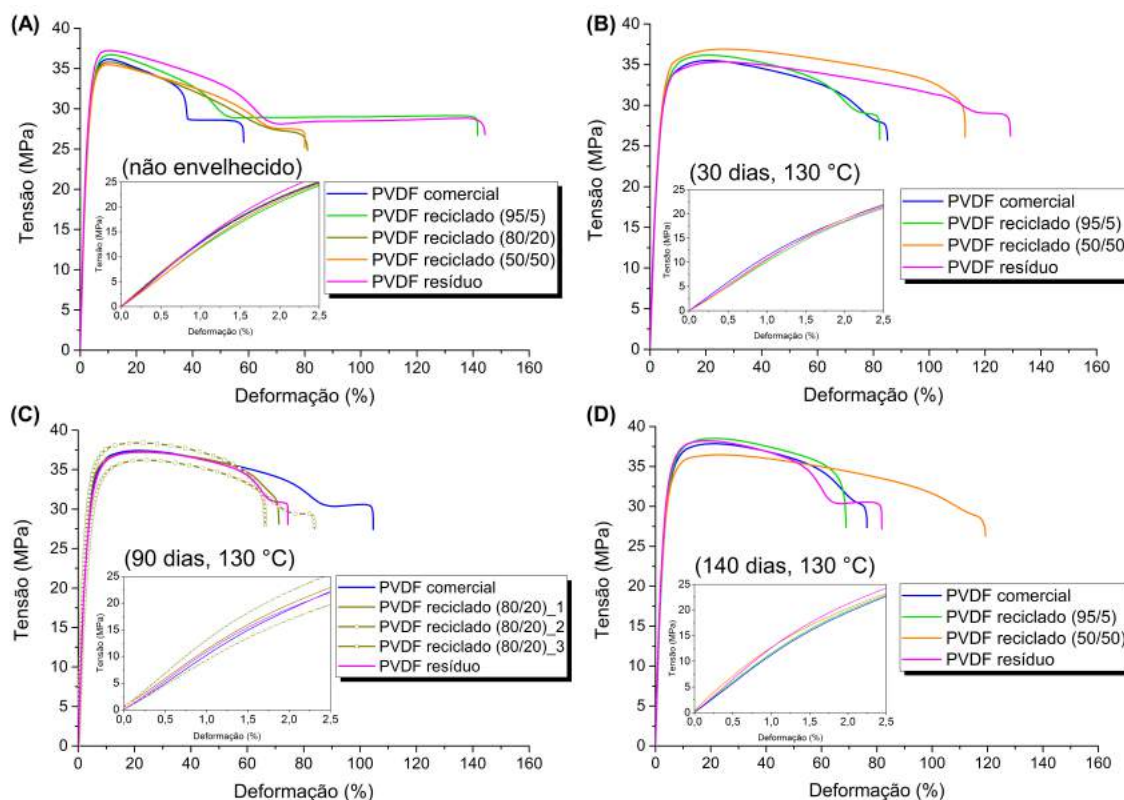


Figura 53: Curvas de engenharia de tensão *versus* deformação (50 mm/min) das amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95/5), (80/20) e (50/50) antes do envelhecimento térmico (B), após 30 dias (A), 90 dias (C) e 140 dias (D) de envelhecimento térmico a 130 °C.

Segundo a norma ASTM D638-10, como não foi observado a presença de linearidade na região elástica das amostras ensaiadas tanto antes quanto após o envelhecimento optou-se por calcular o módulo secante do material a 1,5% de deformação.

Analisando as curvas de tração, é possível observar, independente do período de envelhecimento, uma grande dispersão nos valores de deformação na ruptura dos materiais analisados. O mesmo comportamento foi observado por (OLIVEIRA, 2014). Como ainda são muito escassos os trabalhos em relação ao comportamento apresentado pelo PVDF, OLIVEIRA (2014) comenta que esse comportamento é intrínseco desse polímero, devido às forças intermoleculares presentes em sua estrutura.

Conforme os gráficos das Figura 54 (A) e (B), é possível observar uma tendência na redução do módulo secante, acompanhado de um aumento dos valores de deformação no limite de escoamento das amostras ao longo do período em que estas são expostas ao envelhecimento térmico. Após o período de 30 dias, nota-se que a deformação no limite de escoamento tende a estabilizar (Figura 54 (B)). Em relação à tensão máxima no escoamento, esta exibe uma tendência crescente de aumento dos valores, como observado no gráfico da Figura 54 (C).

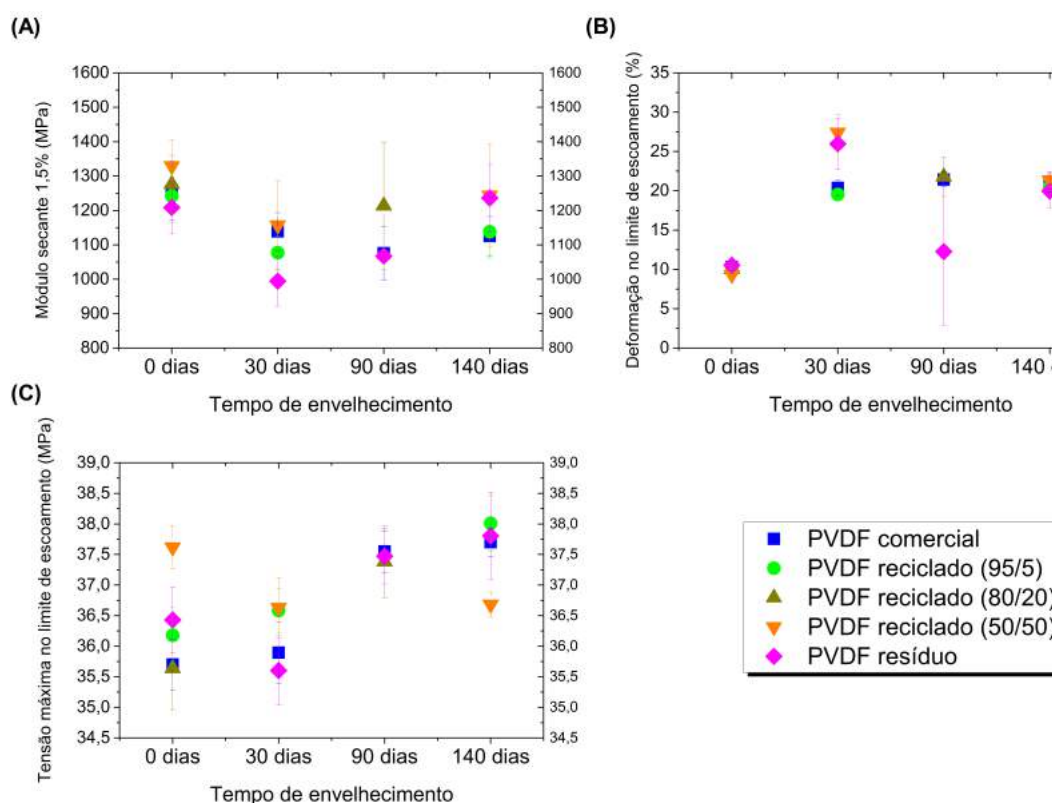


Figura 54: Comportamento em função do período de envelhecimento do módulo secante (1,5%) (A), deformação no limite de escoamento (B) e tensão no limite de escoamento (C) das amostras de PVDF<sub>comercial</sub>, PVDF<sub>resíduo</sub>, PVDF reciclado (95/5), PVDF (80/20) e PVDF (50/50).

De posse dos resultados de tração, esperava-se observar um comportamento contrário ao observado nos gráficos das Figura 54 (A) e (B), uma vez que os resultados de DRX, DSC e DMA mostraram um aumento do grau de cristalinidade das amostras (% $X_c$ ) após os períodos de envelhecimento térmico.

Como o processo de deformação mecânica de um material semicristalino envolve a deformação das cadeias da fase cristalina e amorfa, sendo esta última composta por

cadeias localizadas em regiões em que estão livres e em regiões em que estão restritas (como por exemplo entre e próximo à superfície das lamelas) (OLIVEIRA, 2014), a resistência mecânica à deformação de um material polimérico pode ser considerada como o balanço do comportamento dessas duas fases. O comportamento da fase cristalina é regido basicamente pela lamela e a fase amorfa pela densidade de nós-físicos presentes nas cadeias. Vale lembrar que, em geral, quanto maior for a massa molar do polímero, maior será a probabilidade das cadeias apresentarem pontos de nós-físicos.

Tendo em vista o que foi exposto, o comportamento observado pelo módulo e pela deformação (Figura 54 (A) e (B)) no limite de escoamento pode ser explicado por uma diminuição da densidade de nós-físicos presentes nas cadeias da fase amorfa. A redução da densidade de nós-físicos provavelmente é resultado da cisão de parte das cadeias, provocada pelo processo de termo-oxidação, que ao que tudo indica ocorre durante o envelhecimento térmico a 130 °C, levando conseqüentemente a redução do tamanho das cadeias.

Já o aumento dos valores de tensão no limite de escoamento, observado ao longo do período de envelhecimento, por outro lado pode ser explicado pela contribuição da fase cristalina. Como durante o envelhecimento provavelmente ocorre a cisão de cadeias da fase amorfa, parte das cadeias (de alta mobilidade) liberadas por esse processo podem ser incorporadas à fase cristalina, resultando no aumento da espessura da lamela e com isso da cristalinidade do material. E como o limite de escoamento é associado a deformações plásticas das cadeias, a fase cristalina presente nas amostras tendem, nesse ponto, a restringir o movimento de uma cadeia em relação a outra, funcionando como pontos de ancoragem, sendo então necessário fornecer mais energia às cadeias para que estas saiam de um estado quase “congelado”, iniciando assim o movimento como resposta à tensão de tração aplicada.

As observações feitas para os comportamentos observados pelos ensaios de tração podem ser confirmadas pela análise das curvas de DMA das amostras envelhecidas e não envelhecidas. Por exemplo, segundo as curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) os ensaios de tração foram realizados a uma temperatura ( $\approx 24$  °C) que engloba a relaxação  $\beta'$ , explicando assim a menor rigidez das cadeias quando estas são expostas a um esforço mecânico (no caso de tração).



## 6.2.9. Curvas Mestre

Com o intuito de avaliarmos o comportamento a longo prazo do módulo de armazenamento ( $E'$ ) das amostras de PVDF reciclado (95/5, 80/20 e 50/50) antes e após o envelhecimento térmico a 130 °C, foram construídas curvas mestre do  $E'$  em função do logaritmo da frequência. As curvas foram construídas utilizando o princípio de superposição tempo-temperatura (sigla em inglês “TTS”), juntamente com o modelo de WLF, utilizando como temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) 30 °C. Essa temperatura de referência foi escolhida baseada em uma possível temperatura de operação. As curvas mestre das amostras de PVDF comercial e resíduo pós-industrial foram construídas visando avaliarmos o comportamento do  $E'$  desses materiais de forma isolada, desconsiderando possíveis efeitos resultantes da mistura desses dois materiais.

Na Figura 55, são apresentadas as curvas mestre das amostras analisadas construídas a partir de  $T_{ref} = 30$  °C.

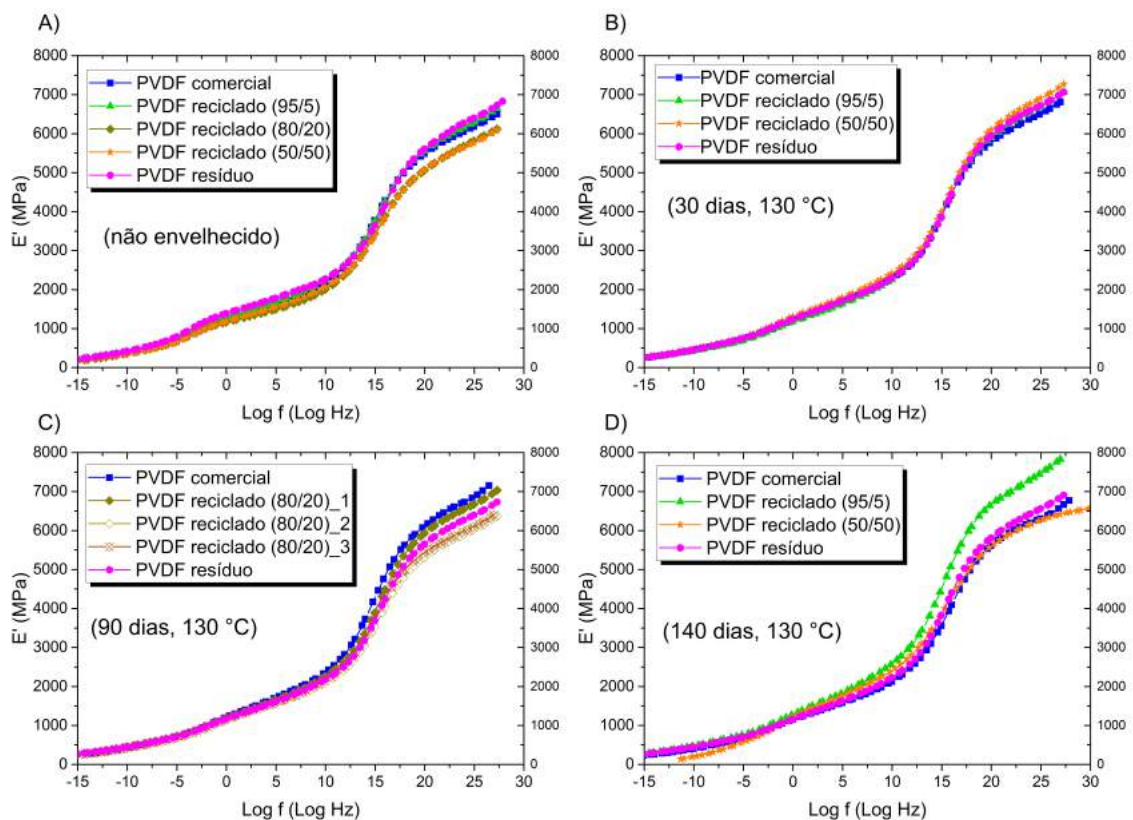


Figura 55: Curvas mestre construídas a partir da temperatura de referência de 30 °C ( $T_{ref}$ ). A) amostras não envelhecidas, B) após 30 dias, C) 90 dias e D) 140 dias de envelhecimento.

Por meio da análise das curvas, é possível observar que todas as amostras, independente da duração do período de envelhecimento térmico, apresentaram um aumento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função do aumento da frequência. Frequências mais altas correspondem a períodos curtos de aplicação da força oscilatória sobre o material, significando assim que as cadeias poliméricas que constituem as amostras apresentam um menor tempo para realizar movimentos de relaxação em resposta à força aplicada. O movimento restrito de relaxação das cadeias poliméricas resulta assim em maiores valores de módulo de armazenamento do material.

A partir das curvas mestre apresentadas na Figura 55, foi possível estimar o comportamento do  $E'$  das amostras após 1 ano e 25 anos de serviço a 30 °C. Os valores estimados com base nas curvas mestre são apresentados na Tabela 13.

O período de exposição térmica é responsável por provocar um aumento geral nos valores de  $E'$  das amostras tanto em 1 ano quanto em 10 anos de serviço quando comparado aos  $E'$  dos materiais não envelhecidos. Esse aumento pode ser explicado pela cristalização de parte das cadeias, induzida pelo período que as amostras são expostas à temperatura de 130 °C, como observado pelos resultados de DRX e DSC. Quanto maior a exposição térmica, maior são os processos degradativos que ocorrem nas cadeias poliméricas do material, levando a um certo aumento do grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) das amostras. As amostras de PVDF comercial apresentaram um aumento nos valores de  $E'$  em função do período de exposição térmica de 4% -14% em 1 ano e 5 % - 16% em 25 anos, e as de PVDF resíduo de 2% - 8% em 1 ano e 6% - 7% em 25 anos. Já as amostras de PVDF reciclado apresentaram aumento relativo no  $E'$  de 4% - 14% em 1 ano e de 7% - 17% em 25 anos de serviço para composição de 95/5, já para a de composição de 80/20 o aumento no  $E'$  em 1 ano foi de 10% - 18% e em 25 anos foi de 14% - 22% e para a amostra de 50/50 o aumento do  $E'$  em 1 ano foi de 31% e 33% em 25 anos de serviço.

Comparando o comportamento do  $E'$  em 1 e 25 anos de serviço é possível notar, para todas as amostras e nos períodos de tempo investigados, uma redução equivalente de 13% - 16% nos valores do módulo de armazenamento em 25 anos quando comparado ao valor medido em 1 ano de serviço. Essa redução no valor do  $E'$  provavelmente está relacionada aos efeitos prolongados da exposição térmica utilizada no envelhecimento das amostras, que leva a uma perda de propriedades.

Tabela 13: Valores de módulo de armazenamento (E') extraídos das curvas mestre apresentadas na Figura 55 ( $T_{ref} = 30^{\circ}C$ ) de amostras de PVDF comercial, resíduo e reciclado envelhecidas a  $130^{\circ}C$  em diferentes períodos de tempo.

Amostra	Período de		
	envelhecimento (dias)	E'(MPa) a 1 ano	E'(MPa) a 25 anos
PVDF comercial	0	471,66	403,10
	30	539,33	418,57
	90	508,41	381,72
	140	491,26	367,94
PVDF reciclado (95/5)	0	492,83	434,49
	30	513,22	466,25
	140	562,81	448,11
PVDF reciclado (80/20)	0	453,1	489,13
	90*	515,58 ± 19,97	424,03 ± 50,92
PVDF reciclado (50/50)	0	434,06	434,39
	30	566,60	442,69
	140	296,27	461,47
PVDF resíduo	0	517,33	424,58
	30	425,49	488,06
	90	526,88	213,19
	140	535,68	465,58

\*Envelhecimento realizado em triplicata

## 7. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, o resíduo pós-industrial de PVDF apresenta um potencial para ser reinserido na indústria de transformação de PVDF, tanto para ser utilizado em sua forma pura quanto para ser misturado ao PVDF comercial, no processo conhecido como reciclagem primária.

As análises realizadas nos materiais brutos recebidos do fornecedor (amostras “como recebidas”) revelaram que ambos os materiais apresentam uma mistura de fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ , apresentando comportamento distinto de resistência ao fluxo quando apresentados no estado fundido: o resíduo pós-industrial apresentou maior  $\overline{MFI}$  (menor viscosidade) quando comparado ao PVDF comercial. A análise de DRX foi capaz de revelar diferenças nas composições dos materiais “como recebidos”; o PVDF comercial apresentou um perfil cristalográfico diferente do resíduo pós-industrial. Foi identificado a presença de picos referentes a reflexões de planos cristalinos de PEAD. As diferenças encontradas entre os dois materiais “como recebidos” reside nos seus históricos de processamento. De acordo com os resultados das caracterizações, suspeita-se que o resíduo pós-industrial sofreu um certo grau de degradação (cisão de cadeias) durante o processamento que o originou: extrusão da barreira de pressão interna de dutos flexíveis.

Em relação ao efeito do processamento utilizado na preparação das amostras utilizadas no presente trabalho, conclui-se que as condições empregadas durante a extrusão foram responsáveis por provocar transformações de fase cristalina  $\alpha \rightarrow \beta$  principalmente na amostra de PVDF comercial. Ao que tudo indica a extrusão foi responsável por provocar um certo grau de degradação nas cadeias, sendo observado pelo aumento dos valores de  $\overline{MFI}$  das amostras como processadas (PVDF comercial e PVDF resíduo), tornando o material menos resistente ao fluxo viscoso. O grau de cristalinidade do PVDF comercial aumentou, devido ao processamento.

O envelhecimento térmico a 130 °C foi responsável por desencadear um processo termo-oxidativo nas amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo e PVDF reciclado, sendo responsável por provocar mudanças como aumento do grau de cristalinidade das amostras e na resistência ao fluxo no estado fundido ( $\overline{MFI}$ ). O aumento do grau de cristalinidade foi provocado por meio do processo de termo-oxidação, seguido da

cristalização química (“*chemicrystallization*”). As análises de DMA mostraram a compatibilidade entre o resíduo pós-industrial e o PVDF comercial, indicado pela presença de apenas uma relaxação  $\beta$  referente a  $T_g$  do material. Também foi observado que todos os materiais apresentaram comportamentos viscoelásticos similares com o período de envelhecimento, exibindo um aumento da relaxação  $\beta'$ , acompanhado da redução da relaxação  $\alpha_c$ .

As amostras de PVDF reciclado de diferentes composições de resíduo apresentaram comportamento mecânico semelhante ao dos materiais puros, indicando assim que a composição de resíduo não apresenta um efeito negativo a ponto de ser capaz de provocar mudanças significativas nas propriedades dos materiais. O ensaio mecânico de tração foi capaz de mostrar que independente da composição os materiais apresentaram comportamento similar. A exposição térmica foi responsável por diminuir a resistência à (diminuição do módulo) e aumentar a tensão no limite de escoamento dos materiais.

Em relação à estabilidade térmica, não foram observadas mudanças significativas entre os materiais puros (PVDF<sub>comercial</sub> e PVDF<sub>resíduo</sub>) e os materiais reciclados, tanto antes quanto após o envelhecimento, indicando a manutenção da estabilidade térmica dos materiais.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se investigar mais a fundo as características cristalinas das amostras de PVDF comercial, resíduo e reciclado (95/5, 80/20 e 50/50) por meio da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), para obter informações relacionadas à espessura das lamelas, e distância interlamelar.

Calcular o tamanho dos cristalitos das fases cristalinas e determinar o teor de cada fase aplicando o método de refinamento de Rietveld a partir dos dados gerados por DRX.

Realizar ensaios de envelhecimento acelerado das amostras em fluidos como petróleo, fluidos ácidos e básicos para determinar se o PVDF resíduo e os reciclados são resistentes ao ataque químico provocado por esses fluidos.

Avaliar a permeabilidade a gases ( $\text{CO}_2$  (g),  $\text{O}_2$  (g)), tanto do resíduo pós-industrial quanto do PVDF reciclado (50/50). A permeabilidade à  $\text{O}_2$  (g) deve ser avaliada para correlacionar a extensão da degradação das cadeias com o teor de  $\text{O}_2$  (g) difundido no material.

Estimar a vida útil de serviço dos materiais utilizando o modelo de Arrhenius, uma vez que o envelhecimento termo-oxidativo que ocorre nas amostras expostas à temperatura de 130 °C mostrou que não pode ser negligenciado.

Determinar a composição química do resíduo pós-industrial de PVDF por XPS e RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , afim de obtermos informação a respeito da estrutura química desse material.

Realizar análises de GPC para determinarmos a distribuição de massas molares e o índice de polidispersão das amostras com intuito de avaliarmos as possíveis mudanças na massa molar decorrentes do processo de envelhecimento térmico a 130 °C. De posse desse resultado, é possível afirmarmos qual o mecanismo de cisão das cadeias: se geram cadeias ramificadas, lineares, etc.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F.G., 2012. *Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) sob Carregamento Cíclico*. Rio de Janeiro, RJ.: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2009. "America Petroleum Institute-Specification for Unbonded Flexible Pipe - API Specification 17J". . 2009. Washington, D.C.: s.n.
- ANDRADE, L.V. DE, FONTANA, W.A., ANDRADE, L.V. DE, et al., 2010. Aplicação de Cabos de Aço na Armadura de Tração em Dutos Flexíveis Empregados na Indústria do Petróleo. PI0900091-7 A2 (22). 2010. Brasil.
- API 17J, 2008, "Recommended Practice for Flexible Pipe". In: *American Petroleum Institute*. 4 ed.
- BAIRD, D.G., COLLIAS, D.I., 2014, *Polymer Processing - Principles and Design*. . 2 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- BAKER, M.J., TREVISAN, J., BASSAN, P., et al., 2014, "Using Fourier Transform IR Spectroscopy to Analyze Biological Materials". In: *Nature Protocols*. v. 9, pp. 1771–1791.
- BASKARAN, R., SELVASEKARAPANDIAN, S., KUWATA, N., et al., 2006, "ac impedance, DSC and FT-IR investigations on (x)PVAc-(1 - x)PVdF blends with LiClO<sub>4</sub>". In: *Materials Chemistry and Physics*. v. 98, pp. 55–61.
- BENZ, M., EULER, W.B., 2003, "Determination of the Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) under Different Preparation Conditions using Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 89, pp. 1093–1100.
- BENZ, M., EULER, W.B., GREGORY, O.J., 2002, "The role of solution phase water on the deposition of thin films of poly(vinylidene fluoride)". In: *Macromolecules*. v. 35, pp. 2682–2688.
- BERGE, S. (MARINTEX), GLOMSAKER, T. (SINTEF M.T., 2004. *Robust Material*

*Selection (RMS) in the Offshore Industry - Flexible Risers*. Trondheim. Disponível em: <[http://www.ptil.no/getfile.php/z\\_Konvertert/Helse\\_miljø\\_og\\_sikkerhet/Sikkerhet\\_og\\_arbeidsmiljø/Dokumenter/sintef.pdf](http://www.ptil.no/getfile.php/z_Konvertert/Helse_miljø_og_sikkerhet/Sikkerhet_og_arbeidsmiljø/Dokumenter/sintef.pdf)>.

BEYLER, C.L., HIRSCHLER, M.M., 2001, "Thermal Decomposition of Polymers". In: *SPE Handbook of Fire Protection Engineering*. pp. 110–131.

BORMASHENKO, Y., POGREB, R., STANEVSKY, O., et al., 2004, "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation". In: *Polymer Testing*. v. 23, pp. 791–796.

BOTELHO, G., LANCEROS-MENDEZ, S., GONÇALVES, A.M., et al., 2008, "Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the  $\beta$ -phase". In: *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 354, pp. 72–78.

BRAESTRUP, M.W., ANDERSEN, J.B., ANDERSEN, L.W., et al., 2005, *Design and Installation of Marine Pipelines*. . 1 ed. Oxford, Blackwell Science Ltd.

BRAUN, D., CHERDRON, H., REHAHN, M., et al., 2005, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. . 4 ed. Berlin, Springer.

BREMNER, T., RUDIN, A, COOK, D.G., 1990, "Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 41, pp. 1617–1627.

CANEVAROLO, S. V., 2006, *Ciência dos Polímeros*. . 2 ed. São Paulo, Artliber Editora.

CHANDA, M., ROY, S.K., 2006, *Plastics Technology Handbook*. . 4 ed. Boca Raton, CRC PRESS.

DOHANY, J.E., HUMPHREY, J.S., 1989, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. . New York, NY, USA, John Wiley & Sons, Inc.

DROBNY, J.G., 2005, *Rapra Review Reports - Fluoroplastics*. . Shropshire, Rapra Technology.



- EBNESAJJAD, S., 2003, *Fluoroplastics - volume 2: Melt Processible Fluoropolymers. The Definitive User's Guide and Databook.* . Norwich, Plastics Design Library.
- FAYOLLE, B., RICHAUD, E., COLIN, X., et al., 2008, "Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state". In: *Journal of Materials Science.* v. 43, pp. 6999–7012.
- FERRY, J.D., 1970, *Viscoelastic Properties of Polymers.* . 2. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- FURTADO, A.T., 2013, "Pré-sal , Desenvolvimento Industrial e Inovação". In: *Revista Paranaense de Desenvolvimento.* v. 34, pp. 79–100.
- FUTURE MARKET INSIGHTS (FMI), 2016. Disponível em: <<http://www.futuremarketinsights.com/reports/global-polyvinylidene-fluoride-market>>. Acessado em: 1 Março 2016.
- GOODARZI, V., KOKABI, M., KASHANI, M.R., et al., 2014, "Prediction of Long-Term Mechanical Properties of PVDF/BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposite". In: *Journal of Applied Polymer Science.* v. 40596, pp. 1–8.
- GRAND VIEW RESEARCH, 2014. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyvinylidene-fluoride-pvdf-market>>. Acessado em: 1 Março 2016.
- GREGORIO, R., 2006, "Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions". In: *Journal of Applied Polymer Science.* v. 100, pp. 3272–3279.
- GREGORIO, R., CESTARI, M., 1994, "Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly ( vinylidene Fluoride )". In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* v. 32, pp. 859–870.
- GREGORIO, R., UENO, E.M., 1999, "Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)". In: *Journal of Materials Science.* v. 34, pp. 4489–4500.

- GU, J., XU, H., WU, C., 2014, "Thermal and crystallization properties of HDPE and HDPE/PP blends modified with DCP". In: *Advances in Polymer Technology*. v. 33, pp. 1–5.
- GUSMÃO, I.P. DE O., LUZ, T. DE S., 2013, "Estudo do processo de fabricação de tubos flexíveis de aço inoxidável duplex UNS 32304 utilizados na indústria de petróleo e gás". In: *Soldagem & Inspeção*. v. 18, pp. 2–11.
- HAWKINS, W L (BELL TELEPHONE LABORATORIES, I., 1964, "Thermal and Oxidative Degradation of Polymers". In: *SPE Transactions*. pp. 187–192.
- HERMAN, M.F., 2005. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology". . 2005. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- HUY, M. LE, EVRARD, G., 1998, "Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models". In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. v. 261/262, pp. 135–142.
- IZDEBSKA, J., THOMAS, S., 2016, *Aging and Degradation of Printed Materials*. . Warsaw, Elsevier Inc.
- KRZYSZTOF, P., JAMES, N., 2005, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. . 1 ed. S.l., Rapra Technology Ltd.
- LEÃO, A.G. DE, 2017. *Compósitos à base de PVDF pós-industrial e Cargas Condutoras*. . S.l.: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LOGINOVA, N.N., MADORSKAYA, L.Y., PODLESSKAYA, N.K., 1983, "Relations between the thermal stability of partially fluorinated polymers and their structure". In: *Polymer Science USSR*. v. 25, pp. 2575–2579.
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.E.C., 2001, *Caracterização de Polímeros*. . 1 ed. Rio de Janeiro,RJ., Brasil, E-papers Serviços Editoriais, Ltda.
- MADORSKAYA, L.Y., LOGINOVA, N.N., PANSHYN, A., et al., 1983, "L". In: *Polymer Science USSR*. v. 25, pp. 2490–2496.

- MARKETSANDMARKETS, 2014. Disponível em: <<https://www.reportbuyer.com/product/2116643/polyvinylidene-fluoride-pvdf-market-by-end-user-industry-chemical-processing-construction-new-energies-and-oil-and-gas-and-by-application-pipes-coatings-fittings-sheets-films-tubes-powder-membranes-and-cables-tr>>. Acessado em: 1 Março 2016.
- MARTINS, P., LOPES, A.C., LANCEROS-MENDEZ, S., 2014, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications". In: *Progress in Polymer Science*. v. 39, pp. 683–706.
- MCLOUGHLIN, J., TOBOLSKY, A. ., 1952, "The viscoelastic behavior of polymethyl methacrylate". In: *Journal of Colloid Science*. v. 7, pp. 555–568.
- MEKHILEF, N., 2001, "Viscoelastic and pressure-volume-temperature properties of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropylene copolymers". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 80, pp. 230–241.
- MENCZEL, J.D., PRIME, R.B., 2008, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. . New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- MORAIS, J.M. DE, 2013, *Petróleo em Águas Profundas: Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore*. . Brasília, IPEA; PETROBRAS.
- NAKAGAWA, K., ISHIDA, Y., 1973, "Annealing Effects in Poly ( vinylidene Fluoride ) as Revealed by Specific Volume Measurements , Differential Scanning Calorimetry , and Electron Microscopy". In: . v. 11, pp. 2153–2171.
- O'SHEA, M.L.L., MORTERRA, C., LOW, M.J.D.J.D., 1990, "Spectroscopic Studies of Carbons XVII Pyrolysis of Polyvinylidene Fluoride". In: *Materials Chemistry and Physics*. v. 26, pp. 193–205.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. . 4. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- OLIVEIRA, G.L. DE, 2014. *Quimiomecânica de PVDF: Indentação Instrumentada e Carregamento Cíclico*. . Rio de Janeiro, RJ.: Universidade Federal do Rio e

Janeiro.

- PAUL, D.R., BARLOW, J.W., 1980, "Polymer Blends (or Alloys)". In: *Journal of Macromolecular Science, Part C*. v. 18, pp. 109–168.
- RICHTERS, P., 1969, "Initiation Process in the Oxidation of Polypropylene". In: *Macromolecules*. v. 5, pp. 1967–1969.
- ROCHA, M.C.G., COUTINHO, F.M.B., 1994, "Índice de Fluidez : Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa". In: *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. pp. 33–37.
- SCHEIRS, J., 1997, *Modern Fluoropolymers High Performance Polymers for Diverse Applications*. . New York, John Wiley & Sons, Inc.
- SCHWARTZ, M., 2002, *Encyclopedia of Smart Materials*. . New York, John Wiley & Sons, Inc.
- SHAW, M.T., MACKNIGHT, W.J., 2005, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. . 3. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- SHENOY, A. V., SAINI, D.R., 1986, "Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I". In: *Advances in Polymer Technology*. v. 6, pp. 1–58.
- SILVA, A.J. DE J., NASCIMENTO, C.R., DA COSTA, M.F., 2016, "Thermomechanical properties and long-term behavior evaluation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) exposed to bioethanol fuel under heating". In: *Journal of Materials Science*. v. 51, pp. 9074–9094.
- SILVA, L.A.M.T. DA, 2010. *Análise da camada interna de um tubo flexível submetido à carregamentos externos*. . S.l.: Universidade Federal Fluminense.
- SILVA, M.D.C., 2014. *Geração do Efeito Whitening em Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) sob Carregamento Cíclico*. . S.l.: Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J., 2005, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. . 7 ed. S.I., John Wiley & Sons, Inc.
- SMITHERS RAPRA, 2015. *The Future of High-Performance Polymers for Oil and Gas to 2020*. Shropshire. Disponível em: <<http://www.smithersrapra.com/market-reports/raw-materials-market-reports/high-performance-polymers-for-oil-and-gas>>.
- SOLVAY, 2015. Disponível em: <<http://www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/solef-pvdf.html>>. Acessado em: 1 Janeiro 2015.
- SUN, J., YAO, L., ZHAO, Q.L., et al., 2011, "Modification on crystallization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) by solvent extraction of poly(methyl methacrylate) (PMMA) in PVDF/PMMA blends". In: *Frontiers of Materials Science*. v. 5, pp. 388–400.
- TALGATTI, O.L., STROHAECKER, T.R., MOSQUEN, A., et al., 2014, "Instabilidade radial em dutos flexíveis com defeitos na bandagem de alta resistência sujeitos a cargas axiais compressivas". In: *Estudos Tecnológicos em Engenharia*. v. 10, pp. 24–34.
- TAO, M. MI, LIU, F., MA, B. RONG, et al., 2013, "Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion". In: *Desalination*. v. 316, pp. 137–145.
- TECHNIP, 2016. Disponível em: <<http://www.technip.com/en/media-center/glossary>>. Acessado em: 26 Abril 2016.
- TSANG, C.F., HUI, H.K., 2001, "Multiplexing Frequency Mode Study of Packaging Epoxy Molding Compounds Using Dynamic Mechanical Analysis". In: *Thermochimica Acta*. v. 367–368, pp. 93–99.
- WARD, I.M., SWEENEY, J., 2004, *An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers*. . 2. West Sussex, John Wiley & Sons, Inc.
- WHELAN, T., 1994, *Polymer Technology Dictionary*. . 1 ed. London, UK, Springer-Science+Business Media, B.V.

- WINSTON, R.R., 2011, *Uhlig's Corrosion Handbook*. . 3 ed. New Jersey, Wiley.
- WORMALD, P., 2005. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of Vinylidene fluoride polymers*. . S.I.: Durham University.
- XAVIER, M.L., 2006. *Instalação de Dutos Flexíveis em Águas Ultraprofundas*. . S.I.: Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- YANG, D., TORNGA, S., ORLER, B., et al., 2012, "Aging of poly(vinylidene fluoride) hollow fibers in light hydrocarbon environments". In: *Journal of Membrane Science*. v. 409–410, pp. 302–317.
- ZHISHEN, M., BOAQUAN, Y., HONGFANG, Z., 1994, "The Degree of Crystallinity of Multicomponent Polymers By Waxd". In: *Chiese Journal of Polymer Science*. v. 12, pp. 296–301.
- ZION RESEARCH, 2016. Disponível em: <<http://www.marketresearchstore.com/news/global-polyvinylidene-fluoride-pvdf-market-152>>. Acessado em: 1 Março 2016.
- ZULFIQAR, S., ZULFIQAR, M., RIZVI, M., et al., 1994, "Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene , poly ( vinylidene fluoride ) and copolymers of chiorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride". In: . v. 43, pp. 423–430.

## Apêndice A

Desconvolução das curvas de DTG das amostras de PVDF comercial “como recebido” e de PVDF resíduo “como recebido”

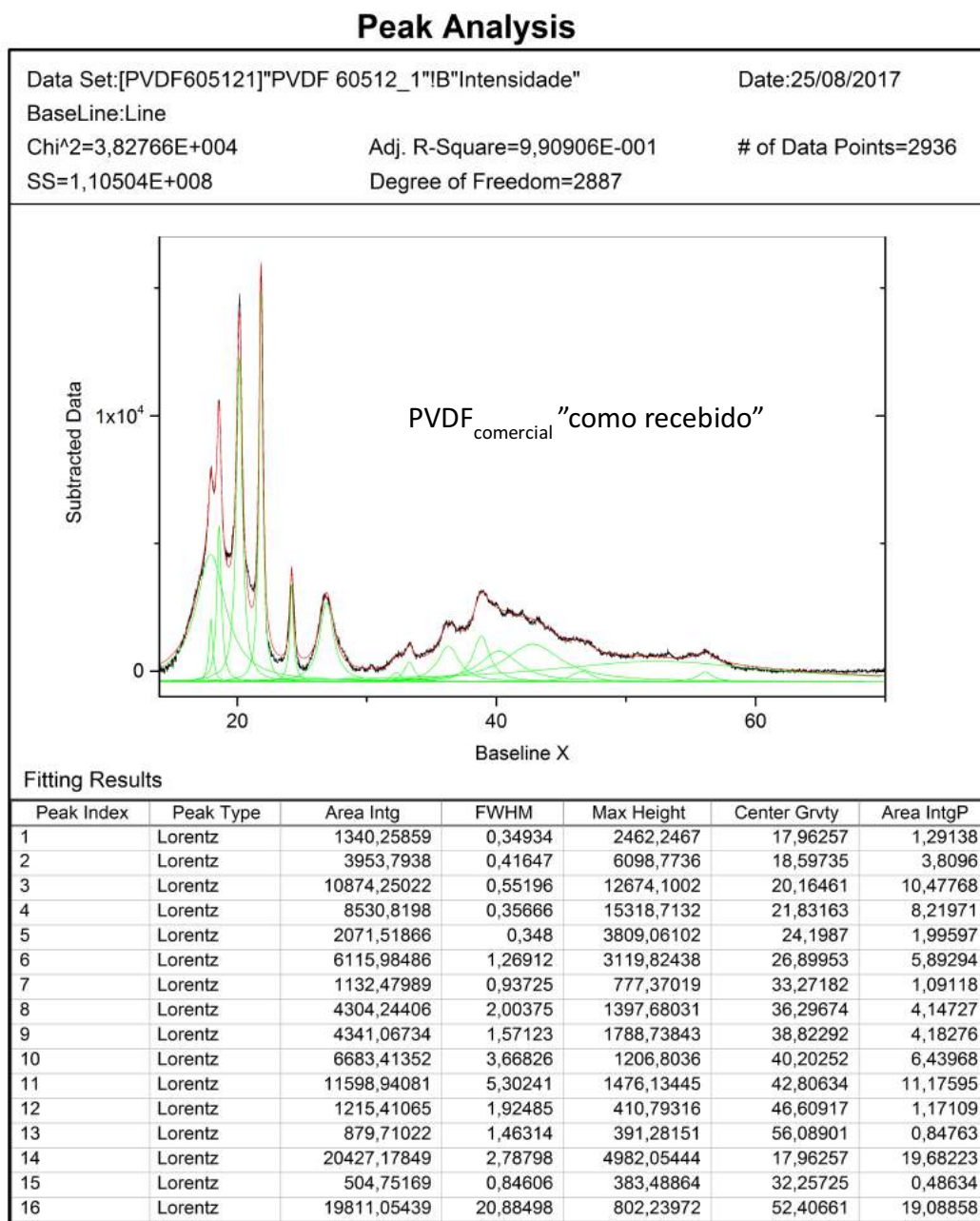


Figura 56: Difratoograma desconvoluído referente a amostra de PVDF<sub>comercial</sub> "como recebido".

## Peak Analysis

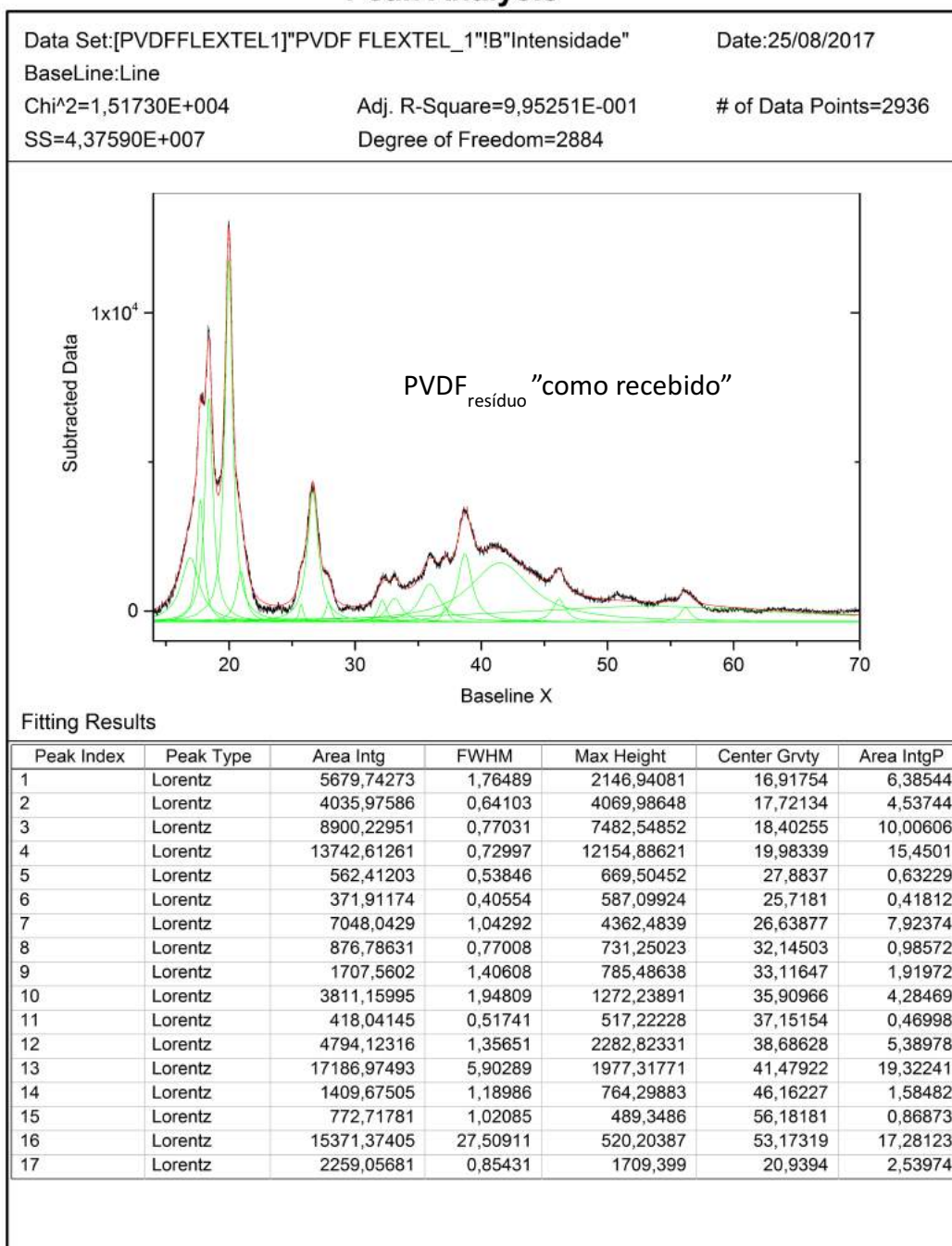


Figura 57: Difratoograma desconvoluído referente a amostra de PVDF resíduo "como recebido".



## Apêndice B

Espectros de FTIR das amostras de PVDF comercial, PVDF resíduo, PVDF reciclado (95:5), (80:20) e (50:50) antes e após o envelhecimento térmico à 130 °C.

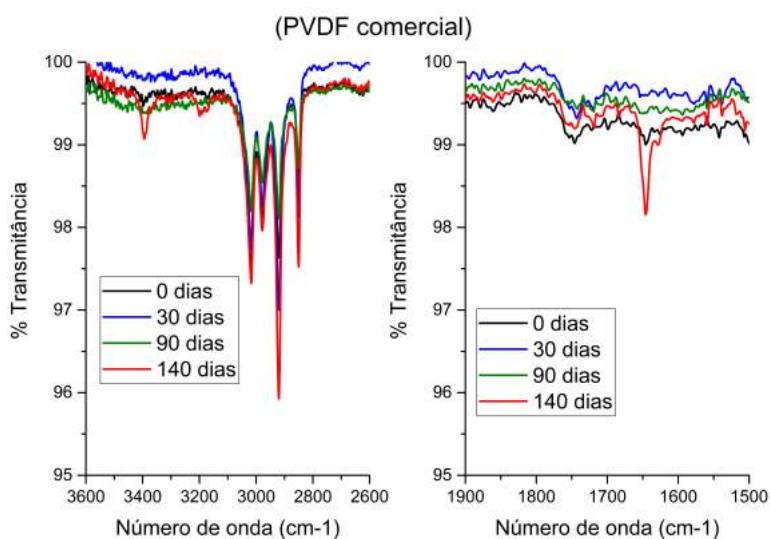


Figura 58: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2600 cm<sup>-1</sup> e 1900-1500 cm<sup>-1</sup> da amostra de PVDF<sub>comercial</sub> antes e após os períodos de envelhecimento térmico.

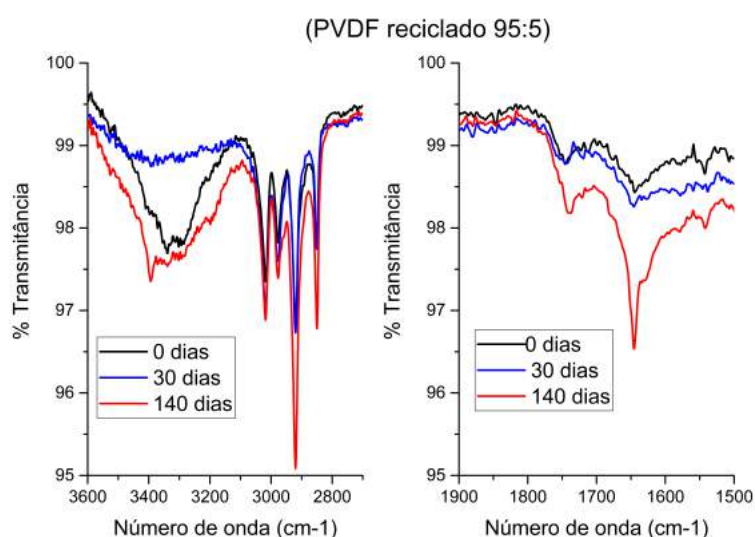


Figura 59: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800 cm<sup>-1</sup> e 1900-1500 cm<sup>-1</sup> da amostra de PVDF reciclado 95/5 antes e após os períodos de envelhecimento térmico.

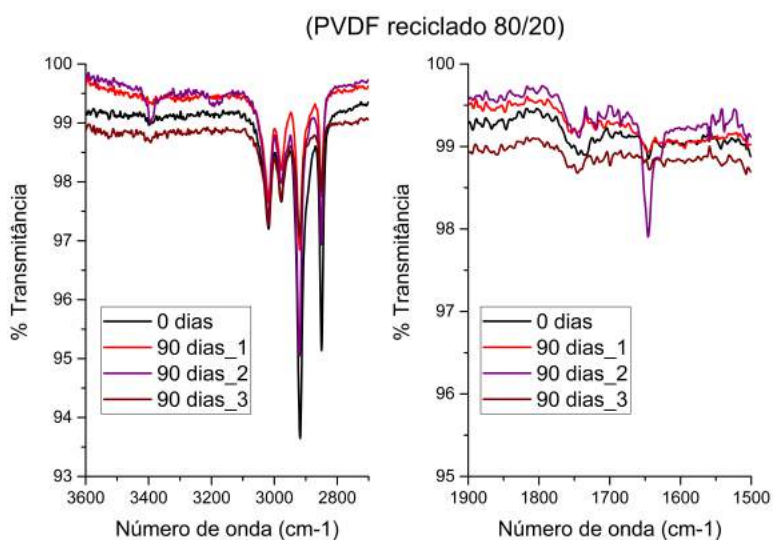


Figura 60: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800  $\text{cm}^{-1}$  e 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra de PVDF reciclado 80/20 antes e após os períodos de envelhecimento térmico.

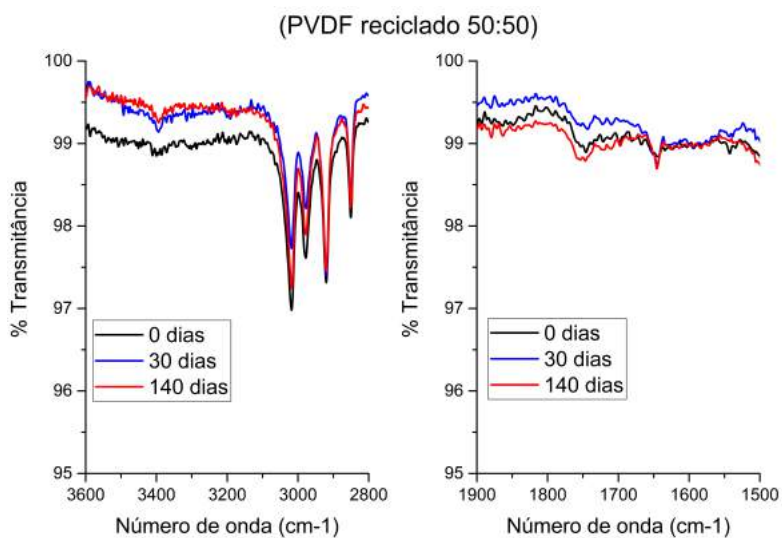


Figura 61: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800  $\text{cm}^{-1}$  e 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  da amostra de PVDF reciclado 50/50 antes e após os períodos de envelhecimento térmico.

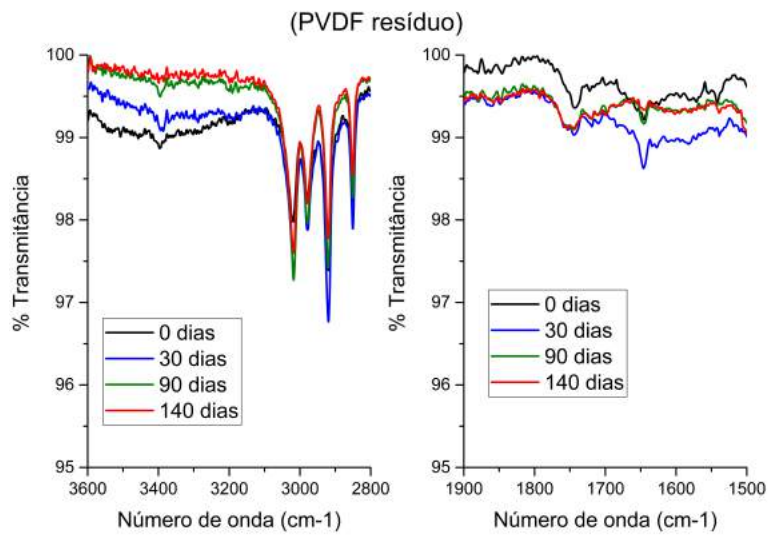


Figura 62: Espectros de FTIR-ATR nas regiões de 3600-2800 cm<sup>-1</sup> e 1900-1500 cm<sup>-1</sup> da amostra de PVDF<sub>resíduo</sub> antes e após os períodos de envelhecimento térmico.

## Apêndice C

### Curvas de Tensão *versus* Deformação

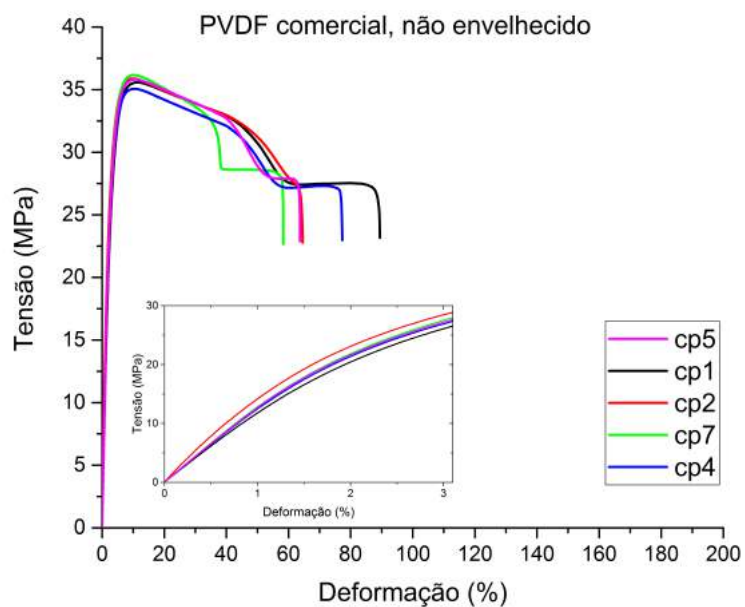


Figura 63: Curvas mecânicas de tração de amostras não envelhecida de PVDF<sub>comercial</sub>.

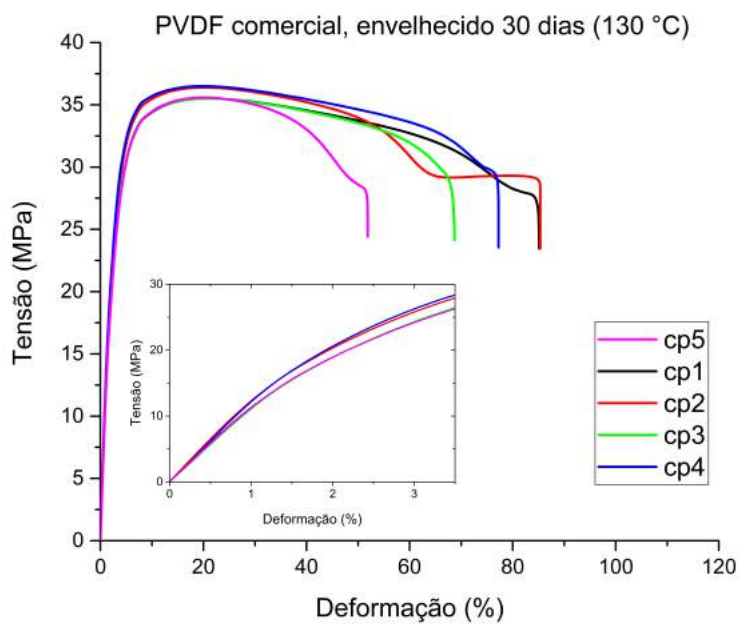


Figura 64: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>comercial</sub> envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.

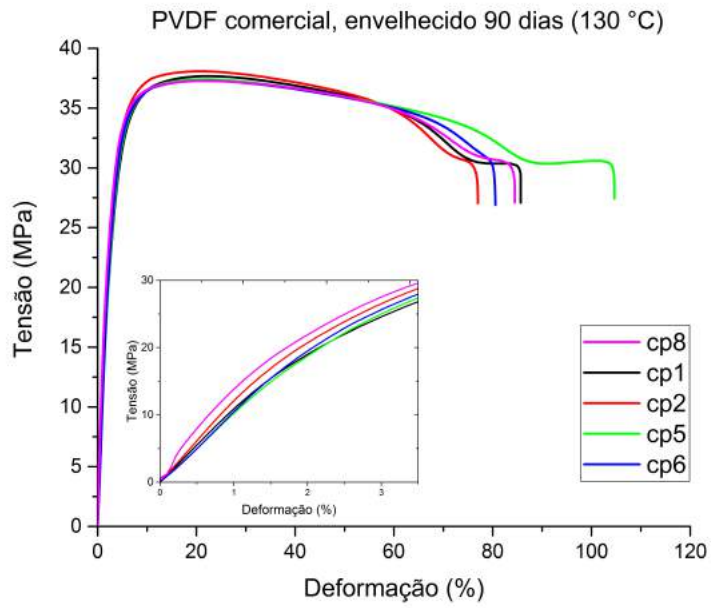


Figura 65: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>comercial</sub> envelhecidas durante 90 dias a 130 °C.

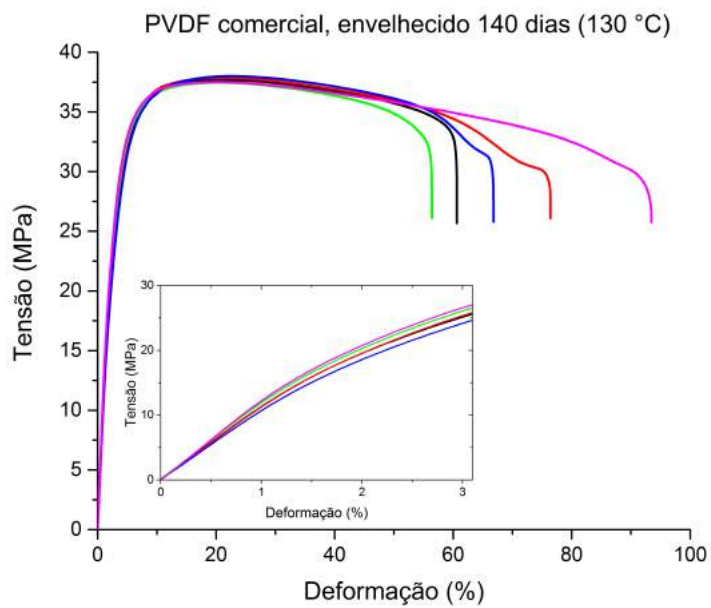


Figura 66: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>comercial</sub> envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.

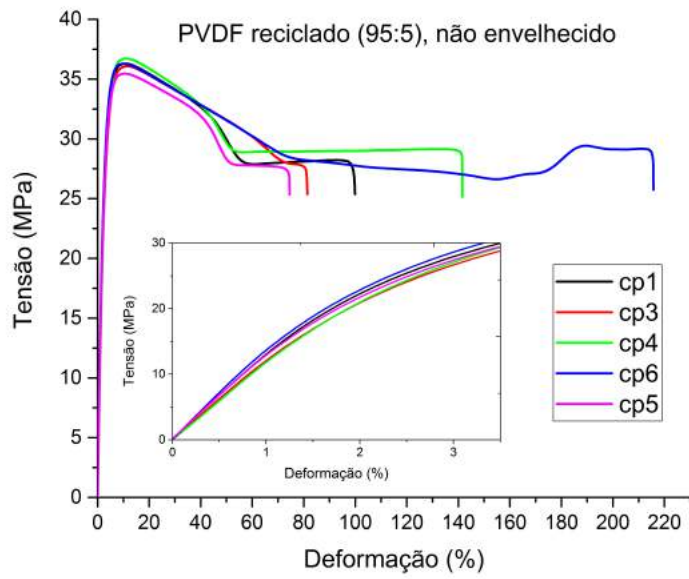


Figura 67: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (95/5) não envelhecidas.

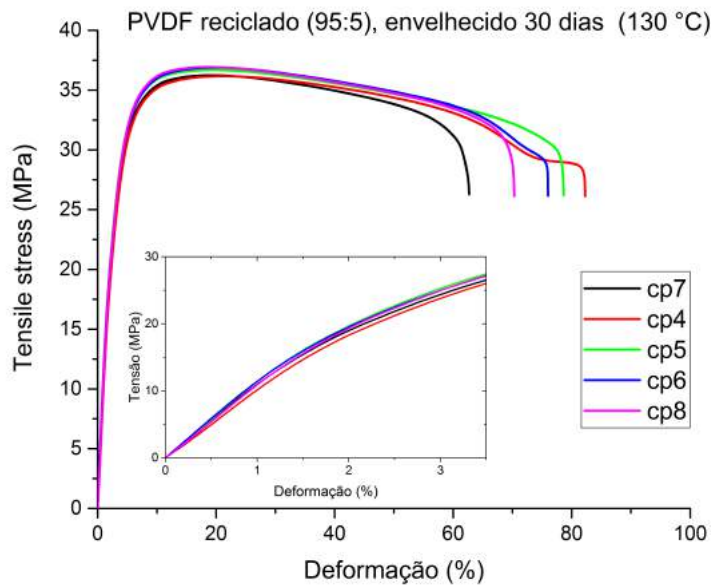


Figura 68: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (95/5) envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.

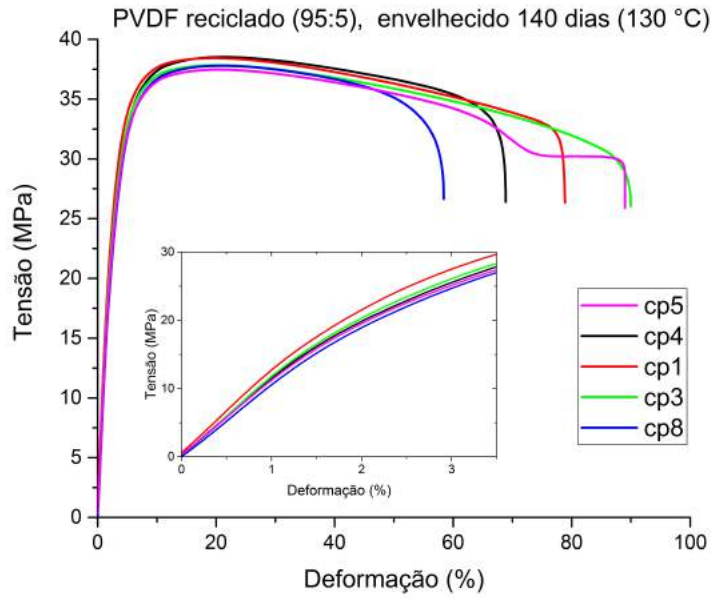


Figura 69: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (95/5) envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.

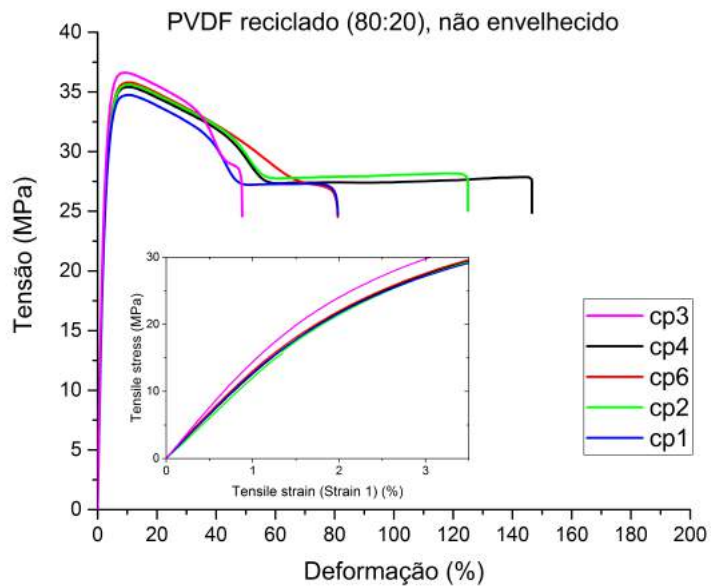


Figura 70: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20) não envelhecidas.

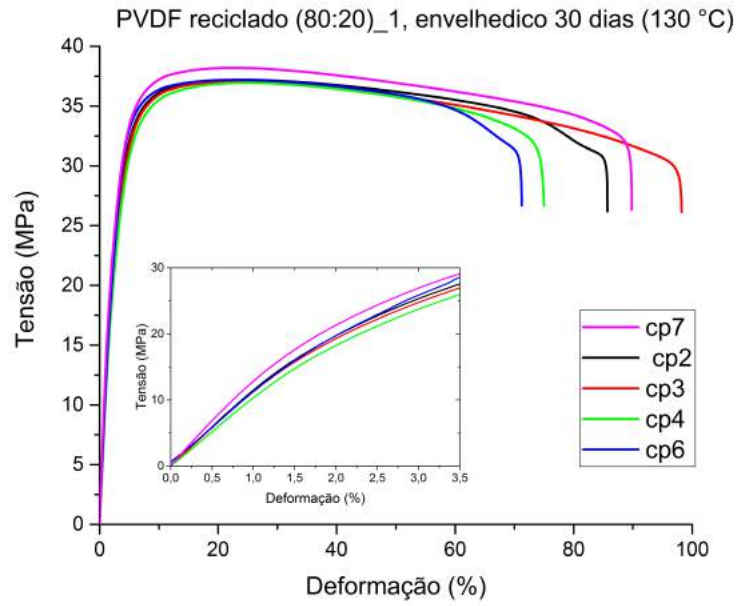


Figura 71: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20)\_1 envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.

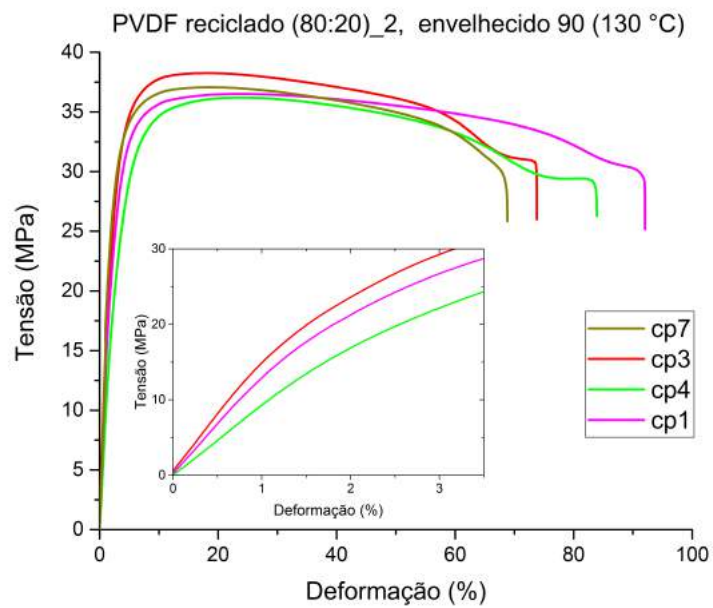


Figura 72: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20)\_2 envelhecidas durante 90 dias a 130 °C.



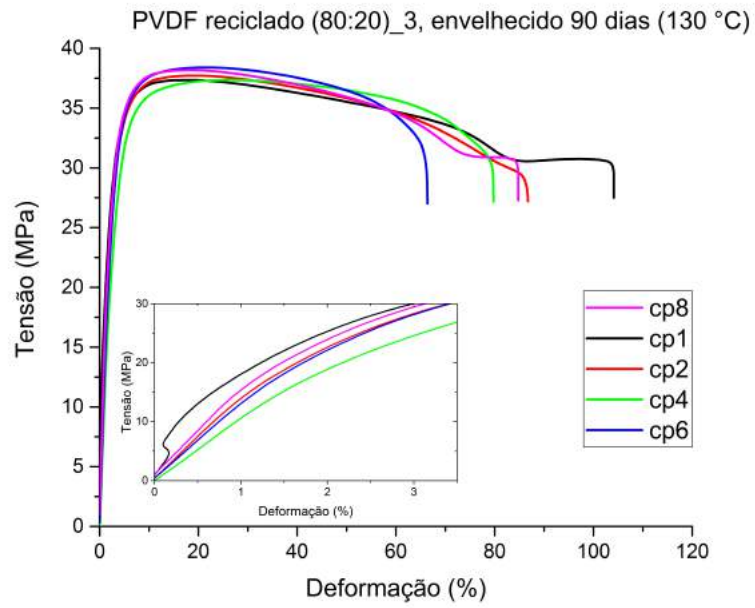


Figura 73: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (80/20)\_3 envelhecidas durante 90 dias a 130 °C.

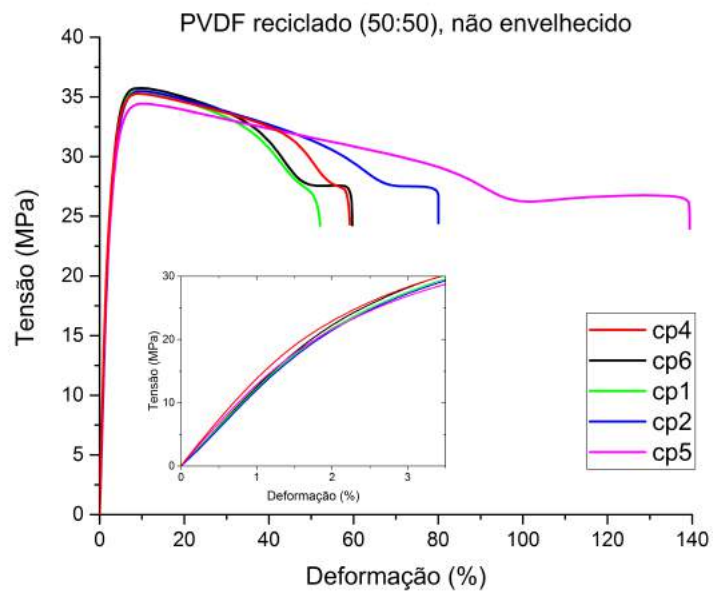


Figura 74: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) não envelhecidas.

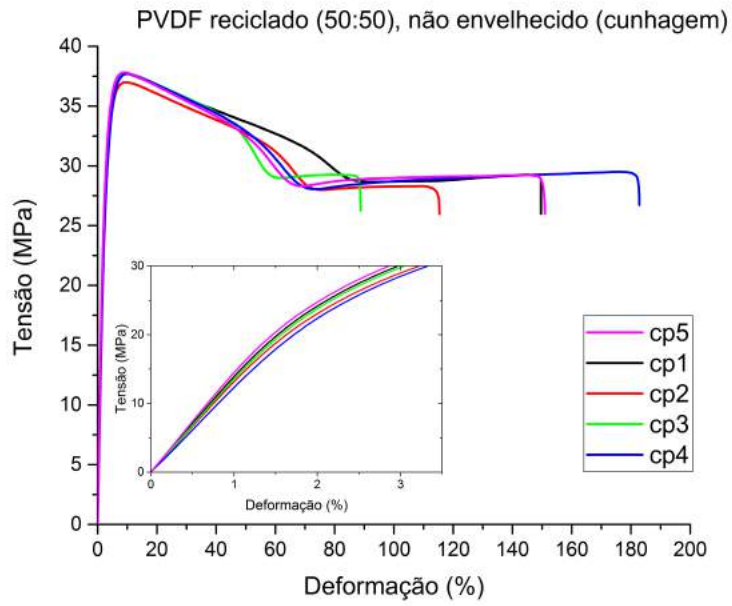


Figura 75: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) não envelhecidas cortadas por cunhagem.

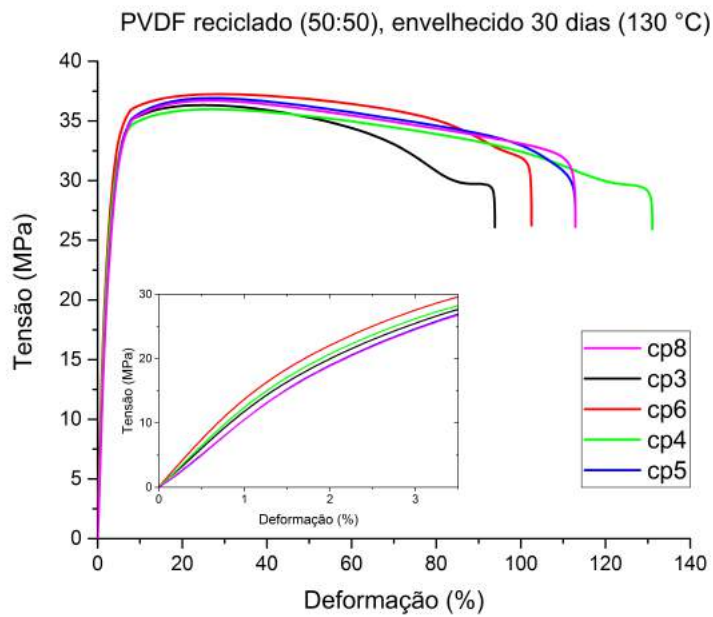


Figura 76: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) envelhecidas durante 30 dias a 130 °C.

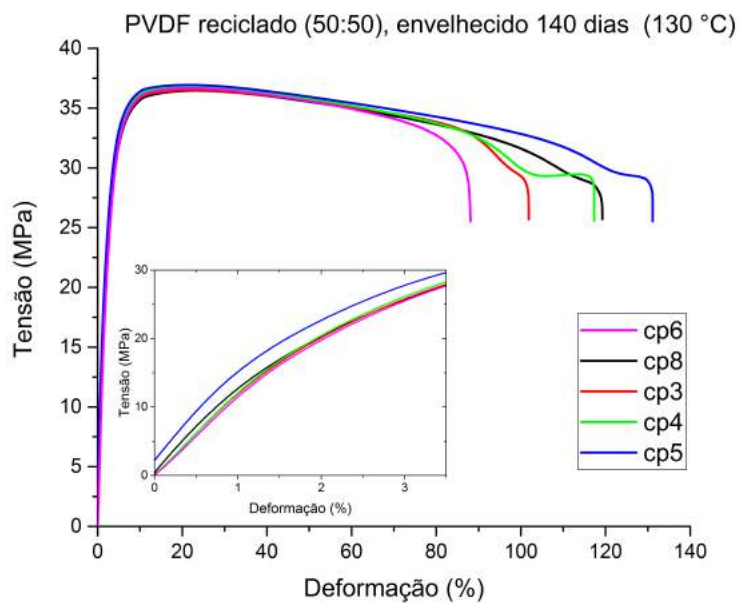


Figura 77: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF reciclado (50/50) envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.

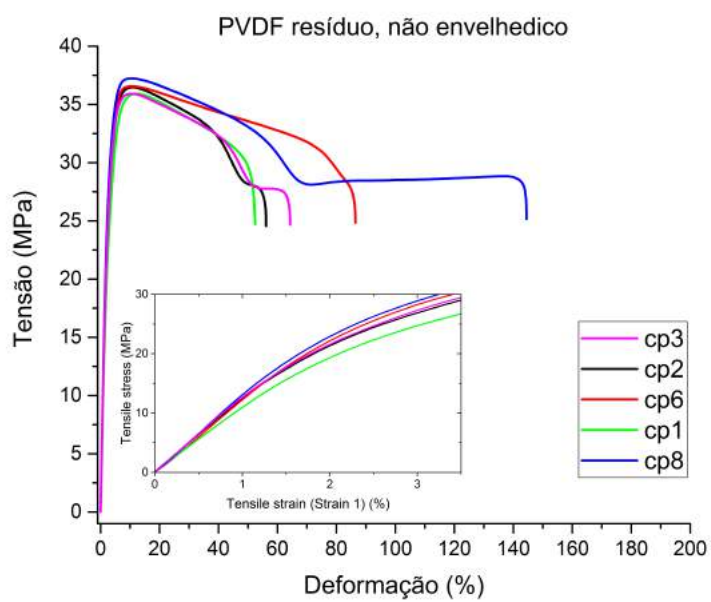


Figura 78: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>resíduo</sub> não envelhecidas.

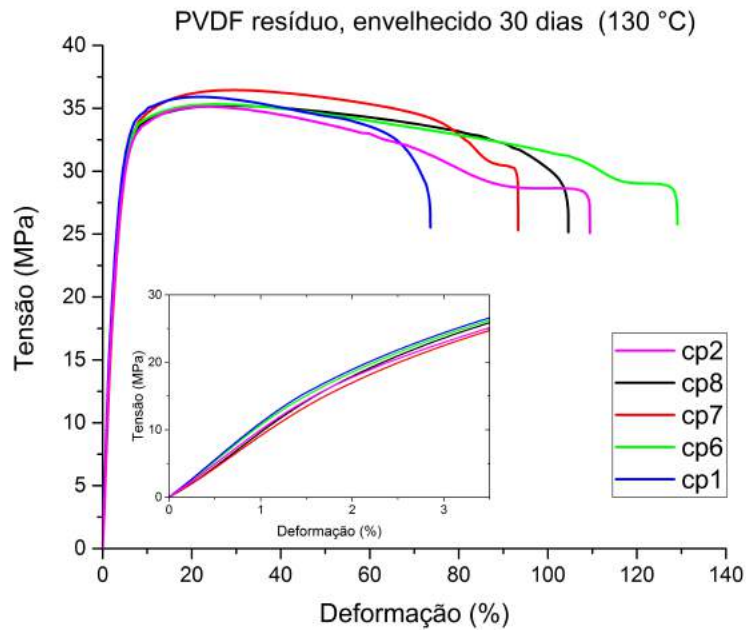


Figura 79: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>resíduo</sub> envelhecidas durante 30 dias a 140 dias.

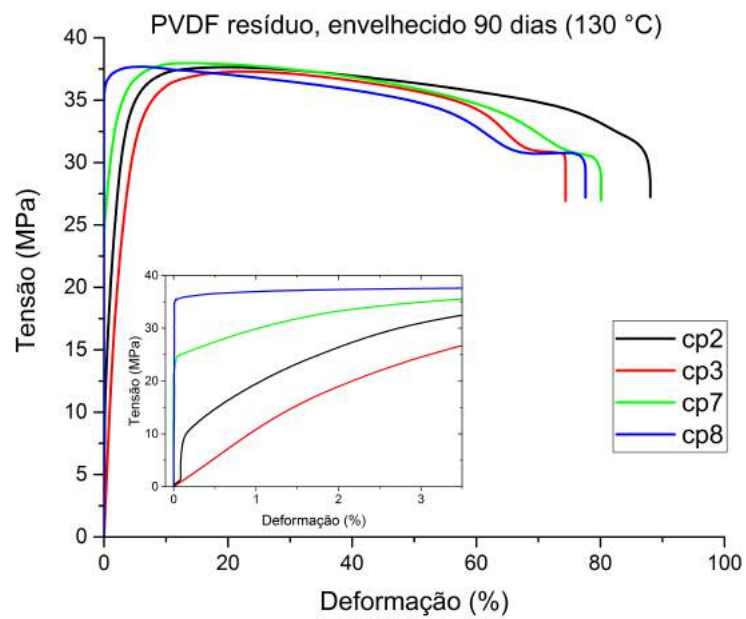


Figura 80: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>resíduo</sub> envelhecidas durante 90 dias a 140 °C.

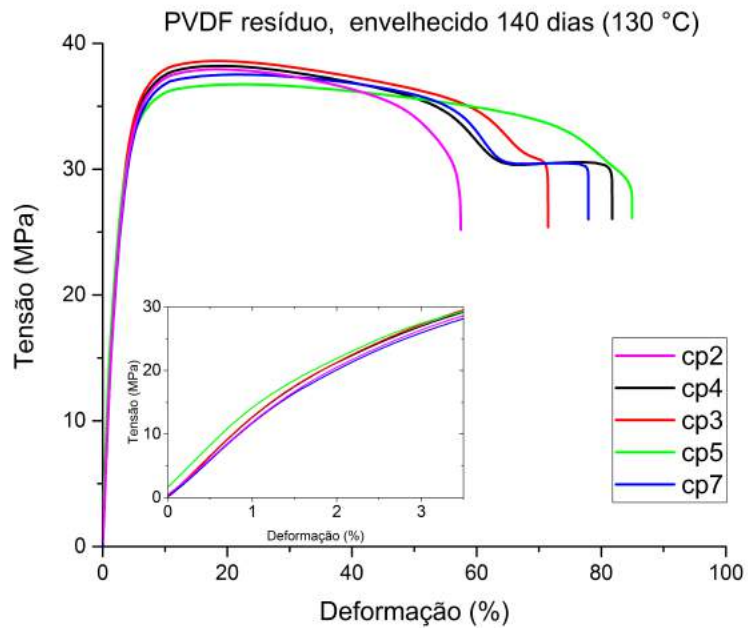


Figura 81: Curvas mecânicas de tração de amostras de PVDF<sub>resíduo</sub> envelhecidas durante 140 dias a 130 °C.