AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DO POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) VISANDO APLICAÇÕES EM ESTRUTURAS PARA CONTATO COM ETANOL COMBUSTÍVEL

Agmar José de Jesus Silva

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

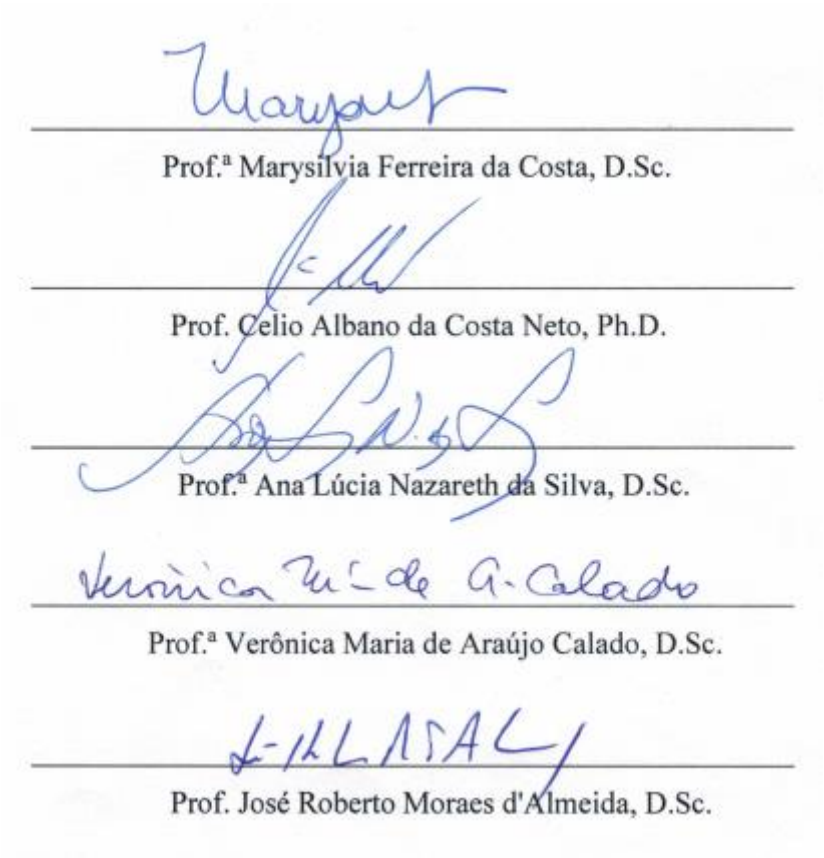
Setembro de 2017

AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DO POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) VISANDO APLICAÇÕES EM ESTRUTURAS PARA CONTATO COM ETANOL COMBUSTÍVEL

Agmar José de Jesus Silva

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof.ª Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof.ª Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

Prof.ª Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ − BRASIL

SETEMBRO DE 2017

Silva, Agmar José de Jesus

Avaliação do Envelhecimento do Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) Visando Aplicações em Estruturas para Contato com Etanol Combustível/Agmar José de Jesus Silva. − Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XX, 226 p.: il; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Tese (Doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 194−207.

1. Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). 2. Envelhecimento. 3. Indentação Instrumentada. I. Costa, Marysilvia Fereira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

"*The One who gives life the entire universe,*
Is Immortal: He is the One Lord of all".

Guru Nanak Dev

Dedico este trabalho aos meus pais,
José Justino e Divina Antônia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de fé e esperança, por me permitir mais esta conquista.

Aos docentes Marysilvia Ferreira da Costa (minha orientadora) e Celio Albano da Costa Neto pela oportunidade de estudar e desenvolver este trabalho no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM/Coppe/UFRJ). Obrigado pela orientação, amizade, conhecimentos transmitidos e atenção.

Ao corpo docente do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/Coppe/UFRJ) como um todo pelo ensino de excelência.

À minha família. Em especial, aos meus pais, José Justino e Divina Antônia por acreditarem em mim e me fornecerem o incentivo e o apoio necessários para que eu pudesse vir a concluir este trabalho.

Ao meu irmão Osvaldo Silva e minha cunhada Gisele Silva por todo o apoio e prestatividade.

Ao corpo técnico administrativo do PEMM, em particular, ao Francisco de Assis Lima de Sousa Junior pela sua eficácia e prontidão em atender ao corpo discente da pós-graduação.

Aos laboratórios: Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), Multiusuário (LMCM), Superfícies e Filmes Finos e demais laboratórios do PEMM/Coppe/UFRJ pela ampla disponibilidade de equipamentos, materiais e técnicas de caracterização.

Aos grandes amigos feitos no PEMM e na Coppe, pelas experiências trocadas e pela amizade, em especial: Nathália de Almeida Leite da Silva, Áquila Nascimento, Christine Rabello Nascimento, Carolina Carvalho de Mello, Tatiana Faria Pereira, Paulo Henrique, Geovanio Lima de Oliveira, Rafael Freitas, Luiza Sancier, Ana Paula Duarte, Marjorie Contreras, Jardel Belo, Emanuel Seixas, Anderson Herbert, Alberto Webler, Loloano Silva e Fran Gómez.

À Benara Modesto por todo o apoio, carinho, amor, incentivo, paciência e força mesmo em meus momentos de ausência e dificuldade.

À CAPES e ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos que financiou este trabalho.

Aos grupos Petrobras e *Solvay Especiality Polymers* pela doação do etanol combustível e das amostras de PVDF SOLEF® 6010 para os ensaios de compressão.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta importante etapa da minha carreira profissional. Muito obrigado e que sejam abundantemente retribuídos.

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

AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DO POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF) VISANDO APLICAÇÕES EM ESTRUTURAS PARA CONTATO COM ETANOL COMBUSTÍVEL

Agmar José de Jesus Silva

Setembro/2017

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho avaliou o envelhecimento do poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) exposto ao etanol combustível a 60°C durante 30−180 dias. O material também foi o envelhecido termicamente (*annealing*) para avaliar a contribuição da temperatura no processo. A metodologia global incluiu a caracterização físico-química/estrutural, um estudo térmico/termomecânico e uma avaliação mecânica do material. Embora o envelhecimento em etanol ou térmico não alterou a estrutura do polímero, houve incrementos no grau de cristalinidade devido ao efeito térmico. Estudos cinéticos por análise termogravimétrica (TG) revelaram que o etanol absorvido pelo PVDF afetou sua cinética de degradação, reduzindo a energia de ativação (E_a) da degradação principal. Consequentemente, houve redução no tempo de vida útil. O PVDF sofreu alterações significativas nas propriedades da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), principalmente na região da T'_g, onde o etanol atuou reduzindo o módulo dinâmico de armazenamento (E') por efeito plastificante. As moléculas de etanol associadas ao PVDF também reduziram a mobilidade dos segmentos de cadeia por efeito estérico, aumentando a E_a para ocorrência da T_g. Curvas mestre de E' mostraram que houve perda da durabilidade a longo prazo quando o PVDF foi submetido ao etanol aquecido. A microindentação instrumentada (micro-TII) mostrou que o módulo elástico (E_{IT}) aumentou com o aumento da taxa de carregamento e diminuiu com o aumento da carga máxima. Após o envelhecimento em etanol, E_{IT} e a microdureza (H_{IT}) decresceram, indicando um efeito degradativo não negligenciável do fluido na superfície do material.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

AGING EVALUATION OF POLY(VINYLIDENE FLUORIDE) (PVDF) AIMING APPLICATIONS IN SCTRUCTURES FOR ETHANOL FUEL CONTACT

Agmar José de Jesus Silva

September/2017

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa
Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work evaluated the aging of the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) exposed to ethanol fuel at temperature of 60°C during times of 30−180 days. The material was also thermally aged to evaluate the temperature-induced effects in the process. The overall methodology included the physical-chemical/structural characterization, a thermal /thermomechanical study and a mechanical evaluation of the material. Although the aging in ethanol or annealing does not change the structure of the polymer, an increase in the degree of crystallinity was observed and attributed to a thermal effect. Kinetic studies conducted by thermogravimetric analysis (TG) revealed that the ethanol absorbed by PVDF affected its degradation kinetics, reducing the activation energy (E_a) of the main thermal degradation process. Consequently, there was a reduction in the material lifetime. The PVDF suffered significant changes in its dynamic mechanical thermal properties (DMTA), mainly in the T'_g region, where the ethanol acted reducing the dynamic storage modulus (E') by plasticizer effect. The ethanol molecules bounded to PVDF also reduced the long-chain mobility due to steric effect, increasing the activation energy for promoting the T_g. E' master curves show that there was a loss of long-term durability when the PVDF was subjected to heated ethanol. The instrumented microindentation (micro-TII) tests show that the instrumented elastic modulus (E_{IT}) increased with increasing of the loading rate and decreased with increasing of the maximum load. After aging in ethanol, the E_{IT} and the microindentation (H_{IT}) were reduced, indicating a non-negligible degradative effect of the fluid on the surface of the material.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xii
LISTA DE TABELAS xix
CAPÍTULO I − INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO II – OBJETIVOS 4
2.1. Objetivo geral 4
2.2. Objetivos específicos 4
CAPÍTULO III − REVISÃO DA LITERATURA 6
3.1. Etanol combustível 6
3.1.1. Processamento de cana-de-açúcar e produção de etanol 6
3.1.2. Projeções internas e externas 9
3.1.3. Sistema de dutos na logística de escoamento de etanol 10
3.1.4. Alcooldutos 12
3.2. O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) 14
3.2.1 Conformação, formas cristalinas e cristalinidade do PVDF 16
3.2.2. Propriedades mecânicas 20
3.3. Dutos poliméricos 25
3.4. Tanques de armazenamento 28
3.5. Degradação de polímeros 30
3.6. Degradação associada ao etanol 32
3.7. Processos de envelhecimento de polímeros 33
3.8. Difusão e permeabilidade 35
3. 9. Comportamento viscoelástico 39
3.9.1. Modelos viscoelásticos 42
3.9.2. Fluência e recuperação (*creep-recovery*) 44
3.9.3. Relaxação de tensão (*stress relaxation*) 47
3.9.4. Princípio da superposição de *Boltzmann* 47
3.9.5. Escoamento 49
3.9.6. Teoria do escoamento de *Eyring* 50
3.10. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) 52
3.10.1. Superposição tempo-temperatura (TTS) e curvas mestre 56
3.10.2. Comportamento a longo prazo por DMTA 58
3.11. Cinética de degradação térmica 60

3.11.1. Modelo cinético de *Ozawa-Flynn-Wall* 61
3.11.2. Estimativa de vida útil 62
3.11.3. Mecanismos de degradação térmica do PVDF 63
3.12. Indentação instrumentada 65
3.12.1. Método de Oliver e Pharr 67
3.12.2. Mecânica do contato 71
3.12.3. Método Oliver e Pharr para indentação esférica 72
3.12.4. Correlação entre microdureza (H_{IT}) e tensão limite de escoamento (Y) 74
3.12.5. Envelhecimento e caracterização de PVDF por microindentação 75
3.13. Análise estatística 78
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS 81
4.1. Materiais 81
4.2. Procedimentos metodológicos 81
4.2.1. Moldagem do PVDF e preparação de amostras 81
4.2.2. Extrusão de amostras cilíndricas para o ensaio de compressão 83
4.2.3. Envelhecimento do PVDF em etanol e térmico (*annealing*) 84
4.2.4. Variação de massa de PVDF em etanol 85
4.3. Parte I − Caracterização físico-química e estrutural 86
4.3.1. Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 86
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX) 87
4.3.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC) 87
4.4. Parte II − Caracterização térmica e termomecânica 88
4.4.1. Análise termogravimétrica (TG) 88
4.4.2. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) 89
4.5. Parte III − Caracterização mecânica 90
4.5.1. Ensaio de compressão 90
4.5.2. Ensaio de microindentação instrumentada (micro-TII) 91
4.5.3. Fluência por indentação instrumentada 93
4.6. Técnicas complementares 94
4.6.1. Espectroscopia Raman confocal 94
4.6.2. Estereomicroscopia 94
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES 95
5.1. Parte I − Caracterização físico-química e estrutural 95
5.1.1. Variação de massa em etanol 95

5.1.2. Avaliação estrutural por FTIR, DRX e DSC 97
5.1.3. Conclusões parciais – Parte 1 105
5.2. Parte II − Caracterização térmica e termomecânica 106
5.2.1. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) 106
5.2.1.1. Transições do PVDF por DMTA 106
5.2.1.2. Módulo dinâmico de armazenamento (*E'*) 108
5.2.1.3. Módulo dinâmico de perda (*E''*) 111
5.2.1.4. Efeito da frequência e avaliação do *damping* mecânico (tan δ) 114
5.2.1.5. Curvas mestre de módulo de armazenamento (*E'*) 122
5.2.2. Análise termogravimétrica (TG) 127
5.2.2.1. Estabilidade térmica 127
5.2.2.2. Cinética de degradação térmica 132
5.2.2.3. Estimação de vida útil 138
5.2.3. Conclusões parciais – Parte 2 140
5.3. Parte III − Caracterização mecânica 142
5.3.1. Ensaio de compressão 142
5.3.2. Homogeneidade superficial da região de indentação 148
5.3.3. Teste de indentação instrumenta (TII) 152
5.3.3.1. Identificação do comportamento viscoelástico 153
5.3.3.2. *Overshoots* de carga máxima devido à variação de taxa de carregamento (*dP/dt*) 155
5.3.3.3. Efeito da taxa de carregamento sobre E_{IT} e H_{IT} 157
5.3.3.4. *Overshoots* em carga máxima 161
5.3.3.5. Análise do tempo de permanência na carga máxima 163
5.3.3.6. Efeito de variação da carga máxima 171
5.3.3.7. Espectroscopia Raman confocal 177
5.3.4. Efeito do etanol nas propriedades de indentação do PVDF 179
5.3.5. Correlação entre microdureza e tensão no limite de escoamento 185
5.3.6. Fluência do PVDF envelhecido em etanol e termicamente 186
5.3.7. Conclusões parciais – Parte 3 189
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES 192
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 193
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 194
ANEXO 1 – Resultados de análises estatísticas 208

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 − Fluxograma simplificado do modelo brasileiro de produção de açúcar e etanol. Adaptado de CORTEZ, (2010)..... 7
Figura 2 − Cadeia de armazenamento e distribuição de etanol combustível no Brasil. Adaptado de CORTEZ, (2010)..... 11
Figura 3 – Trecho de um alcoolduto construído nos EUA. Adaptado de SEIXAS, (2013). 13
Figura 4 − Ilustração da reação de polimerização do monômero de VDF para produção do PVDF. Adaptado de TENG, (2012). 15
Figura 5 − Formas cristalinas α, β e δ do PVDF. Adaptado de MARTINS *et al.*, (2010). 18
Figura 6 − Amostras de PVDF cristalizadas nas temperaturas de: (a) 150°C, (b) 155°C e (c) 160°C. Em (d) é possível ver o processo de cristalização a 165°C, onde o crescimento de ambos os tipos de esferulito (α e γ) são observados no resfriamento a partir do polímero fundido. Adaptado de LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, (2010). 19
Figura 7 − Termogramas de DSC para amostras cristalizadas no mesmo tempo e diferentes temperaturas (a), e na mesma temperatura por tempos variados (b). Adaptado de LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, (2010). 20
Figura 8 − Fases amorfas livre e restrita constituintes da estrutura semicristalina do PVDF. Adaptado de SCHWARTZ, (2002). 21
Figura 9 − Efeitos da temperatura e da taxa de deformação sob a curva tensão-deformação dos materiais poliméricos. Adaptado de AKCELRUD, (2007). 23
Figura 10 − Comportamento em tração do PVDF na velocidade de 0,15 mm/s para a faixa de temperaturas de −100 a 20°C. Adaptado de LAIARINANDRASANA *et al.*, (2009). 23
Figura 11 − Comportamento do módulo de *Young* em função da taxa de deformação e da temperatura. Adaptado de CASTAGNET *et al.*, (2000). 24
Figura 12 − Duto metálico corroído internamente (a), e duto após a proteção pela inserção de um *liner* em seu interior (b). Adaptado de CORDEIRO, (2010)..... 26
Figura 13 − Duto de PVDF/HDPE intercalados e unidos por camadas de amarração (Adaptado de http://pptfun.com/Indiaoilgas/Pipeline/Emerging_Technologies_In_Corrosion_Resistant_Undergroung_Piping_System_For_Petrol_And_Gas.pdf). 27

Figura 14 − Sistema típico de armazenamento de etanol combustível. Adaptado de http://www.afdc.energy.gov/uploads/publication/ethanol_handbook.pdf..... 29
Figura 15 – Esquema de degradação de materiais em contato com etanol combustível. Adaptado de BOYCE, (2007)..... 33
Figura 16 − Representação esquemática da permeação de moléculas de um fluido na fase amorfa de um polímero semicristalino. Adaptado de http://pptfun.com/Indiaoilgas/Pipeline/Emerging_Technologies_In_Corrosion_Resistant_Undergroung_Piping_System_For_Petrol_And_Gas.pdf.....35
Figura 17 − Esquema representativo do processo de permeação e difusão. Adaptado de DUNCAN *et al.*, (2005). 37
Figura 18 – Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características, T_g e T_m. Adaptado de CANEVAROLO Jr., (2002). 40
Figura 19 – Alguns modelos representativos do comportamento viscoelástico linear. Adaptado de KREVELEN e NIJENHUIS, (2009). 43
Figura 20 – Unidades de modelo *Kelvin–Voigt* em série para simulação da fluência (a). Unidades de modelo *Maxwell* em paralelo para simulação de relaxação de tensão (b). Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004). 44
Figura 21 – Curva de fluência e recuperação mostrando a curva de tensão aplicada e a curva de deformação resultante. Adaptado de MENARD, (2008). 45
Figura 22 – Esquema representativo da curva de fluência. A = deformação instantânea inicial, podendo conter deformação plástica. B = fluência primária. C = fluência secundária. D = fluência terciária. Adaptado de MARK, (2007). 46
Figura 23 – Deformação de um sólido elástico (a). Deformação de um sólido viscoelástico linear (b). Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004). 46
Figura 24 – Curva representativa de relaxação de tensão. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004). 47
Figura 25 – Comportamento em fluência de um sólido viscoelástico conforme o princípio da superposição de *Boltzmann*. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004)..... 48
Figura 26 – Diferentes maneiras de determinação da tensão limite de escoamento a partir de curvas tensão-deformação em ensaios de tração. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004). 50
Figura 27 – Diagrama de energia potencial para movimentação de cadeias poliméricas. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004). 51

Figura 28 – Medida da tensão limite de escoamento sobre a temperatura em função da taxa de deformação para o policarbonato. Adaptado de BAUWENS-CROWET *et al*., (1969) *apud in* WARD e SWEENEY, (2004)..... 52
Figura 29 − Comportamento dinâmico-mecânico típico para polímeros lineares amorfos. Adaptado de AKCELRUD, (2007). 55
Figura 30 – Ilustração do princípio da superposição tempo-temperatura para obtenção de uma curva mestre. Adaptado de CANEVAROLO Jr., (2002). 58
Figura 31 – Exemplificação de gráfico isotérmico em múltiplas frequências (a), segmentos isotérmicos para serem deslocados (b), e curvas mestre de módulo e tan δ (c). Adaptado de MENARD, (2008).. 59
Figura 32 – Reconstrução do mecanismo de eliminação de H−F seguido pela poliaromatização do PVDF durante seu processo de degradação térmica (BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994, MONTAUDO *et al.*, 1986, O'SHEA *et al.*, 1990). 64
Figura 33 − Esquema básico dos componentes de um equipamento de indentação instrumentada. Adaptado de HAY e PHARR, (2000).. 66
Figura 34 − Área relativa à deformação plástica (área desenvolvida) e área projetada referentes a um indentador Vickers. Adaptado de *CSM Instruments* (http://www.csm-instruments.com). 67
Figura 35 – Delimitação dos parâmetros de indentação numa curva de carga e descarga em uma indentação Berkovich feita na superfície de uma amostra de PVDF. 68
Figura 36 − Parâmetros que caracterizam a geometria do contato durante um ciclo completo de indentação. Adaptado de OLIVER e PHARR, (2004). 69
Figura 37 – Esquema do modelo da cavidade expandida para uma indentação. Adaptado de FISCHER-CRIPPS, (2011)..... 72
Figura 38 − Variação da dureza com a tensão no limite de escoamento por testes de tração (símbolos pretos) e de compressão (símbolos brancos). ○, ●: amostras moldadas por compressão; ▲, Δ: amostras recozidas em pressão atmosférica; □, ■: amostras com cadeias estendidas. Adaptado de FLORES *et al.*, (2000).. 74
Figura 39 − Curvas *P-h* para um teste de microindentação com cargas máximas sucessivas de 2,5 mN (ciclo 1), 5 mN (ciclo 2) e 10 mN (ciclo 3) na superfície do PVDF, no estágio inicial de menor deformação imposta ($\varepsilon = 0\%$ e t = 0) e final de maior deformação imposta ($\varepsilon = 38\%$ e t = 16 dias). Adaptado de ALCHIKH *et al.*, (2010a). 76

Figura 40 − Degradação de propriedades mecânicas: a) módulo elástico reduzido (E^*), e b) microdureza (H_{IT}), do PVDF envelhecido em soda (pH = 14) a 90°C, com níveis de deformação impostos de 0, 22 e 38% (ALCHIKH *et al.*, 2010a). 77
Figura 41 − Prensas hidráulicas Marconi MA 098/A para aquecimento e fusão (a), e Carver C/S/N 41000-915 para o resfriamento controlado (b). Corpos de prova de PVDF fabricados via moldagem por compressão e usinados para os testes de indentação (c). 82
Figura 42 – Molde para confecção de corpos de prova de DMTA utilizando moldagem por compressão (a), e corpos de prova após o acabamento final (b). 83
Figura 43 – Amostras cilíndricas para ensaios de tensão-deformação em compressão. 84
Figura 44 – Frasco de vidro utilizado para o envelhecimento do PVDF em etanol. 85
Figura 45 – Organização interna de materiais na estufa para o envelhecimento térmico. 85
Figura 46 – Equipamento DMTA 242C da *Netzsch* (a). Detalhamento de uma amostra de PVDF dentro do forno de aquecimento/resfriamento, posicionada para ensaio de flexão a três pontos (b). 89
Figura 47 – Microdurômetro *Microindentation Tester* (MHT; S/N: 01-02802) (a). Detalhe do encaixe de uma amostra de PVDF para indentação (b). 91
Figura 48 − Variação de massa em função do tempo de envelhecimento do PVDF imerso em etanol a 23 e 60°C. 95
Figura 49 – Ajuste linear da curva de difusão para o etanol absorvido pelo PVDF na temperatura de 60°C. 97
Figura 50 – Espectros de FTIR do PVDF nas condições não envelhecido (a), envelhecido em etanol (b–30 dias, d–90 dias e f–180 dias) e termicamente (c–30 dias, e–90 dias e g–180 dias). 99
Figura 51 – Difratogramas do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição. 102
Figura 52 − Curvas de DSC (1° aquecimento) do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante os tempos experimentais de 30, 90 e 180 dias. 103
Figura 53 – Curvas de DMTA (E', E'' e tan δ), na frequência de 1 Hz, para o PVDF não envelhecido. 107
Figura 54 – Módulo dinâmico de armazenamento em função da temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante diferentes tempos de exposição. 109

Figura 55 – Módulo de perda em função da temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por tempos variados. 113
Figura 56 – Variação do módulo dinâmico de armazenamento (*E'*) e da tangente de amortecimento mecânico **(**tan δ) com a temperatura em diferentes frequências para o PVDF não envelhecido. 115
Figura 57 – Gráfico de *Arrhenius* plotado a partir dos dados de DMTA dos picos de T_g nas frequências de 1−10 Hz para o PVDF não envelhecido. 116
Figura 58 − Curvas de tan δ *versus* temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante diferentes tempos experimentais. 119
Figura 59 – Curvas mestre de módulo de armazenamento na temperatura de referência de 25°C para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B), em diferentes tempos experimentais. 124
Figura 60 – Curvas termogravimétricas a 20°C.min^{-1} do PVDF não envelhecido comparado com o material após o *annealing* (A), e após envelhecimento em etanol (B), durante os tempos de 30 e 90 dias. 128
Figura 61 – Curvas de DTG a 20°C.min^{-1} do PVDF não envelhecido comparado com o material após o *annealing* (A), e após envelhecimento em etanol (B), durante os tempos de 30 e 90 dias. 129
Figura 62 – Curvas de TG e DTG do PVDF não envelhecido realizadas em diferentes taxas de aquecimento. 133
Figura 63 – Gráficos isoconversionais de *Ozawa-Flynn-Wall* para os dados de TG do PVDF nos estágios não envelhecido (A), e envelhecido em etanol por 30 dias (B) e 90 dias (C), e termicamente por 90 dias (D). 134
Figura 64 − Dependência da energia de ativação em função da extensão da conversão, obtida com o método OFW aplicado à decomposição térmica do PVDF nos estágios não envelhecido, envelhecido em etanol por 30 e 90 dias e termicamente por 90 dias. 137
Figura 65 – Estimativa de vida útil para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição e em diferentes temperaturas de falha. 139
Figura 66 – Curvas de tensão-deformação para as amostras de PVDF não envelhecido (A), e envelhecido em etanol a 60°C por 30 dias (B), 90 dias (C) e 180 dias (D). 145
Figura 67 – Curvas de tensão-deformação das amostras de PVDF não envelhecido (A), e envelhecido em estufa a 60°C por 30 dias (B), 90 dias (C) e 180 dias (D). 145

Figura 68 − Curvas conjuntas de tensão-deformação das amostras de PVDF após diferentes tempos de envelhecimento em etanol (A) ou *annealing* (B). 146
Figura 69 – Variação do módulo de elasticidade do PVDF envelhecido em etanol e termicamente, ambos a 60°C, durante os tempos de 30−180 dias de exposição..... 147
Figura 70 – Disposição de uma matriz de 12 indentações Berkovich sobre a superfície do PVDF não envelhecido. 148
Figura 71 – Módulo de elasticidade (a) e microdureza (b) obtidos com os indentadores Berkovich (BE) e esférico (ES) em 0 e 120 s. 149
Figura 72 − Gráfico de probabilidade normal de resíduos para a variável módulo de elasticidade do PVDF medida com o indentador Berkovich (A). Histograma de resíduos do teste de *Shapiro-Wilk* para a variável módulo de elasticidade (B). Teste de *Cochran* para certificação da homogeneidade da variância (C). 151
Figura 73 – Curvas de indentação do PVDF não envelhecido realizadas em diferentes taxas de carregamento (200, 600 e 1000 mN.min−1) com os indentadores Berkovich (A) e esférico (B). 154
Figura 74 − Valores médios de cargas máximas obtidas com os indentadores Berkovich e esférico utilizados no teste LSD de *Fisher* para a carga máxima. 157
Figura 75 – Profundidade de indentação (A) e módulo elástico (B) do PVDF em função do aumento da taxa de carregamento. 158
Figura 76 – Microdureza do PVDF em função do tipo de indentador e da taxa de carregamento. 161
Figura 77 – Percentuais de *overshoots* gerados no PVDF utilizando-se os indentadores Berkovich e esférico. 162
Figura 78 – A) Curvas de indentação obtidas para o PVDF utilizando-se os indentadores Berkovich e esférico, com T_p = 0 e 120 s. B) Região ampliada das curvas correspondentes. 165
Figura 79 – Mudança de profundidade em função do tempo de permanência na carga máxima para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●). 166
Figura 80 – Comportamento da área projetada em função do tempo de permanência na carga máxima para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●). 167
Figura 81 – Curvas de fluência e taxa de deformação correspondentes ao tempo de pausa de 300 s do PVDF ensaiado com os indentadores Berkovich (A) e esférico (B). 169

Figura 82 – Módulo elástico em função do tempo de permanência na carga máxima constante para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●). 170
Figura 83 – Microdureza em função do tempo de permanência na carga máxima constante para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●). 170
Figura 84 – Comportamento da microdureza *versus* carga máxima para os indentadores esférico e Berkovich. 172
Figura 85 – Comportamento da profundidade de indentação *versus* cargas máximas para os indentadores esférico e Berkovich. 174
Figura 86 − Áreas projetadas *versus* cargas máximas para os indentadores esférico e Berkovich. 174
Figura 87 − Imagens de estereomicroscopia com ampliação de 32 vezes, mostrando a forma geométrica dos indentadores esférico (a) e Berkovich (b). 175
Figura 88 − Módulo de elasticidade *versus* carga máxima para os indentadores esférico e Berkovich. 177
Figura 89 – Espectros Raman da área interna do PVDF após ser indentado com os indentadores Berkovich e esférico nas cargas de 700 (A) e 1000 mN (B). 178
Figura 90 – Curvas representativas de força *versus* profundidade para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados. .. 180
Figura 91 – Efeito da carga sobre a profundidade máxima para as amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados. .. 182
Figura 92 – Comportamento do módulo de elasticidade para as amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados. .. 183
Figura 93 – Comportamento da microdureza para as amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados. 184
Figura 94 − Curvas de indentação do PVDF em diferentes taxas de carregamento e descarregamento (A). Ampliação da região superior das curvas (B). 187
Figura 95 – Curvas de fluência por indentação instrumentada das amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante 30−180 dias de exposição. 189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Projeção da demanda de etanol combustível para o período 2020/2022. Adaptado de SILVA e CHANDEL, (2014). 9
Tabela 2 − Algumas propriedades gerais do PVDF (BRANDRUP *et al.*, 1989, MARTINS, 2010) e (http://www.solvayplastics.com). 21
Tabela 3 − Propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão limite de escoamento e deformação na ruptura) do PVDF ensaiado a 25 e 4°C. Adaptado de ABREU, (2012). 24
Tabela 4 − Resultados de ganho de massa decorrentes de testes de imersão do PVDF Solef em etanol (concentrações de 50 e 100%) nas temperaturas de 50 e 78°C. Adaptado de HAMMERSCHMIDT *et al.*, (2010)..... 28
Tabela 5 – Tipos de degradação em polímeros. Adaptado de MANO, (2005). 30
Tabela 6 – Ligações químicas comumente encontradas em polímeros comerciais e suas respectivas energias de ligação. Adaptado de DE PAOLI, (2008)..... 32
Tabela 7 − Perfil de temperaturas utilizadas na extrusão do PVDF. Regiões: a = zona de alimentação, b = zona de compressão, c = zona de dosagem, d = matriz. 83
Tabela 8 – Fração relativa de fase *β*, *F(β)*, do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição. 100
Tabela 9 – Graus de cristalinidade (X_c) do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição. 104
Tabela 10 – Valores de módulo dinâmico de armazenamento e de perda, a 23°C, para o PVDF não envelhecido e envelhecido em diferentes situações. 108
Tabela 11 − Alturas dos picos, larguras dos picos a meia altura e áreas de relaxação extraídas das curvas *E'' versus T* do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição. 113
Tabela 12 – Valores de energias de ativação (E_a) das relaxações *β* e *β'* do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente em tempos variados..... 116
Tabela 13 − Alturas de pico, larguras de pico à meia altura e áreas de relaxação extraídas das curvas de tan *δ versus T* para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição. 121
Tabela 14 – Valores de módulo de armazenamento extraídos das curvas mestre de *E',* com T_{ref} = 25 e 30°C, em diferentes tempos de envelhecimento e condições experimentais. 126

Tabela 15 – Temperaturas de T_{onset} e T_{peak} relativas à degradação térmica do PVDF nos estágios não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos experimentais, extraídas das curvas de TG e DTG à taxa de 20°C.min^{-1}. 131
Tabela 16 − Valores de energia de ativação (E_a) e seus respectivos níveis de conversão para o PVDF nos estágios não envelhecido, envelhecido em etanol por 30 e 90 dias e envelhecido termicamente por 90 dias. 135
Tabela 17 – Taxas de deformação desenvolvidas no carregamento e descarregamento dos indentadores Berkovich e esférico sobre o PVDF não envelhecido..... 143
Tabela 18 – Taxas de deformação desenvolvidas no teste de tensão-deformação em compressão do PVDF não envelhecido e ensaiado em diferentes velocidades..... 144
Tabela 19 – Propriedades mecânicas do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente a 60°C por tempos de 30−180 dias. 147
Tabela 20 − Dispersão de valores de módulo elástico e microdureza do PVDF não envelhecido. 151
Tabela 21 – Influência da taxa de carregamento (dP/dt) sobre E_{IT} e $h_{máx}$ para os indentadores Berkovich e esférico. 154
Tabela 22 − Percentuais de *overshoot* (X_O, %) *versus* taxa de carregamento utilizando a carga máxima de 300 mN para os indentadores Berkovich e esférico. 156
Tabela 23 − *Overshoots* em carga máxima para os indentadores Berkovich (BE) e esférico (ES). 162
Tabela 24 – Profundidade máxima, $h_{máx}$, determinada na carga de 300 mN para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por tempos variados. 181
Tabela 25 – Valores de tensão limite de escoamento determinados a partir da microdureza instrumentada comparados com os valores obtidos do ensaio de compressão para o PVDF envelhecido em diferentes tempos e situações. 186

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A crise energética de 1970 foi um dos marcos iniciais da preocupação mundial sobre questões de eficiência de geração e uso da energia, levando em conta principalmente os seus impactos ambientais. Isto tem instigado países no mundo todo e também o Brasil a uma busca preferencial pelo uso de fontes renováveis de energia, contribuindo para a redução das emissões de CO_2 atmosférico (CORTEZ, 2010).

Nesta perspectiva, seja pela questão ambiental global (redução de emissões gasosas provindas do uso intensivo de combustíveis fósseis derivados do petróleo), seja pela importância em reduzir a dependência externa de energia, o etanol brasileiro, que já conta com indicadores positivos comparado a outras opções de energia, representa, para o Brasil, na atualidade e para décadas vindouras, uma excelente oportunidade de desenvolvimento sustentável e ecologicamente correto.

No Brasil, o crescimento significativo da produção, comercialização nacional e exportação de etanol têm motivado o investimento estratégico não apenas nas tecnologias de produção do biocombustível, mas também na maneira de transportá-lo em grandes quantidades para posterior armazenamento e comercialização (CORTEZ, 2010, SILVA e CHANDEL, 2014). Neste contexto, os investimentos no modal de transporte dutoviário (instalação de alcooldutos) cresceram significativamente nas últimas décadas, principalmente pelas vantagens técnico-econômicas da interligação entre as diversas regiões produtoras e consumidoras do país, consolidando uma malha de transporte, rápida, segura e altamente eficaz (VIANA, 2007, CORTEZ, 2010, VALDES, 2011).

Contudo, os dutos metálicos fabricados em ligas de aço carbono, tais como as ligas API 5L X46 e API 5L X65, ainda são tradicionalmente utilizados nas estruturas de transporte da maioria dos combustíveis derivados do petróleo e também dos biocombustíveis, mesmo tendo como desvantagem o problema da corrosão, o qual se agrava quando se trata do transporte de biocombustíveis (principalmente os derivados de milho) e suas misturas com a gasolina, tais como a mistura E25 (25% etanol/75% gasolina) (SOBRINHO, 2005, MOREIRA *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2016a, SILVA *et al.*, 2016b).

Neste aspecto, os dutos fabricados com materiais poliméricos (*polymer piping*) vêm recebendo grande foco como concorrentes dos tradicionais dutos metálicos. O

material polimérico pode ser utilizado como camada interna (*liner*) no reparo de dutos metálicos ou na fabricação de camadas sobrepostas de dutos inteiramente poliméricos (*termoplastic piping*). Encontra-se o material polimérico também na fabricação dos dutos metal-compósito e dutos sanduíches, tais como os sistemas *pipe-in-pipe,* sendo estes dois últimos usados com maior foco na produção de óleo e gás (SOBRINHO, 2005, PASQUALINO 2007, SOUZA, 2008, SILVA *et al.*, 2016a, SILVA *et al.*, 2016b).

Há diferentes polímeros termoplásticos comercialmente disponíveis que são potencialmente adequados para o uso em estruturas de transporte e armazenamento de etanol combustível, os quais têm diferentes propriedades físico-químicas e mecânicas necessárias para essa aplicação (BRANDRUP *et al.*, 1989, TENG, 2012). Dentre estes polímeros, podem ser citados o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o polifluoreto de vinilideno (PVDF) na forma homopolímero ou copolímero de VF_2-HFP (difluoreto de vinilideno com hexafluoropropileno) e VF_2-CTFE (difluoreto de vinilideno com clorotrifluoretileno), os quais atendem a requisitos ainda mais severos de resistência química (solventes, ácidos e bases), pressão e temperatura (BRANDRUP *et al.*, 1989, TENG, 2012, GACOUGNOLLE *et al.*, 2006, CASTAGNET *et al.*, 2007, SILVA *et al.*, 2016b, BOUTEVIN *et al.*, 1995, AHMED, 2007).

O PVDF é um polímero termoplástico com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas, além de possuir elevada resistência química, sendo por estas razões amplamente utilizado na indústria, especificamente em setores como o químico, de manufatura de válvulas, membranas filtrantes, bombas, rolamentos, dutos termoplásticos (comuns ou multicamadas) e revestimentos (*linnings*) para dutos de aço e tanques de armazenamento para vários produtos químicos, incluindo óleos, biocombustíveis, soluções de soda cáustica e outros (BRANDRUP *et al.*, 1989, CASTAGNET *et al.*, 2007, GACOUGNOLLE, *et al.*, 2006, TENG, 2012 e SILVA *et al.*, 2016b). Contudo, quando utilizado como *liner* em estruturas de transporte ou armazenamento de combustíveis, tais como o etanol, o PVDF poderá interagir de forma direta com o fluido armazenado e/ou transportado por longos períodos de tempo, podendo sofrer os efeitos negativos do fluido que permeia em suas cadeias poliméricas devido a processos difusionais (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010, BAKEER *et al.*, 2005, DUNCAN *et al.*, 2005, SILVA *et al.*, 2016b).

O crescimento no uso de biocombustíveis demanda o conhecimento de como os materiais utilizados em contato direto com os fluidos armazenados e/ou transportados vão se comportar durante sua vida útil. A preocupação sobre este aspecto aumenta quando há

um aumento contínuo na produção, estocagem e comercialização dos biocombustíveis, como vem ocorrendo em alguns casos no mundo e, em especial, também no Brasil.

Neste aspecto, o comportamento das propriedades físico-mecânicas e químicas, após a exposição do polímero aos ambientes de aplicação por tempos prolongados, ainda não é um fenômeno muito bem compreendido, o que requer estudos específicos e o desenvolvimento de metodologias adequadas de caracterização das modificações que podem ocorrer nas propriedades do material.

Portanto, este trabalho buscou avaliar, de uma forma criteriosa, o envelhecimento do PVDF no etanol, através do estudo das propriedades físicas, químicas e mecânicas do PVDF não envelhecido e envelhecido neste fluido a 60°C e sob pressão atmosférica. Paralelamente, foi realizado um envelhecimento térmico na mesma temperatura (*annealing*), com o objetivo de se avaliar a parcela de contribuição da temperatura sobre o processo de envelhecimento.

O PVDF, assim como a maioria dos polímeros termoplásticos, pode ser suscetível a efeitos físicos e químicos, os quais podem ser fortemente intensificados por variáveis como temperatura, pressão e condições ambientais. A revisão da literatura desse trabalho mostrou que poucos trabalhos apresentam um estudo sistemático acerca deste assunto quando o PVDF é considerado.

É justamente neste contexto que está inserida a contribuição científica à literatura e a novidade deste trabalho, i.e., o entendimento dos efeitos causados na estrutura química e no comportamento mecânico e termomecânico do PVDF devido ao seu envelhecimento em etanol combustível na temperatura de 60°C e sob pressão atmosférica, durante tempos experimentais de até 180 dias de exposição. Esta foi uma contribuição relevante para a literatura, uma vez que os resultados obtidos neste trabalho poderão ser utilizados para fomentar opiniões durante discussões acerca de segurança e integridade estrutural de componentes de dutos e tanques contendo materiais poliméricos, os quais poderão manter, em sua utilização, contato com fluidos combustíveis tais como o etanol combustível e misturas etanol/gasolina.

Ao mesmo tempo, a avaliação feita neste trabalho poderá servir de base para uma seleção mais adequada de polímeros para uso na fabricação de estruturas para transporte e armazenamento de etanol, evitando assim escolhas inadequadas, as quais podem ser responsáveis por causar, futuramente, danos estruturais, contaminação de fluido devido a processos corrosivos, acidentes e problemas operacionais correlatos durante a operação destas estruturas a longo prazo.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

Tendo por base a importância da caracterização das propriedades físico-mecânicas do PVDF e a falta de detalhamento, ou mesmo a não descrição na literatura do comportamento destas propriedades a curto ou longo prazo quando o PVDF é empregado na forma de camada interna (*liner*) em dutos ou tanques de armazenamento de etanol combustível, os objetivos deste trabalho foram:

2.1. Objetivo geral

● Avaliar o envelhecimento e o comportamento viscoelástico do PVDF a curto e longo prazo aplicando metodologias de análise térmica (TG e DMTA) e de microindentação instrumentada (micro-TII) para entender o efeito do etanol na estrutura química e nas propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas do PVDF, determinadas nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico a 60°C.

2.2. Objetivos específicos

● Determinar as propriedades mecânicas, módulo elástico (E_{IT}) e microdureza (H_{IT}), na superfície polimérica, empregando-se a microindentação instrumentada com diferentes indentadores (Berkovich e esférico), e avaliar o efeito do fluido nestas propriedades em função da profundidade de indentação e do tempo de envelhecimento;

● Estudar o efeito do tempo de permanência do indentador na carga máxima sobre as propriedades mecânicas (H_{IT} e E_{IT}) e avaliar a fluência na curva de indentação;

● Examinar a estrutura química e a cristalinidade dos materiais não envelhecidos e frente ao envelhecimento em etanol e térmico;

● Avaliar o comportamento térmico dinâmico-mecânico e construir as curvas mestre de módulo dinâmico de armazenamento (E') do PVDF nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico;

● Realizar um estudo cinético da degradação térmica do PVDF, visando estimar o tempo de vida útil desse material, empregando para tal fim o método de *Arrhenius* aplicado à técnica termogravimétrica para o material nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico;

- Investigar o comportamento mecânico volumétrico por meio de ensaios de tensão-deformação em compressão em função do período de envelhecimento térmico e em etanol;

CAPÍTULO III – REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Etanol combustível

A vida em si é energia. Também é necessário um fornecimento sustentável de energia para o desenvolvimento humano. A energia fóssil é uma fonte finita de energia que poderá ser esgotada mais cedo ou mais tarde, devido ao rápido ritmo de urbanização e maior utilização dos combustíveis fósseis a nível mundial. Além disso, os preços elevados e os danos ambientais causados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis são preocupações alarmantes na sociedade moderna. Devido a esses fatores geopolíticos, tornou-se mais do que necessário no mundo atual a avaliação de fontes alternativas de energia. Nesse cenário, a energia renovável (bioenergia), por ser produzida a partir de recursos naturais, tem ganho cada vez mais força no setor energético mundial (SILVA e CHANDEL, 2014).

O etanol é um biocombustível renovável por ser obtido, por exemplo, a partir da fermentação da cana-de-açúcar ou do milho. É considerado ecologicamente correto por afetar em menor intensidade a camada de ozônio comparativamente aos combustíveis fósseis. Além disso, o cultivo da cana-de-açúcar aumenta a umidade do ar e a retenção das águas da chuva, favorecendo o ciclo natural da água (CORTEZ, 2010).

Como combustível, o etanol apresenta as vantagens de poder ser misturado ao diesel e à gasolina ou ser utilizado sem aditivos, sem gerar danos aos motores dos automóveis. De acordo com a Resolução ANP nº. 36, o álcool etílico anidro combustível (AEAC) é o tipo de etanol adicionado à gasolina e possui cerca de 0,5% de água (em volume). Já o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é o tipo vendido nos postos de combustíveis, o qual contém cerca de 5% de água e deve se apresentar na forma límpida e incolor (CARVALHO *et al.*, 2007).

3.1.1. Processamento de cana-de-açúcar e produção de etanol

O processamento de cana-de-açúcar para produção de etanol e açúcar passa necessariamente pelas etapas de colheita da cana, recepção da cana na usina, preparo,

extração do caldo, tratamento do caldo, processo fermentativo, destilação e desidratação. O fluxograma do processo de produção de etanol e açúcar pode ser visto na **Figura 1** (CORTEZ, 2010).

Após a chegada da cana na usina, o processo de produção do álcool começa com a etapa de moagem nas moendas, extraindo o caldo. Este caldo passa pelo processo de clarificação, o qual visa separar do caldo a maior quantidade possível de impurezas dissolvidas e em suspensão, sem afetar a sacarose. São classificadas como impurezas em suspensão terra, areia e bagacilho, e como impurezas solúveis, corantes e sais minerais. A clarificação deve ser feita logo após a moagem, para evitar a ação de fermentos e enzimas (CORTEZ, 2010).

Após a clarificação, o caldo é aquecido em trocadores de calor e recebe a adição de agentes floculantes a base de polímeros, que podem ser tanto catiônicos quanto aniônicos. Estes polímeros são polieletrólitos (também chamados de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas), os quais favorecem o processo de floculação, tornando a decantação mais rápida e reduzindo o volume de lodo sem causar modificação do pH (HAMERSKI *et al.*, 2011).

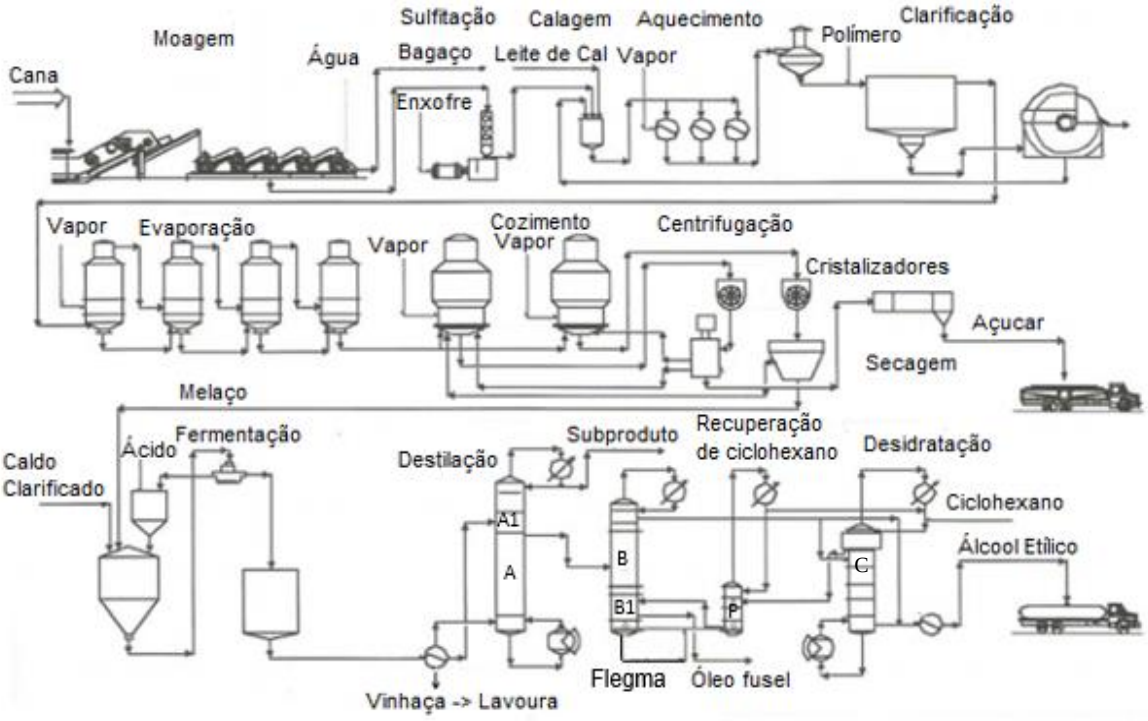


Figura 1 − Fluxograma simplificado do modelo brasileiro de produção de açúcar e etanol. Adaptado de CORTEZ, (2010).

Conforme o fluxograma da **Figura 1**, após a adição de agentes floculantes, o caldo clarificado segue para o decantador, e o lodo obtido é filtrado em um filtro prensa, recuperando parte do caldo que retorna para a região do processo de calagem, ao passo que a torta obtida da filtração, por ser rica em orgânicos e servir como adubo, é enviada para uso em lavouras. O caldo clarificado que é obtido é enviado a um tanque de onde se faz a divisão do caldo para o processo de açúcar e do álcool (CORTEZ, 2010).

Na fabricação do etanol, de acordo com o fluxograma da **Figura 1**, o caldo clarificado e o melaço proveniente como subproduto do processo de fabricação do açúcar (linha do açúcar) são adicionados em um tanque de armazenamento, onde é feita então uma correção de pH por adição de uma solução de ácido sulfúrico diluído. Somente então o caldo (chamado de mosto nesta etapa) segue para as dornas de fermentação, onde é inoculado e ocorre o processo fermentativo pela ação das leveduras ou bactérias (e.g., *saccharomyces cerevisiae ou ellipsoideus, thermoanaerobacter ethanolicus*, entre outras), as quais transformam o açúcar em etanol e CO_2. A alimentação do mosto na dorna até o seu enchimento é feita respeitando-se um tempo de enchimento da ordem de 3 h, sendo que após este tempo o processo fermentativo demora de 4 a 5 horas para se realizar (CORTEZ, 2010).

Após a fermentação a dorna sofre centrifugação do vinho e inicia-se um novo ciclo. O vinho delevedurado é enviado para caixas de alimentação no topo da torre de destilação, de onde, por gravidade, alimenta as colunas de destilação A e A1 (**Figura 1**). Neste processo o vinho passa pelo condensador, onde condensa subprodutos alcoólicos que saem pelo topo da coluna A. Uma parte do álcool que se condensa nesta coluna volta para os trocadores de calor, onde troca calor com a vinhaça, sendo o vinho aquecido e a vinhaça resfriada. Este processo concentra o etanol para 40 a 50°G.L., na forma de vapor de flegma (mistura contendo álcool, água e resíduos formados por álcoois superiores, aldeídos e ésteres) no interior da coluna A. O produto de fundo é um líquido condensado pobre em álcool chamado de vinhaça, o qual ao atingir o fundo da torre é eliminado do processo **(Figura 1**).

Na etapa seguinte, a retificação, a corrente que sai de A1 (etanol com 40 a 50°G.L.) alimenta as colunas B e B1, com a finalidade de concentrar o etanol na flegma até 95°G.L., produzindo o etanol hidratado, que é uma mistura azeotrópica de etanol e água que não pode mais ser concentrada por destilação simples, sendo enviada para a desidratação na coluna C. O produto de fundo da coluna B1 é uma solução aquosa esgotada que recebe o nome de flegmassa, a qual é reciclada algumas vezes depois

eliminada do processo. O etanol hidratado pode ser utilizado nesta forma (como etanol combustível) ou pode ser enviado à coluna C, onde recebe um agente desidratante (e.g., ciclohexano) e forma uma mistura ternária ciclohexano-água-etanol destilável. O etanol resultante (anidro) contêm 99,7°G.L., o qual, além de poder ser usado como aditivo à gasolina, tem grande aplicação medicinal.

3.1.2. Projeções internas e externas

A **Tabela 1** apresenta uma projeção da demanda de etanol combustível para 2020/2022 em vários países, incluindo o Brasil. Observa-se que EUA e Brasil, conhecidamente grandes produtores mundiais, são também alguns dos maiores consumidores.

Tabela 1 – Projeção da demanda de etanol combustível para o período 2020/2022. Adaptado de SILVA e CHANDEL, (2014).

País	**Demanda projetada para 2020/2022 (em bilhões de litros)**
USA	136
União Europeia	8,51
China	5,4
Japão	1,8
Canadá	1,95
Reino Unido	1,3
Austrália	2
Brasil	19,6
África do Sul	0,9
Índia	0,68
Tailândia	0,7
Argentina	0,25
Filipinas	0,26
Total	178,7

O crescimento da indústria de fabricação de etanol combustível no Brasil deve-se, além da política de amenização de questões ambientais, ao preço do petróleo relativamente caro no mundo. Por exemplo, no período de janeiro a abril de 2017 o valor foi de US$ 51−54 por barril (www.abacusliquid.com). O cenário nacional e internacional aponta para um aumento de demanda de etanol, o que representa uma grande oportunidade para países como o Brasil, haja vista o potencial de expansão agrícola, o alto grau de maturidade e a experiência de setores da indústria de fabricação do etanol nacional (CORTEZ, 2010, SILVA e CHANDEL, 2014).

Em 1976, o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) foi lançado para diminuir o consumo de gasolina e assim reduzir as importações de petróleo. A produtividade da cana-de-açúcar e os avanços técnicos nessa área levaram o Brasil a aumentar a produção de etanol de 0,6 bilhões de litros em 1975/1976 para 24 bilhões de litros em 2012/2013 (SILVA e CHANDEL, 2014). Em 2015, a produção do combustúvel chegou a 30 bilhões de litros (www.agenciabrasil.ebc.com.br). Atualmente, mais de 90% dos novos carros no setor automobilístico brasileiro possuem motores do tipo *flex-fuel*. Essa frota economizou, até 2014, mais de 1,51 bilhões de barris de gasolina, o que correspondeu a uma economia de US$ 75 bilhões (SILVA e CHANDEL, 2014).

3.1.3. Sistema de dutos na logística de escoamento de etanol

Tão importante quanto produzir uma elevada quantidade de etanol combustível para suprir a demanda interna e externa, é ter como escoar toda esta produção de forma rápida, eficiente, segura e econômica.

Toda a produção de etanol das usinas é armazenada inicialmente em tanques dentro da própria usina, os quais têm a capacidade de armazenar até 60% da sua capacidade produtiva. As usinas produzem etanol por 7 meses do ano (período de safra) e comercializam o produto no regime anual, entregando-o às bases distribuidoras ou terminais portuários (CORTEZ, 2010).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) determina que somente as distribuidoras supram os postos de abastecimento (varejo), o que transfere às distribuidoras um papel muito relevante na cadeia produtiva do biocombustível, atuando desde a sua aquisição, passando pela estocagem, transporte, comercialização e o inspecionamento/controle de qualidade (CORTEZ, 2010).

Portanto, a localização das distribuidoras deve ser estratégica e possuir ampla capacidade de armazenamento. A distribuidora é responsável também pela mistura de álcool anidro na gasolina, gerando a gasolina C. Depois, tanto a gasolina C quanto o etanol hidratado são transferidos para a base de distribuição secundária (postos de gasolina) ou transportados diretamente para o varejo e consumidor. Parte da produção é enviada para os terminais porturários, visando atender os consumidores externos, como pode ser visto na **Figura 2** (CORTEZ, 2010).

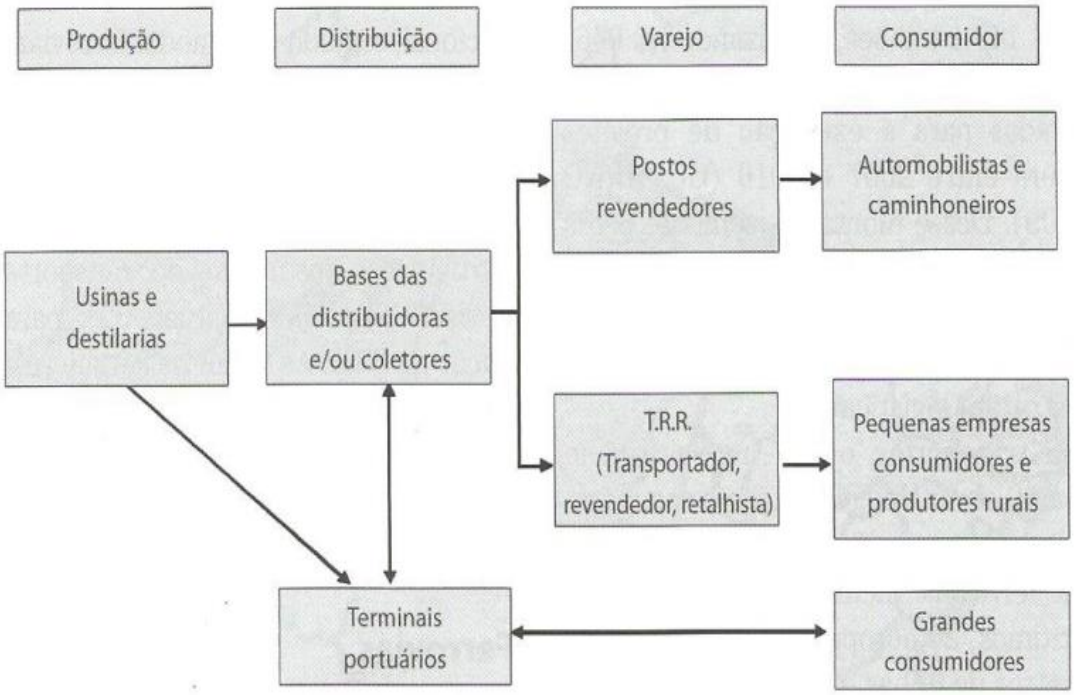


Figura 2 − Cadeia de armazenamento e distribuição de etanol combustível no Brasil. Adaptado de CORTEZ, (2010).

Para que o etanol produzido nas usinas (destilarias) seja levado até as bases distribuidoras e terminais portuários, o Brasil utiliza um sistema multimodal integrado de rodovias, ferrovias, dutos e terminais para o escoamento da produção, porém, poucas regiões detêm capacidade instalada para fazê-lo na maior parte pelo modal dutoviário, com exceção da região Centro-Sul do País. O modal dutoviário de escoamento da produção de etanol, apesar de ser o melhor e o mais eficiente método para esta atividade, é praticamente o menos utilizado em quantidade, não chegando a 2% entre os principais métodos, enquanto que o rodoviário chega a 90% (CORTEZ, 2010).

Neste contexto, visando manter a continuidade da vantagem competitiva do etanol brasileiro no mercado internacional, a Transpetro e a Petrobras criaram uma infraestrutura logística envolvendo a construção de dutos exclusivos para o álcool e terminais aquaviários, tendo em vista as futuras exportações do produto. Entre as iniciativas está o projeto denominado "Programa Etanol", que englobou áreas diversas do País, somando investimentos da ordem de US$ 1,57 bilhões (TOLMASQUIM *et al.*, 2008). Outra iniciativa pública foi o Plano de Aceleração do Crescimento (PAC), criado em janeiro de 2007, o qual aplicou investimentos de R$ 0,89−1,53 bilhões para o implante e modernização da malha dutoviária nacional de escoamento de etanol (TOLMASQUIM *et al.*, 2008). Devido a estes e outros investimentos governamentais, o Brasil é hoje um dos líderes globais na cadeia de produção e comercialização do etanol combustível, principalmente o derivado de cana-de-açúcar.

3.1.4. Alcooldutos

Sabe-se que há uma estrutura brasileira de transporte de derivados de petróleo, gás e biocombustíveis que é baseada no modal rodoviário, a qual interliga as plantas de produção, refinarias e centros de consumo. Esse modal, embora ainda de pequena extensão para a grande necessidade do país, atende parte das demandas de transporte de Petrobras.

Resultados de estudos realizados pela própria Petrobras têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no País apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos quanto inorgânicos. A extensão e a gravidade destes problemas têm relação com o tipo de produto transportado e as condições de operação e localização, implicando na necessidade de manutenção periódica dos mesmos, o que causa sérios prejuízos tanto do ponto de vista de processos em si quanto pela necessidade de interrupção da atividade. Embora diversos tipos de procedimentos para inibir processos corrosivos sejam amplamente utilizados, têm-se observado em alguns casos que estes procedimentos não são suficientes para prolongar a vida útil do duto em operação (SEIXAS, 2013).

Um alcoolduto é uma rede de tubos conectada que leva o etanol do centro de produção até os distribuidores (mercado interno), ou até os portos de exportação (mercado externo). O produto é transportado nas tubulações por ação de bombas de pressão e

válvulas (SEIXAS, 2013). A **Figura 3** mostra um exemplo de um duto terrestre em operação no EUA.

Figura 3 – Trecho de um alcoolduto construído nos EUA. Adaptado de SEIXAS, (2013).

Apesar da grande praticidade, existem limitações quanto à utilização dos alcooldutos. Por exemplo, devido à grande afinidade da água pelo etanol, as tubulações devem ser preparadas para que não haja interferência de umidade nos dutos. O álcool também é por si só uma substância corrosiva, o que pode levar a custos de manutenção em dutos metálicos. O princípio nos alcooldutos é praticamente idêntico ao utilizado para o transporte de derivados de petróleo, mas são inseridos aditivos para evitar a corrosão dos dutos fabricados exclusivamente em aço e sem revestimento interno. Para efeito de comparação com os dutos para transporte de óleo e gás, os dutos para etanol podem ser revestidos internamente com materiais poliméricos (SEIXAS, 2013, SILVA *et al.*, 2016a, SILVA *et al.*, 2016b). Na verdade, a adição de aditivos e o recobrimento interno também podem ser feitos para dutos de petróleo, porém, os materiais empregados têm características diferentes.

Diferentemente do que ocorre em materiais metálicos, onde a corrosão ocorre via reação eletroquímica a uma dada taxa, a vida útil de um material polimérico sob ambientes agressivos não pode ser prevista com a mesma precisão, pois os materiais poliméricos não possuem taxas específicas de corrosão. Os polímeros podem ser tanto completamente resistentes a um processo corrosivo específico quanto podem ser deteriorados rapidamente durante sua exposição. A situação intermediária, onde os processos ocorrem em taxas lentas, o que permite o uso dos materiais por um tempo considerável, também ocorre. Portanto, é de extrema importância fazer a escolha mais apropriada no momento da seleção (SCHWEITZER, 2007, SEIXAS, 2013).

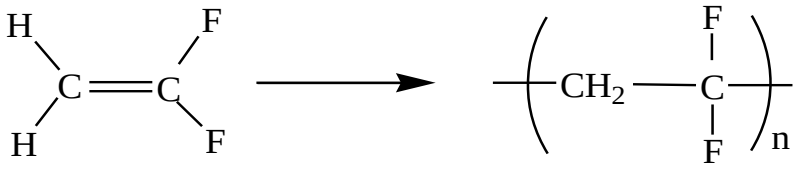
No caso de aplicações de polímeros para recobrimento dos dutos, os polímeros ficam em contato direto com fluidos que apresentam diferentes níveis de agressividade química e diferentes potenciais de extração de aditivos poliméricos, tais como os estabilizantes. Pode-se considerar, por exemplo, os combustíveis usados nos motores de combustão interna: gasolina, mistura gasolina/álcool anidro, álcool hidratado ou óleo diesel. Todos estes combustíveis são excelentes solventes para a maioria das moléculas utilizadas como estabilizantes. O etanol, por exemplo, é um bom solvente para os fenóis estericamente impedidos. À medida que as indústrias produtoras de combustíveis alteram a composição ou formulação dos seus produtos, novos problemas de degradação também poderão ser ocasionados (DE PAOLI, 2008, SEIXAS, 2013).

Cabe ressaltar que há uma quantidade ainda limitada de trabalhos publicados que tratam da problemática do uso de polímeros em alcooldutos e tanques de armazenamento. Isso ocorre em parte devido ao foco relativamente recente em estudos sobre alcooldutos brasileiros e também porque muitas das pesquisas sobre o assunto são feitas de forma sigilosa pelas empresas desenvolvedoras destas tecnologias.

3.2. O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico semicristalino originado da reação de adição via radical livre do monômero de 1,1-difluoretileno em uma polimerização por emulsão (**Figura 4**). O meio reacional pode ser uma mistura de água com peróxidos orgânicos ou inorgânicos agindo como iniciadores da reação. Utilizam-se no reator de polimerização pressões de 1−20 MPa combinadas com temperaturas variando entre 10−130ºC (SCHWARTZ, 2002, ESTERLY, 2002, ALCHIKH *et al.*, 2010a).

A cadeia polimérica do PVDF é predominantemente estruturada na configuração "cabeça-cauda". Outros tipos de encadeamentos também podem ocorrer e, nestes casos, recebem a denominação de defeitos estruturais. Tais defeitos são de importância relevante porque podem afetar a cinética de cristalização do material e a sua morfologia final (ESTERLY, 2002, SCHWARTZ, 2002).



Fluoreto de vinilideno Poli (fluoreto de vinilideno)

Figura 4 − Ilustração da reação de polimerização do monômero de VDF para produção do PVDF. Adaptado de TENG, (2012).

O PVDF pertence à família dos polímeros vinílicos fluorados, sendo bastante conhecido na literatura por apresentar alta estabilidade térmica, inércia à radiação UV e resistência química satisfatória a uma variedade de produtos químicos e solventes, mesmo em temperaturas elevadas (até ~ 130ºC). Possui ainda uma alta resistência mecânica comparada a outros polímeros termopláticos tradicionais (PE, PP, PS, etc.), além de propriedades piezoelétricas (propriedade de alguns materiais de terem sua polarização alterada quando submetidos a uma deformação mecânica), piroelétricas (alteração da polarização espontânea quando há variação de temperatura) e ferroelétricas (polarização espontânea apresentada por alguns tipos de materiais mesmo na ausência de um campo elétrico), as quais ocorrem para as fases cristalinas polares do PVDF (MANO *et al.*, 2003, LANCEROS-MENDEZ *et al.*, 2010, ALCHIKH *et al.*, 2010a, WIEBECK e HARADA, 2012).

Todas estas características descritas tornam o PVDF um material muito importante do ponto de vista de aplicações tecnológicas (indústrias *offshore* e *onshore*, indústria química, de sensores, de válvulas e bombas, de revestimento de tanques de produtos químicos, entre outras) (GACOUGNOLLE *et al.*, 2006, OLIVEIRA *et al.*, 2014, SILVA *et al.*, 2016b, ALCHIKH *et al.*, 2010a, ALCHIKH *et al.*, 2010b).

A cadeia polimérica do PVDF tem uma disposição simétrica espacial dos átomos de hidrogênio e flúor, conferindo uma polaridade que influencia a solubilidade, as propriedades dielétricas e a morfologia. A disposição de átomos de flúor adjacentes aos grupos CH_2 confere ao polímero a resistência química e a estabilidade térmica que lhe são característicos. O PVDF pode ter suas propriedades influenciadas por alguns fatores, tais como a massa molar e a distribuição de massa molar, a forma polimórfica e estrutura cristalina e a extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica (proporção de ligações “cabeça-cabeça” e “cauda-cauda”) (FREIRE, 2007, ESTERLY, 2002).

3.2.1 Conformação, formas cristalinas e cristalinidade do PVDF

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações, as quais referem-se ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia polimérica, que podem ser alterados por rotações das ligações químicas. Assim, a estrutura do cristal pode ser descrita em termos da conformação das cadeias, como uma série de ligações trans (T) ou gauche (G). Os diferentes arranjos conformacionais têm energias também diferentes devido aos efeitos repulsivos e atrativos e mudam conforme varia o ângulo de rotação entre dois átomos de carbono adjacentes da cadeia polimérica (ESTERLY, 2002, MARTINS *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2016b).

Com relação à forma cristalina e a cristalinidade, o PVDF chama atenção por possuir uma cristalinidade que pode variar de 35 a 70%, dependendo da história térmica, além de apresentar um alto grau de polimorfismo (FREIRE, 2007, MARTINS *et al.*, 2010). Suas formas cristalinas envolvem estruturas lamelares esferulíticas. Apesar de sua estrutura relativamente simples, as cadeias poliméricas do PVDF podem assumir pelo menos quatro conformações, sendo que as condições de formação de determinada fase ou conformação dependem fortemente do processamento e dos tratamentos térmicos e mecânicos aos quais o polímero seja submetido. As quatro estruturas cristalinas (ou fases) diferentes do PVDF são: fase α ou forma II, fase β ou forma I, fase γ ou forma III e fase δ ou forma IV. Alguns autores ainda têm reportado uma quinta fase, a fase ε, que seria uma forma polar da fase γ (MARTINS *et al.*, 2010, SOARES *et al.*, 2015). Transições estruturais entre as várias fases dependerão dos métodos de processamento, do tratamento térmico e mecânico, da pressão e da polarização realizados no material (BOTELHO *et al.*, 2008, MARTINS *et al.*, 2010).

A fase α (apolar) pode ser formada pela cristalização por resfriamento a partir do fundido. É o polimorfo mais facilmente obtido do PVDF. Nesta fase as cadeias organizam-se numa estrutura conformacional que consiste de cristais ortorrômbicos, na conformação TGTG', onde as moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal e planar, permitindo assim um maior afastamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia, sendo por este motivo a fase termodinamicamente mais estável. A célula unitária contendo duas cadeias, neste caso, é ortorrômbica, com parâmetros de rede iguais a = 4,96 Å, b = 9,64 Å e c = 4,62 Å, densidade de 1,92 g/cm^3 e entalpia de fusão (ΔH_f) de 93,07 J/g (ESTERLY, 2002, CONSTANTINO, 2005, SILVA *et al.*, 2016b).

A fase β se destaca devido à grande atividade piro e piezoelétrica, o que a torna importante do ponto de vista tecnológico. É polar e pode ser obtida a partir do estiramento mecânico de filmes originalmente na fase α. Possui uma estrutura ortorrômbica, com as cadeias na conformação planar zig zag (TTTT), com os átomos de flúor de um lado e os hidrogênios de outro. A célula unitária desta fase é constituída por duas macromoléculas, em uma estrutura também ortorrômbica, com dimensões a = 8,58 Å, b = 4,91 Å e c = 2,56 Å, densidade de 1,97g/cm^3 e entalpia de fusão (ΔH_f) de 103,4 J/g (LOVINGER, 1982, ESTERLY, 2002).

As fases γ e δ são também polares. A fase γ apresenta fusão em temperaturas superiores às temperaturas das fases α e β, enquanto que a fase δ corresponde a uma versão polar da fase α (MARTINS *et al.*, 2010).

Na fase γ, a conformação da cadeia é TTTGTTTG, com estrutura cristalina monoclínica, parâmetros rede a = 4,96 Å, b = 9,67 Å, c = 9,20 Å e densidade de 1,93 g/cm^3, consistindo basicamente de uma distorção da fase α onde, periodicamente, uma ligação C−C é rotacionada para fora da cadeia principal. Esta fase corresponde basicamente a uma mistura de fases α e β. Ela pode ser obtida pela cristalização em solução com DMF (dimetilformamida) ou DMA (dimetilacetamida) num substrato de KBr, ou também a partir do material fundido, realizando-se estágios de cristalização acima de 6 horas a pelo menos 160°C (LOVINGER, 1982, ESTERLY, 2002, FREIRE, 2007).

Já a fase δ é identificada com a mesma configuração da fase α, sendo que a ligação C−F está alinhada em uma direção em torno da cadeia resultando numa rede dipolo, com parâmetros de rede similares aos da forma α. Pode ser obtida submetendo-se a fase α a um campo elétrico elevado (geração de polarização), induzindo uma inversão do momento dipolar normal à direção das cadeias, resultando assim numa versão polar do α-PVDF (LOVINGER, 1982, FREIRE, 2007). A **Figura 5** apresenta as formas cristalinas de algumas das fases do PVDF.

As estruturas cristalinas do PVDF envolvem formas lamelares esferulíticas que podem chegar a um tamanho de mais de 100 μm sob certas condições de cristalização (LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, 2010). Estas formas crescem do centro para as extremidades do esferulito na direção radial e por regiões amorfas localizadas entre as lamelas cristalinas dos esferulitos. A cristalização pode ocorrer a partir do fundido ou em solução (LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, 2010).

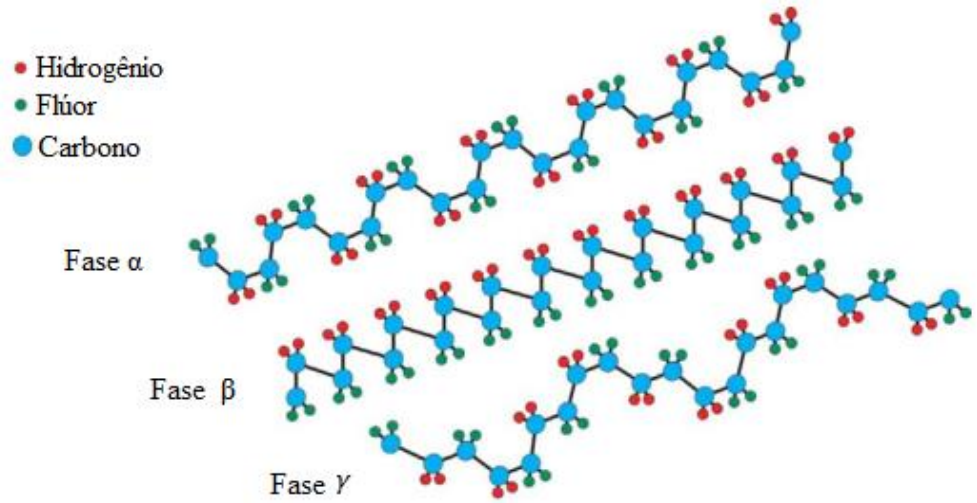


Figura 5 − Formas cristalinas α, β e δ do PVDF. Adaptado de MARTINS *et al.*, (2010).

A **Figura 6a-d** é um resultado da literatura em que é possível ver as morfologias apresentadas por amostras de PVDF cristalizadas a partir do polímero fundido. As amostras foram fundidas a 220°C e mantidas a esta temperatura durante 10 minutos, a fim de eliminar a história térmica. Após esta etapa, as amostras foram rapidamente resfriadas (a 30°C.min^{-1}) até as temperaturas de cristalização (T_c) de 150, 155, 160 e 165°C (LANCEROZ-MENDEZ, 2010).

Na **Figura 6d** observou-se que a cristalização na temperatura de 165°C promoveu o aparecimento simultâneo de esferulitos com ambas as fases, α e γ. As amostras cristalizadas nas temperaturas mais baixas (150°C − **Figura 6a**, e 155°C − **Figura 6b**) mostraram somente um tipo de esferulito, correspondente à fase α de PVDF. Notou-se ainda que o aumento da temperatura de cristalização de 150 para 160°C fez a taxa de cristalização decrescer e, por consequência, levou a formação de uma quantidade menor de esferulitos, porém, com diâmetros maiores (LANCEROZ-MENDEZ, 2010).

Adicionalmente, observou-se que para as temperaturas de cristalização de 160 e 165°C (**Figuras 6c** e **6d**), um novo tipo de esferulito se formou no material, correspondendo à cristalização do PVDF na fase γ. Estes esferulitos da fase γ têm tamanho menor e forma mais escura do que os esferulitos presentes na cristalização na fase α e, no caso da temperatura de cristalização de 160°C, eles surgem dentro dos esferulitos de fase alfa e acabam atuando como defeitos na matriz polimérica de fase alfa (LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, 2010).

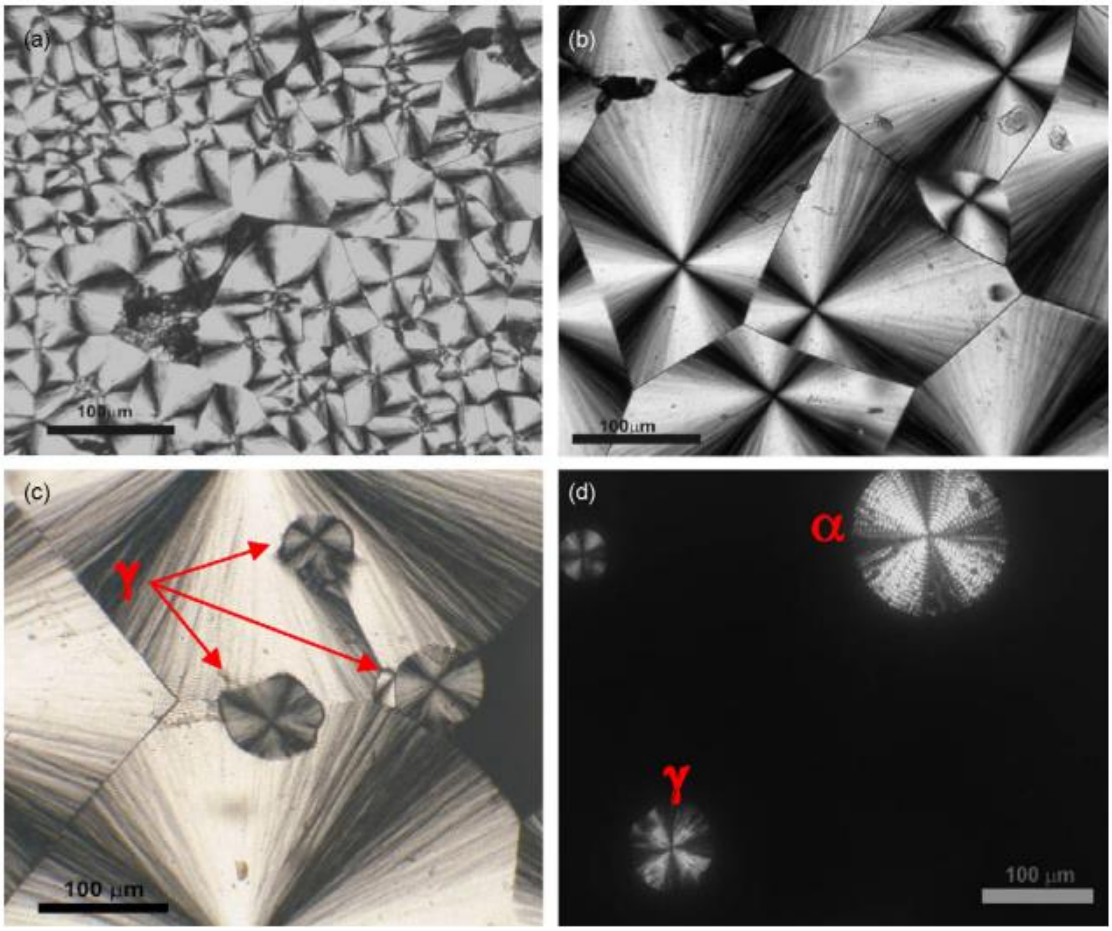


Figura 6 − Amostras de PVDF cristalizadas nas temperaturas de: (a) 150°C, (b) 155°C e (c) 160°C. Em (d) é possível ver o processo de cristalização a 165°C, onde o crescimento de ambos os tipos de esferulito (α e γ) são observados no resfriamento a partir do polímero fundido. Adaptado de LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, (2010).

LANCEROZ-MENDEZ *et al.* (2010) estudaram também as fases cristalinas do PVDF Solef 1100 através de análises de DSC de amostras cristalizadas durantes um mesmo tempo e temperaturas variadas (**Figura 7a**), e na mesma temperatura por tempos variados (**Figura 7b**). Observou-se na **Figura 7a** que o grau de cristalinidade das amostras diminuiu ligeiramente para o aumento das temperaturas de cristalização isotérmica, devido à diminuição da área do pico de fusão. Para temperaturas de cristalização de 160°C e superiores foram observados dois picos de fusão acima da fusão principal (fase α). Os dois novos picos são atribuídos a dois tipos de fase γ, sendo uma delas a fase γ advinda da transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$, e a outra formada diretamente da cristalização a partir do fundido.

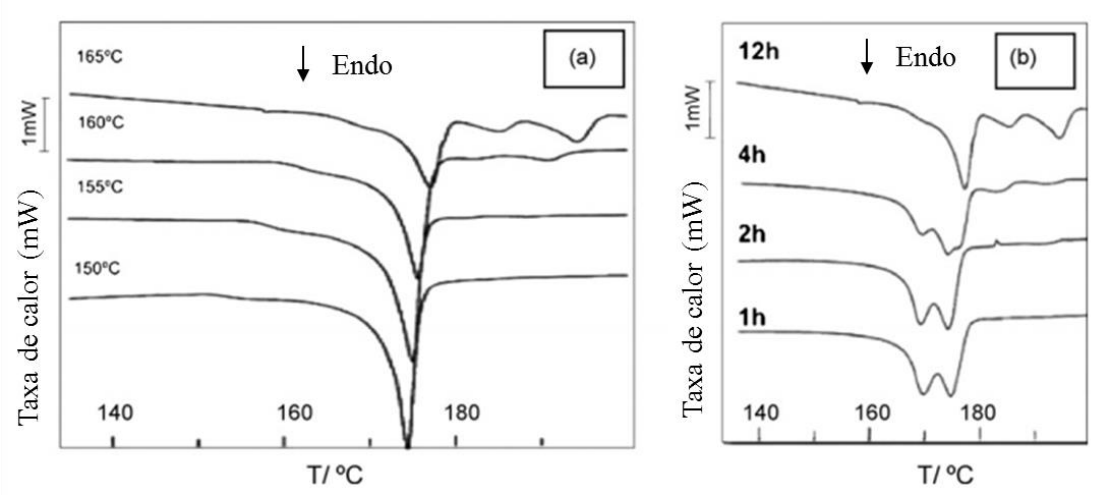


Figura 7 − Termogramas de DSC para amostras cristalizadas no mesmo tempo e diferentes temperaturas (a), e na mesma temperatura por tempos variados (b). Adaptado de LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, (2010).

Para as amostras cristalizadas na mesma temperatura (160°C) e em tempos variados (**Figura 7b**), a cristalização durante 1 hora revelou uma estrutura de duplo pico de fusão, correspondente à cristalização da fase α, sendo que o pico à temperatura mais baixa correspondente a cristais com uma grande quantidade de defeitos. O aumento progressivo do tempo de cristalização levou a um decréscimo do pico de fusão de menor temperatura (fase α) e ao fortalecimento do pico de maior temperatura (fase γ), indicando também nesta situação, a existência de uma interconversão de fases (transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$) (LANCEROZ-MENDEZ *et al.*, 2010).

3.2.2. Propriedades mecânicas

O PVDF, assim como todos os polímeros termoplásticos semicristalinos, é composto por regiões ordenadas, que são cristalinas e permanecem ligadas entre si por regiões sem nenhuma organização molecular, denominadas de regiões amorfas. No caso do PVDF, devido ao seu alto grau de cristalinidade, duas fases amorfas podem ser distinguidas e são designadas de fase amorfa livre e fase amorfa restrita (CASTAGNET *et al.*, 2000), tal como mostra a **Figura 8**.

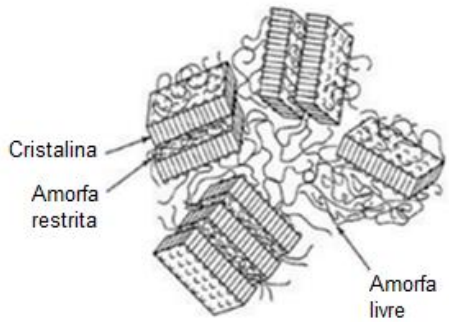


Figura 8 − Fases amorfas livre e restrita constituintes da estrutura semicristalina do PVDF. Adaptado de SCHWARTZ, (2002).

Estas fases influenciam fortemente as propriedades mecânicas e a temperatura de fusão dos cristalitos. Para a fase amorfa livre a T_g é de − 40ºC, e para a restrita essa temperatura varia de 20 a 60ºC (SILVA *et al.*, 2016b). Esta particularidade faz com que os micromecanismos de deformação no PVDF sejam um pouco mais complexos do que tradicionalmente ocorre em polímeros termoplásticos em geral (CASTAGNET *et al.*, 2000, EL MOHAJIR, 2001, SCHWARTZ, 2002). Na temperatura ambiente, ambas as fases, amorfa livre e restrita coexistem e apresentam processos de deformação diferenciados (SCHWARTZ, 2002). Algumas das principais propriedades do PVDF, incluindo propriedades térmicas, reológicas e mecânicas estão listadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 − Algumas propriedades gerais do PVDF (BRANDRUP *et al.*, 1989, MARTINS, 2010) e (http://www.solvayplastics.com).

Propriedade	**Unidade (S.I.)**	**Valor**
Densidade	g/cm^3	1,75 − 1,80
Ponto de fusão	°C	167 − 180
Cristalinidade	%	30 − 70
Alongamento na ruptura (a 23°C)	%	20 − 100
Módulo elástico em tração (a 23°C)	MPa	$1,0 - 2,3 \times 10^3$
Tensão limite de escoamento	MPa	36 − 59
Dureza (Shore D)	--	73 − 80
Índice de fluidez (5 kg/230°C)	g/10 min	4 − 8
Condutividade térmica	W/(m.K)	0,2
Coeficiente de expansão linear	K^{-1}	$(120 - 140) \times 10^{-6}$
Resistividade volumétrica	Ω.m	$\geq 10^{14}$

As propriedades mecânicas dos mateirais são caracterizadas pelo modo como estes respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo ser do tipo tensão ou deformação. No caso de polímeros, a natureza desta resposta depende do tipo de estrutura química, tempo, temperatura, taxa (ou velocidade) de carregamento na qual os ensaios são realizados e também da história térmica de processamento (SHAW e MACKNIGHT, 2005, CANEVAROLO Jr., 2002).

A estrutura molecular dos materiais poliméricos apresenta um comportamento combinado entre o de um fluido viscoso e de um sólido elástico Hookeano, o qual é chamado de comportamento viscoelástico, podendo ser linear ou não. A viscoelasticidade linear só existe em baixas deformações e baixas taxas de cisalhamento. A priori, todos os materiais viscoelásticos apresentam comportamento não linear (CANEVAROLO Jr, 2006, AKCELRUD, 2007).

A avaliação das propriedades mecânicas pode ser feita de forma estática ou dinâmica, atingindo-se ou não a ruptura do material. Em outras palavras, grandezas como o módulo de elasticidade e a tensão e deformação no limite de escoamento são parâmetros caracterizados sem o polímero atingir a ruptura. Por outro lado, tensão e deformação na ruptura e resistência ao impacto são exemplos de propriedades determinadas no limite de resistência destrutiva do polímero (CANEVAROLO Jr, 2002).

Ensaios de tensão-deformação (teste de tração) são ensaios estáticos muito importantes na análise do comportamento viscoelástico dos materiais. A influência do tempo mostra que há um aumento do módulo em maiores taxas de deformação (**Figura 9**), o que se deve ao curto tempo de resposta das cadeias poliméricas, o que faz o material se comportar de forma semelhante a um sólido elástico enrijecido. Um efeito similar ocorre se houver redução da temperatura, pois as cadeias poliméricas perdem mobilidade, tornando-se enrijecidas. Já o aumento da temperatura torna o material menos rígido, o que se reflete numa menor inclinação na região elástica da curva tensão-deformação, como pode ser visto também no gráfico da **Figura 9**.

LAIARINANDRASANA *et al.* (2009) avaliaram o comportamento de um PVDF fabricado pela Arkema (**Figura 10**). Neste estudo foram feitos testes de tração (conforme a norma ASTM D638) em temperaturas de − 100 a 20°C, e empregando-se uma velocidade de deslocamento do travessão de 0,15 mm/s em todas as temperaturas. As curvas de tensão-deformação obtidas mostraram que a tensão no limite de escomento (σ_y) do PVDF aumentava sensivelmente para temperaturas menores, considerando uma mesma velocidade de ensaio.

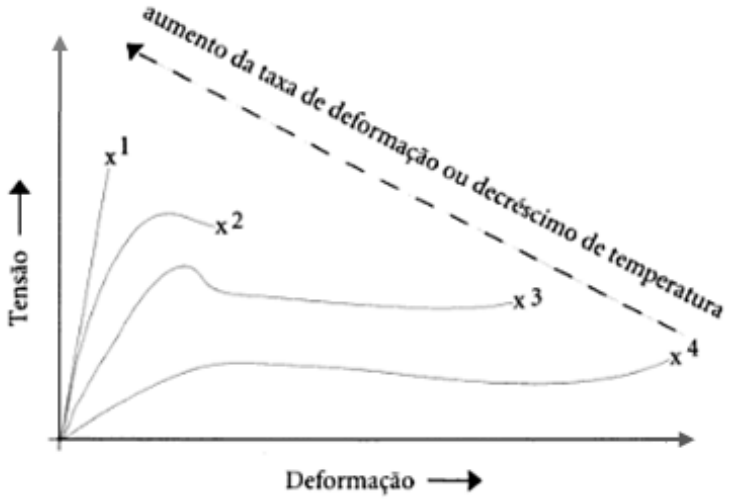


Figura 9 − Efeitos da temperatura e da taxa de deformação sob a curva tensão-deformação dos materiais poliméricos. Adaptado de AKCELRUD, (2007).

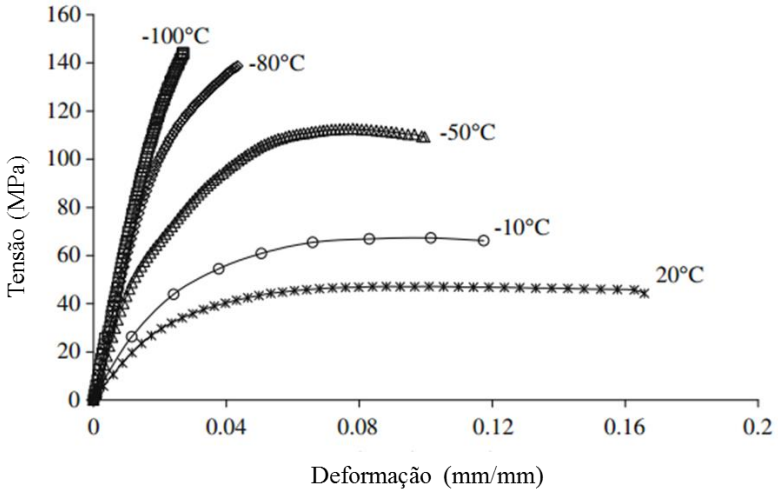


Figura 10 − Comportamento em tração do PVDF na velocidade de 0,15 mm/s para a faixa de temperaturas de −100 a 20°C. Adaptado de LAIARINANDRASANA *et al.*, (2009).

CASTAGNET *et al*. (2000) avaliaram a dependência do módulo de elasticidade com a taxa de deformação aplicada e com a temperatura de um PVDF produzido pela Arkema. Foi observado que o módulo de *Young* aumentou para taxas de deformação maiores e descresceu com o aumento da temperatura, conforme pode ser visto na **Figura 11**. O aumento da taxa de deformação gera um tempo mais curto de resposta das cadeias poliméricas, o que faz o módulo elástico aumentar. Já o aumento da temperatura torna o material menos rígido, reduzindo o módulo elástico.

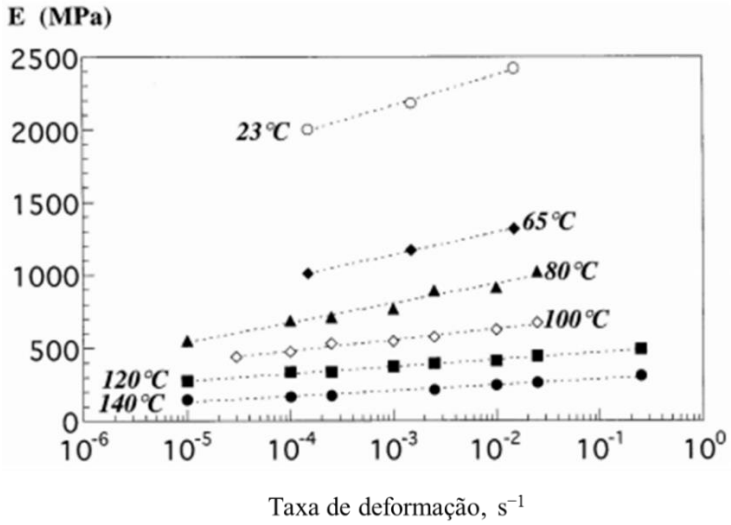


Figura 11 − Comportamento do módulo de *Young* em função da taxa de deformação e da temperatura. Adaptado de CASTAGNET *et al.*, (2000).

ABREU (2012) estudou o comportamento do módulo de elasticidade e da tensão limite de escoamento de um PVDF copolímero fabricado pela *Solvey Solexis* (**Tabela 3**). Foram realizados ensaios de tração nas temperaturas de 25 e 4°C, conforme a norma ASTM D638, e obtiveram-se as propriedades módulo de elasticidade, tensão no limite de escoamento e deformação na ruptura. Os ensaios foram feitos com uma velocidade de 50 mm/min.

Tabela 3 − Propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão limite de escoamento e deformação na ruptura) do PVDF ensaiado a 25 e 4°C. Adaptado de ABREU, (2012).

Material	Módulo elástico (MPa)	Tensão limite de escoamento (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PVDF a 25°C	1373,02 ± 72,92	36,15 ± 0,78	62,08 ± 22,74
PVDF a 4°C	1618,76 ± 35,20	44,32 ± 1,39	20,59 ± 3,26

ABREU (2012) observou que a comparação do mesmo material testado nas duas condições propostas levou a um aumento substancial do módulo de elasticidade do material ensaiado a 4°C, o qual se incrementou de cerca de 1370 MPa (a 25°C) para cerca de 1618 MPa (a 4°C). Como o material é semicristalino, acredita-se que esse aumento do

módulo esteja relacionado ao fato de que em baixas temperaturas os materiais poliméricos tendem a perder mobilidade de cadeias, elevando os valores do módulo de elasticidade.

A tensão limite de escoamento, da mesma forma que o módulo elástico, sofreu incrementos em seus valores para o material ensaiado a 4°C. Além disso, o material ensaiado à baixa temperatura sofreu pouca deformação na ruptura, o que pode ser explicado pela perda de mobilidade, tornando o material mais rígido, o que leva à fratura com pouca propagação de pescoço (ABREU, 2012).

3.3. Dutos poliméricos

Ainda hoje, a maior quantidade de dutos utilizados tanto para transporte de combustíveis derivados de petróleo quanto de biocombustíveis é fabricada com ligas de aço carbono, que é um material tradicionalmente aplicado para tal fim. Contudo, a expansão da tecnologia atual no assunto de dutos e a necessidade crescente de avanços neste setor têm levado ao surgimento de novos materiais e novos tipos de dutos, dentre eles, os dutos compósitos, os polidutos (dutos que transportam mais de um tipo de fluido) e os alcooldutos (dutos próprios para transportar etanol combustível) (SOUZA, 2008, HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010, SILVA, 2012, SILVA *et al.*, 2016b). Conforme pontuado por SILVA (2012), existem dois fatores decisivos para o interesse industrial no uso de dutos poliméricos para o transporte de etanol combustível:

● A possibilidade de contaminação do etanol pelo ferro dos dutos de aço-carbono durante o transporte do álcool, fato confirmando em pesquisas recentes conduzidas por MOREIRA *et al.* (2010), que sugeriram o final de seu trabalho a realização de pinturas nas superfícies internas dos dutos de aço-carbono com o objetivo de se evitar uma contaminação do etanol transportado, com consequente alteração de cor e corrosividade, contrariando a resolução ANP número 36.

● A possibilidade de soldagem por termofusão do polímero que, além de consistir num método barato, garante proteção contra riscos de vazamento, em acordo com as regras descritas na norma N 0464 (norma interna da Petrobras), que trata da construção, montagem e condicionamento de dutos terrestres.

No cenário de transporte de combustíveis e biocombustíveis, estudos importantes têm sido feitos sobre o uso de polímeros termoplásticos de alto desempenho, tais como o PVDF e a PA-11, na fabricação de dutos poliméricos rígidos ou no reparo de dutos

metálicos (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010, SOBRINHO, 2005, PASQUALINO, 2007, SOUZA, 2008, FARO, 2008, GOMES *et al.*, 2011). De acordo com estes autores, os dutos podem conter materiais poliméricos atuando de pelo menos três formas principais:

1. Duto metálico recoberto internamente com uma fina camada polimérica (*liner);*

2. Duto inteiramente polimérico (*termoplastic pipe*), podendo haver mais de um tipo de polímero em forma de camadas coextrudadas ou sobrepostas (intercaladas) e unidas entre si por camadas de amarração (*tie layers*). Neste caso, a camada de amarração pode ser algum tipo de adesivo especial ou fibra de vidro impregnada com resina termorrígida.

3. Dutos metal-compósito e dutos sanduíche, tais como os sistemas *pipe-in-pipe*, usados com maior ênfase na indústria de produção de óleo e gás.

Na recuperação dos dutos metálicos deteriorados pelo meio corrosivo (onde o etanol atua como forte agente corrosivo no duto metálico, principalmente o bioetanol de milho), o PVDF pode ser usado como *liner*. Isso significa inserir o duto polimérico dentro do duto metálico, sendo que o polímero atuará como revestimento interno protetor (BAKEER *et al*. 2005, GOMES *et al*., 2011, SILVA *et al.*, 2016b). A **Figura 12** mostra um duto metálico recuperado pela implantação de um *liner* de PVDF dentro do tubo hospedeiro. O polímero apresenta baixa permeação para a maioria dos meios químicos, com exceção de alguns ácidos e bases (ácidos contendo átomos de cloro, flúor e bromo) (CORDEIRO, 2010).

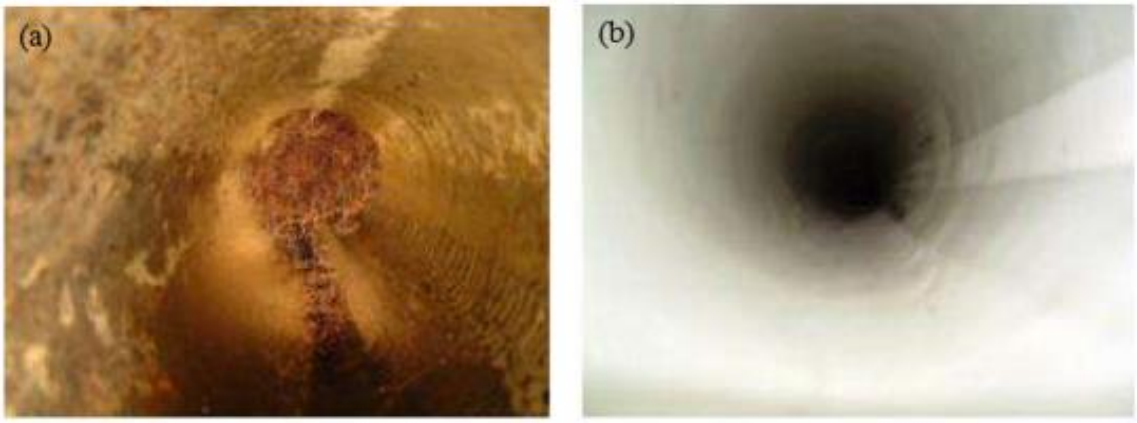


Figura 12 − Duto metálico corroído internamente (a), e duto após a proteção pela inserção de um *liner* em seu interior (b). Adaptado de CORDEIRO, (2010).

Outro exemplo de duto polimérico são os dutos construídos de polímeros termoplásticos intercalados, e.g., o PVDF e o HDPE intercalados por duas camadas de amarração, como pode ser visto na **Figura 13**. Neste caso, o PVDF entra em contato

direto com o fluido transportado e desempenha um papel de camada interna protetora, por ter baixa permeabilidade e alta resistência química ao biocombustível carreado.

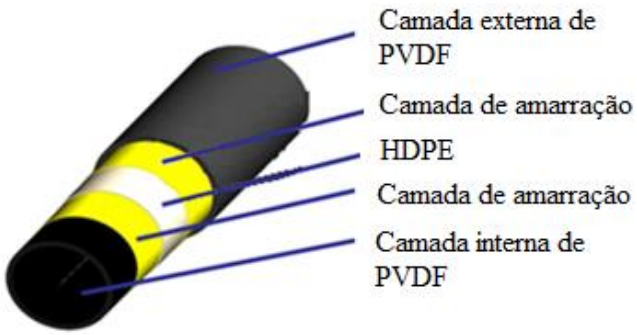


Figura 13 − Duto de PVDF/HDPE intercalados e unidos por camadas de amarração (Adaptado de http://pptfun.com/Indiaoilgas/Pipeline/Emerging_Technologies_In_Corrosion_Resistant_Undergroung_Piping_System_For_Petrol_And_Gas.pdf).

HAMMERSCHMIDT *et al.* (2010) realizaram um estudo para testar a viabilidade e a compatibilidade química do uso de dutos a base de polímeros termoplásticos para o escoamento de etanol combustível. Neste trabalho, vários materiais poliméricos foram testados em contato com o etanol por um longo prazo, sob temperatura, tempo e pressão controlados. Alguns dos materiais testatos foram o polietileno (PE), polipropileno (PP), o copolímero ECTEFE (etileno clorotrifluoretileno) e um PVDF homopolímero (polifluoreto de vinilideno).

Como pode ser visto na **Tabela 4**, em geral o PVDF Solef teve uma boa resistência química ao etanol durante os testes de imersão realizados. Em ambas as concentrações de etanol testadas (50 e 100%), foi verificado um ganho de massa limitado a 2%, mesmo na temperatura de 78°C (temperatura próxima ao ponto de ebulição do etanol), onde a cinética do processo difusional seria favorecida pelo efeito da temperatura (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010).

A literatura reporta que valores de ganho de massa inferiores a 2% são negligenciáveis. Acima de 2% e até 5% são aceitáveis, porém, restritos a algumas aplicações específicas. Já os valores acima de 5% são considerados como insatisfatórios, tornando o material inapto para aplicações em qualquer estrutura que ficará em contato com o fluido por tempos prolongados (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010).

Tabela 4 − Resultados de ganho de massa decorrentes de testes de imersão do PVDF Solef em etanol (concentrações de 50 e 100%) nas temperaturas de 50 e 78°C. Adaptado de HAMMERSCHMIDT *et al.*, (2010).

Concentração	Temperatura	Tempo de imersão (dias)		Variação de massa (%)
		Equilíbrio	Medida	
100%	50°C	50	60	+ 1,2
	78°C	10	80	+ 1,8
50%	50°C	50	60	+ 0,5
	78°C	20	60	+ 0,7

3.4. Tanques de armazenamento

Tal como acontece com todos os combustíveis líquidos derivados do petróleo, é necessário manter boas práticas no transporte, manuseio e armazenamento do etanol combustível, visando garantir a alta qualidade do produto e minimização de contaminação.

Alguns materiais podem se degradar ao longo do tempo, podendo levar a problemas com o equipamento e a contaminação do fluido transportado e/ou armazenado. Em geral, se os materiais de fabricação das estruturas não forem criteriosamente selecionados no projeto de engenharia, o etanol combustível e suas misturas com a gasolina podem fazer com que tais estruturas deixem de cumprir o seu papel, devido à ocorrência de processos de corrosão metálica ou degradação de materiais poliméricos inapropriados. Alguns exemplos de materiais não metálicos que degradam em contato com etanol incluem o polibutileno tereftalato (PBT), o poliuretano (PU) e o policloreto de vinila (PVC) (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010).

Já materiais não metálicos utilizados em estruturas de transporte e armazenagem de etanol combustível incluem polímeros termofixos reforçados com fibra de vidro, dutos formados por camadas intercaladas de polímeros termoplásticos, tanques de polímeros termorrígidos reforçados com fibra de vidro ou tanques metálicos recobertos internamente com uma fina camada de um polímero termoplástico fluorado de alta performance, tal como o PVDF (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2016b).

Em relação ao armazenamento nas destilarias, nas bases distribuidoras e nos postos de comercialização nas cidades, na maioria das vezes são utilizados tanques de polímeros termorrígidos reforçados com fibra de vidro ou tanques metálicos recobertos internamente com uma fina camada polimérica, tornando os tanques compatíveis quimicamente com o biocombustível que está sendo armazenado (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2016b). A **Figura 14** exemplifica o esquema geral de um tanque de armazanamento para um posto de gasolina.

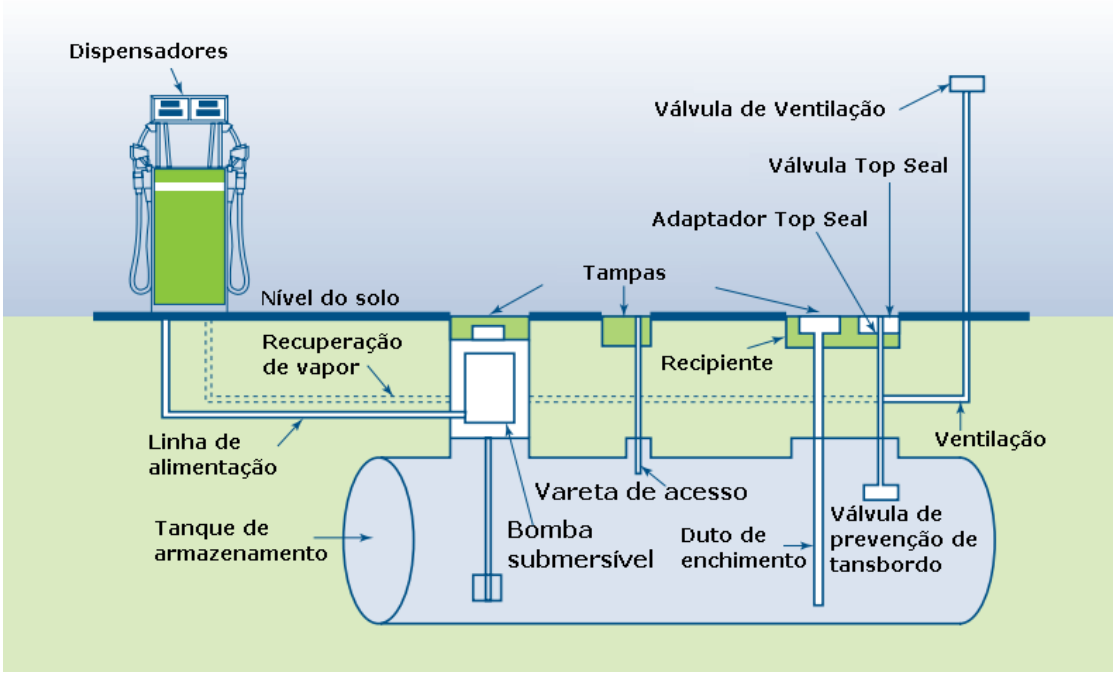


Figura 14 − Sistema típico de armazenamento de etanol combustível. Adaptado de http://www.afdc.energy.gov/uploads/publication/ethanol_handbook.pdf.

A compatibilidade química é entendida como a capacidade de duas ou mais substâncias ou materiais em manter as respectivas propriedades físicas e químicas, mediante contato um com o outro durante toda a vida útil projetada para o tanque, em plenas condições de funcionamento. Além da própria carcaça do tanque, as demais partes da estrutura, como os dipensadores de etanol (*dispensers*), tubulações internas, conexões, válvulas, bombas submersas, entre outras partes (**Figura 14**), precisam também ser compatíveis com com a substância armazenada e distribuída atraves de todas as partes do tanque (HAMMERSCHMIDT *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2016a, SILVA *et al.*, 2016b).

Geralmente os tanques são construidos sob as especificações das normas internacionais do "*American Petroleum Institute*", as *API Standards*, e têm capacidade

média de armazenamento de aproximadamente 30 a 40 milhões de litros de etanol combustível (http://cetecengenharia.blogspot.com.br/2011/10/tanques-de-etanol-parte-3.html).

3.5. Degradação de polímeros

Os polímeros, quando expostos aos agentes ambientais, podem apresentar reações químicas que conduzem a mudanças na massa molecular ou na composição química, resultando em alterações na aparência e nas propriedades mecânicas do material. Estas alterações podem levar à degradação do polímero, a qual pode ocorrer em diferentes situações, tais como no processamento, na estocagem ou durante a utilização (WEBER, 2010, SEIXAS, 2013).

Os principais tipos de degradação podem ser vistos na **Tabela 5**, os quais são classificados de acordo com o agente responsável pela modificação do polímero.

Tabela 5 – Tipos de degradação em polímeros. Adaptado de MANO, (2005).

Tipo de degradação	Agente	Exemplos
Fotodegradação	Radiação luminosa	Luz solar (UV próximo e visível)
Termodegradação	Calor	Sol, vulcões
Degradação química	Ar (oxidação), água (hidrólise), produtos químicos	Atmosfera, ventos, chuvas, mares, ácidos, bases e solventes
Biodegradação	Microorganismos, seres inferiores, seres superiores	Bactérias e fungos, insetos e roedores, seres humanos
Degradação mecânica	Forças de cisalhamento, usinagem	Processamento de plásticos
Degradação por radiação ionizante	Radiação corpuscular, Radiação eletromagnética	Nêutrons, elétrons, produtos de fissão nuclear, Raios-X, raios gama

A fotodegradação está associada à oxidação da cadeia molecular, sendo, portanto, chamada também de fotooxidação. Ocorre principalmente para os polímeros expostos à ação das radiações ultravioleta e visível do espectro da luz solar. Dependendo de como a radiação é absorvida e da quantidade de energia absorvida, a fotodegradação pode promover a dissociação da cadeia polimérica ou a reemissão de luz. Caso a reemissão esteja na região do visível do espectro eletromagnético, ocorrerá uma mudança na cor do polímero. A exposição à radiações com comprimento de onda menor do que 350 nm poderá produzir cisão da cadeia polimérica com produção de radicais livres (DE PAOLI, 2008, WEBER, 2010, SEIXAS, 2013).

Termodegradação (ou degradação térmica) refere-se às mudanças químicas e físicas ocorridas devido à exposição do polímero a elevadas temperaturas. Este tipo de degradação pode ocorrer durante o uso do polímero, porém, é mais comum ocorrer durante o processamento. Dependendo da temperatura, pode ocorrer a reação do polímero com impurezas ou aditivos presentes. Do ponto de vista da estabilidade térmica, os polímeros se comportam de maneira diferente dos materiais inorgânicos, os quais são estáveis até temperaturas elevadas, e.g., 3000°C. Para os polímeros, as temperaturas de utilização são bem mais baixas, na faixa de 100−200°C. As energias de ligação das ligações químicas mais comuns em polímeros comerciais estão apresentadas na **Tabela 6.** Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento durante um determinado período de tempo (DE PAOLI, 2008, WEBER, 2010, SEIXAS, 2013).

A biodegradação resulta do ataque enzimático realizado por microrganismos. O mecanismo de degradação pode ser por hidrólise ou por quebra enzimática, levando à cisão da cadeia principal. Esse ataque é um processo onde o polímero atua como fonte de carbono e os microorganismos agem se alimentando e digerindo este polímero. O ataque microbiano do polímero ocorre em diversas temperaturas, mas a faixa ideal gira em torno de 60−70°C (SEIXAS, 2013).

A degradação mecânica está relacionada a efeitos macroscópicos provocados por forças de cisalhamento geradas no processamento do material e que causam efeitos na estrutura físico-química do mesmo. Estes processos são induzidos por tensão e levam à ruptura das ligações químicas na cadeia principal (WEBER, 2010, SEIXAS, 2013).

A degradação química refere-se exclusivamente a processos induzidos por agentes químicos (ácidos, bases, solventes e gases) colocados em contato com o polímero (SCHNABEL, 1982, DE PAOLI, 2009).

Tabela 6 – Ligações químicas comumente encontradas em polímeros comerciais e suas respectivas energias de ligação. Adaptado de DE PAOLI, (2008).

Tipo de ligação	Energia de ligação ($kJ.mol^{-1}$)
C − C	348
C = C	612
C ≡ C	838
C − H primário	432
C − H secundário	410
C − H terciário	390
C − H aromático	460
C − O	419
C ≡ N	893
C − F	486
C − Cl	340
C − Br	285
C − I	214

A degradação por exposição à radiação ionizante (ou degradação por exposição à radiação de alta energia), ocorre quando o polímero é exposto à uma radiação que possui um nível de energia quântica ou cinética muito maior do que a energia de ligação atômica, podendo excitar e ionizar átomos da matéria. Esta degradação é ocasionada por ondas eletromagnéticas ou partículas que se propagam em alta velocidade, onde a energia interage com a matéria produzindo efeitos variados. Essas interações podem causar a quebra da ligação covalente da cadeia principal ou de grupos laterais da macromolécula, podendo levar à despolimerização, formação de moléculas insaturadas e de grupos oxigenados, ou ainda cisão e reticulação de cadeia (SEIXAS, 2013).

3.6. Degradação associada ao etanol

O uso de combustíveis derivados de petróleo e de biocombustíveis em estruturas de transporte e armazenamento implica no seu contato com os diversos materiais constituintes de tais estruturas. No caso de metais, esse contato pode ocasionar a corrosão metálica, a qual é responsável por enormes prejuízos econômicos na indústria mundial.

Estima-se que US$ 30 bilhões poderiam ser economizados caso os problemas de corrosão pudessem ser evitados, sendo este tema, portanto, de extrema relevância ao setor industrial (SILVA, 2016a, SEIXAS, 2013).

Devido a sua natureza polar, o etanol pode causar a degradação dos materiais em contato com ele. A exposição de peças não-metálicas a combustíveis com alta percentagem de etanol pode resultar em degradação sob a forma de inchamento, endurecimento, fissuras, decomposição, hidrólise, solvatação, extração, entre outros, conforme mostra a **Figura 15.** Adicionalmente, o etanol pode ser o responsável pela perda de importantes componentes do material, e.g., os plastificantes (BOYCE, 2007).

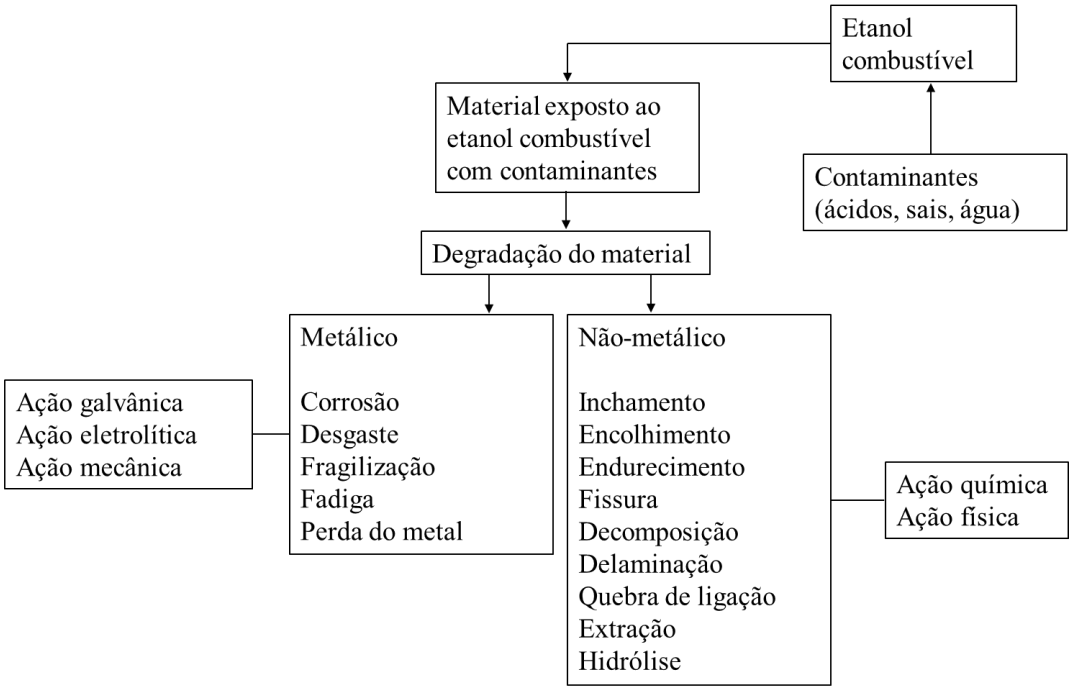


Figura 15 – Esquema de degradação de materiais em contato com etanol combustível. Adaptado de BOYCE, (2007).

3.7. Processos de envelhecimento de polímeros

Os materiais poliméricos podem sofrer o efeito de vários tipos de processos físicos ou químicos produzidos pela interação com ambientes físicos ou químicos, tais como temperatura, umidade, fluidos diversos, radiação, entre outros. Tais processos podem gerar, como consequência, o fenômeno de envelhecimento dos polímeros, o qual pode ser do tipo físico ou químico. O envelhecimento químico ocorre pela ação de fenômenos que afetam e modificam a estrutura química dos polímeros. Por outro lado, os processos que

se baseiam em mecanismos que não atingem a integridade das cadeias poliméricas são denominados de envelhecimentos físicos (KUTZ, 2005, WHITE, 2006, DE PAOLI, 2008).

O tipo de envelhecimento que um material polimérico vai sofrer depende fortemente da estrutura química do polímero, do seu modo de processamento e da sua forma de uso no ambiente real de trabalho (DE PAOLI, 2008).

Para se avaliar a estabilidade, ou mesmo a eficiência de determinados componentes de uma formulação, é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso/operação às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Esta avaliação pode ser feita por processos de envelhecimento ambiental (em estações de exposição ambiental) ou envelhecimento acelerado (em laboratórios de pesquisa adaptados para tal fim) (DE PAOLI, 2008).

No caso de envelhecimento ambiental, expõe-se o material ao intemperismo do meio ambiente natural, em estações ambientais. No entanto, este tipo de teste normalmente é muito demorado e tem custos mais elevados (DE PAOLI, 2008).

Já o envelhecimento acelerado é feito em laboratórios equipados para tal fim. O polímero é envelhecido em equipamentos que simulam o intemperismo ou a condição de uso/operação. Normalmente, no caso de materiais poliméricos, os ensaios de envelhecimento são normatizados e realizados em acordo com as instruções da norma ISO (ISO 175 − *Plastics − methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals*).

Uma vez definido o método de ensaio que será usado para simular o envelhecimento do material polimérico, é preciso definir também o método instrumental que será usado para acompanhar o processo de envelhecimento e suas consequências sobre a estrutura e propriedades dos materiais. Neste aspecto, conforme DE PAOLI (2008), alguns métodos instrumentais usuais incluem:

- Acompanhamento por análises térmicas;
- Ensaio de perda (ou ganho) de massa;
- Variação de massa molar;
- Técnicas espectroscópicas;
- Ensaios mecânicos de escala volumétrica e superficial.

Na prática, os ensaios de envelhecimento são muito importantes, pois eles possibilitam que sejam identificados os diferentes mecanismos de degradação que podem

surgir, auxiliando assim no desenvolvimento de processos e na prevenção e controle de problemas, ou mesmo contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais.

3.8. Difusão e permeabilidade

Difusão e permeação em materiais poliméricos é um assunto de fundamental importância e aplicação prática para o estudo e entendimento dos fenômenos relacionados aos processos de envelhecimento destes materiais.

Sabe-se que polímeros são amplamente utilizados para revestimento e para compor estruturas diversas em muitos setores da indústria, proporcionando acabamento decorativo, resistência à corrosão, leveza e excelentes propriedades mecânicas. Em contrapartida, estão diretamente expostos situações diversas, as quais geralmente tendem a criar condições propícias ao surgimento dos processos de envelhecimento físico ou químico destes materiais em função do tempo e das condições de uso.

DUNCAN *et al*. (2005) explicam que a degradação por reação química é reconhecida como de grande potencial para afetar sistemas a base de materiais poliméricos, apesar de não ser a única existente. Isso ocorre porque o sistema fluido/polímero sofre interação química, podendo levar ao surgimento de reações de degradação das cadeias poliméricas, ou apenas pode levar ao inchamento (*swelling*).

A reação química de degradação é favorecida principalmente devido ao volume livre existente na fase amorfa dos polímeros semicristalinos, o que permite a permeação do fluido de interação, como pode ser visto no esquema representativo da **Figura 16**.

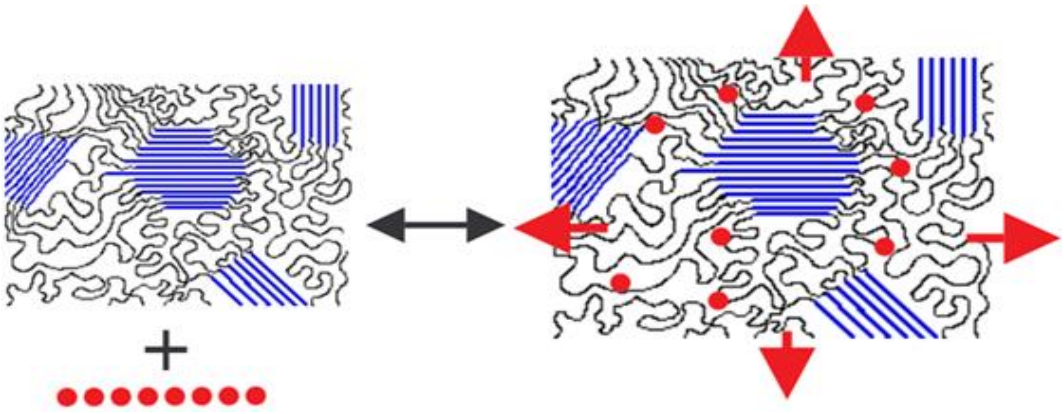


Figura 16 − Representação esquemática da permeação de moléculas de um fluido na fase amorfa de um polímero semicristalino. Adaptado de http://pptfun.com/Indiaoilgas/Pipeline/Emerging_Technologies_In_Corrosion_Resistant_Undergroung_Piping_System_For_Petrol_And_Gas.pdf.

A permeação de substâncias dentro de um componente polimérico pode afetar significativamente o desempenho mecânico do material, degradá-lo ou degradar um produto que o polímero deveria proteger. Por exemplo, pode causar a corrosão de uma liga de aço revestida, a deterioração de alimentos embalados, ou ainda, o vazamento de fluidos armazenados ou sendo transportados (COMYN, 1985, DUNCAN *et al.*, 2005).

Todos estes fenômenos citados podem acontecer devido aos processos de permeação e difusão de fluidos para dentro da matriz polimérica que está com contato com o fluido. Portanto, o entendimento acerca do processo de permeação e difusão é muito importante para o desenvolvimento de polímeros de alta performance, compósitos, revestimentos e juntas adesivas para uso em ambientes mecanicamente exigentes e quimicamente agressivos (DUNCAN *et al*, 2005).

A permeação de produtos químicos através de polímeros ocorre devido a uma combinação de dois processos interrelacionados, a absorção pelo polímero e a difusão através deste. A absorção do produto químico pelo polímero depende da afinidade (interação química) do polímero com a molécula a ser absorvida, do volume disponível para a absorção (volume livre da fase amorfa) e da concentração externa. Neste contexto, o limite em quantidade do produto químico (fluido) que pode ser absorvido numa dada situação representa a solubilidade de um determinado polímero em um fluido (solvente) empregado. Já a difusão é o processo molecular pelo qual um gradiente de concentração induz um fluxo penetrante de moléculas de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração. As propriedades de difusão são caracterizadas através do coeficiente de difusão (*D*) (DUNCAN *et al*., 2005, CRANK, 1994).

Conforme relatado por DUNCAN *et al.* (2005), a permeabilidade é um problema crítico de desempenho em muitas indústrias, incluindo a petroquímica (indústria de *risers*), construção civil, água, gás, eletrônica, médica e de embalagens, onde a taxa de permeação de produtos químicos a partir do ambiente para o produto (ou vice-versa) precisa ser minimizada ou controlada.

As principais consequências negativas da permeação, em termos econômicos ligados ao funcionamento de processos e produtos em engenharia, incluem:

- Redução do prazo de validade dos produtos alimentares, bebidas e produtos farmacêuticos;
- Redução da confiabilidade de sistemas eletrônicos, levando ao aumento dos custos de reparo e/ou substituição;

● Aumento das taxas de corrosão em sistemas metálicos, tais como dutos e tanques de armazenamento de produtos químicos, levando a gastos elevados com manutenção preventiva.

A permeabilidade pode ser entendida como um processo em que ocorre um transporte de massa através das moléculas do polímero, sendo a massa transferida do ambiente externo para o interno, ou vice-versa, por meio de processos difusionais, como mostrado na **Figura 17**. É normalmente definida como o produto da solubilidade e a mobilidade (coeficiente de difusão). Em relação aos ambientes externo e interno à superfície polimérica, estes podem ser uma combinação de atmosferas de gases, líquidos ou sólidos (DUNCAN *et al.*, 2005).

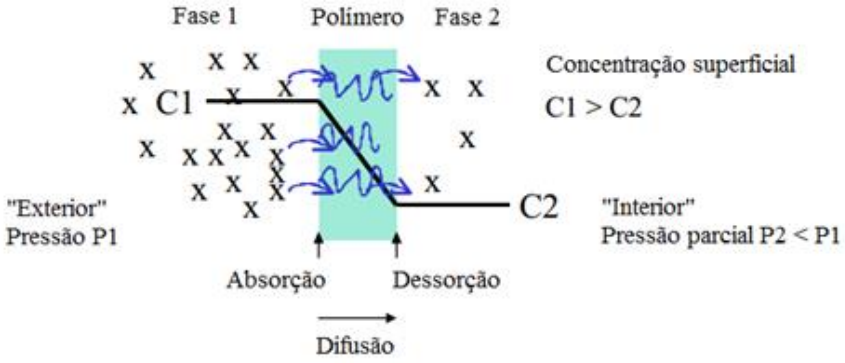


Figura 17 − Esquema representativo do processo de permeação e difusão. Adaptado de DUNCAN *et al.*, (2005).

O transporte de massa no processo difusional em polímeros ocorre através da combinação de três fatores principais:

1. Interação e absorção de fluido por moléculas do polímero na superfície;

2. Difusão de fluido através do material polimérico, impulsionada pelo gradiente de concentração;

3. Dessorção a partir da superfície do material, seguida de remoção.

Neste contexto, alguns dos principais fatores que podem afetar a permeabilidade de um polímero são:

- A solubilidade e a difusibilidade da molécula do fluido no polímero;
- Concentração;
- Temperatura;
- Grau de empacotamento das cadeias poliméricas;
- Volume livre de cadeias;

- Complexidade dos grupos lateriais presentes;
- Composição química da matriz polimérica e sua polaridade;
- Cristalinidade;
- Orientação molecular (influência do volume livre);
- Presença de plastificantes e outros aditivos de processamento;

O processo de difusão pode ser descrito por três mecanismos diferentes, o Fickiano Caso I, o Fickiano Caso II, e o não-Fickiano. No Caso I, a mobilidade dos penetrantes é muito menor do que a taxa dos processos de relaxação. No Caso II, a mobilidade dos penetrantes é muito maior do que a taxa dos processos de relaxação. Para o caso não-Fickiano, também chamado de difusão anômala, a mobilidade dos penetrantes e a taxa dos processos de relaxação são similares (COMYN, 1985, CRANK, 1994). Esses três casos podem ser identificados através da **Equação 1,** válida para expressar o formato inicial das curvas de absorção (CRANK, 1994).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \tag{1}$$

onde M_t é a massa de fluido absorvido num tempo *t*, M_∞ é conteúdo de fluido no equilíbrio (ou saturação) e *k* e *n* são constantes.

A constante *k* é característica de cada espécie polimérica e indica a interação entre o polímero e o fluido, e *n* designa o mecansimo de absorção. De acordo com o coeficente *n*, o comportamente da difusão pode ser classificado com Caso I para $n = 0{,}5$, e Case II para $n \geq 1$. Quando $n \in (0{,}5, 1)$, a difusão é denominada anômala e pode estar associada a alterações na estrutura do polímero, na solubilidade e/ou na mobilidade difusional. O mecanismo difusional de Fick é descrito matematicamente pelo coeficiente de difusão, *D* (CRANK, 1994).

Na maioria dos casos, a cinética de absorção de fluido é descrita pela segunda Lei de Fick, caso unidimensional, expresso pela **Equação 2** (COMYN, 1985, CRANK, 1994). O caso unidimensional considera que o material está exposto ao ambiente por apenas um lado ou pelos dois lados, sendo os dois lados paralelos.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2}$$

onde *C* é a concentração do substrato que está sendo difundido, x é a distância ao longo da espessura da placa (direção normal à superfície da placa e o eixo ao longo do gradiente de concentração), *t* é o tempo e *D* é o coeficente de difusão na direção da absorção (x).

Para amostras do tipo placa plana grande, os estados iniciais de absorção de umidade e o processo difusional podem ser descritos pela **Equação 3** (CRANK, 1994).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\left(\frac{D}{\pi l^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \qquad (3)$$

onde *l* é a metade da espessura da placa.

A massa original da amostra seca pode ser introduzida na **Equação 3,** a qual passa então a ser reescrita na forma da **Equação 4**.

$$\frac{M_t}{M_0} = 4\frac{M_\infty}{M_0}\left(\frac{D}{\pi l^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \qquad (4)$$

Como o parâmetro *k* descrito anteriormente é a inclinação da região linear inicial da curva ln M_t/M_∞ *versus* ln *t,* o coeficiente de difusão, *D*, pode ser descrito pela **Equação 5**.

$$D = \frac{k^2 \pi l^2}{4\left(\frac{M_\infty}{M_0}\right)^2} \qquad (5)$$

3. 9. Comportamento viscoelástico

Os polímeros são materiais viscoelásticos, o que significa dizer que eles respondem a esforços mecânicos externos, apresentando um comportamento intermediário ao de um sólido elástico e de um fluido viscoso. A natureza desta resposta depende de fatores como a estrutura química, temperatura, tempo e história térmica de processamento do material (WARD e SWEENEY, 2004, CANEVAROLO Jr., 2002).

A fração elástica da deformação aparece devido a variações do ângulo e da distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, enquanto que a fração plástica

ocorre devido ao atrito entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem de tempo entre a solicitação e a resposta (CANEVAROLO Jr., 2002).

Ao se analisar o comportamento físico-mecânico de um polímero (**Figura 18**), a massa molar, as temperaturas características (transição vítrea – T_g , e fusão de cristalina – T_m), e a temperatura de teste são fatores essenciais que devem ser levados em consideração.

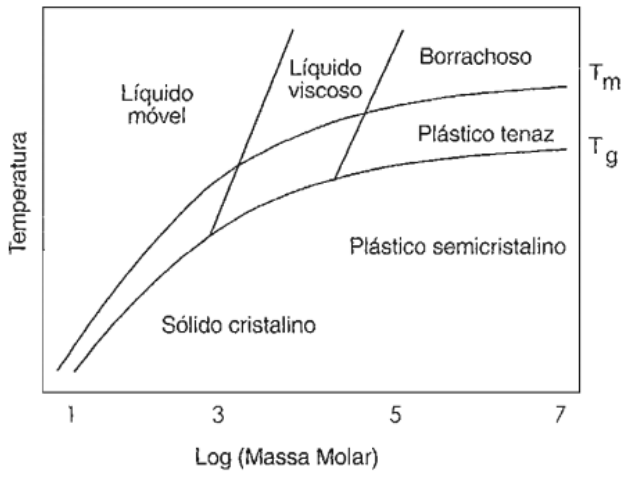


Figura 18 – Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características, T_g e T_m. Adaptado de CANEVAROLO Jr., (2002).

A partir deste gráfico, observa-se que o polímero pode assumir diferentes comportamentos físico-mecânicos, e.g., vítreo, borrachoso e viscoso, os quais, conforme CANEVAROLO Jr. (2002), apresentam características específicas, tais como:

Vítreo – ocorrem em temperaturas abaixo da T_g, onde o nível energético das cadeias poliméricas é baixo e, portanto, têm pouca mobilidade e respondem de forma preferencialmente elástica. A componente viscosa existe, mas sua contribuição é baixa e o polímero é rígido e frágil.

Borrachoso – acontece em temperaturas entre a T_g e a T_m, região onde a energia das cadeias é suficiente para dar mobilidade à fase amorfa, mas mantendo a fase cristalina rígida. A flexibilidade da massa polimérica é função da mobilidade gerada nessa fase amorfa, a qual é restringida pela rigidez da fase cristalina. O polímero tem um comportamento semelhante ao da borracha vulcanizada.

Viscoso – ocorre em temperaturas acima da T_m, onde o alto nível energético das cadeias poliméricas lhes confere grande mobilidade, com uma forte contribuição da componente plástica à deformação. Mesmo assim, a componente elástica existe, mas sua atuação é minoritária nesta situação. Este é o estado ideal para o processamento do polímero, pois facilita ao máximo as mudanças conformacionais.

Os polímeros semicristalinos apresentam os três estados citados, enquanto que amorfos, apenas o vítreo e o viscoso.

Para representar fisicamente a viscoelasticidade de um polímero foram desenvolvidos modelos que podem ser tratados matematicamente. Desta forma, a viscoelasticidade pode ser representada por associações de molas e amortecedores, as quais recebem o nome de modelos mecânicos (ou analogias mecânicas).

Nestes modelos, a fração elástica da deformação é representada por uma mola *hookeana*, na qual a deformação sofrida, ε, é diretamente proporcional à tensão aplicada, σ (**Equação 6**), sendo o coeficiente de proporcionalidade (E) equivalente ao módulo de elasticidade (ou módulo de *Young*) do material. A fração plástica (viscosa) é representada por um amortecedor newtoniano na forma de cilindros preenchidos com óleo, nos quais o pistão se move a uma taxa proporcional à viscosidade do líquido, η, e à taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$) (WARD e SWEENEY, 2004, CANEVAROLO Jr., 2002), como mostrado na **Equação 7**.

$$\sigma = E\varepsilon \tag{6}$$

$$\sigma = \eta\, d\varepsilon/dt \tag{7}$$

O tempo de relaxação, τ, definido como o tempo necessário para que o polímero retorne ao seu equilíbrio após uma solicitação mecânica, aliviando a tensão, pode ser calculado pela **Equação 8**, sendo expresso pela razão entre a viscosidade e o módulo elástico do material (WARD e SWEENEY, 2004, CANEVAROLO Jr., 2002, SHAW e MACKNIGHT, 2005). Devido à complexidade do processo de desemaranhamento de cadeias, os polímeros apresentam uma ampla distribuição de tempos de relaxação, os quais se estendem desde tempos muito curtos até décadas de variação.

$$\tau = \eta/\mathrm{E} \tag{8}$$

3.9.1. Modelos viscoelásticos

Para descrever o comportamento viscoelástico, vários modelos foram desenvolvidos. Alguns destes modelos forão discutidos brevemente a seguir, devido à sua grande importância e utilização para estudar a viscoelasticidade. Estes modelos foram organizados conforme a **Figura 19** (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009, WARD e SWEENEY, 2004).

1. Elemento elástico ideal – pode ser representado por uma mola que obedece à lei de *Hooke* (com módulo de elasticidade definido) (elemento *hookeano*). A deformação elástica é instantânea;

2. Elemento viscoso ideal − pode ser representado por um cilindro preenchido com um fluido newtoniano (óleo), cuja deformação é linear com o tempo enquanto a carga é aplicada, sendo esta deformação não recuperável;

3. Modelo de *Maxwell* − É composto por uma mola e um amortecedor conectados em série. A deformação aplicada é divida entre os dois elementos, os quais estão submetidos a uma mesma tensão. A uma tensão constante, o material se comportaria apenas como um fluido newtoniano, o que não representa o comportamento real de um material viscoelástico. Este modelo descreve bem o comportamento de relaxação de tensão;

4. Modelo de *Voigt* (ou *Kelvin-Voigt*) – É composto por uma mola e um amortecedor conectados em paralelo. A tensão aplicada é dividida entre os dois elementos, os quais estão sujeitos a mesma deformação. Esse modelo não é capaz de descrever o processo de relaxação de tensão, pois a uma deformação constante o material se comportaria apenas como um sólido elástico. Este modelo descreve o comportamento em fluência;

5. Modelo de *Burgers* – Alguns modelos buscam um entendimento mais completo do comportamento viscoelástico. Um modelo simples que pode ser usado é o modelo de *Burgers*, o qual é constituído pelos elementos de *Maxwell* e *Kelvin-Voigt* em série. Este modelo é capaz de descrever qualitativamente bem o comportamento de fluência dos materiais viscoelásticos.

Outro modelo também utilizado para compreender o comportamento do sólido viscoelástico, descrevendo-o tanto em termos do comportamento em fluência quanto em relaxação de tensão, é o modelo de *Zener*, o qual é referenciado como sólido linear padrão (WARD e SWEENEY, 2004), sendo constituído por uma mola em paralelo com o modelo

de *Maxwell*. As duas molas do modelo possuem diferentes módulos, o que permite a representação da transição vítrea do material. Tal modelo fornece uma representação aproximada do comportamento real observado para os polímeros em sua faixa de viscoelasticidade.

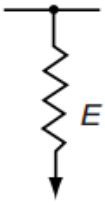
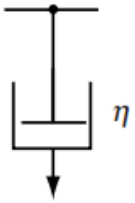
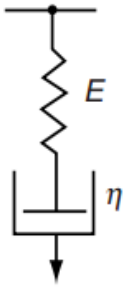
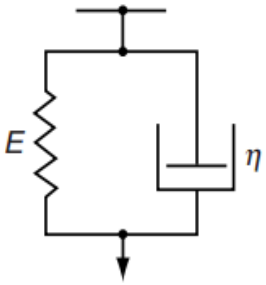
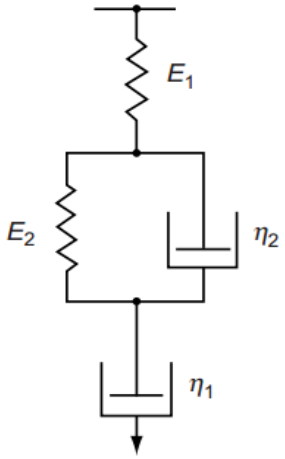
Número de elementos no modelo	Modelo
1	Elemento de *Hooke*  Elemento de *Newton* 
2	Modelo de *Maxwell*  Modelo de *Voigt* 
4	Modelo de *Burgers* 

Figura 19 – Alguns modelos representativos do comportamento viscoelástico linear. Adaptado de KREVELEN e NIJENHUIS, (2009).

Uma vez que para sistemas poliméricos reais, os quais tem uma ampla distribuição de tempos de relaxação, uma resposta exponencial simples em relaxamento de tensão ou fluência não oferece uma descrição completa da dependência temporal para o sólido viscoelástico, uma boa representação pode ser obtida por simulações utilizando os chamados modelos multi-elementos, e.g., simulações de fluência com um número arbitrário de elementos de *Voigt* em série e simulações de relaxação de tensão com um número arbitrário de elementos de *Maxwell* em paralelo, como mostrado na **Figura 20**. Tais modelos são chamados de modelos generalizados de *Kelvin-Voigt* e de *Maxwell*, respectivamente (WARD e SWEENEY, 2004, AKCELRUD, 2007).

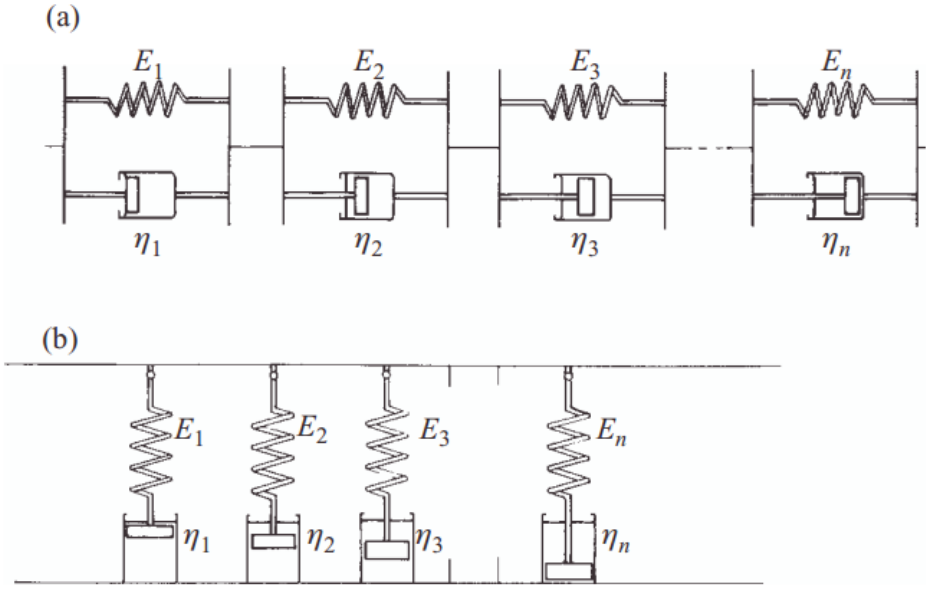


Figura 20 – Unidades de modelo *Kelvin–Voigt* em série para simulação da fluência (a). Unidades de modelo *Maxwell* em paralelo para simulação de relaxação de tensão (b). Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004).

3.9.2. Fluência e recuperação (*creep-recovery*)

Uma das características mais marcantes dos polímeros é a extrema dependência de suas propriedades mecânicas em relação ao tempo. Essa dependência pode ser estudada através de ensaios como o de fluência, de relaxação de tensão e de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Alguns conceitos relacionados a estes testes foram a seguir apresentados.

A fluência (*creep*) representa a deformação dependente do tempo de uma amostra submetida a uma tensão contínua e constante. Normalmente, a faixa de deformação é

limitada a valores baixos. Para relaxar a tensão aplicada, as moléculas, quando solicitadas, escoam umas sobre as outras devido à sua mobilidade natural, resultando em um aumento da deformação com o tempo. Essa deformação é suscetivel simultaneamente às variáveis tempo, temperatura e tensão (CRAWFORD, 1998, MARK, 2007). Analogamente, se a tensão sob o material for removida, ocasionará uma recuperação da deformação dependente do tempo, como mostrado na **Figura 21**.

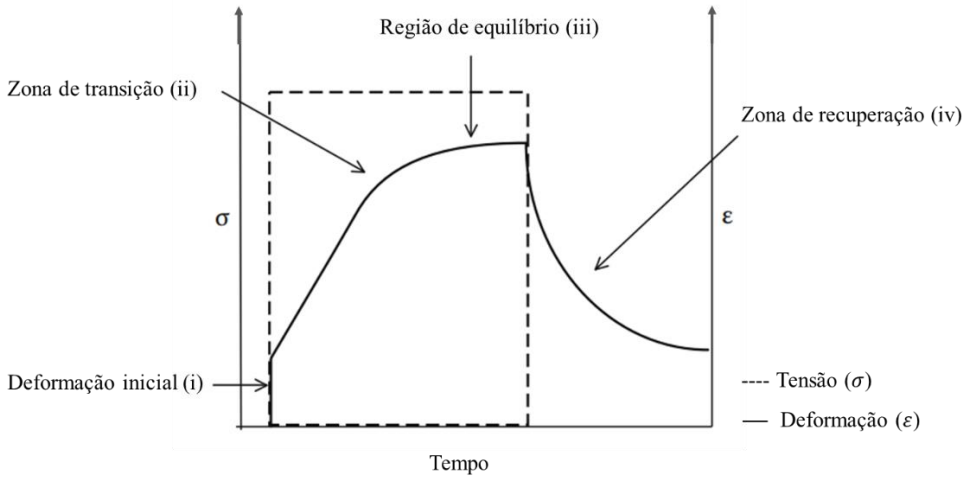


Figura 21 – Curva de fluência e recuperação mostrando a curva de tensão aplicada e a curva de deformação resultante. Adaptado de MENARD, (2008).

Na **Figura 21**, a curva de deformação idealizada é composta por quatro zonas principais, sendo elas a região de deformação inicial (ocorre deformação elástica), zona de transição (ocorre deformação viscoelástica, e a fluência está em estágio primário, onde a taxa de deformação por fluência diminui continuamente), região de equílibrio (o material entra na região de fluência estacionária, ou secundária) e zona de recuperação (após o alívio da tensão, ocorre primeiro a recuperação elástica, seguida pela recuperação viscoelástica).

Durante a fase de estado estacionário, o material flui de maneira viscosa (se comporta plasticamente), com uma taxa de deformação por fluência tendendo a um valor constante. Em alguns casos esta fase é claramente discernível, constituindo-se em uma transição entre as porções primária e terciária da curva geral de fluência, como mostrado na **Figura 22**. O estágio terciário representa o fim do processo, onde pode ocorrer a ruptura do material devido ao aumento elevado da taxa de deformação por fluência.

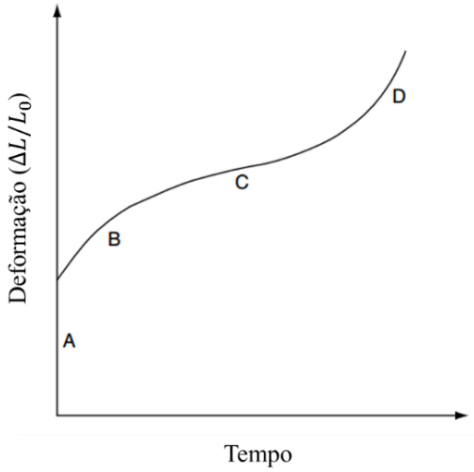


Figura 22 – Esquema representativo da curva de fluência. A = deformação instantânea inicial, podendo conter deformação plástica. B = fluência primária. C = fluência secundária. D = fluência terciária. Adaptado de MARK, (2007).

A **Figura 23** apresenta as respostas para dois níveis de tensão para materiais elástico linear e viscoelástico. No primeiro caso, a deformação segue o padrão do programa de carregamento exatamente na magnitude da tensão aplicada. Para o caso mais geral de um sólido viscoelástico linear, a deformação total, *e*, equivale a soma das três partes separadas, e_1 (deformação elástica instantânea), e_2 (deformação elástica atrasada), e_3 (fluxo Newtoniano) (WARD e SWEENEY, 2004).

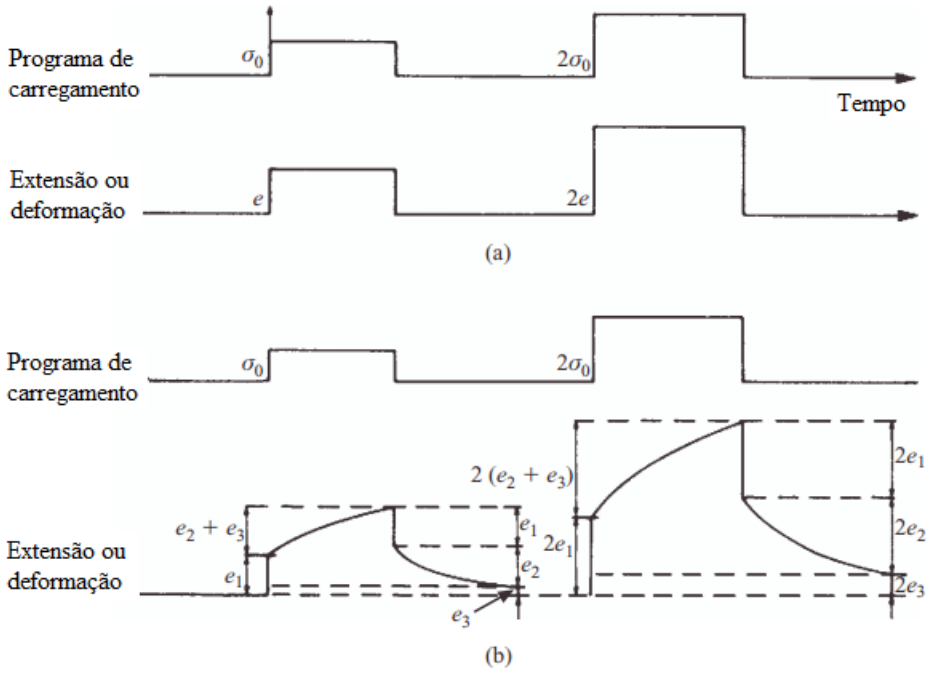


Figura 23 – Deformação de um sólido elástico (a). Deformação de um sólido viscoelástico linear (b). Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004).

Durante a deformação do material viscoelástico linear, as magnitudes das deformações e_1, e_2, e e_3 são exatamente proporconais à magnitude da tensão aplicada, tal que o compliance em fluência, $J(t)$, que é função apenas do tempo, pode ser expresso de acordo com a **Equação 9**, onde J_1, J_2 e J_3 estão relacionados às deformações e_1, e_2, e e_3, respectivamente.

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J_1 + J_2 + J_3 \tag{9}$$

3.9.3. Relaxação de tensão (*stress relaxation*)

Quando uma amostra polimérica é deformada rapidamente e mantida sob deformação constante, a tensão aplicada para manter esta deformação diminui com o tempo, como mostrado na **Figura 24**, caracterizando o fenômeno viscoelástico chamado de relaxação de tensão (CANEVAROLO Jr., 2002, MARK 2007).

Para um sólido viscoelástico linear submetido a uma deformação instantânea, a tensão inicial será proporcional à deformação, e decrescerá com o tempo, a uma taxa caracterizada pelo tempo de relaxação, τ. Para polímeros amorfos em temperaturas elevadas, a tensão pode eventualmente chegar a zero. Onde não há fluxo viscoso, a tensão decai para um valor finito, atingindo um módulo de equilíbrio G_r (módulo relaxado) em um tempo finito (WARD e SWEENEY, 2004).

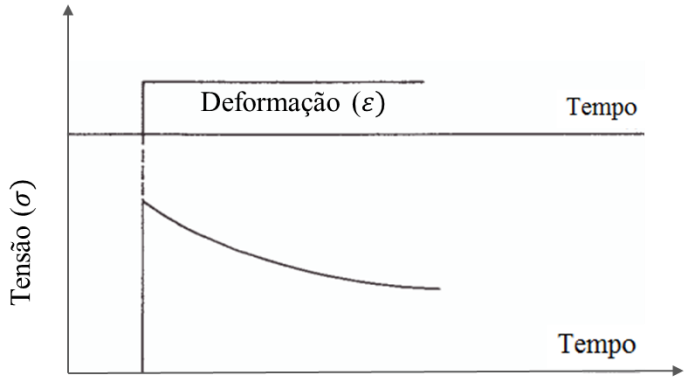


Figura 24 – Curva representativa de relaxação de tensão. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004).

3.9.4. Princípio da superposição de *Boltzmann*

De acordo com o princípio da superposição de *Boltzmann*, os efeitos da história mecânica de um material são linearmente aditivos quando a tensão aplicada é variada em função da deformação ou da taxa de deformação, ou quando deformação é considerada em função da tensão ou taxa de variação da tensão. Assim, em um ensaio de *creep*, por exemplo, a tensão σ_0 é aplicada instantaneamente no tempo zero. Caso no tempo t_1 seja aplicada outra tensão σ_1, a deformação correspondente a carga σ_1 sozinha será dada pela **Equação 10** (AKCELRUD, 2007).

$$\varepsilon(t) = \sigma_1 D\,(t - t_1) \tag{10}$$

A deformação total resultante da aplicação das tensões σ_0 em $t = 0$ e σ_1 em $t = t_1$ será dada pela **Equação 11** (AKCELRUD, 2007).

$$\varepsilon(t) = \sigma_1 D\,(t) + \sigma_1 D\,(t - t_1) \tag{11}$$

Dessa forma, para um experimento no qual as tensões σ_1, σ_2, σ_n tenham sido aplicadas nos tempos t_1, t_2,...t_n, a deformação total será dada pela **Equação 12** (AKCELRUD, 2007), e pode ser representada pela **Figura 25.**

$$\varepsilon(t) = \sigma_1 D\,(t) + \sum_{j=1} \sigma_n D\,(t - t_1) \tag{12}$$

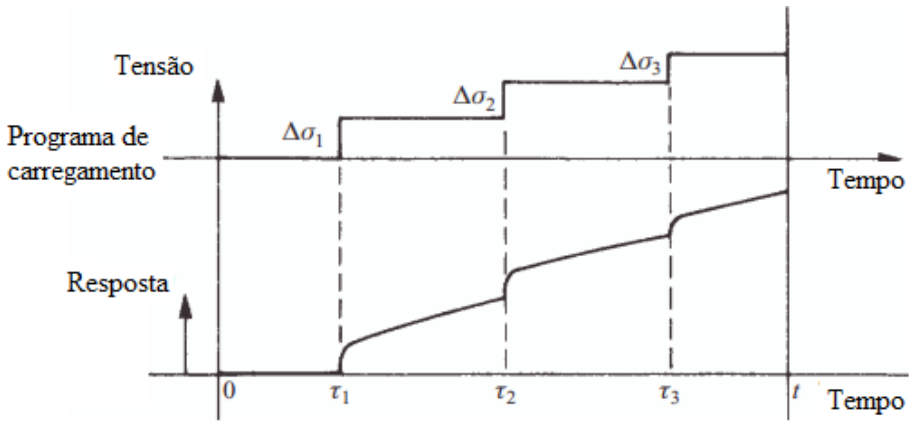


Figura 25 – Comportamento em fluência de um sólido viscoelástico conforme o princípio da superposição de *Boltzmann*. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004).

Caso a carga seja removida após um tempo, parte da deformação será recuperada. O comportamento de um polímero amorfo não-reticulado aproxima-se do comportamento de um fluido viscoso nesta condição (AKCELRUD, 2007).

3.9.5. Escoamento

Os materiais quando submetidos a um campo de tensões podem sofrer deformações tanto elásticas quanto plásticas (permanentes). A deformação permanente é delimitada pela tensão limite de escoamento. Essa tensão corresponde à tensão mínima na qual o material sofre uma deformação permanente quando a tensão aplicada é subsequentemente removida, e pode ser medida através de ensaios de tensão-deformação. Em geral, os resultados de um ensaio de tensão-deformação são apresentados como tensão *versus* deformação de engenharia. A curva típica é obtida a partir das medições de carga (F) e da elongação (ΔL).

A tensão nominal (ou de engenharia) (σ_N) é determinada dividindo-se a carga aplicada (F) pela área da seção transversal inicial do corpo de prova (A_o), enquanto que a tensão verdadeira corresponde à força por unidade de área mínima da amostra sob carregamento. Como a seção transversal da amostra diminui com o aumento da carga, de acordo com a razão de Poisson, a área efetiva sob carga diminui constantemente com o aumento da carga. Portanto, a tensão verdadeira (σ_V) é igual ou maior que a tensão de engenharia (σ_N), sendo representada por $\sigma_V = \sigma_N (\varepsilon_N + 1)$. A deformação nominal (ou de engenharia) (ε_N) é obtida da leitura do extensômetro, i.e., dividindo-se a variação do comprimento de referência (ΔL) pelo comprimento de referência inicial, L_o, que representa a área útil do corpo de prova, enquanto que a deformação verdadeira (ε_V) corresponde à variação instantânea da deformação em um instante qualquer em relação ao comprimento inicial, sendo calculada pelo logaritmo natural da razão do comprimento total pelo inicial da amostra, resultando em $\varepsilon_V = ln (\varepsilon_N + 1)$ (WARD e SWEENEY, 2004, SILVA, 2012).

A **Figura 26** apresenta algumas das maneiras gráficas de se determinar a tensão limite de escoamento (tensão de engenharia) a partir das curvas tensão-deformação, a qual pode assumir os valores de A, B ou C. No primeiro caso, a tensão limite de escoamento é lida diretamente no ponto equivalente ao empescoçamento. No segundo caso, a partir do intercepto das duas linhas tangentes indicadas. E no terceiro caso, utiliza-se o ponto equivalente à deformação de 2% (WARD e SWEENEY, 2004).

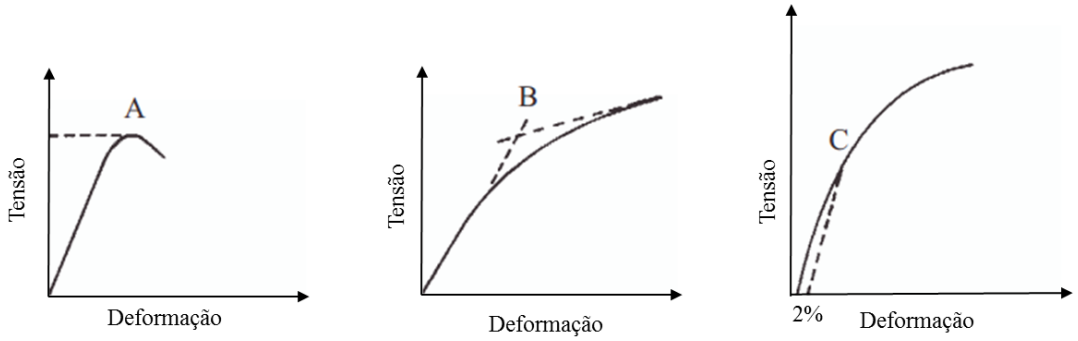


Figura 26 – Diferentes maneiras de determinação da tensão limite de escoamento a partir de curvas tensão-deformação em ensaios de tração. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004).

Para os materiais poliméricos, em particular, o escoamento costuma ser abordado pelo uso de teorias de viscoelasticidade não-linear, como a Teoria do escoamento de *Eyring*, abordada brevemente a seguir.

3.9.6. Teoria do escoamento de *Eyring*

A Teoria de *Eyring* aplica-se ao estudo do comportamento viscoelástico não-linear e descreve o escoamento como uma propriedade basicamente dependente da temperatura e da taxa de deformação.

A deformação macroscópica é assumida como o resultado de processos tanto intermoleculares (deslizamento de cadeias) quanto intramoleculares (mudança conformacional de cadeias), nos quais a frequência υ depende da facilidade com que cada elemento da cadeia pode superar a barreira de energia potencial de altura ΔH (**Figura 27**) (WARD e SWEENEY, 2004). Na ausência de tensão, existe o equilíbrio dinâmico, i.e., um número igual de segmentos de cadeia se move de um lado para outro da barreira de energia potencial, como pode ser visto na **Figura 27**.

Uma tensão σ aplicada gera um deslocamento $\beta\sigma$ da barreira de energia de forma simétrica, onde β tem dimensões de volume. Após tratamentos matemáticos, e assumindo que o fluxo resultante na direção da tensão aplicada está diretamente relacionado à taxa de deformação, $\dot{\varepsilon}$, tem-se a **Equação 13**:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\upsilon\sigma}{RT}\right) \qquad (13)$$

onde $\dot{\varepsilon}_0$ é um fator constante pré-exponencial e v, que substitui β, é denominado volume de ativação do evento molecular (WARD e SWEENEY, 2004). Essa equação define uma viscosidade ativada que é incorporada ao amortecedor do modelo do sólido linear padrão, levando a uma relação mais complexa entre tensão e deformação do que para o modelo linear.

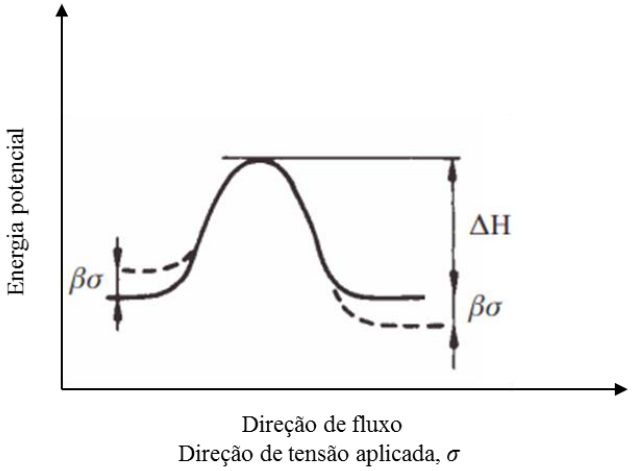


Figura 27 – Diagrama de energia potencial para movimentação de cadeias poliméricas. Adaptado de WARD e SWEENEY, (2004).

Ao se aplicar a equação de *Eyring* ao escoamento, chega-se após tratamentos matemáticos, à **Equação 14**, a qual apresenta uma relação linear entre σ_y/T e $\ln(\dot{\varepsilon})$.

$$\sigma_y = \frac{RT}{v} \ln\left[\frac{2\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)\right] \tag{14}$$

Conforme WARD e SWEENEY (2004), esta relação já foi demonstrada para uma variedade de polímeros, e.g., BAUWENS-CROWET *et al.*, (1969) *apud in* WARD e SWEENEY (2004) mediram a relação entre a tensão limite de escoamento e a taxa de deformação em temperaturas variadas para o policarbonato, como mostrado na **Figura 28**. Este estudo mostrou que a dependência do escoamento é maior para baixas temperaturas e rápido aumento da taxa, do que para altas temperaturas e baixas taxas.

Assim, foi sugerido a ocorrência de mais de um processo termicamente ativado durante o escoamento e, dessa forma, a **Equação 14** foi estendida, tornando-se composta por dois processos ativados, como representado na **Equação 15** (WARD e SWEENEY, 2004).

$$\frac{\sigma}{\mathrm{T}} = \frac{R}{\upsilon_1}\left[\frac{\Delta H_1}{RT} + \ln\frac{2\dot{e}}{\dot{e}_{01}}\right] + \frac{R}{\upsilon_2}\sinh^{-1}\left[\frac{\dot{e}}{\dot{e}_{02}}\exp\frac{\Delta H_2}{RT}\right] \qquad (15)$$

onde os dois processos ativados são denotados pelos subíndices 1 e 2, respectivamente. Para temperaturas altas e baixas taxas de deformação, predomina o primeiro termo da equação (processo 1), indicando baixa dependência com a taxa de deformação. Já o processo 2 predomina em baixas temperaturas e altas taxas de deformação.

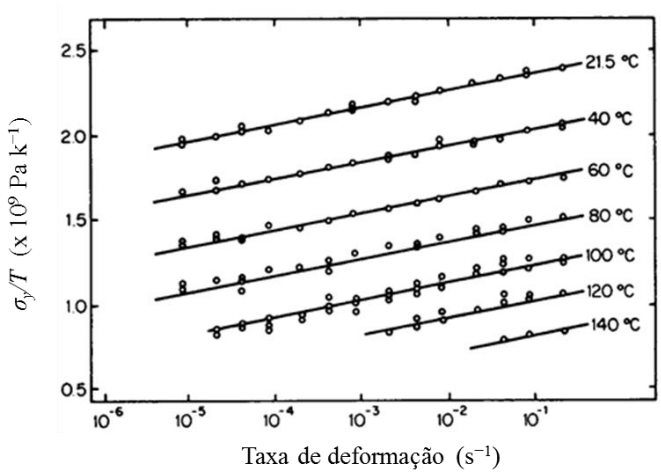


Figura 28 – Medida da tensão limite de escoamento sobre a temperatura em função da taxa de deformação para o policarbonato. Adaptado de BAUWENS-CROWET *et al.*, (1969) *apud in* WARD e SWEENEY, (2004).

3.10. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Atentando-se para o comportamento viscoelástico dos polímeros, sabe-se que as mudanças estruturais causadas por envelhecimento químico ou físico podem afetar tal comportamento nestes materiais. Neste contexto, dentre as maneiras de se estudar essas mudanças no comportamento viscoelástico de um material polimérico, pode ser feita a caracterização das propriedades térmicas dinâmico-mecânicas do sistema polimérico, através da chamada análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

Essa potente técnica é amplamente utilizada na caracterização de polímeros. O DMTA fornece informações a respeito do módulo dinâmico de perda ou de dissipação de energia na forma de calor (*E"*), do módulo dinâmico de armazenamento ou módulo elástico (*E'*) e da tangente de amortecimento mecânico, tan δ = (*E"/E'*). A partir dessas

variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, rigidez, módulo e amortecimento, efeito de cargas e aditivos, dentre outras, sendo a mais comum a determinação da transição vítrea, T_g, através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico (tan δ) como função da temperatura (CANEVAROLO Jr., 2004, MENARD, 2008).

Materiais com alto amortecimento dissipam, na forma de calor, grande parte da energia que foi utilizada no seu processo de deformação. Um alto módulo de perda sinaliza, em princípio, para um material polimérico propenso à redução de suas propriedades mecânicas em serviço (baixa estabilidade estrutural e, eventualmente, dimensional) como decorrência da forte dissipação de calor, o que seria um fato indesejável, por exemplo, em estruturas que suportam cargas por longos períodos de tempo (SILVA, 2012).

No comportamento dinâmico-mecânico, quando um material é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, dentro do seu limite de elasticidade linear, este material responde imediatamente (sem tempo de atraso) como uma mola ideal. Por outro lado, quando um material plástico (ou viscoso) é solicitado nas mesmas condições, a resposta será também senoidal, mas atrasada (ou defasada) em relação à solicitação. Como exemplo deste comportamento, tem-se um amortecedor ideal. Já os materiais poliméricos são viscoelásticos e apresentam, quando deformados, um comportamento simultâneo ao dos materiais elásticos e plásticos (CANEVAROLO Jr., 2004, WARD e SWEENEY, 2004).

Dessa forma, ao se ensaiar um polímero solicitando-o com uma tensão cíclica senoidal, este apresentará uma resposta também senoidal, porém, defasada de um ângulo δ com relação à solicitação. Este atraso é resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (ou acomodações moleculares) associados aos fenômenos de relaxação da cadeia polimérica. Dessa forma, a deformação-resposta se apresenta em fase ou fora de fase com a solicitação aplicada. Conforme CANEVAROLO Jr. (2004), supondo-se que uma amostra seja submetida a uma solicitação mecânica do tipo tensão senoidal em um ensaio cíclico, tem-se:

$$\sigma(t) = \sigma_0.sen(\omega t) \qquad (16)$$

e sua resposta será uma deformação também senoidal (ε):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0.sen(\omega t + \delta) \quad (17)$$

onde ω é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t é o tempo, δ e o ângulo de defasagem ou de atraso entre a tensão e a deformação máxima e, σ_0 e ε_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente. A **Equação 17** pode ser reescrita, de forma a se obter (CANEVAROLO Jr., 2004):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0.sen(\omega t).cos(\delta) + \varepsilon_0.cos(\omega t).sen(\delta) \quad (18)$$

Assim, no caso de materiais perfeitamente elásticos, a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estariam em fase, e o ângulo de defasagem, δ, seria zero. Neste caso, a **Equação 18** se simplificaria à **Equação 19** (CANEVAROLO Jr., 2004):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0.sen(\omega t) \quad (19)$$

Já para materiais completamente viscosos, que apresentam ângulo máximo de defasagem de 90° entre a tensão aplicada e a deformação gerada, a **Equação 18** se reduziria à **Equação 20** (CANEVAROLO Jr., 2004):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0.cos(\omega t) \quad (20)$$

No caso de materiais viscoelásticos, como os polímeros termoplásticos, o valor de δ estará entre 0 e 90°, descrevendo o comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso. Levando-se em conta que a deformação pode ser considerada composta por duas componentes, uma em fase com a tensão, $\varepsilon = \varepsilon_0.sen(\omega t).cos(\delta)$, e outra fora de fase: $\varepsilon = \varepsilon_0.cos(\omega t).sen(\delta)$, calcula-se então o módulo dinâmico de armazenamento de energia (E') como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão dividida pela amplitude da componente da deformação, quando elas estão em fase (CANEVAROLO Jr., 2004):

$$E' = \sigma_0.sen(\omega t)/\varepsilon_0.sen(\omega t).cos(\delta) = \sigma_0/\varepsilon_0.cos(\delta) \quad (21)$$

Do mesmo modo, calcula-se o módulo dinâmico de perda ou de energia dissipada na forma de calor (E''), como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão dividida pela deformação, quando eles estão fora de fase (CANEVAROLO Jr., 2004):

$$E'' = \sigma_0.cos(\omega t)/\varepsilon_0.cos\ (\omega t).sen(\delta) = \sigma_0/\varepsilon_0.sen(\delta) \quad (22)$$

E por último, calcula-se a tangente de perda ou amortecimento mecânico (tan δ), como sendo a razão entre E'' e E' (razão entre as energias dissipada e armazenada), definida como fator de perda (CANEVAROLO Jr., 2004,):

$\tan \delta = E''/E'$, no caso de tração e flexão (23)

$\tan \delta = (G''/G')$, no caso de cisalhamento (24)

A **Figura 29** representa o esquema do comportamento dinâmico-mecânico para polímeros lineares amorfos, mostrando as curvas de E'', E' e tan δ. E' comporta-se analogamente ao módulo elástico medido nos testes estáticos (transientes). Por outro lado, o módulo de perda, E'', e tan δ passam por um máximo nas mesmas condições de medida. O pico de E'' ou tan δ identifica a T_g, e não coincide exatamente nos dois casos. O máximo de T_g na curva de tan δ acontece em temperaturas mais altas do que em E''. Isso ocorre porque tan $\delta = E''/E'$ e ambos os módulos estão variando na região de transição (AKCELRUD, 2007).

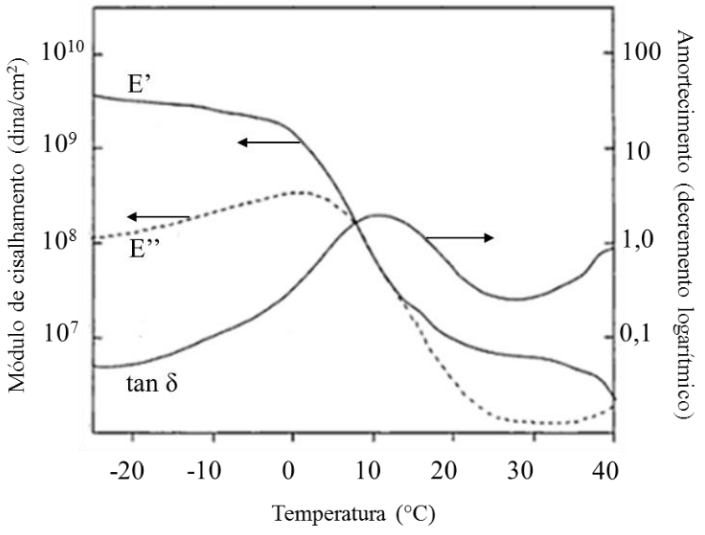


Figura 29 − Comportamento dinâmico-mecânico típico para polímeros lineares amorfos. Adaptado de AKCELRUD, (2007).

3.10.1. Superposição tempo-temperatura (TTS) e curvas mestre

Na área de engenharia de materiais frequentemente é necessário o conhecimento prévio das propriedades mecânicas de determinado artefato polimérico após longos períodos de uso, inclusive anos, sendo o módulo elástico um parâmetro comumente utilizado. Contudo, como o valor do módulo diminui com o tempo, torna-se necessário o emprego de um método de extrapolação de testes feitos em escala de tempo reduzida para tempos prolongados. De maneira semelhante, pode ser necessário o conhecimento de propriedades em tempos muitos curtos, e a extrapolação também é um meio para se obter a informação desejada. Uma extrapolação empírica pode ser feita para sistemas poliméricos amorfos em geral, desde que o polímero não modifique sua estrutura durante o teste (AKCELRUD, 2007).

Uma maneira de fazer essa extrapolação é utilizando o chamado "Princípio da Superposição Tempo-temperatura", o qual expressa o efeito no qual a solicitação mecânica feita em um polímero em duas temperaturas diferentes produz respostas diferentes, mas que estão relacionadas entre si. Um acréscimo na temperatura aumenta a movimentação molecular devido ao aumento da mobilidade de cadeias, permitindo que o sistema retorne a sua posição de equilíbrio mais rapidamente, ou seja, tem-se uma redução tempo de relaxação do polímero, o qual, de forma simplificada, é assumido como único. No entanto, devido às variações estruturais das cadeias poliméricas, tem-se na verdade uma distribuição de tempos de relaxação. As duas respostas estão relacionadas entre si por meio do chamado de fator de deslocamento, a_T, o qual é expresso pela equação de WLF (Williams–Landel–Ferry), vista abaixo, a qual é válida para temperaturas na faixa $T_g \leq T \leq T$ + 100K (CANEVAROLO Jr., 2002, SHAW e MACKNIGHT, 2005, MENARD, 2008).

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \tag{25}$$

Na equação de WLF, T é a temperatura a partir da qual os dados são deslocados, e T_{ref} é a temperatura de referência. Quando o TTS é aplicado para polímeros amorfos, usualmente a T_g é assumida como sendo a temperatura de referência, e a razão para esta escolha é fundamentada na ideia de que próximo à transição vítrea os polímeros têm comportamento viscoelástico similar (MENARD, 2008, SHAW e MACKNIGHT, 2005).

As constantes C_1 e C_2 são calculadas pelo "software" do equipamento e são características da estrutura molecular de cada polímero. Seus valores são obtidos partindo-se da equação semiempírica de *Doolittle* (**Equação 26**), a qual relaciona a viscosidade (η) com o volume livre e com o volume ocupado pelas moléculas, e A e B são constantes (SHAW e MACKNIGHT, 2005). Então, assume-se que na T_g o módulo elástico independe da temperatura, *T*, e somente η varia com esse parâmetro. Além disso, assume-se que ocorre uma expansão linear na fração de volume livre acima da T_g e que à medida que o volume aumenta, a viscosidade decresce rapidamente. Assim, de forma simplificada, a equação de *Doolittle*, após as considerações propostas acima, assume a forma da **Equação 27**.

$$\ln \eta = \ln A + B\left(\frac{V - V_f}{V_f}\right) \tag{26}$$

$$\log \eta(T)/\eta(T_g) = \ log a_T = -\frac{B}{2{,}303\, f_g}\left(\frac{T - T_g}{\frac{f_g}{\alpha_f} + T - T_g}\right) \tag{27}$$

onde a constante C_2, que é mais dependente do coeficiente expansão, passa a ser identificada por f_g/α_f (fração de volume livre abaixo da T_g, f_g , dividida pelo coeficiente de expansão térmica, α_f) e C_1, que é mais dependente do volume livre, assume a forma do termo B/2,303f_g. Os valores universais para as constantes C_1 e C_2 são 17,4 e 51,6°C, respectivamente, os quais são assumidos para polímeros amorfos quando $T_{ref}=T_g$ (SHAW e MACKNIGHT, 2005).

A **Figura 30** mostra a equivalência tempo-temperatura a partir da redução do módulo de elasticidade, medido em ensaios de relaxação de tensão. Se uma destas curvas for escolhida aleatoriamente (na figura escolheu-se a curva feita a 25°C), e as demais forem deslocadas no eixo dos tempos pela multiplicação desta escala por um fator de deslocamento a_T (característico de cada temperatura), pode-se agrupá-las formando uma única curva continua. Esta curva é denominada "curva mestre" do material. Fazendo-se um gráfico dos valores do fator de deslocamento com a temperatura, observa-se que sua variação segue um comportamento do tipo *Arrhenius*, ou seja, as curvas de log a_T *versus* $1/T$ são lineares, sendo esta relação válida se no intervalo de temperatura medido não houver nenhuma transformação no material (CANEVAROLO Jr., 2002).

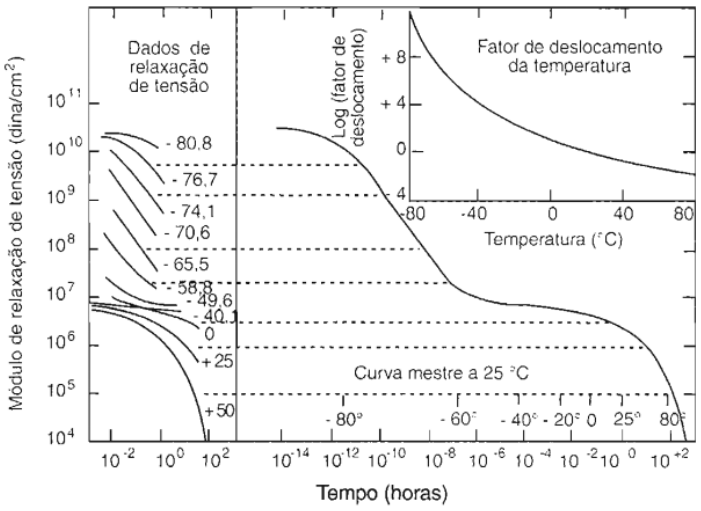


Figura 30 – Ilustração do princípio da superposição tempo-temperatura para obtenção de uma curva mestre. Adaptado de CANEVAROLO Jr., (2002).

3.10.2. Comportamento a longo prazo por DMTA

As propriedades viscoelásticas de polímeros semicristalinos são dependentes da temperatura e da frequência (ou tempo). Portanto, usando a idéia da equivalência tempo-temperatura, pode-se supor que as mudanças observadas pela alteração da temperatura são semelhantes àquelas causadas pela mudança de frequências. Portanto, os dados podem então ser superposicionados para gerar uma curva mestre (MENARD, 2008).

Assim, quando um material polimérico é submetido a um ensaio isotérmico em múltiplas frequências em DMTA, os tempos curtos (frequências altas) correspondem a valores altos de módulo de armazenamento, enquanto que medidas feitas durante longos tempos (frequências baixas) permitem ao material relaxar e ter um tempo maior de resposta, contribuindo assim para valores baixos de módulo de armazenamento (MENARD, 2008).

Uma das maneiras de construção da curva mestre consiste em primeiramente realizar ensaios isotérmicos em frequências múltiplas. Em seguida, para um dado segmento de temperatura selecionado, deslocam-se os dados dos segmentos isotérmicos no eixo da frequência por um fator a_T calculado a partir da equação de WLF, escolhendo-se uma temperatura de referência, T_{ref}. Assim, a frequência é estendida para altas e baixas regiões até valores além da faixa de frequência medida. Quando todas as isotermas são deslocadas da mesma forma, obtém-se a curva mestre, a qual alcança frequências que poderiam encontrar-se distante da escala de frequência de trabalho usual do DMTA

(geralmente, de 10^{-2}–10^{2} Hz). Este procedimento geralmente é feito para as curvas de *E'*, mas pode também ser feito para tan δ ou *E''*. A **Figura 31** ilustra o processo descrito.

Desta forma, os resultados de DMTA podem então ser extrapolados para faixas de temperaturas e frequências fora da faixa de alcance usual, mas que podem ser de grande interesse para o material. Assim, uma previsão da propriedade mecânica, por exemplo módulo elástico a curto ou longo prazo, torna-se possível de ser realizada. Além disso, a partir do coeficiente angular que melhor ajusta os pontos experimentais no gráfico log *f versus* $1/T_p$, é possível obter os valores de energia de ativação das transições do material, onde T_p é a temperatura de pico das respectivas transições (SILVA *et al.*, 2016b).

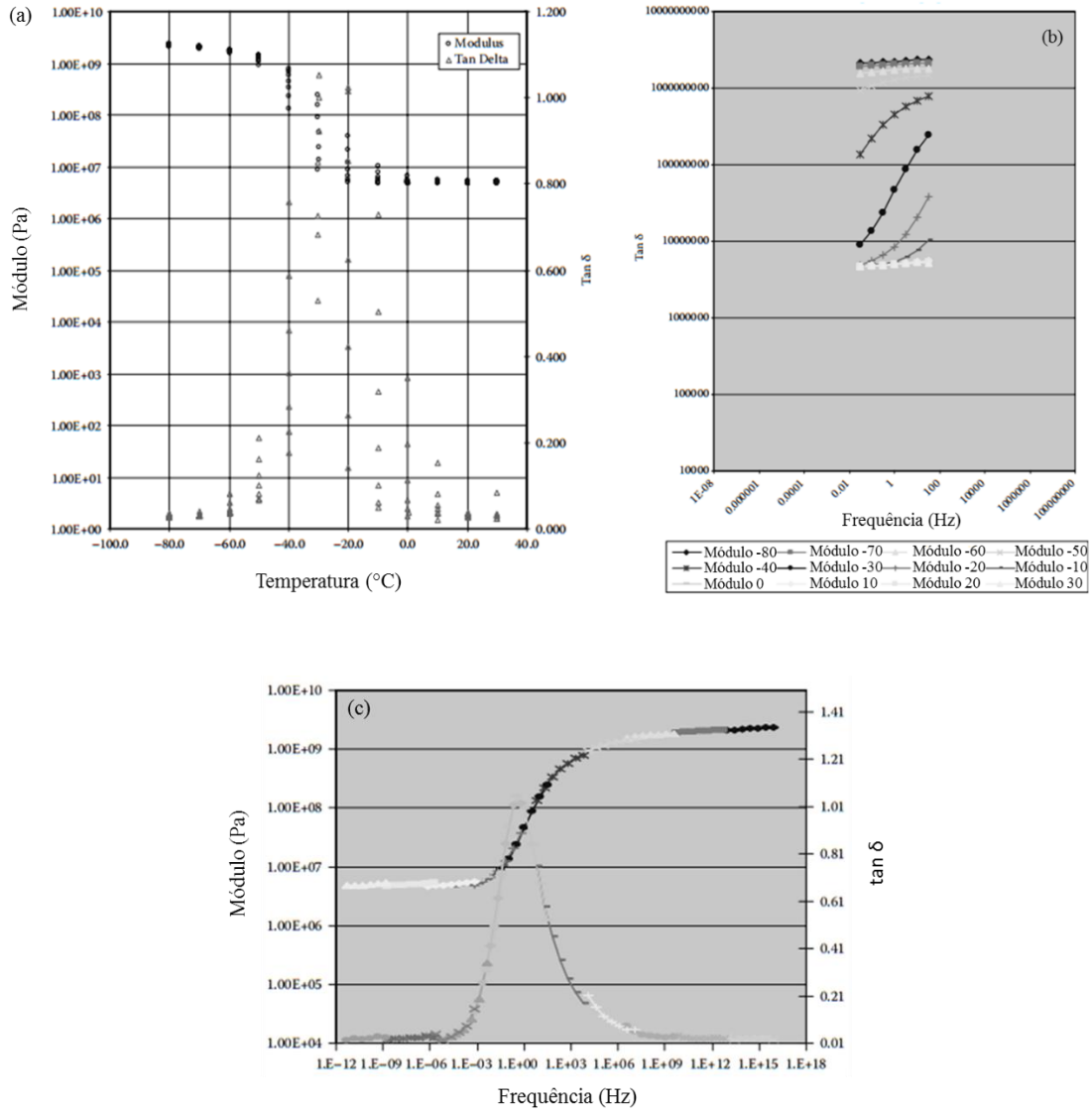


Figura 31 – Exemplificação de gráfico isotérmico em múltiplas frequências (a), segmentos isotérmicos para serem deslocados (b), e curvas mestre de módulo e tan δ (c). Adaptado de MENARD, (2008).

3.11. Cinética de degradação térmica

Tem sido bastante discutido que uma maneira vantajosa de se monitorar as alterações no desempenho dos materiais devido à ação de processos de envelhecimento é a utilização de métodos térmicos, por exemplo, TG (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria diferencial exploratória) e DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica) (DE PAOLI, 2008, TARRÍO-SAAVEDRA *et al.*, 2015, SILVA *et al.*, 2016b). Entre estes métodos, o DMTA é adequado para a avaliação do comportamento a longo prazo (SILVA *et al.*, 2016b), enquanto que os dados TG e DSC são melhor aplicados para realizar estudos cinéticos e estimativas de vida útil de diferentes tipos de materiais (TARRÍO-SAAVEDRA *et al.*, 2015, CASTELLÓ *et al.*, 2011, MENDES *et al.*, 2012, JAKIĆ *et al.*, 2016, KOK *et al.*, 2015, RAJESHWARI *et al.*, 2016, PĂTRUŢESCU *et al.*, 2015). Estes métodos podem fornecer informações relevantes sobre o comportamento estrutural e a integridade do material durante sua vida útil de operação.

A aplicação da análise de TG para avaliar a cinética de degradação de polímeros, compósitos e outros materiais orgânicos que se decompõem em uma cinética de primeira ordem, bem como para estimar vida útil operacional destes materiais, é uma metodologia térmica particularmente eficaz que tem sido amplamente utilizada (CASTELLÓ *et al.*, 2011, MENDES *et al.*, 2012, JAKIĆ *et al.*, 2016, KOK *et al.*, 2015, RAJESHWARI *et al.*, 2016, PĂTRUŢESCU *et al.*, 2015, BOTELHO *et al.*, 2008). Para aqueles materiais que não se degradam com uma cinética de primeira ordem, o estágio principal do processo de decomposição pode ser tratado como um processo cinético de primeira ordem, com boa aproximação. Além disso, outros métodos integrais e diferenciais estão disponíveis para processos de degradação que obedecem a outros modelos de reação (TARRÍO-SAAVEDRA *et al.*, 2015, RAJESHWARI *et al.*, 2016).

Neste escopo, a análise termogravimétrica realizada com múltiplas taxas de aquecimento é um procedimento poderoso para analisar o processo de degradação, o qual permite avaliar qual o mecanismo de reação mais provável de ocorrer durante a degradação do polímero. Ao mesmo tempo, permite o conhecimento dos parâmetros cinéticos relacionados à degradação térmica, proporcionando uma determinação completa do perfil de temperatura de decomposição do material (SCHNEIDER, 1985). No entanto, devido ao caráter complexo da degradação térmica, a transferência de calor por condução influencia consideravelmente a análise. Portanto, o tamanho da amostra, a forma, bem como a atmosfera de análise e a pressão circundante tornam-se parâmetros

fundamentais que precisam ser controlados para uma análise de TG segura e consistente (SCHNEIDER, 1985).

3.11.1. Modelo cinético de *Ozawa-Flynn-Wall*

Existem atualmente diferentes modelos matemáticos para avaliar os parâmetros cinéticos dos dados de degradação térmica extraídos da análise TG de polímeros e outros materiais (TARRÍO-SAAVEDRA *et al.*, 2015, CASTELLÓ *et al.*, 2011, FLYNN e WALL, 1966a, FLYNN e WALL, 1967, FLYNN e WALL, 1966b, CARMONA *et al.*, 2013, CARMONA *et al.*, 2014, GAABOUR, 2015). Dentre estes modelos, um dos mais bem sucedidos é o método integral isoconversional de *Ozawa-Flynn-Wall*, conhecido como método OFW (CASTELLÓ *et al.*, 2011, MENDES *et al.*, 2012, MENDES *et al.*, 2013, KOK *et al.*, 2015, RAJESHWARI *et al.*, 2016, PĂTRUȚESCU *et al.*, 2015, BOTELHO *et al.*, 2008). Este modelo é de cinética livre, uma vez que considera que a constante de velocidade do processo de degradação em um dado grau de conversão constante (α) depende apenas da temperatura, i.e., independe do modelo de reação, *f(α)* (FLYNN e WALL, 1967, FLYNN e WALL, 1966b, TURI, 1997).

Geralmente os métodos cinéticos consideram que as reações de estado sólido que ocorrem durante a degradação térmica são governadas por um único processo baseado na **Equação 28**, onde *dα*/*dt* é a taxa de conversão, *f(α)* é o modelo de reação, α é o grau de conversão durante a reação de degradação, *k(T)* é a constante de velocidade dependente da temperatura e *T* é a temperatura absoluta (*K*) (TURI, 1997, YE et *al.*, 2016, LI e KIM, 2008).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{28}$$

A função *k(T)* muda com a temperatura de acordo com a equação de *Arrhenius* (**Equação 29**), onde A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), e E_a é a energia de ativação do processo ($kJ.mol^{-1}$) (YE et *al.*, 2016, LI e KIM, 2008).

$$k(T) = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{29}$$

Quando a temperatura aumenta a uma taxa de aquecimento constante ($\beta = dT/dt$), a função $f(\alpha)$ assume a forma definida na **Equação 30** (YE *et al.*, 2016, LI e KIM, 2008). Esta equação é a expressão diferencial da conversão, representada por uma função de modelo cinético para uma reação no estado sólido durante o processo de degradação, a qual é dependente de um mecanismo de reação específico.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \tag{30}$$

Após rearranjo, a **Equação 30** pode levar à forma integral expressa na **Equação 31**, a qual pode ser resolvida usando a aproximação de *Doyle*, de acordo com o método desenvolvido por *Ozawa-Flynn-Wall* (FLYNN e WALL, 1966a, FLYNN e WALL, 1967, FLYNN e WALL, 1966b). Através deste método, a energia de ativação pode ser prontamente determinada para um dado grau de conversão α, sem o conhecimento do mecanismo de reação. Assim, o método OFW pode ser escrito conforme a **Equação 32** (KOK *et al.*, 2015, RAJESHWARI *et al.*, 2016, PĂTRUȚESCU *et al.*, 2015).

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \tag{31}$$

$$\ln\beta = -1{,}052\frac{E_a}{RT} + \left(\ln\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5{,}331\right) \tag{32}$$

Utilizando a **Equação 32**, a partir os gráficos de ln β *versus 1/T* para um valor constante de α obtido das curvas $\alpha - T$ em diversas taxas de aquecimento (pelo menos três taxas), obtêm-se linhas retas cujas inclinações (coeficientes angulares) permitem o cálculo da energia de ativação (kJ.mol^{-1}) do processo de degradação (YE et *al.*, 2016, RAJESHWARI *et al.*, 2016).

3.11.2. Estimativa de vida útil

Os valores de energia de ativação de *Arrhenius* obtidos utilizando o método OFW podem ser aplicados para construir as curvas de resistência térmica do material

(TARRÍO-SAAVEDRA *et al.*, 2015). Estas curvas são construídas de acordo com os procedimentos da norma ASTM (ASTM E1877, 2015). A partir destas curvas é possível estimar o tempo de vida útil do material. Ressalta-se que em casos práticos, a vida útil pode ser variável, uma vez que na maioria das vezes podem ocorrer múltiplos mecanismos durante a decomposição do material, com diferentes mecanismos dominantes em diferentes faixas de temperatura. Nesse procedimento, fixa-se um grau de conversão α, e o tempo correspondente em que esta massa de polímero se degrada é tomado como a duração térmica estimada, também chamada na literatura como tempo de falha do material, ou apenas tempo de vida útil (TARRÍO-SAAVEDRA *et al.*, 2015, ASTM E1877, 2015). A **Equação 33** é utilizada para a estimativa do tempo de vida útil:

$$\log t_f = \frac{E_a}{2{,}303RT_f} + \log\left(\frac{E_a}{R\beta}\right) - a \tag{33}$$

onde E_a é a energia de ativação de *Arrhenius* (kJ.mol^{-1}), R é a constante universal (8,314 J mol^{-1} k^{-1}), β é a taxa de aquecimento mais próxima da média das taxas de aquecimento utilizadas, t_f é o tempo de vida útil estimado para um nível de conversão constante, o qual é tomado como critério de falha a uma temperatura específica de falha (ou operação) (T_f). Por fim, a é uma constante de integração numérica tabulada, conhecida como aproximação de *Doyle*, a qual é dependente da energia de ativação e da temperatura (FLYNN e WALL, 1966a, FLYNN e WALL, 1966b).

3.11.3. Mecanismos de degradação térmica do PVDF

O PVDF apresenta dois processos de degradação térmica competitivos, sendo um deles o mecanismo iniciado pela cisão carbono-hidrogênio, seguida pela eliminação de H−X (BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994, MONTAUDO *et al.*, 1986). O processo alternativo é originado da cisão da cadeia principal, com formação de compostos halogenados ou oxigenados (MONTAUDO *et al.*, 1986, BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994). Na primeira rota, devido a menor energia da ligação C−H (410 kJ.mol^{-1}) em comparação à ligação C−F (486 kJ.mol^{-1}) (DE PAOLI, 2008), supõe-se que cisões C−H ocorram primeiramente, levando à formação de espécies radicalares do tipo $-CH_2CF_2CH_2CF_2\dot{C}HCF_2CH_2-$ (BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994). Subsequentemente, a presença de átomos tanto de hidrogênio como de flúor resulta na

formação de fluoreto de hidrogênio (H−F) e espécies diênicas do tipo $-CH_2CF_2CH_2CF = CHCF_2CH_2CF_2 -$ como produtos de degradação (ZULFICAR *et al.*, 1994). Esta primeira liberação de H−F é um processo favorecido pelas moléculas com encadeamento cabeça-cauda (H−T), as quais formam uma ligação dupla carbono-carbono com liberação de moléculas de H−F abaixo da cadeia do polímero (MENDES *et al*., 2013, BOTELHO *et al.*, 2008), levando assim ao processo de degradação principal. A perda adicional de H−F ao longo da cadeia do polímero resulta na formação de sequências poliênicas do tipo $-CH_2CF_2CH = CFCH = CFCH_2CF_2 -$, com liberação adicional de H−F (MENDES *et al*., 2013). Como as sequências poliênicas são instáveis, quando a temperatura de degradação é aumentada para cerca de 500−600°C, as macromoléculas sofrem outras reações complexas, e.g., poliaromatização (ZULFICAR *et al.*, 1994, MONTAUDO *et al.*, 1986), tal como reproduzido no esquema da **Figura 32**. A evidência de compostos contendo estruturas aromáticas foi confirmada em análises realizadas por MONTAUDO *et al.*, (1986) e O'SHEA *et al.*, (1990).

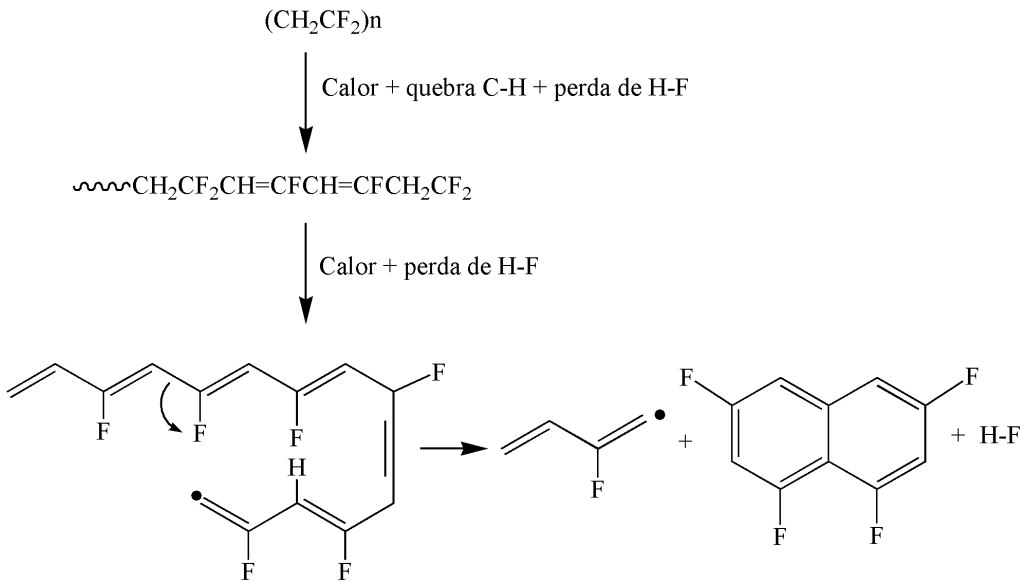


Figura 32 – Reconstrução do mecanismo de eliminação de H−F seguido pela poliaromatização do PVDF durante seu processo de degradação térmica (BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994, MONTAUDO *et al.*, 1986, O'SHEA *et al.*, 1990).

A segunda via de degradação térmica do PVDF ocorre através da cisão da cadeia principal, com formação de compostos halogenados ou oxigenados (e.g., $C_4H_3F_3$), monômero inicial $(CH_2 = CF_2)_n$, H–F e possivelmente outros radicais alquil associados

com os resíduos insaturados, como discutido na literatura (BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994, O'SHEA *et al.*, 1990). Esta segunda rota é um caso prático de cisão homolítica, na qual os macrorradicais são gerados pela cisão da ligação covalente entre átomos C−C (força de ligação de 348 $kJ.mol^{-1}$), e um elétron permanece ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres.

3.12. Indentação instrumentada

Devido a sua natureza viscoelástica, as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são dependentes do tempo, apresentando diferentes resultados conforme sejam escolhidos os parâmetros de teste durante sua determinação. Não obstante, o tipo de amostra deve ser adequado a sua caracterização, uma dificuldade inerente encontrada em técnicas usuais para análise de propriedades mecânicas, tais como os ensaios de tensão-deformação (por tração, compressão ou flexão) e a análise térmica dinâmico-mecânica (BALTÁ-CALLEJA *et al.*, 2002, AZEVEDO *et al.*, 2009).

Neste contexto, a técnica de indentação instrumentada (conhecida como TII, termo que se origina da expressão em inglês *"Instrumented Indentation Technique*", também chamada de "*Depth-sensing Indentation – DSI"*), começou a ser desenvolvida no século XIX, mas foi a partir de meados da década de 90 que se expandiu solidamente, tornando-se uma ferramenta de grande importância na determinação da dureza e do módulo de elasticidade nas escalas micro ou nanométrica em filmes finos, polímeros (termoplásticos, termorrígidos e elastoméricos), cerâmicas, vidros, metais, compósitos, revestimentos e materiais com superfícies modificadas por tratamentos químicos, físicos ou térmicos (DOERNER e NIX, 1986, OLIVER, e PHARR, 1992, LI e BHUSHAN, 2002, BALTÁ-CALLEJA *et al*., 2004, CHENG e CHENG, 2005, VANLANDINGHAM, 2003, HU *et al*., 2006, OYEN, 2006, SOUZA 2010).

Além do módulo elástico e da dureza, é possível avaliar o caráter viscoelástico e outras propriedades tais como o coeficiente de atrito e a tenacidade à fratura. Portanto, a indentação é uma forma relativamente nova de teste mecânico que significativamente expandiu-se sobre a capacidade do teste de dureza tradicional, fazendo uso de uma instrumentação eletrônica de alta resolução para controlar e monitorar continuamente as etapas dos ciclos de carregamento e descarregamento do processo de indentação (HAY e PHARR, 2000).

Atualmente, o modelo matemático desenvolvido inicialmente por DOERNER e NIX, (1986), e posteriormente aperfeiçoado por OLIVER e PHARR, (1992), é aplicado aos materiais elastoplásticos. No entanto, o mesmo modelo tem sido também utilizado para o cálculo e a determinação de propriedades mecânicas por TII em sólidos viscoelásticos, tais como os materiais poliméricos, apesar da dificuldade imposta pela dependência em relação ao tempo apresentada por tais materiais. Neste caso, esta dependência em relação ao tempo precisa ser considerada e devidamente controlada. Assim, tanto na microindentação quanto na nanoindentação, a medida da micro ou nanodureza e do módulo elástico do material ocorre durante cada ciclo completo de carregamento e descarregamento, sob um conjunto de parâmetros mecânicos testados e pré-definidos. Devido ao caráter viscoelástico dos polímeros, cuidados especiais devem ser tomados na seleção destes parâmetros, vislumbrando a aplicação adequada do método de Oliver e Pharr na indentação destes materiais (TURNBULL e WHITE, 1986, TANG *et al.*, 2011, OLIVEIRA, *et al.*, 2014, SHU *et al.*, 2015).

Geralmente os sistemas de nano ou microindentação instrumentada contêm um indentador (de geometria piramidal, esférica ou canto de cubo, entre outras) montado em uma coluna rígida, a qual contém uma célula de carga (através da qual a força é aplicada), um acionador para a aplicação da força e um sensor para medir a profundidade da indentação, tal como exemplificado na **Figura 33.**

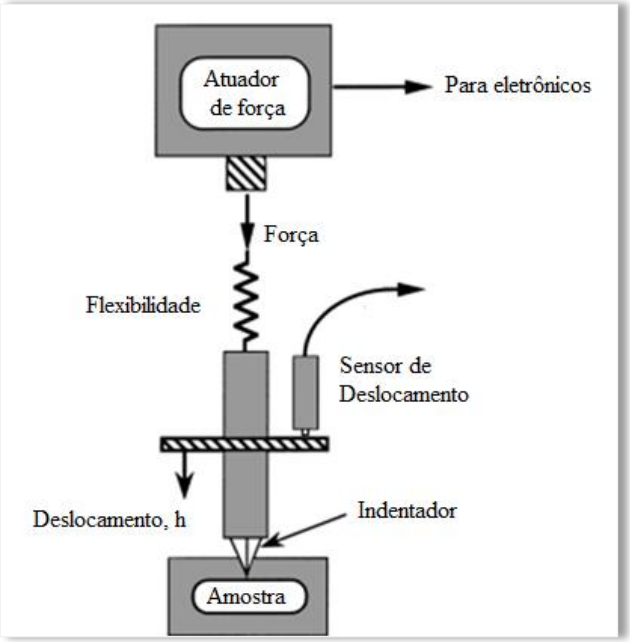


Figura 33 − Esquema básico dos componentes de um equipamento de indentação instrumentada. Adaptado de HAY e PHARR, (2000).

No caso da nanoindentação, a técnica permite determinar com precisão a nanodureza e o módulo de elasticidade na maioria dos materiais, incluindo os polímeros, em uma escala muito pequena de profundidade superficial, onde as cargas máximas aplicadas são ainda menores que na microindentação, normalmente na faixa de 0,1 a 10 mN. Na escala micro, cargas máximas bem maiores são permitidas, por exemplo, 10^2–10^4 mN (FAKIROV *et al.*, 1999, BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000).

3.12.1. Método de Oliver e Pharr

Como as deformações realizadas em nanoindentação são pequenas, torna-se difícil a visualização da superfície deformada. Por isso, OLIVER e PHARR (1992) propuseram uma metodologia matemática que utiliza a área projetada da impressão residual deixada na superfície a partir de curvas de força. O método permite uma estimativa da projeção da área deformada plasticamente quando o indentador atinge a carga máxima do ensaio (área projetada, A_p) (**Figura 34**), o que é válido também para a escala micrométrica. Essa área é maior do que a área deixada na superfície do material instantaneamente após o ensaio devido ao efeito da recuperação elástica. É também diferente da área desenvolvida, A_d (**Figura 34**), utilizada no cálculo da dureza tradicional (geralmente A_d = 9,81A_p) **(**http://www.csm-instruments.com**)**.

Figura 34 − Área relativa à deformação plástica (área desenvolvida) e área projetada referentes a um indentador Vickers. Adaptado de *CSM Instruments* (http://www.csm-instruments.com).

Nos testes de micro ou nanoindentação instrumentada, o indentador é pressionado com uma dada força contra a superfície do material, e sua penetração é medida em função dessa força aplicada. Então, uma curva de indentação é construída, gerando um gráfico do carregamento (*P*) em função da profundidade de penetração do indentador na superfície do material (*h*), conforme mostra a **Figura 35.**

As grandezas mais importantes desse gráfico são a carga máxima ($P_{máx}$), e as profundidades: de contato (h_c), máxima ($h_{máx}$), e final após o descarregamento (ou residual, h_f). Há também a profundidade de deformação da superfície no perímetro de contato, chamada de h_s.

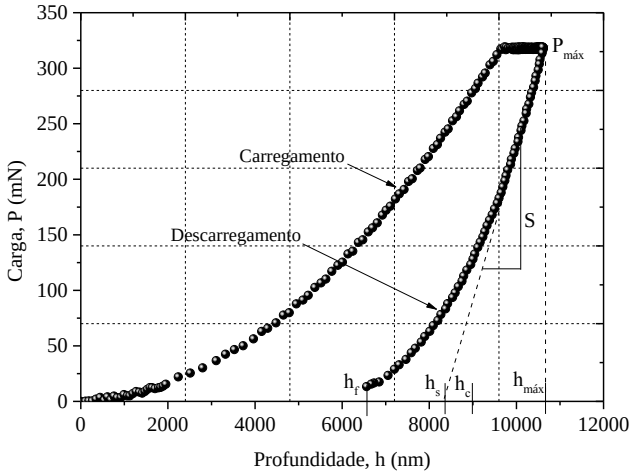


Figura 35 – Delimitação dos parâmetros de indentação numa curva de carga e descarga em uma indentação Berkovich feita na superfície de uma amostra de PVDF.

Além das profundidades, a inclinação da parte superior da curva de descarga, chamada de rigidez de contato elástico (*S*) (**Figura 35**), é um parâmetro muito importante, o qual relaciona a força por unidade de profundidade e, em termos matemáticos, representa a derivada de primeira ordem da carga em função da profundidade de indentação, na região inicial da curva de descarregamento (OLIVER e PHARR, 1992, OLIVER, e PHARR, 2004).

Durante a etapa de carregamento (**Figura 35**), ocorrem deformações tanto elásticas (reversíveis) quanto plásticas (permanentes). Após a retirada gradativa da força, a deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material uma deformação residual (deformação plástica). A diferença de profundidade entre o início do carregamento e o final do descarregamento é chamada de profundidade final, h_f, sendo caracterizada como a impressão residual deixada na superfície do material devido à deformação plástica durante a indentação (OLIVER, e PHARR, 2004).

O cálculo dos valores de microdureza e de módulo de elasticidade depende também da profundidade real de contato, denominada de h_c, (**Figura 35**). Essa medida leva em consideração a profundidade atingida pelo indentador enquanto este entra em contato diretamente com o material deformado, desconsiderando a deformação da

superfície no perímetro de contato, h_s. O valor de h_s é o valor da interseção da tangente da parte inicial da curva de descarregamento com o eixo da profundidade de penetração (eixo x). Já h_c pode assumir uma faixa de valores entre h_s e $h_{máx}$, sendo consequência do tipo de indentador empregado. A origem de h_c também pode ser observada no esquema da seção transversal de uma indentação (**Figura 36**), onde se observa que seu valor corresponde à diferença entre $h_{máx}$ e h_s (OLIVER, e PHARR, 2004).

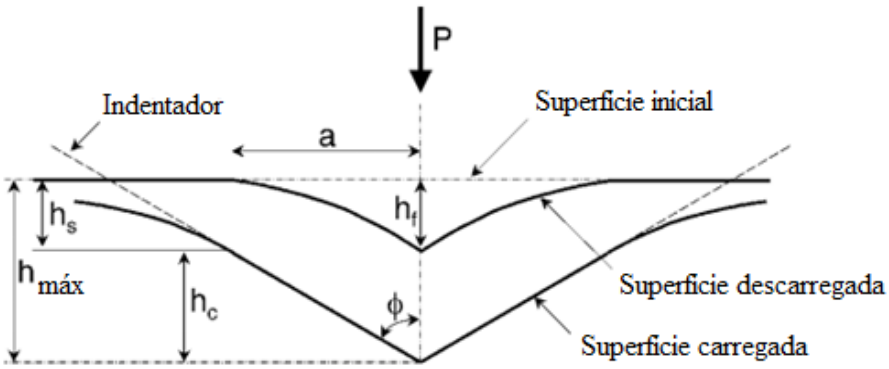


Figura 36 − Parâmetros que caracterizam a geometria do contato durante um ciclo completo de indentação. Adaptado de OLIVER e PHARR, (2004).

Para determinar o módulo de elasticidade e a microdureza num ciclo completo de penetração é necessário calcular inicialmente o parâmetro denominado rigidez de contato elástico, *S*, assim como determinar a área de contato projetada, A_p. Esta área é calculada através de uma função de área relacionada à profundidade de contato, h_c, ou seja, $A = f(h_c)$, em que $f(h_c)$ consequentemente também depende dos parâmetros geométricos do indentador utilizado. Por exemplo, a área projetada para o indentador Berkovich vale $24{,}56h_c^2$ (OLIVER e PHARR, 1992, OLIVER, e PHARR, 2004).

No cálculo matemático do parâmetro *S*, assume-se que os dados da curva de descarga podem ser modelados por meio de uma relação na forma de lei de potência descrita pela **Equação 34**. Nesta equação, *P* é a carga aplicada, $h_{máx}$ é a profundidade máxima de indentação, *B* e *m* são parâmetros constantes do material, determinados empiricamente por ajuste da curva, e h_f é a profundidade final, logo após a etapa de descarregamento. Os valores de *B* e *m* permitem classificar uma geometria aproximada para o indentador.

$$P = B(h_{máx} - h_f)^m \qquad (34)$$

A partir desta relação de potência, a rigidez de contato elástico é calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, $P_{máx}$, i.e., onde $h = h_{máx}$, conforme mostra a **Equação 35** (OLIVER e PHARR,1992, OLIVER e PHARR, 2004).

$$S = \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_{h= hmáx} = Bm\ (h_{máx} - h_f)^{m-1} \tag{35}$$

Por sua vez, a profundidade ao longo da qual o contato é feito entre o indentador e a amostra, h_c, é dada pela **Equação 36** e se origina, como já mencionado, da diferença entre $h_{máx}$ e h_s (**Figura 36**), sendo que h_s se relaciona com a deflexão na superfície do perímetro de contato. Assim, na **Equação 36** a constante ϵ pode assumir valores entre 0,75 a 1, conforme a geometria do indentador empregado, considerando-se a relação matemática de *Sneddon* para a superfície no perímetro de contato. Por exemplo, seu valor é 0,72 para o indentador Berkovich com ângulo incluso de θ = 70,3° (OLIVER e PHARR, 2004).

$$h_c = h_{máx} - h_s = h_{máx} - \epsilon \frac{P_{máx}}{S} \tag{36}$$

Conceitualmente, a dureza pode ser definida como a resistência do material à deformação plástica (BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000). No método proposto por Oliver e Pharr, após a obtenção da área de contato projetada, A_p, o equipamento calcula a microdureza, H_{IT}, pela relação exposta na **Equação 37**. A área projetada assume valores diferentes conforme o tipo de indentador empregado, como anteriormente mencionado (BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000, OLIVER e PHARR, 1992, OLIVER e PHARR, 2004).

$$H_{IT} = \frac{P_{máx}}{A_p} \tag{37}$$

O módulo elástico reduzido (E_r) é obtido na curva de descarregamento e depende da recuperação elástica do material. O valor de E_r está relacionando com a área projetada da região indentada, A_p, com o fator de correção β (dependente também da geometria do

indentador utilizado) e com a rigidez de contato elástico, *S*, através da **Equação 38** (OLIVER e PHARR, 1992, OLIVER e PHARR, 2004).

$$E_r \approx \frac{\sqrt{\pi}\, x\, S}{2\beta\sqrt{A_p}} \tag{38}$$

A determinação de E_r leva em conta o fato de que ocorre no processo de indentação, uma deformação elástica em ambos, amostra, que tem módulo elástico E_{IT} e razão de Poisson *v*, e indentador, que tem um módulo elástico, E_i, e razão de Poisson v_i. Assim, o módulo elástico, E_{IT} (rigidez do material), é calculado a partir do módulo reduzido pelo uso da **Equação 39** (OLIVER e PHARR 1992, OLIVER e PHARR, 2004).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E_{IT}} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{39}$$

Para o diamante, que é o material presente na maioria dos indentadores, o módulo vale 1141 GPa, e a razão de Poisson 0,07 (OLIVER e PHARR 1992, OLIVER e PHARR, 2004).

3.12.2. Mecânica do contato

As abordagens teóricas da dureza podem geralmente ser categorizadas de de acordo com as características do indentador e a resposta do material. Vários modelos semiempíricos que descrevem fenômenos observados experimentalmente para valores de deformação de indentação próximo a uma zona completamente plástica têm sido reportados (FISCHER-CRIPPS, 2011).

O tratamento mais aceito foi dado por JOHNSON (JOHNSON, 1970), que considerou que o indentador penetra o material em um núcleo semiesférico incompressível de raio a_c, submetido a uma pressão interna *P*, conforme a **Figura 36**. Esta situação representa o modelo idealizado de indentação chamado de modelo da cavidade expandida. Para este modelo, o núcleo semiesférico está anexado ao indentador e é rodeado por uma zona plástica, que por sua vez está circundada por uma zona elástica (FISCHER-CRIPPS, 2011, OLIVEIRA *et al*., 2014). Além disso, considera-se que uma pressão hidrostática uniforme exista por todo o núcleo, cuja magnitude é similar à pressão

aplicada, *P*. Fora do núcleo, a tensão e o deslocamento são obtidos da análise de HILL (HILL, 1950). A fronteira entre a região das deformações elástica e plástica é uma semiesfera de raio **c** (HILL, 1950, FISCHER-CRIPPS, 2011).

No modelo de cavidade expandida, a superfície de contato do indentador é envolta por um núcleo de raio a_c sob pressão hidrostática, como mostrado na **Figura 37**. Um incremento de penetração, *dh*, do indentador resulta em uma expansão do núcleo, *da*, e o volume deslocado pelo indentador é acomodado pelo movimento radial das partículas, *du* (*r*). Isto, por sua vez, faz com que a zona plástica aumente seu raio numa quantidade *dc*.

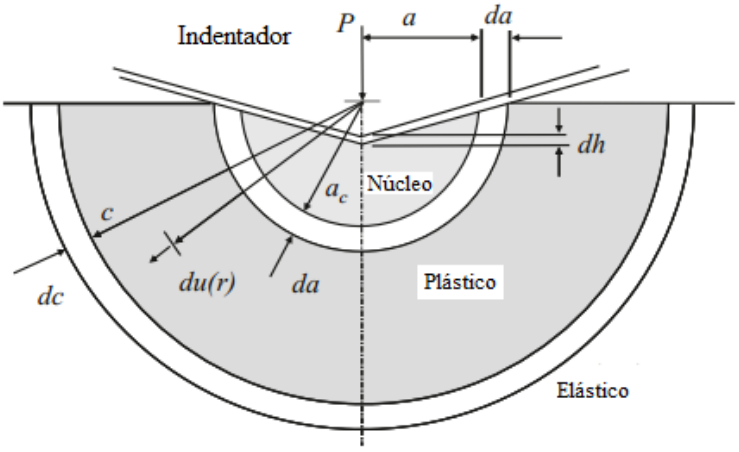


Figura 37 – Esquema do modelo da cavidade expandida para uma indentação. Adaptado de FISCHER-CRIPPS, (2011).

Para indentações geometricamente semelhantes, tais como as que são obtidas com o indentador cônico de semianglo α, o raio da zona plástica aumenta à mesma taxa que o núcleo, portanto, *da/dc = a/c*. Usando este resultado, JOHNSON (1970) demonstrou que a pressão no núcleo pode ser calculada a partir da **Equação 40** (FISCHER-CRIPPS, 2011).

$$\frac{P}{Y} = \frac{2}{3}\left[1 + \ln\left(\frac{(E/Y)tan\,\beta\ + 4(1-2\nu)}{6(1-\nu)}\right)\right] \qquad (40)$$

onde *P* é a pressão dentro do núcleo e β é o ângulo de inclinação do indentador com a superfície da amostra (tan β = cot α).

3.12.3. Método Oliver e Pharr para indentação esférica

Embora muito se discuta que o método de Oliver e Pharr seja primariamente aplicado para indentações do tipo Berkovich ou cônica, não é geralmente reconhecido que o método se aplica igualmente bem ao identador esférico, e que o mesmo pode ser usado sem grandes modificações para determinar a dureza e o módulo de elasticidade com este tipo de indentador (OLIVER e PHARR, 2004).

Para demonstrar tal fato, é útil considerar a profundidade de contato para a indentação esférica, determinada quando se aplica o contato *Hertziano* para um indentador esférico de raio R_1 pressionado em uma região de indentação esférica de raio R_2, a qual representa a impressão da dureza. É importante ressaltar que a análise por contato *Hertziano* é restrita à condição de que a profundidade de penetração é pequena relativamente ao raio da esfera. Considerando que $R = (1/R_1 + 1/R_2)^{-1}$, a relação carga-deslocamente torna-se (OLIVER e PHARR, 2004):

$$P = 4/3\sqrt{R}\, E_{eff}\left(h - h_f\right)^{3/2} \tag{41}$$

A rigidez de contato durante o descarregamento é então calculada derivando a **Equação 41** para originar a **Equação 42** (OLIVER e PHARR, 2004).

$$S = \frac{dP}{dh} = 2\sqrt{R}\, E_{eff}\left(h - h_f\right)^{1/2} \tag{42}$$

Considerando $h = h_{máx}$ e $\epsilon = 0{,}75$ para o indentador esférico, após substituição das **Equações 41** e **42** na **Equação 36**, tem-se a **Equação 43**, a qual corresponde à média das profundidades final e máxima (OLIVER e PHARR, 2004).

$$h_c = \frac{\left(h_{máx} + h_f\right)}{2} \tag{43}$$

A área projetada, A_p, pode ser deduzida em função da profundidade de contato, h_c, conforme a **Equação 44**. Esta equação descreve de forma conveniente a área de contato para uma série de geometrias importantes de indentadores, onde C_0,..., C_8 são constantes determinadas no processo de ajuste da curva.

$$A(h_c) = \sum_{n=0}^{8} C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \cdots + C_8 h_c^{1/128} \tag{44}$$

No caso de indentadores esféricos, uma esfera perfeita de raio R é descrita pelos dois primeiros termos da **Equação 44**, com $C_0 = -\pi$ e $C_1 = 2\pi R$ (OLIVER e PHARR, 2004).

3.12.4. Correlação entre microdureza (H_{IT}) e tensão limite de escoamento (Y)

A correlação dos resultados de microdureza instrumentada e tensão limite de escoamento (seja em tração ou em compressão) tem uma grande relevância na caracterização das propriedades mecânicas de materiais poliméricos (FLORES *et al.*, 2000, KOCH e SEIDLER, 2009, BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000).

FLORES *et al.* (2000) estudaram a correlação entre microdureza (H_{IT}) e a tensão limite de escoamento por tração (Y_T) e por compressão (Y_C) para uma variedade de amostras de polietileno (PE) com diferentes morfologias, conforme a **Figura 38.** Verificou-se que em ambos os casos os valores mais elevados de dureza corresponderam às amostras de cadeias estendidas, em relação aos valores das cadeias dobradas. Além disso, foi visto que Y_C foi maior do que Y_T, sendo essa diferença associada ao efeito da componente hidrostática em tensão (ação da pressão hidrostática) nos polímeros isotrópicos, tal como o PE (FLORES *et al.*, 2000).

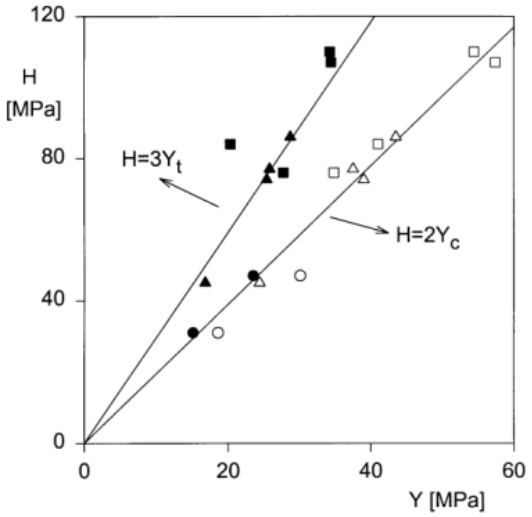


Figura 38 − Variação da dureza com a tensão no limite de escoamento por testes de tração (símbolos pretos) e de compressão (símbolos brancos). ○, ●: amostras moldadas por compressão; ▲, Δ: amostras recozidas em pressão atmosférica; □, ■: amostras com cadeias estendidas. Adaptado de FLORES *et al.*, (2000).

A partir de retas de correlação traçadas na **Figura 38**, observa-se que a correlação entre H_{IT} e Y foi de ($Y_T \sim H_{IT}/3$) e ($Y_C \sim H_{IT}/2$) para tração e compressão, respectivamente. Essas relações são válidas e mais adequadas quando as taxas de deformações são similares nos testes de tensão-deformação e indentação instrumentada (BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000, OLIVEIRA, 2014).

3.12.5. Envelhecimento e caracterização de PVDF por microindentação

A ação combinada de tensões mecânicas, ambiente quimicamente agressivo de hidróxido de sódio (pH elevado) e temperaturas elevadas (de até 90°C), representa um tipo de condição na literatura que pode causar danos ao PVDF, o que se revela pela descoloração das amostras, devido à reação de desidrofluoração, levando frequentemente ao surgimento de microtrincas na camada superfícial do polímero, a qual fica exposta ao fluido (ALCHIKH *et al.*, 2010a).

Essa fragilização do PVDF em ambiente quimicamente agressivo e na presença de tensão mecânica gera um fenômeno conhecido por "s*tress corrosion cracking – SCC*", i.e., o surgimento de microtrincas oriundas da ação conjunta de tensão e temperatura (DE PAOLI, 2008). Tal fenômeno tem sido estudado na literatura, conforme mostra o trabalho ALCHIKH *et al*. (2010a), sendo uma de suas principais causas a difusão do solvente pelas cadeias poliméricas, a qual é acelerada na presença de tensão, levando à descoloração do PVDF (passagem do branco opaco para marrom avermelhado) devido à saída dos átomos de flúor e formação de ligações vinílicas (C=C). Evidências indicam que a hostilidade do meio de NaOH para o PVDF aumenta para pH's acima de 13, mas, em seguida, diminui para valores mais elevados, o que sugere um efeito máximo para pHs na faixa de 13,5−14 (ALCHIKH *et al.*, 2010a).

ALCHIKH *et al*. (2010a) estudaram as modificações das propriedades do PVDF sob ação de um envelhecimento mecânico-químico em meio de hidróxido de sódio (soda). As propriedades do PVDF envelhecido foram caracterizadas por microindentação, onde avaliou-se o efeito do envelhecimento sobre a microdureza e o módulo de elasticidade em função do nível de tensão aplicada ao material e do tempo do envelhecimento. Nesse trabalho, o envelhecimento mecânico-químico foi conduzido em solução de soda (pH = 14) a 90°C, nos tempos de 8 horas, 20 horas, 4 dias e 16 dias, com uso concomitante de tensão, gerando três níveis de deformação diferentes (0, 22 e 38%) impostas ao PVDF com o auxílio de um dispositivo experimental de tensão adaptado para tal fim. Em

seguida, os testes de microindentação foram realizados em um indentador XP da MTS, com ponta tipo Berkovich. As medidas foram feitas com o emprego de cargas máximas de 2,5 a 10 mN, o que resultou em profundidades máximas de penetração que atingiram valores na faixa de 0,8 a 2,7μm, tal como pode ser visto na **Figura 39.**

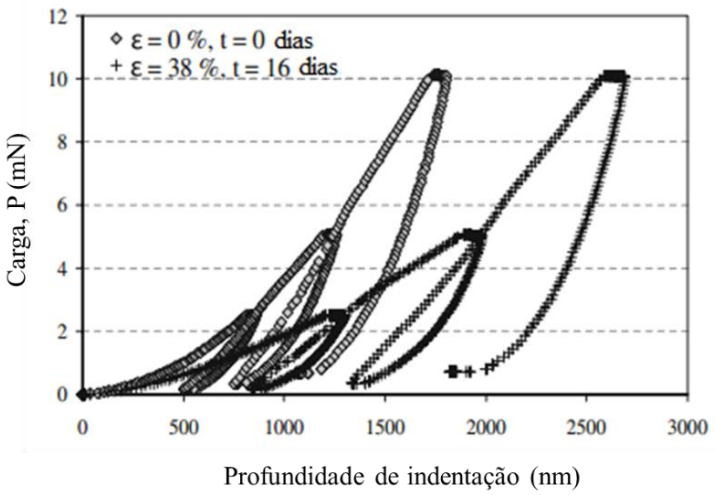


Figura 39 − Curvas *P-h* para um teste de microindentação com cargas máximas sucessivas de 2,5 mN (ciclo 1), 5 mN (ciclo 2) e 10 mN (ciclo 3) na superfície do PVDF, no estágio inicial de menor deformação imposta ($\varepsilon = 0\%$ e t = 0) e final de maior deformação imposta ($\varepsilon = 38\%$ e t = 16 dias). Adaptado de ALCHIKH *et al.*, (2010a).

ALCHIKH *et al.*(2010a) observaram uma relação clara entre o grau de degradação e o nível de deformação imposto sobre o material envelhecido, como mostra a **Figura 40**. Notou-se que nos materiais com 0 e 22% de deformação imposta, o módulo de elasticidade e a microdureza tiveram apenas pequenos percentuais de redução nos primeios dias de envelhecimento, os quais permaneceram constantes até o tempo máximo. No PVDF envelhecido com 0% de deformação, as reduções no módulo e na microdureza foram, respectivamente, de 3% e 4% (nos primeiros dias). No PVDF envelhecido com 22% de deformação, de maneira analoga, as reduções no módulo e na microdureza foram, respectivamente, de 4% e 7% (nos primeiros dias). Já para a deformação de 38%, o módulo e a microdureza sofreram reduções mais intensas nos primeiros dias quando comparados às reduções observadas para 0% e 22% de deformação, e estas reduções foram crescentes, atingindo, em 16 dias, os níveis de 21% (módulo) e 25% (microdureza).

Pode-se também observar na **Figura 40**, que a partir do tempo de ~ 20 horas de envelhecimento, independentemente do nível de deformação ao qual o PVDF estava submetido (0, 22 ou 38%), houve uma significativa redução da taxa de degradação, comparativamente à taxa ocorrida até as primeiras 20 horas. Este fato foi relacionado à provável ocorrência de um processo de autoinibição do mecanismo de degradação mecânico-química. Foi proposto que a causa principial desta aoutoinibição seria a formação de uma camada não penetrável feita com os subprodutos da própria reação de degradação do PVDF (ALCHIKH *et al.*, 2010a). Outra hipótese para explicar a redução do processo degradativo seria a reorientação de parte da fase cristalina e da fase amorfa do material, fazendo com que a difusão e a permeabilidade fossem retardadas e, consequentemente, o processo degradativo do material era interrompido ou, no mínimo, reduzido para os tempos maiores de degradação (ALCHIKH *et al.*, 2010a).

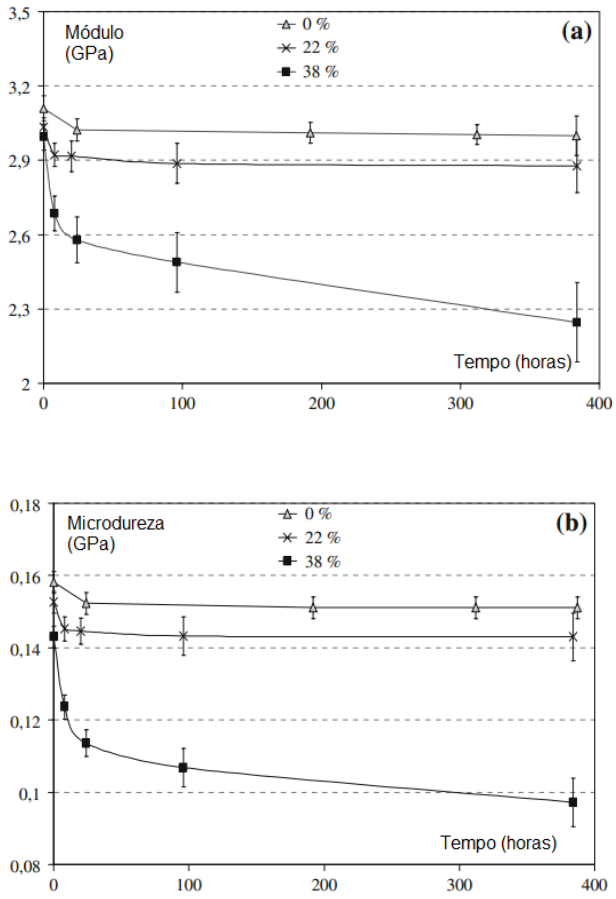


Figura 40 − Degradação de propriedades mecânicas: a) módulo elástico reduzido (E^*), e b) microdureza (H_{IT}), do PVDF envelhecido em soda (pH = 14) a 90°C, com níveis de deformação impostos de 0, 22 e 38% (ALCHIKH *et al.*, 2010a).

Contudo, a hipótese da autoinibição da difusão foi algo contraditório com o aumento observado na degradação do PVDF envelhecido sob deformação de 38%. Por este motivo, ALCHIKH *et al*. (2010a) propuseram uma terceira hipótese, que seria uma possível transformação de fase cristalina ($\alpha \rightarrow \beta$) ocasionada pela deformação mecânica no nível de 38%. Essa transformação teria gerado a fase β, a qual teria uma reatividade química maior com a soda, sendo então responsável pela maior degradação observada.

OLIVEIRA (2014) realizou ensaios de microdureza instrumentada em amostras de PVDF copolímero não envelhecidas e envelhecidas, não em soda, mas em petróleo bruto, uma vez que o PVDF é muito utilizado na fabricação de linhas flexíveis (*risers)*, onde é usado na forma de camada de estanqueidade. O envelhecimento foi feito colocando-se as amostras de PVDF em petróleo a 80°C pelos tempos de 30−320 dias. As análises foram feitas utilizando-se um indentador Berkovich e um tempo de permanência de 180 segundos na carga máxima, a qual variou de 210−1010 mN, sob taxas de carregamento e descarregamento de 600 $mN.min^{-1}$. Observou-se que houve uma queda nos valores das propriedades (módulo de elasticidade e microdureza) em função do avanço do tempo de envelhecimento. Tal fato foi associado ao efeito plastificante do petróleo que permeou na fase amorfa do polímero. Assim, as forças intermoleculares foram reduzidas e o material tornou-se menos resistente à deformação. Este efeito foi, inclusive, mais pronunciado quanto maior foi o tempo do envelhecimento. Em 120 dias, a microdureza havia se reduzido de cerca de 100 para aproximadamente 90 MPa, enquanto que no mesmo intervalo de tempo, o módulo se reduziu de aproximadamente 1600 para cerca de 1200 MPa.

3.13. Análise estatística

A apresentação de resultados deste trabalho recebeu um tratamento estatístico básico, visando uma adequada compreensão dos fenômenos traduzidos pelos valores numéricos. Foi utilizado para tal fim o software comercial *STATISTICA 10*. Quando os dados foram apresentados na forma de tabelas, foi empregado para cada população de dados a média ($\bar{X}$), o desvio padrão absoluto (s) e o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação *(CV)*, este último apresentado nas tabelas entre parênteses e ao lado do desvio padrão absoluto (s). Estes parâmetros estatísticos foram calculados pelas **Equações 45**, **46** e **47**, respectivamente, conforme descrito por MONTGOMERY *et al.* (2004), em que n é um número que corresponde ao tamanho das populações de dados analisadas.

Para realização destes cálculos, todos os conjuntos de dados obtidos foram primeiramente submetidos a um processo matemático de triagem de valores atípicos (chamados de *outliers***)**, o qual foi realizado pelo uso de diagramas de *Boxplots*, visando a identificação destes valores nos conjuntos de dados.

$$\bar{X} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{45}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \tag{46}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}}\, x\, 100 \tag{47}$$

Nas situações em que foi necessário comparar dois ou mais valores médios, foram aplicados testes de comparação de médias por meio de utilização da análise de variância (ANOVA) e, posteriormente, do método da mínima diferença significativa de *Fisher* (método LSD de *Fisher*). O método LSD de *Fisher* é aplicado após a análise ANOVA indicar que existem diferenças entre os pares de média comparados ao nível de significância $p < 0{,}05$. Esse nível de significância equivale a uma tomada de decisão correta sobre uma hipótese com 95% confiança. A estatística de teste para a hipótese nula, H_0 ($\mu_i = \mu_j$), se apresenta conforme a **Equação 48** (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

$$t_0 = \frac{\bar{y}_{it} - \bar{y}_{jt}}{\sqrt{MQ_E\left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}\right)}} \tag{48}$$

Um par de médias será estatisticamente diferente se $\bar{y}_{it} - \bar{y}_{jt} > \text{LSD} = t_{\alpha/2,\ N-a}\sqrt{MQ_E(1/n_1 + 1/n_2)}$. Se as amostras tiveram o mesmo tamanho, então utiliza-se a **Equação 49** (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

$$\text{LSD} = t_{\alpha/2,\ N-a}\sqrt{\frac{2MQ_E}{n}} \tag{49}$$

Para a aplicação da ANOVA e do método LSD de *Fisher*, verificou-se primeiramente a normalidade dos resíduos e a homogeneidade da variância para todos os resultados oriundos das análises realizadas. A normalidade dos resíduos foi verificada pela plotagem dos gráficos de probabilidade normal de resíduos e de resíduos *versus* valores previstos.

Adicionalmente, a normalidade dos dados também foi avaliada pela plotagem de histogramas do teste de *Shapiro-Wilk*, o qual é baseado na estatística *W* (**Equação 50**), na qual x_i são os valores da amostra ordenados, e *b* é uma constante determinada diferentemente quando a amostra é ímpar ou par. Após o teste, um valor de $p > 0{,}05$ sugere que a estatística *W* é representativa de uma amostra com população normal de dados (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2} \tag{50}$$

A homogeneidade das variâncias foi analisada por testes de *Cochran*, onde um valor de $p > 0{,}05$ resulta em aceitação da hipótese da homogeneidade (CALADO e MONTGOMERY, 2003). Devido à grande quantidade de resultados estatísticos gerados, somente parte deles foram apresentados no **Anexo 1.**

CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o PVDF Solef® 6010 homopolímero, o qual foi fornecido na forma de *pellets* pela empresa *Solvay Solexis*. Este grau de PVDF apresenta densidade de 1,76 g/cm^3, índice de fluidez de 6,64 g/10 min (carga de 5 kg e temperatura de 230°C, conforme a ASTM D1238) e 59% em átomos de flúor, conforme dados do fabricante. Como meio de envelhecimento utilizou-se etanol hidratado comercial (94% v/v), cedido pelo CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras/RJ). O etanol foi utilizado para os ensaios de variação de massa e para o envelhecimento do PVDF em diferentes tempos de exposição.

4.2. Procedimentos metodológicos

A sequência metodológica utilizada no trabalho incluiu etapas de fusão e moldagem do polímero para geração de amostras, envelhecimento do material em etanol e termicamente em estufa, e caracterizações físico-mecânicas, mecânicas e químicas das amostras. Estes procedimentos foram realizados em sua maior parte no Laboratório de Caracterização e Processamento de Materiais (LPCM), entretanto, outros laboratórios da Coppe/UFRJ também foram utilizados.

4.2.1. Moldagem do PVDF e preparação de amostras

Os corpos de prova de PVDF foram confeccionados pela técnica de moldagem por compressão. O processo foi realizado com uso de prensas hidráulicas para aquecimento e resfriamento (**Figura 41a** e **41b**) e moldes de aço inox, em um sistema com controle de temperatura e pressão do molde.

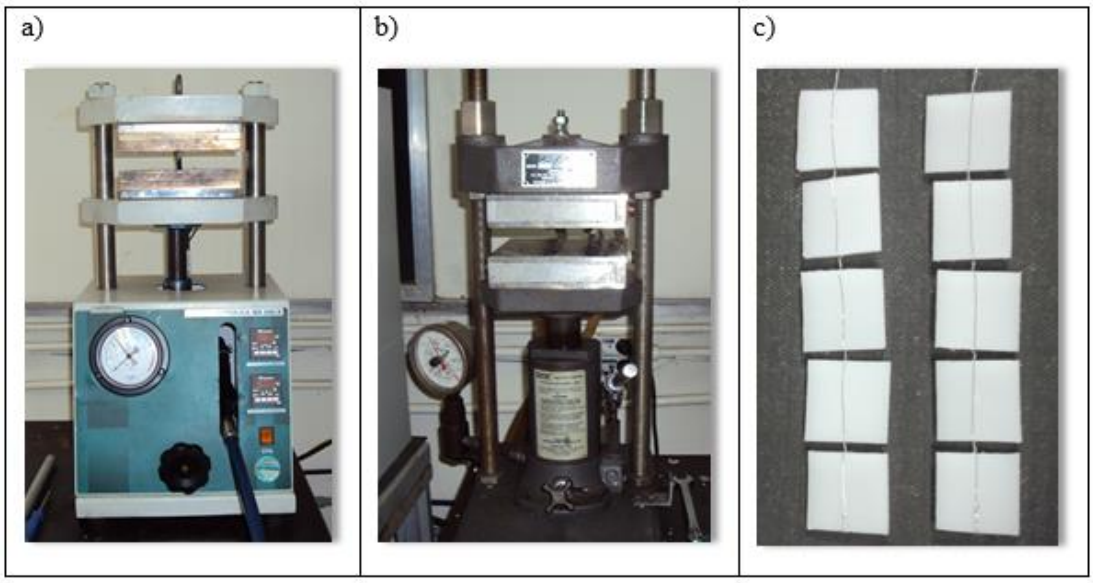


Figura 41 − Prensas hidráulicas Marconi MA 098/A para aquecimento e fusão (a), e Carver C/S/N 41000-915 para o resfriamento controlado (b). Corpos de prova de PVDF fabricados via moldagem por compressão e usinados para os testes de indentação (c).

Antes da moldagem por compressão, os *pellets* do material foram pré-aquecidos em uma estufa a vácuo mantida a 150°C por 20 minutos. Este pré-aquecimento, no caso do PVDF, é essencial para reduzir o tempo de exposição do material à pressão e temperatura durante o processamento, evitando riscos de degradação.

No caso da fabricação dos corpos de prova para os ensaios de microindentação instrumentada, os *pellets* secos e pré-aquecidos foram então alimentados na área vazia de um espaçador de 3 mm de espessura e dimensões de 170 x 170 x 3 mm. O processo basicamente compreendeu a fusão do polímero à temperatura de 220°C por 5 minutos em uma prensa hidráulica Marconi MA 098/A (**Figura 41a**), sob uma carga de 6 toneladas, seguida de uma etapa de resfriamento controlado a 80°C em uma prensa Carver, modelo C/S/N 41000-915 (**Figura 41b**), levando à obtenção do polímero na forma de uma placa plana homogênea. Após esta etapa, o material foi resfriado por mais 5 minutos à temperatura ambiente e, em seguida, extraído do molde. As placas planas foram então usinadas com auxílio de uma serra elétrica, gerando amostras de dimensões de 30 x 25 x 3 mm (**Figura 41c**). Tais amostras também foram empregadas para os ensaios de variação de massa, FTIR, DRX e DSC, como posteriormente relatado.

Para os ensaios de DMTA foram preparados corpos de prova retangulares utilizando o mesmo procedimento, mas um molde de aço inox com dimensões externas de 170 x 170 x 3 mm e cavidades de 60 x 10 x 3 mm (**Figura 42a)**, fabricadas no formato

adequado para o ensaio dinâmico por flexão a três pontos, de acordo com as diretrizes da ASTM (ASTM D5023, 2007). Neste caso, as cavidades produziam lotes de 12 corpos de prova por batelada, os quais, após extração do molde e rebarbagem, apresentavam o formato ilustrado na **Figura 42b**.

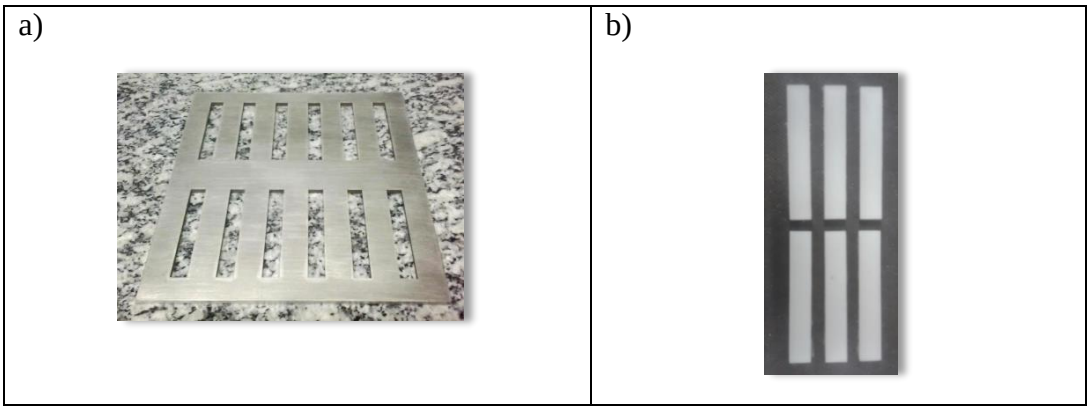


Figura 42 – Molde para confecção de corpos de prova de DMTA utilizando moldagem por compressão (a), e corpos de prova após o acabamento final (b).

4.2.2. Extrusão de amostras cilíndricas para o ensaio de compressão

Com o objetivo de analisar as propriedades mecânicas volumétricas do PVDF, foi proposto a realização de ensaios de tensão-deformação sob carga compressiva. Para realizar este ensaio foi necessário obter amostras cilíndricas com as dimensões de 12,7 x 25,4 mm (diâmetro e altura, respectivamente), de acordo com a norma ASTM (ASTM D695, 2010). Tais amostras foram processadas na unidade da *Solvay Speciality Polymers* na Itália, utilizando-se um processo de extrusão dos *pellets* de PVDF que produzia perfis cilíndricos de ~ 65 mm de comprimento, os quais foram em seguida usinados nas dimensões desejadas. A extrusão do material foi feita numa extrusora monorosca (de modelo não revelado), utilizando um ajuste de temperaturas entre 190−220°C, conforme a configuração da **Tabela 7**. A velocidade de rotação do parafuso foi de aproximadamente 200 rpm, e a razão L/D empregada foi de 25.

Tabela 7 − Perfil de temperaturas utilizadas na extrusão do PVDF. Regiões: a = zona de alimentação, b = zona de compressão, c = zona de dosagem, d = matriz.

Faixa de temperatura (°C)	Zona 1[a]	Zona 2[b]	Zona 3[c]	Zona 4[d]
PVDF 6010 em *pellets*	190°C	200°C	210°C	220°C

As amostras cilíndricas de PVDF receberam um acabamento manual após a usinagem, sendo lixadas em suas extremidades com lixas 600 e 1200 *mesh* para remoção de rebarbas, assumindo então o aspecto final apresentado na **Figura 43**.

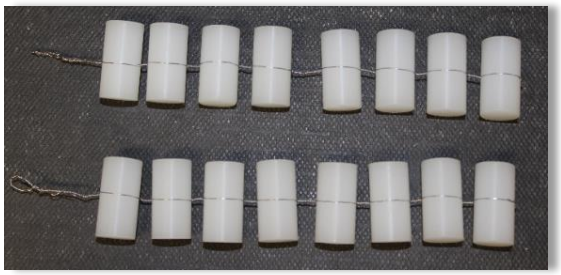


Figura 43 – Amostras cilíndricas para ensaios de tensão-deformação em compressão.

4.2.3. Envelhecimento do PVDF em etanol e térmico (*annealing*)

O envelhecimento do PVDF em etanol foi conduzido por tempos de exposição de 1 a 6 meses. Para este fim foram utilizados banhos térmicos regulados à temperatura de 60°C e pressão atmosférica. Os polímeros foram colocados dentro de frascos cilíndricos de vidro contendo uma tampa de vedação para evitar a entrada de líquidos e a saída de etanol (**Figura 44**). Estes frascos funcionaram como reatores de envelhecimento dos polímeros durante o tempo de realização das imersões, dentro dos quais os polímeros eram mantidos na posição vertical e separados entre si para proporcionar um processo difusional mais adequado. As amostras do polímero foram amarradas com fios de aço inoxidável e mantidas fixas dentro do frasco de envelhecimento. O etanol foi reposto periodicamente (uma vez ao mês). Após o término de cada período de envelhecimento, os corpos de prova foram retirados dos frascos de envelhecimento, secos e ensaiados de acordo com os respectivos testes programados.

O PVDF também foi submetido a envelhecimento térmico (*annealing*) para avaliar o efeito térmico e separar sua parcela do efeito causado pela atuação do etanol. Para tal fim, as amostras de polímero foram colocadas dentro de uma estufa aquecida a 60°C (**Figura 45)**, pelos mesmos tempos de exposição utilizados no caso do envelhecimento em etanol, e também sob pressão atmosférica. Os envelhecimentos tanto em etanol quanto térmico foram implementados seguindo as diretrizes da norma ISO (ISO 175, 2010).

Figura 44 – Frasco de vidro utilizado para o envelhecimento do PVDF em etanol.

Figura 45 – Organização interna de materiais na estufa para o envelhecimento térmico.

4.2.4. Variação de massa de PVDF em etanol

A análise de variação de massa do PVDF em etanol foi feita utilizando-se os tempos de envelhecimento de 2, 7, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias. Os dados de variação de massa serviram adicionalmente para o estudo da cinética de inchamento do PVDF, assim como permitiu determinar o caráter difusional do etanol para o interior deste material durante o envelhecimento. Para tanto, os corpos de prova de PVDF em formato retangular e com dimensões de 30 x 25 x 3 mm (**Figura 41c)** foram enumerados de acordo com o período de tempo a serem envelhecidos, pesados em uma balança analítica modelo AG 200 (*Gehaka*) com precisão de 10^{-4} g, e presos com um fio fino de aço *inox*, para

então serem imersos no frasco de vidro contendo o etanol inicialmente nas temperaturas de 23 e 60°C (**Figura 44**). Essas temperaturas foram conseguidas inserindo-se os frascos contendo os polímeros em banhos-maria nas temperaturas mencionadas. A temperatura de 23°C foi inicialmente também considerada para se ter uma resposta do comportamento do material frente ao etanol em condições similares à condição ambiental. Posteriormente a esta avaliação, decidiu-se sobre qual das duas temperaturas seria a mais adequada para os demais processos de envelhecimento a serem realizados, tal como debatido no **subitem 5.1.1** da seção de resultados e discussões.

Após a retirada dos corpos de prova do envelhecimento em cada tempo, o excesso da superfície foi removido e cerca de 1 hora após foram realizadas as pesagens na balança analítica para averiguação da variação de massa, conforme a **Equação 51**, de acordo com as normas ISO (ISO 175, 2010) e ASTM (ASTM D570, 2010 e ASTM D543, 2006). Nesta equação, M_t é a massa final (em gramas) de cada amostra envelhecida, e M_0 é a massa de cada amostra antes do envelhecimento. A medida da variação de massa para cada tempo de foi feita em quintuplicada. O tempo de 1 hora foi adotado para estabilizar o material na temperatura ambiente, 23°C, e para padronizar o procedimento adotado.

$$\Delta M(\%) = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0}\right) x\ 100\% \qquad (51)$$

4.3. Parte I − Caracterização físico-química e estrutural

4.3.1. Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi aplicada para identificar e monitorar os grupos funcionais do PVDF antes e após o envelhecimento em etanol e também após o *annealing*. O FTIR também foi utilizado para monitorar o percentual de fases cristalinas presentes no material. Os espectros de FTIR (triplicatas) foram obtidos no modo de transmitância, usando a técnica de refletância total atenuada (ATR), a qual permite a realização das análises diretamente sobre a superfície de amostras no estado sólido. Foi utilizado um espectrofotômetro *Perkin Elmer* modelo *Spectrum* 100 (LMCM/Coppe/UFRJ), com cristal de diamante, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, operando na região de 4000−650 cm^{-1}.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de Raios-X das amostras foi realizada para se avaliar a presença, formação ou alteração de fases cristalinas do material em consequência do envelhecimento químico e/ou térmico do PVDF. As análises das amostras foram realizadas em um equipamento *SHIMADZU* XRD – 6000 (LMCM/Coppe/UFRJ), operado com fonte de CuKα (λ = 0,1542 nm). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulos de Bragg de $2° \leq 2\theta \leq 65°$, sendo os dados coletados em modo contínuo de aquisição, com velocidade de varredura de $2^{o}.min^{-1}$.

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi estimado pelo uso da **Equação 52**, de acordo com a metodologia descrita por BANSAL *et al.,* (2010):

$$X_c(\%) = \left(\frac{I_c}{I_c + KI_a}\right) x\ 100\% \qquad (52)$$

onde I_c é a área integrada dos picos cristalinos de difração, I_a é a área integrada sob o halo amorfo, e *k* é uma constante de proporcionalidade característica para cada polímero, cujo valor para o PVDF foi considerado como aproximadamente 1, uma vez que seu valor exato não foi encontrado na literatura.

4.3.3. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi utilizada para estudar as transições térmicas do polímero quando aquecido em função do aumento da temperatura. Das análises de DSC foram obtidas as informações de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura de cristalização (T_c). Além disso, o grau de cristalinidade (X_c) do PVDF antes e após o envelhecimento em etanol e térmico foram calculados a partir das curvas de DSC, conforme descrito por LUCAS *et al.* (2001) (**Equação 53**):

$$X_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}}\right) x\ 100 \qquad (53)$$

onde *"*ΔH_f" é a variação de entalpia de fusão da amostra de porcentagem de cristalinidade desconhecida, e *"*$\Delta H_{f100\%}$" é a variação de entalpia de fusão da amostra 100% cristalina.

As medidas de DSC foram conduzidas em um equipamento de DSC modelo Q 8000, da *Perkin Elmer* (LMCM/Coppe/UFRJ), sob atmosfera de gás N_2, obedecendo à norma ASTM (ASTM D3418, 2008) e utilizando-se amostras de aproximadamente 5,0 mg de massa em cada ensaio. Foram feitos dois ciclos iguais de aquecimento e resfriamento, os quais consistiram em aquecer a amostra de 25 a 200°C a uma taxa de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$, mantendo uma isoterma por dez minutos para apagar a história térmica do material e, em seguida, submeter o material a um resfriamento também a $10^{o}C.min^{-1}$. Dessa forma, os termogramas do primeiro ciclo de aquecimento geram informações características do material como processado e da forma que foi aplicado e, no caso dos termogramas do segundo ciclo, evidencia-se o comportamento característico do material em si.

O PVDF estudado neste trabalho apresentou mais de uma fase cristalina, como será discutido posteriormente (**subitem 5.1.2**). Neste caso, o termo *"*$\Delta H_{f100\%}$" da **Equação 53** foi substituído por $F(\alpha).\Delta H_{\alpha} + F(\beta).\Delta H_{\beta}$, onde $F(\alpha)$ e $F(\beta)$ são as frações relativas das fases α e β, respectivamente, e $\Delta H_{\alpha} = 93{,}1\ J.g^{-1}$ e $\Delta H_{\beta} = 103{,}4\ J.g^{-1}$ são as entalpias de fusão do PVDF perfeitamente cristalino nas fases α e β (LIU *et al.*, 2013), respectivamente.

4.4. Parte II − Caracterização térmica e termomecânica

4.4.1. Análise termogravimétrica (TG)

As análises térmica e termomecânica foram de grande importância no estudo e identificação de possíveis alterações na estrutura do material ocasionadas pelo envelhecimento em etanol ou térmico. Essas mudanças, quando ocorrem, podem interferir em parâmetros como temperatura de início de degradação, estabilidade térmica, energia de ativação da degradação e tempo de vida útil do material.

Análises de TG não-isotérmicas, assim como as correspondentes curvas derivadas termogravimétricas (DTG) do PVDF nos estágios antes e após o envelhecimento em tempos variados de exposição, foram obtidas em um equipamento TA Q500 (TA *Instruments Co.*) (Instituto de Macromoléculas − IMA/UFRJ). Foram utilizadas amostras de ~ 10 mg e atmosfera de nitrogênio, provido a uma taxa de 60 $ml.min^{-1}$. Todas as amostras foram submetidas a múltiplas taxas de aquecimento, i.e., 5, 10, 20 e 40°$C.min^{-1}$,

na faixa de temperatura de 25−700°C, visando avaliar, além da temperatura de início de degradação e a estabilidade térmica, a cinética da degradação principal do material e a vida útil do mesmo pela aplicação do método de *Ozawa-Flynn-Wall.*

As análises termogravimétricas e os subsequentes cálculos necessários para a avaliação da cinética de degradação do material foram conduzidos de acordo com as normas ASTM (ASTM E1641, 2015 e E1877, 2015), as quais contêm os procedimentos matemáticos básicos para tal avaliação.

4.4.2. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise termomecânica foi de grande importância no estudo desenvolvido neste trabalho, pois, além de permitir o monitoramento das propriedades dinâmico-mecânicas (módulo dinâmico de perda e de armazenamento e as relaxações de cadeia primárias e secundárias), permitiu também a análise do comportamento mecânico a curto e longo prazo do material.

Triplicatas de amostras para análise de DMTA foram conduzidas no modo de flexão a três pontos (*three-point-bending*), utilizando um equipamento de DMTA 242C (*Netzsch Co*.) (**Figura 46**), de acordo com a norma ASTM (ASTM D5023, 2007). Nestas análises, a força dinâmica e a amplitude aplicadas foram de 4 N e 50 µm, respectivamente. A faixa de temperatura analisada foi de − 80 a 110°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C.min^{-1} e faixa de frequências de 1−10 Hz, sob atmosfera de nitrogênio.

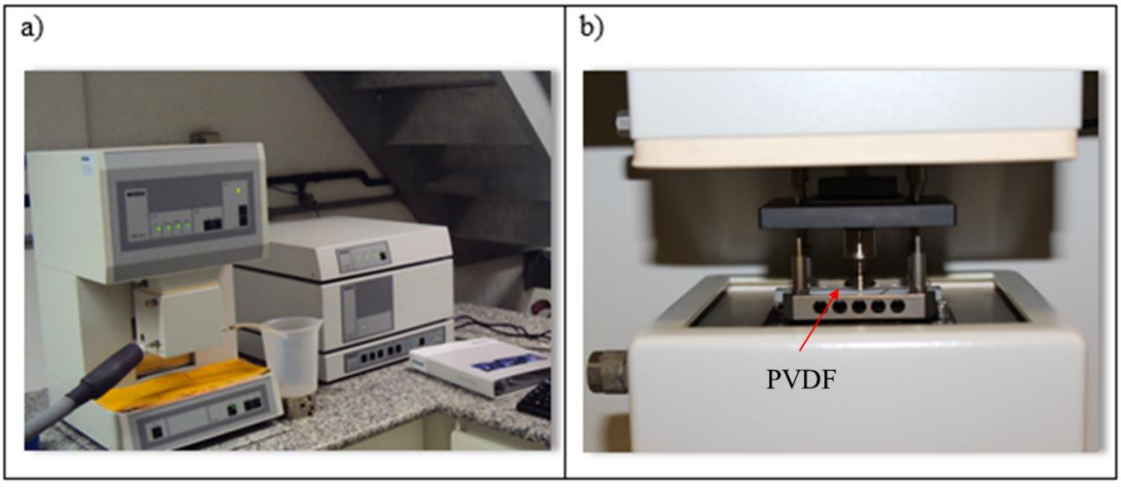


Figura 46 – Equipamento DMTA 242C da *Netzsch* (a). Detalhamento de uma amostra de PVDF dentro do forno de aquecimento/resfriamento, posicionada para ensaio de flexão a três pontos (b).

Os efeitos do etanol sobre as curvas de módulo dinâmico de armazenamento (*E'*), módulo dinâmico de perda (*E''*) e tangente de amortecimento mecânico (tan δ) foram analisados das curvas medidas a 1 Hz de frequência. Os valores de energia de ativação (E_a, kJ.mol^{-1}) da transição vítrea (T_g) e da transição vítrea restrita (T'_g) foram obtidos das curvas de frequências múltiplas (1−10 Hz), aplicando-se a equação de *Arrhenius* aos respectivos picos de tan δ. Adicionalmente, os dados das curvas de módulo de armazenamento obtidas em frequências múltiplas foram utilizados para a construção de curvas mestre de módulo de armazenamento baseadas no princípio da superposição tempo-temperatura (TTS) e na equação de WLF.

4.5. Parte III − Caracterização mecânica

4.5.1. Ensaio de compressão

Os ensaios mecânicos de tensão-deformação por compressão do PVDF 6010 não envelhecido e envelhecido em estufa e em etanol a 60°C foram realizados para determinação das propriedades mecânicas de módulo de elasticidade e tensão limite de escoamento do material. Estes ensaios foram realizados à temperatura de 23°C e de acordo com procedimentos da norma ASTM (ASTM D695, 2010). Utilizou-se para tal uma máquina universal Instron (modelo 5582), empregando-se inicialmente a velocidade de deslocamento do travessão de 1,3 mm.min^{-1} (velocidade de teste normatizada) e utilizando-se uma célula de carga de 30 kN. Também foram realizados testes em velocidades de 13 e 50 mm.min^{-1}, não previstas na norma de compressão, porém necessárias, visando um ajuste de metodologia experimental.

Devido ao número limitado de amostras para o conjunto total de análises, cada ensaio inicial foi feito com quatro corpos de prova, nas velocidades de 1,3, 13 e 50 mm.min^{-1}. Após o estabelecimento da velocidade mais adequada, as demais análises foram feitas somente na velocidade selecionada. A velocidade mais adequada foi definida de acordo com o valor da taxa de deformação encontrada quando cada uma das velocidades de teste foi empregada. A taxa de deformação resultante para cada velocidade de teste utilizada foi calculada a partir das inclinações das curvas de deformação de engenharia *versus* tempo.

4.5.2. Ensaio de microindentação instrumentada (micro-TII)

O ensaio de microindentação foi a principal avaliação mecânica realizada, visando entender o efeito do envelhecimento em etanol e térmico sobre as propriedades do PVDF. As demais caracterizações realizadas serviram para auxiliar no entendimento do comportamento do material frente ao envelhecimento aplicado.

Neste trabalho, um dos diferenciais explorados da técnica de microindentação foi a capacidade de medir as propriedades mecânicas (módulo elástico e microdureza) considerando a profundidade de penetração do fluido no material, sendo esta uma informação importante e não comumente encontrada. Dessa forma, a micro-TII contribuiu de maneira significativa para o entendimento dos efeitos causados pelo fluido no processo de envelhecimento do material.

Os testes de microindentação instrumentada foram realizados em um equipamento *Microindentation Tester* (MHT; S/N: 01-02802), da fabricante CSM *Instruments*, disponível no LPCM/Coppe/UFRJ (**Figura 47)**. As medidas iniciais foram feitas com os indentadores esférico (com raio de 50 µm) e piramidal Berkovich.

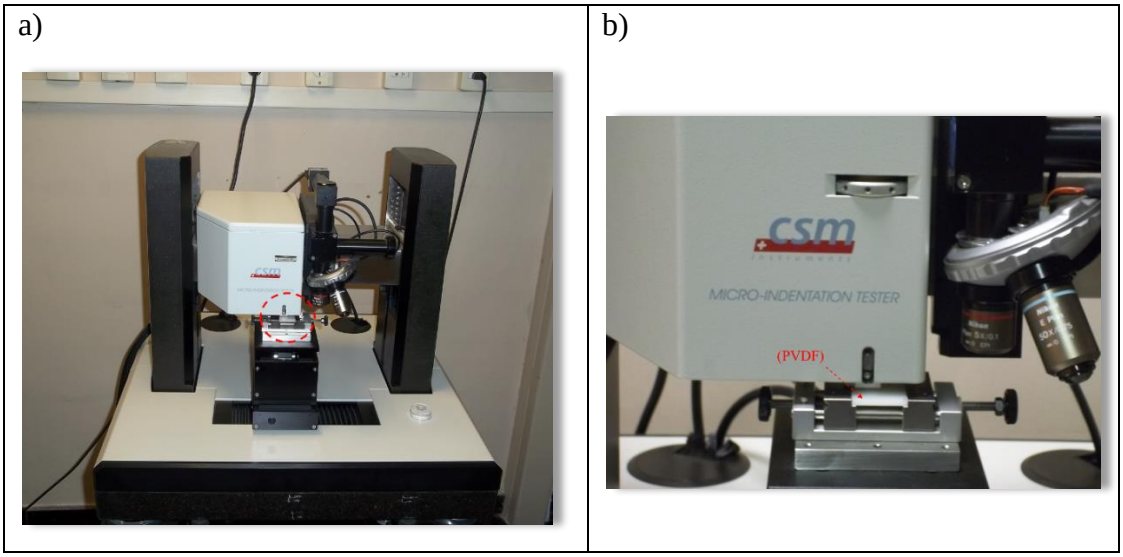


Figura 47 – Microdurômetro *Microindentation Tester* (MHT; S/N: 01-02802) (a). Detalhe do encaixe de uma amostra de PVDF para indentação (b).

O equipamento disponível no LPCM/Coppe/UFRJ permite, além da aquisição das curvas força-profundidade (curvas *P*-*h*), a indentação com cargas, tempos de pausa ou taxas de carregamento e de descarregamento variáveis, o que abre margem para

estudos envolvendo os efeitos das variáveis da técnica de micro-TII sobre as propriedades mecânicas do material. Por exemplo, uma sequência de indentações variando-se o tempo de pausa do indentador na carga máxima e fixando-se os demais parâmetros permite a avaliação da fluência na região afetada pelo indentador. Por outro lado, experimentos com um tempo de pausa e carga máxima fixos e variação das taxas de carregamento e descarregamento permitem avaliar o efeito da velocidade de penetração e retirada do indentador na obtenção de propriedades mecânicas do material.

Neste sentido, buscando entender o efeito do fluido nas propriedades do material, e levando em consideração também os efeitos das próprias variáveis da técnica de micro-TII na obtenção destas propriedades, duas etapas de experimentos foram realizadas.

Primeira etapa − Baseado na revisão da literatura e em conhecimentos prévios sobre o material, estudou-se primeiramente sua homogeneidade superficial após este ter sido moldado/processado. Para tanto, quinze medidas (indentações) foram feitas sobre a superfície do material sem aplicação de nenhum tipo de desbaste ou lixamento para acabamento final. Estes experimentos foram feitos com carga de contato de 10 mN, carga máxima de 300 mN, taxa de carregamento e descarregamento (*dP/dt*) de 600 $mN.min^{-1}$, e utilizando-se os tempos de permanência na carga máxima de zero e 120 segundos.

Em seguida, estudou-se os níveis das variáveis taxa de carregamento/ descarregamento e carga máxima e seus prováveis ***overshoots*** **(variações superiores de carga)** ao se percorrer uma certa faixa de limites destas variáveis.

Para analisar variável taxa de carregamento e descarregamento, o tempo de pausa foi escolhido com base na literatura (ALCHIKH *et al.*, 2010a, TANG *et al.*, 2011, OLIVEIRA *et al.*, 2014) e fixado em 120 segundos. A taxa de carregamento variou de 200 a 12000 $mN.min^{-1}$, sendo estes valores fixados tanto no carregamento quanto no descarregamento. Para taxas menores do que 200 $mN.min^{-1}$, tais como 100 e 50 $mN.min^{-1}$, OLIVEIRA (2014) determinou que há risco ***undershoot*** em cargas máximas **(variações inferiores de carga)** para o PVDF e, portanto, essas taxas foram evitadas. Com relação ao limite superior, de 12000 $mN.min^{-1}$, este foi um valor de *dP/dt* suficientemente alto por abranger a janela de resposta viscoelástica deste PVDF até uma saturação do valor do módulo elástico, como será mostrado posteriormente (**subitem 5.3.3.3**). As medidas foram realizadas com os indentadores Berkovich e esférico, ambos de diamante, e realizaram-se ao menos 15 indentações por condição experimental.

Para analisar a variável carga máxima, o tempo de pausa escolhido foi mantido em 120 s, e a taxa de carregamento e descarregamento foi fixada em 600 $mN.min^{-1}$, por

ser esta uma taxa onde foi possível avaliar o efeito viscoelástico sobre a resposta mecânica (módulo elástico) do PVDF pelos dois tipos de indentadores, e também por ser esta uma *dP/dt* geradora de baixo nível de *overshoot*. A faixa de carga utilizada inicialmente, 100−1000 mN, foi proposta com base em referências da literatura (FAKIROV *et al.*, 1999, BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000, TANG *et al.*, 2011, OLIVEIRA *et al.*, 2014), e atentando-se também para as limitações do equipamento. Cargas de 100−300 mN podem ser consideradas cargas baixas no ensaio do microindentação. Inclusive, em cargas inferiores a 100 mN o equipamento de microindentação pode enfrentar problemas de controle de força e sensibilidade, ocasionando um grau de ruído acentuado na obtenção das curvas *P-h.* Além disso, cargas inferiores a 100 mN já são consideradas cargas de nanoindentação (FAKIROV *et al.*, 1999). As medidas de micro – TII em função das cargas máximas crescentes de 100−1000 mN foram realizadas com os indentadores Berkovich e esférico, e realizaram-se ao menos 15 indentações por condição experimental.

Por último, avaliou-se o efeito do tempo de permanência do indentador na carga máxima, com os demais parâmetros fixos (taxa de carregamento e descarregamento e carga máxima). Os ensaios foram feitos utilizando-se as taxas de carregamento e descarregamento de 600 mN.min^{-1}, a carga máxima de ~ 310 mN e os tempos de pausa (T_p) de 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 s. Os testes foram realizados com os indentadores Berkovich e esférico.

Segunda etapa – Após os acertos das condições experimentais, foi realizada a avaliação das propriedades mecânicas módulo elástico (E_{IT}) e microdureza (H_{IT}) antes e após o envelhecimento dos corpos de prova em etanol e termicamente por tempos de exposição variados. Neste caso, uma série crescente de cargas máximas (200−900 mN) foram utilizadas para se atingir profundidades progressivamente maiores na superfície do material. A taxa de carregamento e descarregamento empregada foi de 600 mN.min^{-1} e o tempo de permanência foi fixado em 120 s. As discussões mais detalhadas da escolha destes valores de taxa de carregamento e descarregamento, carga máxima e tempo de permanência na carga máxima foram relatadas na seção de resultados.

4.5.3. Fluência por indentação instrumentada

A fluência por microindentação instrumentada foi uma maneira de se avaliar o efeito do etanol sobre os materiais envelhecidos e não envelhecidos. Essa propriedade foi

determinada no equipamento *Microindentation Tester* (MHT; S/N: 01-02802), da fabricante CSM *Instruments*, utilizando-se o indentador esférico. O valor da taxa de carregamento empregada foi determinado de forma a evitar *undershoots* e *overshoots* na aquisição dos dados, e a carga máxima empregada foi escolhido de forma a minimizar a deformação plástica. Dessa forma, após uma análise detalhada dos percentuais de *overshoots* em cargas máximas entre 100−1000 mN (**subitem 5.3.3.4**), e em carga máxima devido à variação de taxas de carregamento entre 200−12000 $mN.min^{-1}$ (**subitem 5.3.3.2**), selecionou-se para este ensaio a carga de 200 mN e a taxa de carregamento e descarregamento de 200 $mN.min^{-1}$. A discussão da delimitação dos níveis destes parâmetros foi feita no decorrer da apresentação dos resultados dos dois subitens mencionados.

4.6. Técnicas complementares

4.6.1. Espectroscopia Raman confocal

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na irradiação do material por um laser, onde a energia espalhada pela amostra gera informações sobre as ligações químicas, podendo determinar o aumento ou decréscimo da quantidade de um dado grupo molecular. Essa técnica foi aplicada ao PVDF para monitorar uma possível mudança de fase cristalina quando o material foi submetido ao processo de indentação em cargas elevadas. A espectroscopia Raman foi conduzida em um aparelho *Witec alpha300 R* Confocal, operado a uma potência de 50 mW e utilizando-se um laser com comprimento de onda de 785 nm como fonte de excitação, pertencente ao Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/Coppe/UFRJ.

4.6.2. Estereomicroscopia

Foram feitas imagens de estereomicroscopia das pontas dos indentadores Berkovich e esférico, no intuito de conferir o formato (geometria) destes indentadores. As análises foram feitas em um estereomicroscópio *Leica EZ4 HD*, pertencente ao LPCM/Coppe/UFRJ. As imagens foram captadas no aumento de 32 vezes.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PARTE I − CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ESTRUTURAL

5.1.1. Variação de massa em etanol

Uma vez que o etanol poderá entrar em contato direto com o PVDF nas camadas internas de dutos ou tanques de armazenamento, torna-se importante avaliar a afinidade química e o tempo de equilíbrio (ou saturação) da variação de massa do material, onde um estágio estacionário é alcançado. Assim, o ensaio de variação de massa do PVDF em etanol foi realizado inicialmente com o etanol nas temperaturas de 23 e 60°C, para os tempos de 0−180 dias de exposição, como pode ser visto na **Figura 48**.

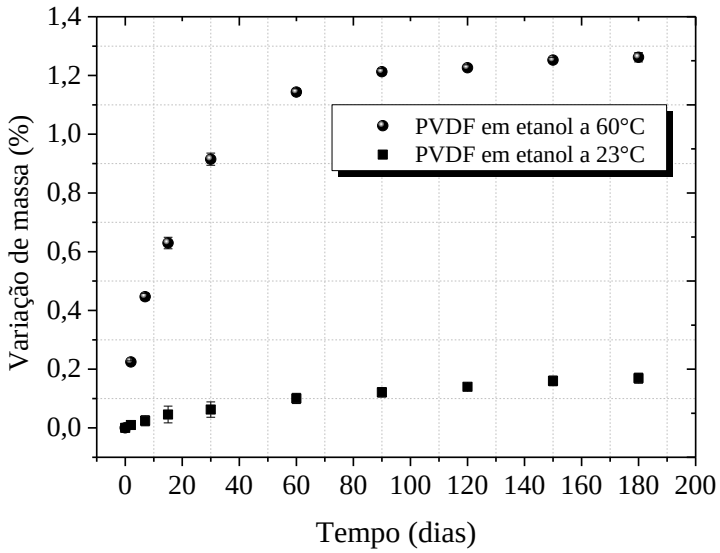


Figura 48 − Variação de massa em função do tempo de envelhecimento do PVDF imerso em etanol a 23 e 60°C.

Observa-se que há uma notável diferença na absorção de fluido pelo material nas duas temperaturas. Embora o etanol seja polar, ele interagiu muito pouco com o PVDF a 23°C (o ganho de massa foi inferior a 0,2%, mesmo em 180 dias de exposição), mas a 60°C a absorção foi maior, com ganho de massa de cerca de 1,3% em 180 dias. Embora

ambos os valores de ganho de massa sejam baixos, tal fato evidencia uma influência considerável da temperatura no processo de absorção do fluido pelo PVDF, como esperado, uma vez que a difusão é um processo termicamente ativado. Portanto, devido à constatação dessa variação de massa muito baixa na temperatura de 23°C, os experimentos de envelhecimento, para as demais caracterizações, foram realizados somente na temperatura de 60°C, visando promover um envelhecimento acelerado do material. Dessa forma, o tempo correspondente à estabilização da variação de massa serviu de base para o envelhecimento das amostras para todas as demais avaliações do estudo proposto.

No caso do PVDF envelhecido a 60°C, as curvas mostram que o ganho de massa em função do tempo de envelhecimento foi positivo, com uma rápida absorção durante os primeiros estágios (tempos de 2−30 dias), atingindo os patamares de saturação de 1,2% em 90 dias (início da saturação) e 1,3% em 180 dias de imersão. Embora baixo, esse ganho de massa foi 66,7% maior do que o valor obtido para o PVDF copolímero exposto ao petróleo a 80°C durante 150 dias (OLIVEIRA, 2014). Este é um indicativo de que o etanol tem mais afinidade com o PVDF do que com o petróleo bruto, embora ambos os valores de absorção sejam baixos em comparação com o que pode ocorrer com outros polímeros. Por exemplo, o polietileno mostrou um ganho de massa de ~ 12% após 24 h de exposição em petróleo bruto (LAGE, 2007). Em outro estudo, verificou-se que a poliamida-12 teve um ganho de massa de ~ 8% após 24 h em contato com uma mistura de gasolina/álcool tipo E50 (KALLIO e HEDENQVIST, 2008).

A cinética de absorção de fluido também foi investigada. Para os polímeros, supõe-se que o fluido penetra preferencialmente nas regiões amorfas, levando ao seu inchamento, o que pode ou não alterar as propriedades do material. A **Figura 49** mostra o gráfico de ln M_t/M_∞ *versus* ln t, o qual apresenta um comportamento linear, com n = 0,48 e um coeficiente de determinação de R^2 = 0,9931. O valor de n, muito próximo de 0,5, sugere que o processo tende para o Caso Fickiano Tipo I. No caso do PVDF, que é um polímero semicristalino, a taxa de difusão é dependente do volume livre e da mobilidade segmental da fase amorfa, a qual difere consideravelmente em relação aos polímeros totalmente amorfos. Dessa forma, para o caso presente, a estrutura cristalina impõe restrições de movimento aos segmentos de cadeia da fase amorfa que interagem com as moléculas penetrantes de etanol durante o processo de difusão. Assim, mesmo que a quantidade de fase amorfa seja significativa (~ 50%, como determinado por DSC e mostrado mais adiante), a difusão é complexa, e a mobilidade do etanol foi aparentemente

menor do que a taxa de relaxação dos segmentos de cadeias da fase amorfa do polímero. Este resultado está em acordo com a pequena variação de massa apresentada.

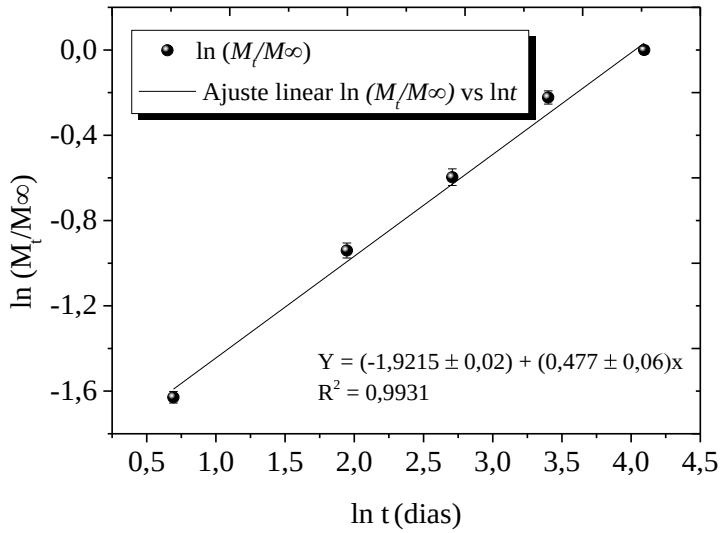


Figura 49 – Ajuste linear da curva de difusão para o etanol absorvido pelo PVDF na temperatura de 60°C.

Tratamentos matemáticos na **Equação 1** levam à **Equação 5**, a qual permite o cálculo do coeficiente de difusão (*D*) ($cm^2.s^{-1}$) do fluido no material, baseado na segunda lei de Fick (CRANK, 1994, COMYN, 1985). O valor encontrado de *D* do etanol no PVDF foi de 1,05 x 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$. Este valor foi determinado com base na porção linear inicial da curva de absorção de massa ilustrada na **Figura 48**. SIESLER e WU (1999) relataram um valor de *D* de 3,8 x $10^{-8}cm^2.s^{-1}$ para o etanol em poliamida-11, um processo de difusão muito mais acelerado, consistente com o maior volume livre da fase amorfa da poliamida-11 e o maior número de interações do tipo ligações de hidrogênio realizadas com o fluido.

Com o objeto de avaliar o efeito do etanol nas propriedades do PVDF, os ensaios de imersão do material em etanol foram então realizados nos períodos de tempo selecionados de 30, 90 e 180 dias de exposição. À medida em que os respectivos tempos de envelhecimento foram alcançados, as medidas descritas nos **subitens 4.3**, **4.4** e **4.5** foram realizadas nas amostras e os resultados foram comparados com os valores obtidos para o material não envelhecido.

5.1.2. Avaliação estrutural por FTIR, DRX e DSC

A fração de fase cristalina do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente foi investigada inicialmente por análises de difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Considerando que a polaridade da fase cristalina pode afetar a compatibilidade do fluido com a estrutura polimérica, esta informação foi crítica para a compreensão do comportamento mecânico observado por medições de DMTA, discutidas mais adiante. A separação e quantificação das diferentes fases não foi um procedimento simples, uma vez que para ambas as técnicas, os picos das fases α, β e γ são geralmente muito próximos um do outro, até mesmo sobrepostos em alguns casos (MARTINS *et al.*, 2014).

Os espectros de FTIR do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente seguem mostrados na **Figura 50**. Bandas de absorção típicas atribuídas às fases α e β foram ambas observadas e estão indicadas no espectro do PVDF não envelhecido. Com base em vários estudos relatados na literatura (MARTINS *et al.*, 2014, SUN *et al.*, 2011, BORMASHENKO *et al.*, 2004), as bandas em 615 cm^{-1} (flexão de CF_2), 764 cm^{-1} (flexão de CF_2), 794 cm^{-1} (torção de CH_2), 854 cm^{-1} (deformação CH fora do plano) e 974 cm^{-1} (deformação CH fora do plano) são atribuídos exclusivamente à fase α do PVDF.

As duas bandas pequenas observadas em 833 cm^{-1} e 1242 cm^{-1} são geralmente associadas à presença de fase γ (BORMASHENKO *et al.*, 2004, MARTINS *et al.*, 2014). A banda em 842 cm^{-1} (torção de CH_2), indicada pela linha vertical tracejada na **Figura 50**, é controversa na literatura, i.e., alguns autores associam essa banda como característica da fase β (LIU *et al.*, 2013, SUN *et al.*, 2011, GREGORIO, 2006), enquanto outros a consideram comum às fases γ e β do PVDF (BORMASHENKO *et al.*, 2004, GREGORIO e CAPITÃO, 2006). Neste trabalho, essa banda foi atribuída à presença de fase β, uma vez que as duas bandas geralmente associadas exclusivamente à fase γ (833 e 1242 cm^{-1}) são apenas ombros nos espectros, enquanto outras bandas também atribuídos à fase γ, como 776 e 812 cm^{-1}, sequer foram observadas.

Por outro lado, as bandas relativas à fase β são mais nítidas e melhor definidas, como mostrado na **Figura 50**. A presença de fase β foi confirmada pelas bandas de vibração em 1279 cm^{-1} (deformação CF fora do plano) (BORMASHENKO *et al.*, 2004) e 1431 cm^{-1} (flexão de CH_2) (BOCCACCIO *et al.*, 2002), também indicadas pelas linhas tracejadas verticais na **Figura 50**. Além disso, não foram observadas alterações quando os espectros dos materiais envelhecidos em etanol ou termicamente foram comparados com o PVDF não envelhecido, sugerindo a preservação da estrutura do material.

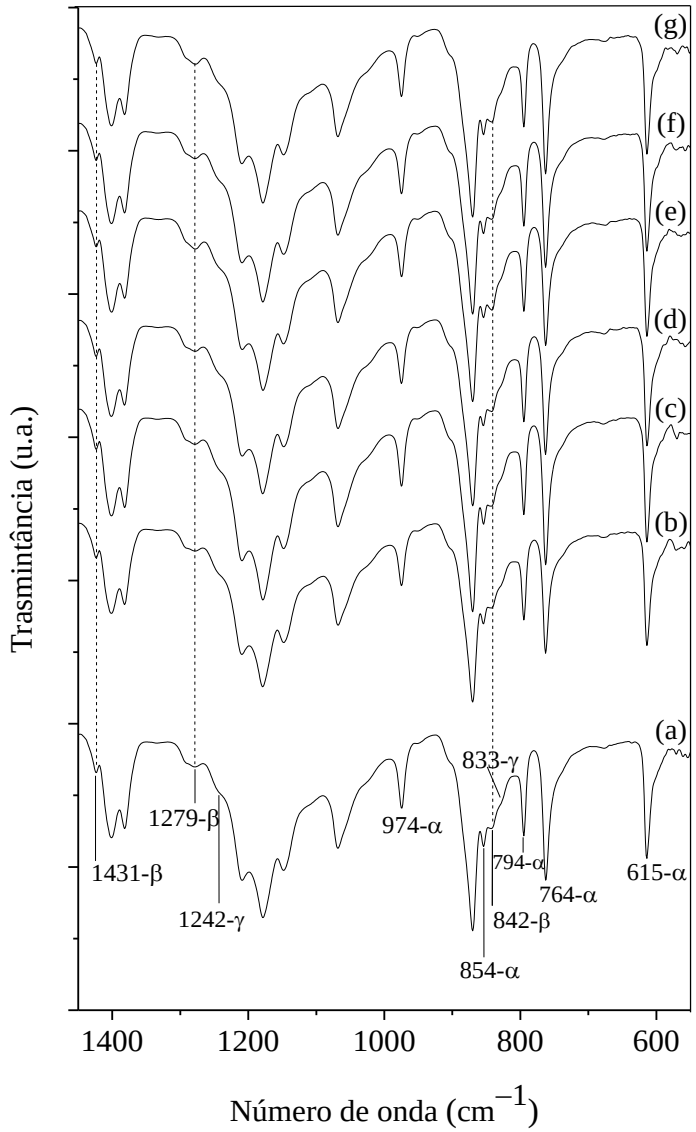


Figura 50 – Espectros de FTIR do PVDF nas condições não envelhecido (a), envelhecido em etanol (b–30 dias, d–90 dias e f–180 dias) e termicamente (c–30 dias, e–90 dias e g–180 dias).

Para confirmar o conteúdo relativo de fase *β* e observar se este foi ou não afetado pelo envelhecimento em etanol ou térmico, a fração relativa de fase *β, F(β),* foi calculada de acordo com a **Equação 54** (MARTINS *et al.*, 2014, LIU *et al.*, 2013, SUN *et al.*, 2011, MOHAMMADI *et al.*, 2007), na qual *F(β)* representa a fração relativa de fase *β,* e A_α e A_β são as absorbâncias das bandas em 764 e 842 cm^{-1}, características das fases *α* e *β*, respectivamente**.** Este cálculo é baseado na suposição de que a absorção de radiação infravermelha segue a Lei de *Lambert–Beer*, onde $A = log\ (I^0/I)$, e I^0 e I correspondem à

intensidade das radiações incidente e transmitida, respectivamente (MARTINS *et al.*, 2014, MOHAMMADI *et al.*, 2007).

$$F(\beta) = A_\beta/(1{,}26A_\alpha + A_\beta) \quad (54)$$

As frações relativas da fase β para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente durante os diferentes tempos de exposisção estão apresentadas na **Tabela 8**. Em geral, a literatura reporta que a fase α é predominante no PVDF cristalizado a partir do material fundido (SONG *et al.*, 2007, LIANG *et al.*, 2014, SENCADAS *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2010, INOUE *et al.*, 2007). Contudo, uma percentagem não negligenciável de fase β, cerca de 33−35%, como mostrado na **Tabela 8**, foi observada para o PVDF usado neste trabalho. Na literatura existem dois procedimentos experimentais bem estabelecidos para gerar a fase polar β. Um deles é por cristalização de soluções de PVDF em dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA) em temperaturas abaixo de 70°C (SONG *et al.*, 2007). Alternativamente, a fase β pode também ser obtida por estiramento da fase α a uma taxa de 10−50 cm.min^{-1} (MOHAMMADI *et al.*, 2007). Além dessas formas tradicionais, SUN *et al.* (2011) e SONG *et al.* (1990) relataram que um pequeno percentual de fase β também pode ser obtido por cristalização a partir fundido se as taxas de cristalização forem suficientemente rápidas.

Tabela 8 – Fração relativa de fase β, $F(\beta)$, do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição.

PVDF – Tempo de envelhecimento	$F(\beta)$ (%)
Não envelhecido	33,9 ± 0,6
30 dias em etanol	33,2 ± 1,5
90 dias em etanol	35,1 ± 0,1
180 dias em etanol	34,3 ± 2,9
30 dias em estufa	34,0 ± 0,5
90 dias em estufa	35,1 ± 2,9
180 dias em estufa	33,3 ± 0,9

No presente estudo, uma vez que o processamento do PVDF foi feito promovendo-se a cristalização do material a partir do estado fundido e sob carga compressiva, esperou-se que os cristais de fase α fossem gerados preferencialmente, como de fato ocorreu, mas a quantidade de fase β gerada concomitantemente não foi esperada. A **Tabela 8** mostra, adicionalmente, que o teor de fases α e β não foi afetado pelas condições de envelhecimento aplicado. Para confirmar que não houve de fato variações significativas, a análise de variância (ANOVA) e testes LSD de *Fisher* foram realizados e estão apresentados no **Anexo 1**, comprovando a igualdade estatística dos valores médios encontrados.

Os difratogramas do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente estão mostrados na **Figura 51**. Como documentado na literatura, os picos destacados em 2θ = 17,8°, 18,3°, 26,7° e 38,7° são característicos do PVDF de fase α (MARTINS *et al.*, 2014, SUN *et al.*, 2011). Os respectivos planos de difração correspondentes a estes picos estão marcados no difratograma do material não envelhecido. Adicionalmente, pode ser observado em torno de 2θ = 20°, a coexistência de dois picos, sendo um deles em 2θ = 19,9° e outro a 2θ = 20°. O primeiro pico também é relativo à fase α e atribuído à difração do plano cristalino (110) (MARTINS *et al.*, 2014, LIU *et al.*, 2013, SUN *et al.*, 2011, INOUE *et al.*, 2007). O pico em 2θ = 20°, por outro lado, não é muito conclusivo devido a sua proximidade com os picos das fases β e γ. Alguns autores atribuem esse pico ao plano cristalino (110) da fase γ (MARTINS *et al.*, 2014), enquanto outros atribuem o mesmo pico à presença dos planos de difração (110) e (200) da fase β (LIU *et al.*, 2013, SUN *et al.*, 2011, INOUE *et al.*, 2007). No entanto, como relatado por SUN *et al.* (2011), é difícil separar a contribuição da fase β e da fase α nesta região. Neste trabalho, tendo por base também os resultados de FTIR, o pico localizado em 2θ = 20° foi associado à contribuição de ambas as fases, α e β, sendo a fase α a maior contribuinte. Além disso, a presença de fase β foi corroborada pela ocorrência do pico em 35,8°, que corresponde exclusivamente à difração no plano (001) da fase β (SUN *et al.*, 2011, MOHAMMADI *et al.*, 2007).

Os resultados de DRX indicam que a obtenção do PVDF em uma única fase cristalina pode não ser uma tarefa trivial. Alguns autores têm apontado que a formação de diferentes fases é definida não só pelas condições de processamento, mas também pela natureza semicristalina intrínseca do polímero. Consequentemente, o sucesso do processamento adotado torna-se dependente de aspectos fundamentais, tais como a distribuição da massa molecular do polímero, defeitos cabeça-cabeça e cauda-cauda,

natureza/orientação cristalina e espessura das amostras (MARTINS *et al.*, 2014, WANG, *et al.*, 2006). Assim, quando for interessante gerar uma única fase em particular, é necessário um cuidado adicional durante a escolha da técnica experimental, condições de processamento e tratamentos térmicos que serão aplicados.

Uma análise detalhada dos difratogramas da **Figura 51** revela apenas ligeiras alterações (aumentos) nas intensidades dos picos de difração após envelhecimento em etanol ou *annealing*, e.g., como ocorrido com os picos a 2θ = 17,8° e 18,3°.

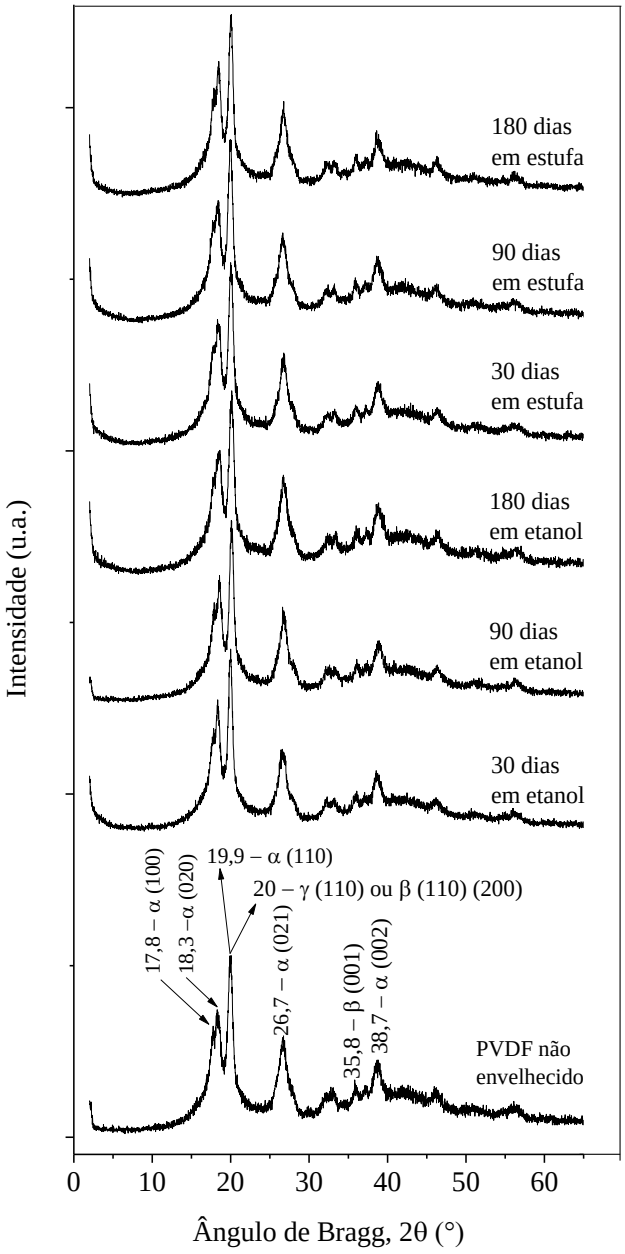


Figura 51 – Difratogramas do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição.

Não foram observadas alterações por DSC, como pode ser visto na **Figura 52**, onde a avaliação foi realizada na primeira varredura de aquecimento para preservar a informação do processo. Estes termogramas não mostram alterações no ponto de fusão (T_m) do PVDF envelhecido em etanol, o qual permaneceu em ~ 170°C antes e depois do envelhecimento em etanol. Por outro lado, verificou-se um ligeiro deslocamento positivo nos valores de T_m para as amostras de PVDF envelhecidas termicamente, mas ainda assim as alterações foram pequenas, não indicando mudança. Nesse caso, os valores de T_m foram deslocados de 170 para ~ 171°C para o material envelhecido termicamente por 90 e 180 dias. Uma tendência semelhante e com valores muito próximos de T_m também foi verificada nas segundas corridas de aquecimento (curvas não mostradas). Estes resultados indicaram uma preservação da estrutura cristalina do PVDF após o envelhecimento em etanol ou térmico. A temperatura de cristalização, T_c, foi de 138°C e também permaneceu inalterada durante o período de envelhecimento considerado.

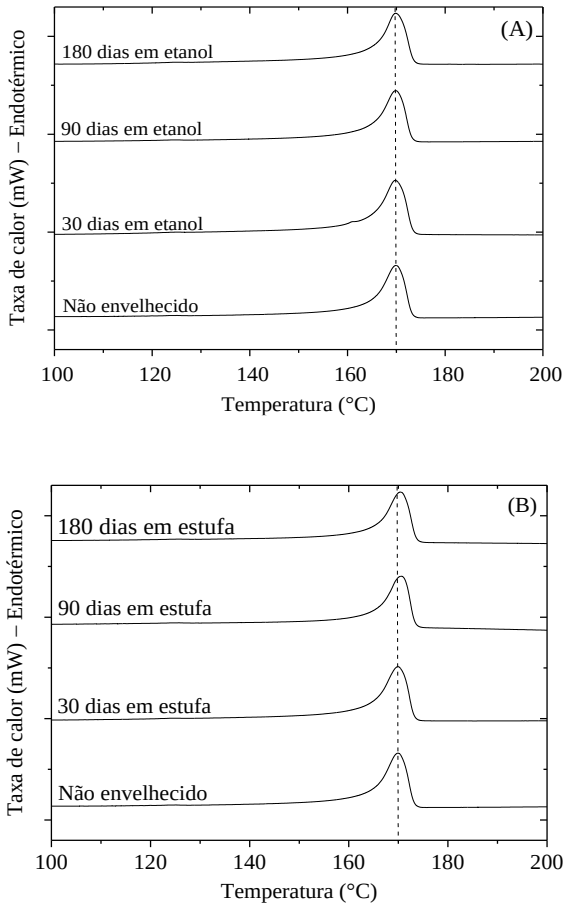


Figura 52 − Curvas de DSC (1° aquecimento) do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante os tempos experimentais de 30, 90 e 180 dias.

O grau de cristalinidade do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente foi calculado a partir de análises de DRX e DSC, e os resultados estão apresentados na **Tabela 9**. Conforme relatado por MARTINS *et al.* (2014), os cristais de ambas as fases, α e β, têm valores de T_m semelhantes, o que torna a análise de DSC uma técnica não muito adequada para diferenciá-las. A partir do DRX, entretanto, também é possível calcular a porcentagem de fases α e β, embora o resultado também possa não ser muito preciso devido à sobreposição de picos, tal como indicado anteriormente nos difratogramas na **Figura 51**. Assim, optou-se por calcular o grau de cristalinidade global a partir dos dados obtidos por ambas as técnicas para possibilitar uma comparação.

Tabela 9 – Graus de cristalinidade (X_c) do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição.

PVDF − Tempo de envelhecimento	X_c por DRX (%)	X_c por DSC (%)
Não envelhecido	41,5 ± 1,0	48,90 ± 0,04
30 dias em etanol	41,9 ± 0,5	49,01 ± 0,02
90 dias em etanol	42,9 ± 0,6	48,13 ± 0,01
180 dias em etanol	43,7 ± 0,2	50,14 ± 0,03
30 dias em estufa	42,4 ± 1,0	51,10 ± 0,02
90 dias em estufa	43,5 ± 1,1	53,12 ± 0,02
180 dias em estufa	45,2 ± 0,4	52,83 ± 0,00

A **Tabela 9** mostra que o material não envelhecido teve um X_c de ~ 41% (por DRX) ou ~ 49% (por DSC). Tal como relatado na literatura (SILVA *et al.*, 2010), esta diferença entre os resultados ocorre porque a área endotérmica no DSC inclui não somente a energia necessária para a fusão da região cristalina, mas também a energia da interfase cristalina-amorfa, onde as cadeias são pouco organizadas e não tão fortemente ligadas como ocorre na fase cristalina. Portanto, a área endotérmica total inclui esta entalpia extra e produz um valor maior do que o real.

Apesar das diferenças nos valores numéricos, o DSC ou o DRX indicaram uma tendência no aumento do grau de cristalinidade após o envelhecimento em etanol ou térmico. A **Tabela 9** mostra adicionalmente que estes aumentos foram da mesma ordem de grandeza. Por exemplo, a partir de medidas de DRX após 180 dias de envelhecimento

em etanol, o valor de X_c se alterou de ~ 41 para ~ 44%, e após o mesmo tempo correspondente de envelhecimento térmico, as mudanças foram de ~ 41 para ~ 45%. Conforme mostrado no **Anexo 1** (ANOVA e testes LSD de *Fisher***)**, para o DRX de fato existiram diferenças significativas entre os graus de cristalinidade dos materiais não envelhecidos e envelhecidos no tempo de 180 dias, embora para os tempos intermediários houve valores estatisticamente iguais. Provavelmente, essas mudanças na cristalinidade ocorreram devido ao efeito da temperatura, o qual foi suficiente para promover aumentos na perfeição ou no tamanho dos cristais. Por DSC foi identificada uma tendência semelhante de aumento de $X_{c,}$ porém, sem diferenças significativas entre os resultados, conforme verificado pela ANOVA e testes LSD de *Fisher* do **Anexo 1**.

5.1.3. Conclusões parciais – Parte 1

As conclusões parciais obtidas nesta parte do trabalho foram:

− O PVDF teve interação com etanol a 60°C, no entanto, o ganho de massa observado na saturação (~ 1,3%) foi considerado baixo;

− Como revelado por FTIR, DRX e DSC, o material apresentou uma mistura de fases α e β, com predominância de fase α, o que tem relação com a forma com a qual o material foi moldado (cristalização a partir do fundido). Após o envelhecimento em etanol ou térmico não foram observadas mudanças nos grupos funcionais característicos nem no percentual de fase β calculado;

− Por DRX foram encontrados picos característicos de fase α e β neste PVDF. Embora as alterações nos picos dos difratogramas tenham sido pequenas após o envelhecimento em etanol ou térmico, houve incremento no grau de cristalinidade calculado por DRX para os tempos mais elevados (180 dias). Por DSC foi identificada uma tendência semelhante de aumento de $X_{c,}$ porém, sem diferenças significativas entre os resultados.

5.2. PARTE II − CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E TERMOMECÂNICA

5.2.1. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Através da análise termomecânica foi feito o monitoramento das propriedades térmicas dinâmico-mecânicas (módulo dinâmico de perda, de armazenamento e as relaxações de cadeia primárias e secundárias). Adicionalmente, foi possível estudar o comportamento mecânico a curto e longo prazo do material, aplicando o princípio da superposição tempo-temperatura aos dados de DMTA.

5.2.1.1. Transições do PVDF por DMTA

A **Figura 53** mostra as curvas do módulo dinâmico de armazenamento (*E'*), do módulo dinâmico de perda (*E''*) e do fator de amortecimento mecânico (ou tan $\delta = E''/E'$) *versus* temperatura, na frequência de 1 Hz, para o PVDF não envelhecido. Pode-se observar que este *grade* de PVDF apresenta alto valor *E'*, em torno de 1980 MPa a 23°C (**Tabela 10**), o que é atribuído à sua estrutura rígida, favorecida por um considerável nível de interações secundárias promovidas ao longo de sua cadeia principal, assim como devido a sua facilidade de cristalização durante o resfriamento a partir do fundido. Pode-se observar também que ambos, *E'* e *E''*, apresentam valores elevados na região de baixas temperaturas, entre − 80 até − 60°C, onde o polímero está no estado vítreo. A transição vítrea é caracterizada por uma queda acentuada na curva de *E'* (**Figura 53a**) e por um máximo nas curvas de *E''* (**Figura 53b**) ou tan δ (**Figura 53c**) *versus* temperatura. Os valores de *E''* são atribuídos à dissipação da energia mecânica na forma de calor, o que está correlacionado ao movimento microbrowniano de segmentos da cadeia do polímero (MENARD, 2008, CASSU e FELISBERTI, 2005). Como a tan δ é obtida pela relação entre *E''* e *E'*, sua curva atinge um valor máximo em regiões próximas ao máximo de *E''*, mas em temperaturas mais altas (MENARD, 2008, CASSU e FELISBERTI, 2005). Além disso, o pico máximo de *E'' versus T* corresponde a uma dissipação máxima de energia mecânica que, na região de transição vítrea, está associada com a mudança (aumento) da mobilidade das cadeias poliméricas que passam do estado vítreo para o estado viscoelástico. A **Figura 53b** mostra que *E''* atinge um máximo, cerca de 407 MPa, em

aproximadamente − 46°C. Em seguida a curva de *E''* reduz seus patamares, atingindo um valor de ~ 115 MPa a 23°C (**Tabela 10**).

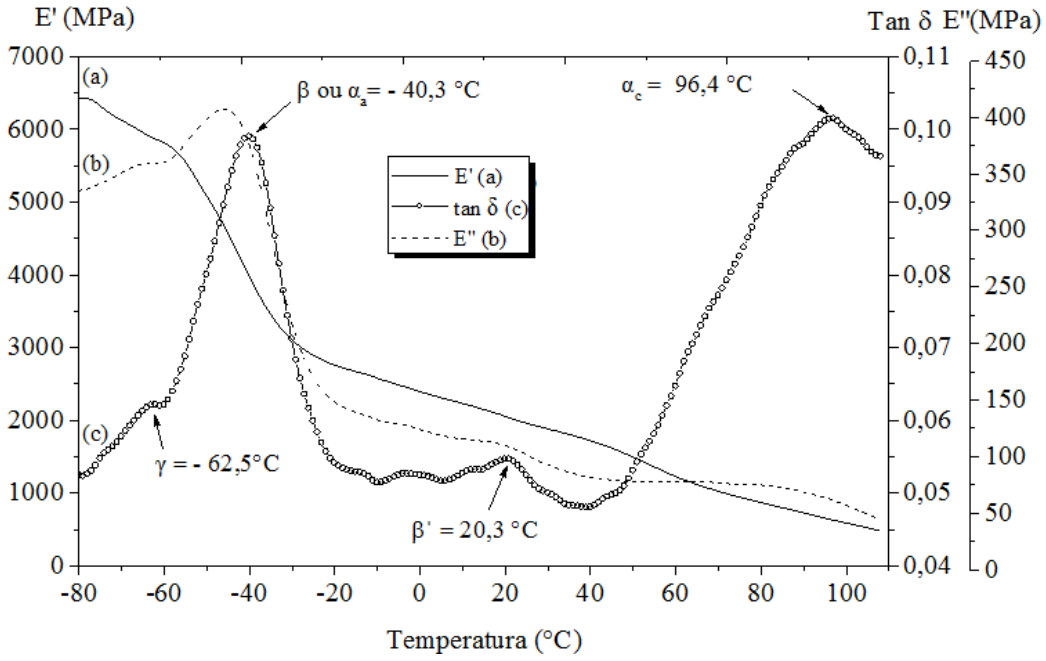


Figura 53 – Curvas de DMTA (*E'*, *E''* e tan *δ*), na frequência de 1 Hz, para o PVDF não envelhecido.

Durante a varredura de temperatura a uma frequência fixa de 1 Hz, além da transição vítrea (ou relaxação *β*) que ocorre na temperatura próxima de − 40°C e está relacionada ao movimento cooperativo de segmentos de cadeias dentro das regiões amorfas (CASTAGNET e GIRARD, 2007, MEKHILEF, 2001, MANO *et al.*, 2004, MANO *et al.*, 2003, SENCADAS, *et al.*, 2012), outras três transições térmicas (*γ*, *β'* e α_c) podem ser observadas, como mostrado na curva de tan *δ* (**Figura 53c**). A primeira transição, identificada como relaxação *γ*, ocorre em tan *δ* = − 62,5°C e está associada à rotação de cadeias nas regiões amorfas não rígidas (MEKHILEF, 2001). Na temperatura em torno de 20°C, a relaxação denominada *β'*, também conhecida como segunda temperatura de transição vítrea (T'_g), ocorre na fase amorfa existente entre as lamelas cristalinas e está associada ao movimento de dobras de cadeias, como relatado por MEKHILEF (2001). A existência de duas $T_{g's}$ é indicativo de duas fases amorfas diferentes, uma livre e outra restrita pelas lamelas cristalinas (SENCADAS, *et al.*, 2012, CASTAGNET *et al.*, 2000). Estas duas relaxações influenciam diretamente o comportamento mecânico do PVDF. A última relaxação identificada foi a relaxação *α* (ou

α_c) (MANO *et al.*, 2004, MANO *et al.*, 2003, SENCADAS, *et al.*, 2012), a qual ocorre em temperaturas mais altas (T > 40°C) e está associada a movimentos (rotações completas) dentro das frações cristalinas (CASTAGNET e GIRARD, 2007, MANO *et al.*, 2004, MANO *et al.*, 2003). Neste processo, o cisalhamento das cadeias amorfas, causado pelo alongamento das moléculas de amarração (*tie molecules*), ocorre devido à translação de cadeias dentro das lamelas cristalinas, resultando assim em uma ativação da mobilidade de defeitos nos cristais (CASTAGNET e GIRARD, 2007, MANO *et al.*, 2004, MANO *et al.*, 2003). De acordo com CASTAGNET e GIRARD (2007) e MANO *et al.* (2003), a relaxação α_c também é encontrada em outros polímeros semicristalinos e flexíveis, tais como o polietileno (PE), o polioximetileno (POM) e o polipropileno isotático (PP-i). No entanto, a temperatura onde a relaxação α_c ocorrerá depende da morfologia cristalina e, particularmente, da espessura das lamelas (MANO *et al.*, 2003). Neste trabalho, a relaxação α_c foi identificada em 96°C, como mostrado na **Figura 53c**.

Tabela 10 – Valores de módulo dinâmico de armazenamento e de perda, a 23°C, para o PVDF não envelhecido e envelhecido em diferentes situações.

Tempo de envelhecimento	Módulo de armazenamento (*E'*, MPa)	Módulo de perda (*E''*, MPa)
Não envelhecido	1980,9 ± 13,8	115,5 ± 8,7
30 dias em etanol	1650,1 ± 53,1	96,1 ± 8,4
90 dias em etanol	1389,2 ± 57,1	79,4 ± 10,0
180 dias em etanol	1472,1 ± 57,2	65,4 ± 5,6
30 dias em estufa	1945,2 ± 42,8	105,8 ± 11,5
90 dias em estufa	1987,2 ± 94,2	111,9 ± 2,0
180 dias em estufa	2024,0 ± 66,2	114,3 ± 13,0

A análise de DMTA também foi realizada após o envelhecimento do PVDF em etanol e termicamente, ambos à temperatura de 60°C. Devido ao comportamento complexo observado, uma avaliação de *E'*, *E''* e tan δ em função dos tempos de envelhecimento foi discutida individualmente nas subseções seguintes.

5.2.1.2. Módulo dinâmico de armazenamento (*E'*)

As variações de *E'* em função da temperatura para o PVDF envelhecido em etanol e termicamente durante os tempos de 30−180 dias estão apresentadas na **Figura 54 (A)** e **(B)**, respectivamente. Para todas as situações, observa-se que à medida que a temperatura aumenta, *E'* diminui e então há uma queda acentuada na região de transição vítrea, o que ocorre devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas acima da T_g, levando ao decréscimo de *E'*.

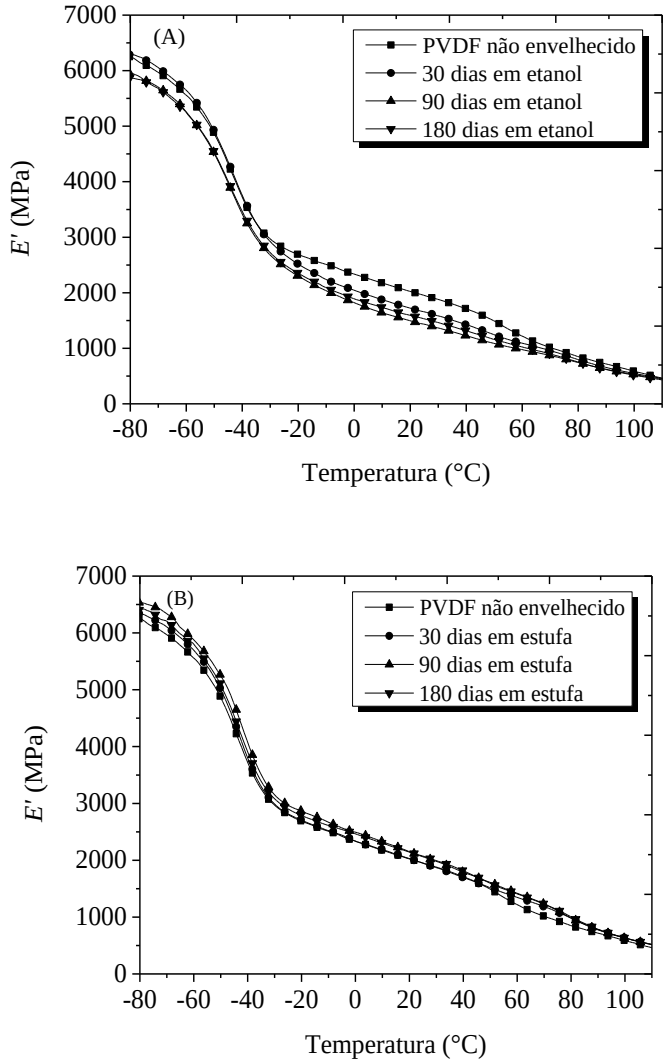


Figura 54 – Módulo dinâmico de armazenamento em função da temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante diferentes tempos de exposição.

Embora as curvas na **Figura 54 (A)** e **(B)** mostrem um comportamento geral semelhante, algumas diferenças podem ser observadas após o envelhecimento em etanol e térmico do PVDF, comparativamente ao material não envelhecido. Pode ser visto na

Figura 54 (A) que *E'* se reduz após envelhecimento em etanol, enquanto que após o *annealing* o valor de *E'* obtido a 23°C aumenta ligeiramente para 90 e 180 dias, como mostrado na **Tabela 10**. Com o prolongamento dos tempos de imersão em etanol, as reduções observadas foram de 16,7% após 30 dias de imersão, e de 29,9% e 25,7% após 90 e 180 dias, respectivamente. A partir da análise estatística realizada pela ANOVA e testes LSD de *Fisher*, observou-se que não houve diferença significativa apenas para a comparação entre 90 e 180 dias. As demais comparações mostraram que os valores de *E'* do PVDF envelhecido em etanol foram significativamente diferentes do valor do material não envelhecido (cerca de 1980 MPa), e foram também diferentes entre si. Este resultado é um indicativo de estabilização do valor de *E'* para tempos a partir de 90 dias de envelhecimento, i.e., o PVDF sofre um efeito significativo do etanol em curtos tempos, mas há uma redução desse efeito para tempos mais longos (90 e 180 dias). Este resultado pode ser associado ao comportamento de absorção de etanol relatado na subseção da análise de variação de massa, onde foi identificado um comportamento Fickiano tipo I para tempos de até aproximadamente 60 dias de imersão, seguido por uma saturação da variação de massa, o que provavelmente ocorreu devido ao alcance de um estado estacionário de absorção.

Estas reduções de *E'* foram associadas a um efeito plastificante exercido pelo etanol nas cadeias da fase amorfa do PVDF. Os plastificantes, ou substâncias que agem como tal, podem atuar reduzindo as interações intermoleculares das macromoléculas individuais, pois alojam-se entre elas (DE PAOLI, 2013, GU, 2009). Esse mecanismo ocorre, por exemplo, com a PA-11 em contato com etanol, conforme relatado em um trabalho recente de SILVA *et al.,* (2016a). No caso do PVDF usado neste trabalho, o efeito plastificante foi mais pronunciado para as temperaturas de − 30 até 60°C, incluindo a faixa da T'_g (região da temperatura de transição da fase amorfa restrita). Acredita-se que a presença da fase polar β, como mencionado anteriormente (**Figura 50** e **Tabela 8**), tenha exercido um papel importante na absorção de etanol, o que consequentemente levou a mudanças notáveis na T'_g do material envelhecido em relação ao não envelhecido, embora a quantidade de fluido absorvido tenha sido pequena (cerca de 1,3% na saturação). Uma discussão mais detalhada sobre as mudanças na T'_g será apresentada mais adiante na subseção da avaliação do *damping* mecânico (tan δ).

Por outro lado, a **Figura 54 (B)** e a **Tabela 10** mostram claramente que o módulo de armazenamento do PVDF envelhecido apenas termicamente foi afetado em menor intensidade. Observa-se que em períodos curtos de envelhecimento as mudanças em *E'*

não foram relevantes e, mesmo após 180 dias, o aumento foi pequeno, de apenas 2,2% (equivalente a ~ 2024 MPa). Dessa forma, após a análise estatística dos valores de *E'* pela ANOVA e testes LSD de *Fisher* (**Anexo 1**), percebeu-se que de fato não foram identificadas diferenças significativas entre os valores calculados. Este resultado indicou que o *annealing* sozinho e na temperatura utilizada neste trabalho não afetou a relação estrutura-propriedade do material, diferentemente do ocorrido quando a ação do fluido foi combinada com a temperatura durante o envelhecimento realizado.

5.2.1.3. Módulo dinâmico de perda (*E''*)

A **Figura 55** mostra as variações de *E''* em relação à temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente durante os tempos de 30−180 dias de exposição. A partir da **Figura 55** observa-se que ambos os ambientes afetam o comportamento da curva de *E'' versus T*, mas de diferentes maneiras. Embora as curvas não mudem com a mesma consistência ao longo de toda a faixa de temperatura, o valor de *E''* tende à diminuir após o envelhecimento em etanol para todos os tempos avaliados, enquanto que após o *annealing* também são observadas alterações, mas em menor intensidade.

Como pode ser observado na **Figura 55**, o módulo de perda atinge um valor máximo próximo a − 45°C. Para os polímeros em geral, alguns autores sugerem esse máximo como sendo o valor da T_g (CASSU e FELISBERTI, 2005, ROMANZINI *et al.*, 2012), enquanto outros usam o máximo de curvas tan δ *versus T* para essa quantificação (ORNAGHI JUNIOR *et al.*, 2010, HAMEED *et al.*, 2007). Aqui, esta última abordagem foi adotada. Além disso, as áreas sob as curvas *E''* versus *T* (denominadas áreas de relaxação), as alturas dos picos e as larguras dos picos a meia altura são parâmetros importantes que podem ser rapidamente determinados, o que permite uma melhor análise do processo de dissipação de energia. Estes parâmetros foram calculados para o PVDF antes e depois do envelhecimento em etanol e térmico e os resultados estão apresentados na **Tabela 11**. O intervalo de temperatura escolhido nestes cálculos foi de − 70 a − 20°C (faixa da relaxação), e os cálculos foram realizados utilizando deconvolução matemática. Pode-se observar que o etanol absorvido promoveu reduções na dissipação viscosa, o que se nota pela diminuição das áreas de relaxação do PVDF envelhecido em etanol durante 30, 90 e 180 dias. Adicionalmente, a altura dos picos *E'' versus T* apresentou reduções, ao mesmo tempo em que a largura de pico a meia altura aumentou após o envelhecimento.

As reduções nas alturas de pico denotam dissipações de energia menores após o envelhecimento, e o aumento das larguras de pico a meia altura está associado com uma redução do comportamento viscoso, dificultando assim os movimentos moleculares de cadeias longas no PVDF envelhecido em etanol em relação ao não envelhecido. Este comportamento foi corroborado pela comparação com os resultados dos mesmos parâmetros obtidos para o PVDF envelhecido apenas termicamente, onde foram determinados valores semelhantes de alturas de pico, larguras de pico a meia altura e áreas de relaxação do PVDF envelhecido e não envelhecido, como mostrado na **Tabela 11**. Novamente, isto é um indicativo de que a temperatura de 60°C de forma isolada não é uma variável prejudicial ao PVDF devido à sua boa estabilidade térmica em temperaturas elevadas, mesmo em torno de 100°C (GACOUGNOLLE *et al.*, 2006, ALCHIKH *et al.*, 2010a, ALCHIKH *et al.*, 2010b).

O segundo resultado significativo ocorreu em temperaturas acima da T_g, especificamente na faixa de −30 até 60°C, como também apresentado na **Figura 55**. Para este intervalo, os valores de E'' foram medidos na temperatura de 23°C e os resultados obtidos foram incluídos na **Tabela 10**. Observa-se que o valor de E'' do PVDF não envelhecido foi ~ 115,5 MPa, e este valor diminuiu atingindo percentuais de redução de 16,8%, 31,2% e 43,4% para o PVDF quando envelhecido em etanol durante 30, 90 e 180 dias, respectivamente. Todas estas reduções foram significativas, como confirmado pela ANOVA e pelos testes LSD de *Fisher* do **Anexo 1**. Este resultado confirma que o etanol afeta de fato o comportamento mecânico deste PVDF. O etanol provavelmente promove a ocorrência de ligações de hidrogênio com as cadeias amorfas nas vizinhanças dos cristais de fase β devido à semelhanças de polaridade. Isso leva a uma atenuação das interações intermoleculares das cadeias do PVDF, resultando em reduções de E' devido ao efeito plastificante. No entanto, as moléculas de etanol ligadas aos longos segmentos de cadeias do PVDF diminuíram a mobilidade destes devido ao surgimento de um provável efeito estérico. Na faixa de temperaturas que vai da T_g até cerca de 60°C, este efeito estérico atuou dificultando a dissipação viscosa, i.e., a conversão de energia mecânica foi reduzida devido ao maior atrito molecular durante o movimento dos longos segmentos de cadeia. Este efeito ficou evidente na faixa de temperaturas de zero até 60°C (**Figura 55**), onde uma menor quantidade de energia foi dissipada na forma de calor, e então os valores de E'' das amostras envelhecidas foram menores do que o valor do material não envelhecido (**Tabela 10**).

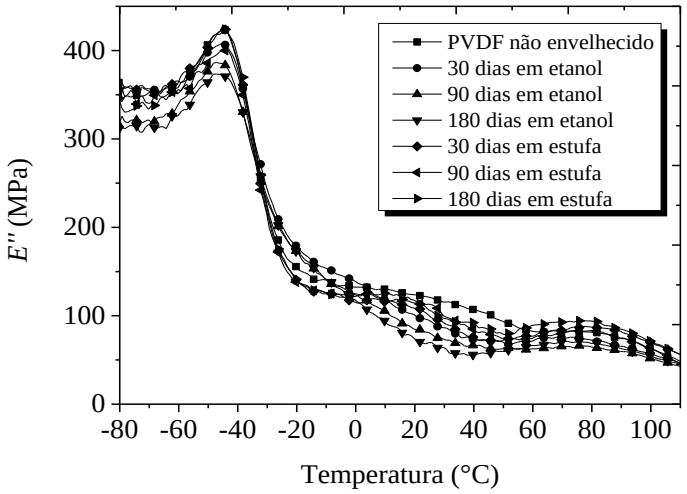


Figura 55 – Módulo de perda em função da temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por tempos variados.

Tabela 11 − Alturas dos picos, larguras dos picos a meia altura e áreas de relaxação extraídas das curvas *E'' versus T* do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição.

Tempos de envelhecimento	Altura do pico	Largura do pico à meia altura	Área de relaxação
Zero	175,16 ± 4,59	21,94 ± 0,41	3977,95 ± 308,35
30 dias em etanol	141,82 ± 3,59	22,41 ± 0,91	3382,65 ± 129,83
90 dias em etanol	137,55 ± 3,21	23,60 ± 0,91	3455,32 ± 85,12
180 dias em etanol	135,36 ± 7,33	23,81 ± 0,61	3430,07 ± 164,12
30 dias em estufa	174,10 ± 5,00	21,62 ± 0,59	3945,19 ± 28,66
90 dias em estufa	168,21 ± 5,06	21,49 ± 1,00	3823,36 ± 107,14
180 dias em estufa	170,45 ± 0,03	21,95 ± 0,59	3939,04 ± 161,89

Quando o PVDF foi envelhecido termicamente, onde o efeito estérico do etanol foi inexistente, as curvas de *E''* em relação à temperatura foram semelhantes à curva do material não envelhecido. De acordo com a ANOVA e os testes LSD de *Fisher* realizados (**Anexo 1**), não houveram diferenças significativas entre os valores médios de *E''* das amostras envelhecidas termicamente em comparação com o material não envelhecido ou entre si. Mesmo assim, os valores de *E''* das amostras envelhecidas apenas termicamente foram numericamente inferiores a valor de *E''* do material não envelhecido, como

mostrado na **Tabela 10**, o que provavelmente ocorreu devido ao fato dos emaranhados de cadeia se tornarem mais resistentes ao seu desemaranhamento após o *annealing*. Finalmente, em temperaturas acima de 60°C as interações secundárias entre o etanol e o PVDF se enfraquecem com o aumento da temperatura, levando à redução do efeito estérico, e os valores de *E''* se tornam próximos aos valores do material não envelhecido.

5.2.1.4. Efeito da frequência e avaliação do *damping* mecânico (tan δ)

As propriedades viscoelásticas dos polímeros semicristalinos dependem da temperatura e da frequência de teste (ou tempo) (MENARD, 2008). Assim, quando os materiais poliméricos são submetidos a uma varredura de múltiplas frequências no DMTA, os tempos mais curtos (ou de frequências elevadas) conduzem a valores mais elevados de módulo, enquanto que as medições feitas em tempos longos (ou de frequências baixas) permitem que o material possa relaxar antes de responder mecanicamente, contribuindo assim para menores valores de *E'*. Este comportamento foi observado para o PVDF em diferentes frequências, como ilustrado na **Figura 56**. Observa-se que os valores do módulo de armazenamento aumentam com o aumento da frequência. Adicionalmente, o pico tan δ e consequentemente os valores de T_g são também deslocadas para temperaturas mais elevadas. Isto ocorre porque em frequências mais altas (tempos curtos) há uma diminuição nos movimentos de rotação e de translação das cadeias poliméricas. Assim, há um maior gasto energético para iniciar os movimentos cooperativos. Esse comportamento é esperado, sendo descrito pela relação de *Arrhenius* (HAMEED *et al.*, 2007). A partir da mudança na temperatura de transição, os valores de energia de ativação (E_a) para os processos de relaxação do PVDF nas transições β e β' puderam ser obtidos de acordo com a **Equação 55** (ROMANZINI *et al.*, 2012, ORNAGHI JR *et al.*, 2010, HAMEED *et al.*, 2007).

$$\log f = \log f_0 - E_a/2{,}303RT \qquad (55)$$

onde f é a frequência de medição, f_0 é uma constante, T é a temperatura nos picos de tan δ e R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}). A E_a foi obtida para os processos de relaxação nas transições β e β' do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente durante os diferentes tempos (**Tabela 12**). Os gráficos de log f

versus 1000/T apresentaram bons coeficientes de regressão linear (R^2 > 0,99) para a transição β, como exemplificado na **Figura 57**, o que sugere que o modelo de *Arrhenius* descreve bem este processo de relaxação. No caso da transição β', que é uma transição ainda mais complexa, não foi tão simples determinar E_a devido à dispersão nos resultados. Por esta razão foram utilizados apenas os melhores valores de triplicatas ou duplicatas de cada grupo de amostras, em cada tempo de envelhecimento. Para simplificar, os gráficos originais de frequências múltiplas e seus respectivos ajustes lineares não foram apresentados. A **Tabela 12** inclui também os valores das temperaturas de transição β e β' do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente durante os diferentes tempos experimentais.

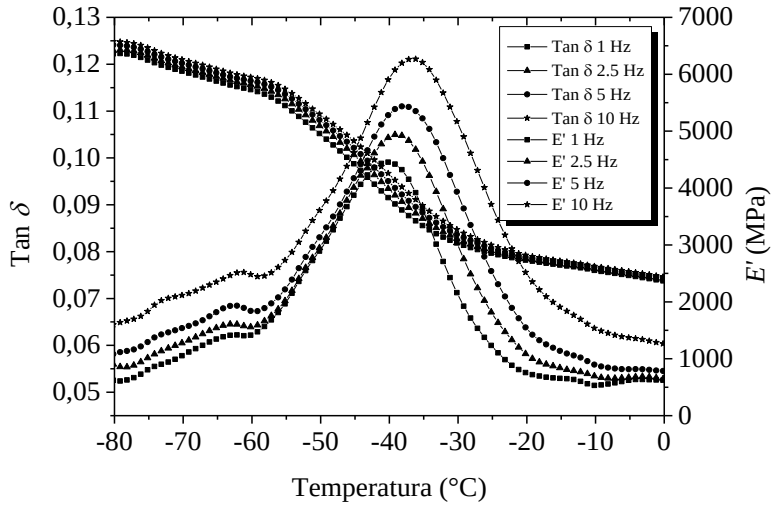


Figura 56 – Variação do módulo dinâmico de armazenamento (*E'*) e da tangente de amortecimento mecânico **(**tan δ) com a temperatura em diferentes frequências para o PVDF não envelhecido.

A primeira observação importante da **Tabela 12** é que a maioria dos valores de E_a para a transição β foram superiores aos valores de E_a da transição β', como esperado, uma vez que na região da T_g as baixas temperaturas do estado vítreo tornam a mobilidade das cadeias bastante reduzida. De acordo com a literatura, as energias de ativação na transição β podem variar entre 100−280 kJ.mol^{-1} (LI *et al.*, 2010, CAPSAL *et al.*, 2013, YANO *et al.*, 1996). As diferenças relativas nos valores existem porque a E_a pode depender de ambas, microestrutura da amostra e técnica experimental empregada para avaliar a mobilidade molecular da fase amorfa do material.

Tabela 12 – Valores de energias de ativação (E_a) das relaxações β e β' do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente em tempos variados.

Tempo (dias)	T_g (°C)	T'_g (°C)	E_a na T_g (kJ.mol^{-1})	E_a na T'_g (kJ.mol^{-1})
Zero	−40,7 ± 0,3	19,5 ± 0,1	245,5 ± 3,5	222,7
30 (etanol)	−39,9 ± 0,1	−11,1 ± 2,9	312,1 ± 1,3	208,2
90 (etanol)	−40,3 ± 0,1	−15,6 ± 1,2	322,9 ± 15,8	185,5
180 (etanol)	−39,5 ± 0,2	−15,0 ± 1,2	344,1 ± 24,4	95,8
30 (estufa)	−40,3 ± 0,1	18,5 ± 4,7	266,6 ± 6,2	228,9
90 (estufa)	−39,7 ± 0,4	20,2 ± 4,1	278,2 ± 13,2	265,9
180 (estufa)	−40,1 ± 0,2	18,6 ± 4,0	273,2 ± 10,0	282,9

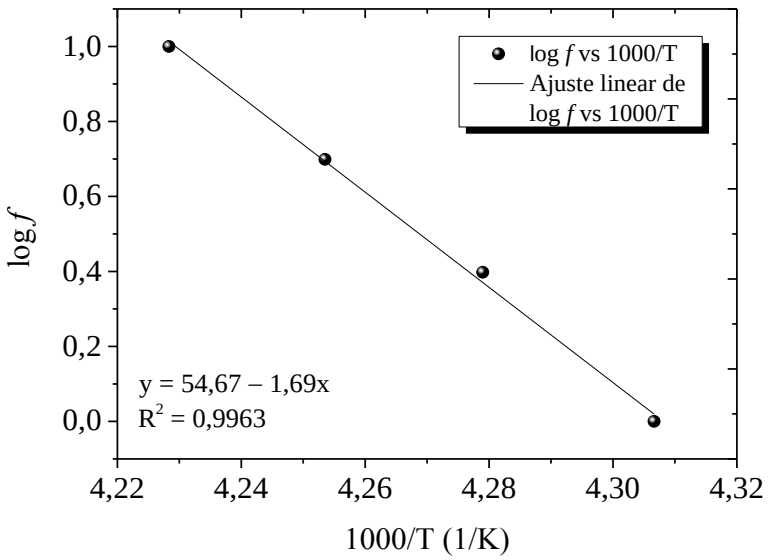


Figura 57 – Gráfico de *Arrhenius* plotado a partir dos dados de DMTA dos picos de T_g nas frequências de 1−10 Hz para o PVDF não envelhecido.

A **Tabela 12** mostra que o valor E_a da transição β do PVDF, cerca de 245 kJ.mol^{-1}, aumentou após o envelhecimento em etanol ou após o *annealing*, e estes aumentos foram significativos, como confirmado pela ANOVA e por testes LSD de *Fisher* realizados (**Anexo 1**). Adicionalmente, pode ser observado que estes aumentos foram mais intensos após o envelhecimento em etanol do que após o *annealing*. Conforme relatado na literatura (ROMANZINI *et al.*, 2012, ORNAGHI JUNIOR *et al.*, 2010, HAMEED *et al.*, 2007), a E_a na região de transição vítrea fornece uma aproximação da energia necessária para promover o movimento inicial de segmentos moleculares na cadeia polimérica.

Nesse sentido, algumas hipóteses foram propostas para explicar as mudanças na E_a do PVDF envelhecido em etanol e termicamente. Primeiro, a temperatura por si só altera o grau de cristalinidade devido ao efeito térmico, como previamente verificado (**Tabela 9**), o que implicou em aumentos de ~ 8−13% nos valores de E_a do PVDF envelhecido termicamente por 30−180 dias (equivalente a ~ 266−278 kJ.mol^{-1}). Este comportamento foi atribuído às restrições de movimento promovidas pela fase cristalina sobre a fase amorfa restante. Assim, parte das cadeias poliméricas da fase amorfa fica reprimida pela fase cristalina circundante, dificultando assim os movimentos cooperativos de segmentos de cadeia da fase amorfa. Esta hipótese está de acordo com o comportamento do módulo de armazenamento, o qual sofreu uma ligeira tendência de aumento com o tempo de *annealing*, como também anteriormente relatado (**Tabela 10)**. Foi observada uma influência semelhante do *annealing* sobre a T'_g, onde foram verificados aumentos de cerca de 3−27% nos valores de E_a após 30−180 dias de exposição. Como pode ser observado na **Tabela 12**, para o PVDF não envelhecido a E_a da transição β' (cerca de 222 kJ.mol^{-1}) é inferior ao valor da transição β (cerca de 245 kJ.mol^{-1}), mas após o *annealing* os valores tornam-se semelhantes devido ao efeito da cristalização adicional. Por outro lado, ocorreu um comportamento completamente diferente para estas duas transições para o PVDF envelhecido com etanol aquecido.

Quando o PVDF foi exposto ao etanol a 60°C, a temperatura provavelmente contribuiu para a aceleração do processo de envelhecimento, favorecendo a difusão de etanol através do PVDF. Acredita-se que o comportamento do etanol dentro das cadeias do PVDF seja muito complexo devido à polaridade de ambos, etanol e parte da estrutura de PVDF, e também devido à natureza intrinsecamente complexa dessas transições. O etanol atuou reduzindo os valores de E' nas temperaturas acima da T_g devido à redução das interações secundárias do PVDF, conforme discutido anteriormente (**Tabela 10**), mas diferentemente do esperado, os valores de E_a da T_g aumentaram 27−40% (equivalente a ~ 312−344 kJ.mo1^{-1}) após envelhecimento durante 30−180 dias (**Tabela 12**). Ao mesmo tempo, os valores de E_a em relação a T'_g diminuíram 6−57% (equivalente a ~ 95−208 kJ.mo1^{-1}). Esse resultado indica que o etanol produz efeitos diferentes em diferentes faixas de temperatura, i.e., enquanto na faixa acima da T_g (−30 até 60°C) a redução da rigidez do PVDF foi observada devido ao efeito plastificante (ver **Figura 54A**), na região crítica da T_g (−50 até −20°C) o efeito foi oposto, talvez devido à ação do efeito estérico associado com a menor energia das cadeias do PVDF na região da T_g. Assim, na região da T_g, o etanol atuou dificultando a movimentação de longos segmentos de cadeia, a qual

é necessária para a transição vítrea ocorrer. Além disso, acredita-se que o efeito do *annealing* aumenta a dificuldade para a movimentação cooperativa de segmentos de cadeia, culminando numa maior restrição da mobilidade da fase amorfa e, consequentemente, em valores mais elevados de E_a na T_g, como mostrado na **Tabela 12**.

Relativamente à transição β', os efeitos do etanol também foram notáveis, mas de forma oposta ao ocorrido na transição β. Para este caso, acredita-se que o etanol ligado às cadeias da fase amorfa restrita do PVDF conduziu ao inchamento desta fase, que é supostamente pequena porque corresponde ao volume circundado pelas lamelas cristalinas. Assim, o inchamento elevou o volume livre da fase amorfa restrita, sobrepondo tanto o efeito do *annealing* quanto o estérico, os quais prevaleceram sobre o comportamento da fase amorfa livre. Como resultado, a mobilidade da fase amorfa restrita foi aumentada, e os valores de E_a da transição β' foram reduzidos (~ 6−17%) em comparação com o material não envelhecido, como pode ser visto na **Tabela 12**.

A partir de curvas tan δ, além da E_a, também é possível determinar as temperaturas de pico em que ocorrem as transições, bem como estimar as propriedades de amortecimento do material. O amortecimento (também chamado de fator de perda) é calculado pela relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. Na prática, as propriedades de amortecimento fornecem um equilíbrio entre o comportamento das fases elástica e viscosa (MENARD, 2008, CASSU, 2005). Observou-se que quando a temperatura aumenta, os valores de amortecimento passam por um máximo na região da transição vítrea e depois diminuem na região viscoelástica, num processo que envolve a liberação de movimentos cooperativos de segmentos de cadeia inicialmente no estado vítreo. Assim, um aumento ou diminuição no fator de perda resultará em mudanças de amortecimento. Consequentemente, as propriedades físicas e mecânicas podem mudar consideravelmente.

Outra informação importante que pode ser obtida a partir das curvas de tan δ é a quantificação dos parâmetros relativos aos picos de relaxação das transições do polímero. Portanto, da mesma forma como foi feito para E'', foram calculadas as áreas de relaxação, as alturas de pico e as larguras de pico a meia altura, o que permitiu um melhor entendimento do amortecimento mecânico do material. Com base nos dados das curvas apresentadas na **Figura 58 (A)** e **(B)**, estes parâmetros foram calculados utilizando deconvolução matemática, e os resultados estão apresentados na **Tabela 13**.

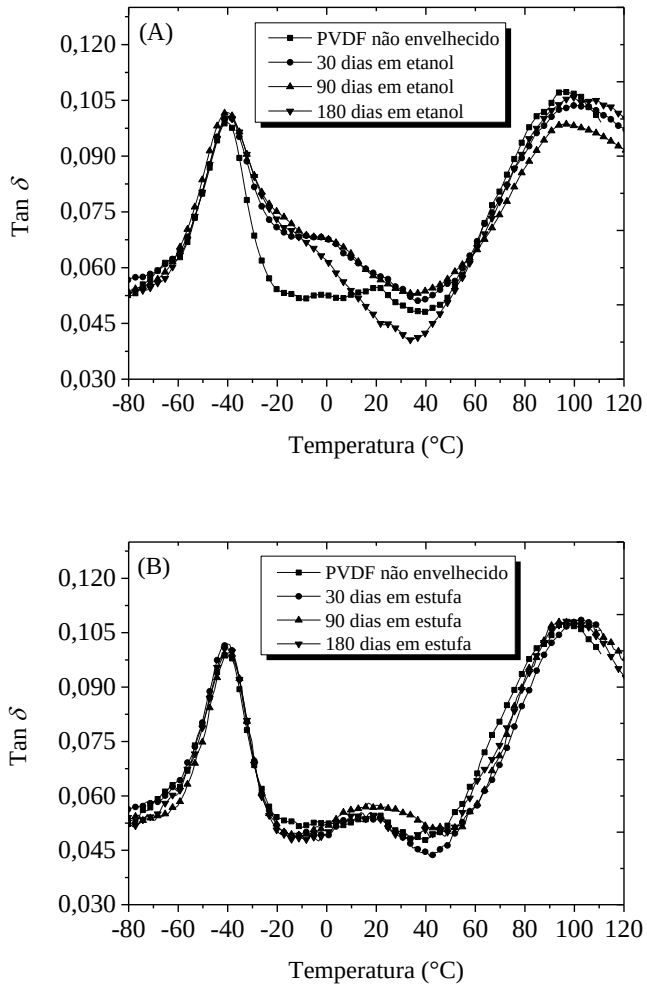


Figura 58 − Curvas de tan δ *versus* temperatura para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante diferentes tempos experimentais.

A **Figura 58** mostra que, embora a T_g não tenha sido afetada pelo etanol ou pela temperatura, a T'_g diminui significativamente após o envelhecimento em etanol. Supõe-se que parte desse etanol absorvido pela fração de fase polar β tenha sido acomodada no interior do volume livre da fase amorfa restrita, que é menor do que o volume da fase amorfa livre, conduzindo assim ao seu inchamento e alterando os valores de T'_g para limites mais baixos. Conforme apresentado na **Tabela 12** e na **Figura 58 (A)**, a T'_g do PVDF não envelhecido foi de cerca de 19°C. Após 30 dias de envelhecimento em etanol estes valores atingiram aproximadamente − 11°C, e após 90 e 180 dias, cerca de − 15°C, enquanto que o envelhecimento em estufa não causou alterações significativas nos picos de T'_g. Neste aspecto, estas diminuições na T'_g podem estar associadas com o início de um processo de degradação do material nesta faixa de temperatura. Essas conclusões

foram corroboradas por parâmetros extraídos dos picos de T_g e T'_g, os quais se encontram discutidos a seguir.

Primeiramente, observa-se que ocorreu um comportamento completamente diferente para os parâmetros extraídos dos picos de T_g e T'_g do PVDF envelhecido em etanol e termicamente. Tal como ocorrido no caso na avaliação dos valores de T_g, a altura dos picos de tan δ na região da T_g não foi alterada, permanecendo em cerca de 0,1 para o PVDF não envelhecido ou envelhecido em etanol e termicamente. SHAFER (1996) relatou que os materiais poliméricos geralmente apresentam valores de tangente de perda na faixa de 0,01 a 2, e ganhos importantes na capacidade de absorção de energia são adquiridos aumentando tan δ de 0,1 a 0,2. No entanto, a definição de um material com bom amortecimento mecânico depende do tipo de aplicação e das condições específicas de trabalho. Assim, considerou-se que o PVDF deste trabalho tem uma boa capacidade de amortecimento na região da T_g, e não foram verificadas alterações nesta propriedade durante o envelhecimento em etanol ou térmico, de acordo com as curvas de tan δ na **Figura 58 (A)** e **(B)**.

Por outro lado, os valores de altura de pico e largura de pico na meia altura em relação à T'_g do PVDF mudaram significativamente após o envelhecimento em etanol, comparativamente ao material não envelhecido. Neste caso, a altura do pico de tan δ aumentou 19,3% para o material envelhecido durante 30 dias, e após 90 e 180 dias de envelhecimento os aumentos atingiram valores de 17−19%. Da mesma forma, os valores da largura na meia altura aumentaram significativamente após o envelhecimento em etanol, atingindo incrementos percentuais de 37,2%, 67,5% e 177% para o PVDF envelhecido por 30, 90 e 180 dias, respectivamente. Os valores de T'_g, por sua vez, foram deslocados no sentido da T_g e ambos os processos terminaram como uma única relaxação contínua, como mostrado na **Figura 58 (A)**, conduzindo ao alargamento dos espectros de relaxação do material na região entre T_g e T'_g. Assim, as áreas de relaxação abaixo das curvas de tan δ *versus* T em relação aos picos de T'_g foram aumentadas em 145,4%, 181,8% e 218,2% para o PVDF envelhecido por 30, 90 e 180 dias, respectivamente. Este alargamento revela que uma faixa mais ampla de frequências foi absorvida pelo material e reflete assim diferenças mais profundas nos tempos de relaxação de cadeia. O aumento da altura dos picos de T'_g em relação ao material não envelhecido é indicativo de que a capacidade de amortecimento do material aumentou na faixa de temperaturas da T'_g. Ao mesmo tempo, as áreas sob as curvas de tan δ *versus* T em relação aos picos de T_g apresentaram reduções nos seus valores equivalentes a 14,4%, 20,2% e 31,7% após o

envelhecimento em etanol por 30, 90 e 180 dias, respectivamente. Estes resultados indicaram novamente que a fase amorfa restrita foi mais afetada pelo etanol do que a fase amorfa livre, provavelmente devido ao efeito exercido pelo etanol sobre o volume da fase amorfa restrita, que foi supostamente considerado menor e, portano, mais sensível ao fluido, como anteriormente discutido.

Tabela 13 − Alturas de pico, larguras de pico à meia altura e áreas de relaxação extraídas das curvas de tan δ *versus T* para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição.

T_g – Fase amorfa livre

Tempo de envelhecimento (dias)	Altura de pico	Largura à meia altura	Área de relaxação
Zero	0,101 ± 0,003	21,25 ± 0,65	1,04 ± 0,08
30 – etanol	0,102 ± 0,002	22,26 ± 0,90	0,89 ± 0,16
90 – etanol	0,099 ± 0,004	24,53 ± 0,96	0,83 ± 0,19
180 – etanol	0,099 ± 0,001	26,75 ± 2,65	0,71 ± 0,08
30 – estufa	0,100 ± 0,003	20,27 ± 0,22	0,99 ± 0,01
90 – estufa	0,102 ± 0,003	19,72 ± 0,36	0,96 ± 0,03
180 – estufa	0,095 ± 0,005	20,76 ± 0,52	1,04 ± 0,05
T'_g – Fase amorfa restrita			
Tempo de envelhecimento (dias)	Altura de pico	Largura à meia altura	Área de relaxação
Zero	0,057 ± 0,006	28,69 ± 2,16	0,22 ± 0,02
30 – etanol	0,068 ± 0,001	39,37 ± 0,08	0,54 ± 0,05
90 – etanol	0,068 ± 0,006	48,06 ± 0,15	0,62 ± 0,15
180 – etanol	0,067 ± 0,003	79,47 ± 9,42	0,70 ± 0,19
30 – estufa	0,055 ± 0,006	30,05 ± 3,56	0,21 ± 0,06
90 – estufa	0,059 ± 0,002	30,51 ± 1,27	0,24 ± ,04
180 – estufa	0,051 ± 0,005	26,12 ± 1,15	0,22 ± 0,06

A **Figura 58 (B)** mostra as curvas tan δ *versus T* do PVDF não envelhecido e envelhecido termicamente em tempos variados. Observa-se que, diferentemente do

ocorrido para o material envelhecido em etanol, as curvas apresentaram comportamentos semelhantes neste caso, e os picos de T_g e T'_g foram pouco afetados pelo *annealing*. Consequentemente, não foi observada uma tendência clara de alterações para os parâmetros área de relaxação, altura de pico e largura de pico na meia altura para os materiais envelhecidos termicamente em relação ao não envelhecido, conforme apresentado na **Tabela 13**.

Por fim, as alturas de pico em relação à transição α_c nas curvas de tan δ *versus* T do PVDF envelhecido em etanol **Figura 58 (A),** ou termicamente **Figura 58 (B)**, foram apenas ligeiramente afetadas. A **Figura 58 (A)** mostra que a altura do pico tende a diminuir relativamente ao material não envelhecido (redução do *damping*). Essa redução mostra que nesta faixa de temperatura, embora o etanol já tenha deixado de exercer seu efeito, o material ainda estaria tendo alguma dificuldade em converter energia mecânica em calor em relação à situação inicial. Na **Figura 58 (B)**, onde o PVDF foi envelhecido apenas termicamente, as alturas de pico correspondentes foram ligeiramente deslocadas para temperaturas mais elevadas. Este efeito pode estar relacionado com uma diminuição na densidade de defeitos dentro das regiões cristalinas, onde ocorre a transição α_c e/ou a um aumento na espessura lamelar dos esferulitos do PVDF envelhecido termicamente.

5.2.1.5. Curvas mestre de módulo de armazenamento (*E'*)

Para avaliar o comportamento a longo prazo do PVDF, empregou-se o método da superposição tempo-temperatura (TTS), o qual permite extrapolações baseadas em testes de curta duração para predizer o comportamento a longo prazo (MENARD, 2008, SHAW e MACKNIGTH, 2005, GOODARZI *et al.*, 2014, MAITI e BHOWMICK, 2007, SILVA *et al.*, 2015, OREGUI *et al.*, 2016, SILVA *et al.*, 2016b).

A variável viscoelástica selecionada para a geração das curvas mestre e avaliação do comportamento mecânico a longo prazo do PVDF foi o módulo dinâmico de armazenamento (*E'*). As curvas mestre de *E'* do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente foram geradas pelo deslocamento dos valores de módulo de armazenamento no eixo horizontal (eixo das frequências), utilizando-se as isotermas de temperatura na faixa de −80 a 110°C. Esta faixa de temperaturas forneceu curvas mestre que cobriram uma ampla faixa de frequências, permitindo previsões do comportamento mecânico em tempos muitos curtos ou muito longos. Estas curvas mestre foram geradas considerando inicialmente duas temperaturas de referência diferentes, T_{ref} = 25 e 30°C,

para deslocamento dos segmentos isotérmicos. Estas temperaturas de referência foram escolhidas porque são temperaturas próximas à temperatura de serviço esperada.

As curvas mestre de *E' versus* log *f* (Hz) do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente durante diferentes tempos experimentais estão apresentadas na **Figura 59 (A)** e **(B)**, considerando uma temperatura de referência de 25°C. Um comportamento semelhante ocorreu com as curvas mestre construídas utilizando T_{ref} = 30°C, portanto, estas curvas não foram apresentadas. Como esperado, os valores de *E'* aumentam para tempos experimentais curtos (aumento da frequência) para todas as amostras avaliadas, o que ocorre devido à redução no tempo de resposta do material, que leva a uma restrição dos movimentos das cadeias do polímero. Por outro lado, o aumento da temperatura provoca um efeito inverso sobre o módulo de armazenamento. Adicionalmente, percebeu-se que tanto o envelhecimento em etanol quanto o térmico produzem mudanças nas curvas mestre de *E'* em relação ao material não envelhecido. No entanto, a natureza destas alterações (aumento ou redução nos valores de *E'*) e as respectivas intensidades foram diferentes em cada caso.

As curvas mestre da **Figura 59 (A)** e **(B)** indicam que a zona de transição do módulo de armazenamento se expande ao longo de uma faixa de freqüência de ~ 8−10 décadas, variando de ~ $10^{12,5}$ a ~ 10^{20} Hz (**Figura 59A**) ou ~ $10^{22,5}$ Hz (**Figura 59B**) na temperatura de referência de 25°C, para o PVDF não envelhecido ou envelhecido em etanol e termicamente.

Como observado na **Figura 59 (A)**, na faixa de log *f* de ~ 10^{-15} até ~ $10^{12,5}$ Hz, os valores de módulo de armazenamento decrescem para todas as amostras envelhecidas em etanol comparativamente ao material não envelhecido. Entre os valores de log *f* de ~ $10^{12,5}$ e ~ 10^{20} Hz, todas as curvas mestre de *E'* apresentam um comportamento típico, i.e., *E'* aumenta acentuadamente e existem poucas diferenças nos sistemas. Após ~ 10^{20} Hz, o comportamento é semelhante ao que ocorreu em uma faixa de frequência de ~ 10^{-15} até ~ $10^{12,5}$ Hz. Além disso, observou-se que entre os valores de log *f* de ~ 10^{-15} a ~ $10^{12,5}$ Hz, as reduções nos valores de *E'* foram melhor expressadas. Estas reduções foram atribuídas ao efeito plastificante exercido pelo etanol nas cadeias de PVDF, como previamente discutido. Adicionalmente, é importante notar que o comportamento do material envelhecido em etanol por 180 dias foi invertido em relação à tendência geral de diminuição nos valores de *E'* com aumento nos tempos de envelhecimento, ocorrida nas curvas mestre para os outros tempos de envelhecimento. Pode ser observado que após 180 dias de envelhecimento, os valores de *E'* diminuíram relativamente ao material não

envelhecido, mas permaneceram superiores aos valores do material envelhecido por 90 dias. Esse comportamento contraditório foi verificado em valores de frequência abaixo de ~ $10^{12,5}$ Hz e acima de ~ $10^{17,5}$ Hz. No entanto, na faixa de freqüência de ~ $10^{17,5}$ Hz até ~ $10^{27,5}$ Hz, essa inversão foi mais claramente identificada (**Figura 59A**). Acredita-se que este comportamento inesperado ocorreu porque em frequências muito elevadas e tempos de envelhecimento maiores, o efeito plastificante exercido pelo fluido sobre as cadeias de polímero foi suprimido pelo efeito de *annealing*, o qual se torna importante porque depois de muito tempo exposto ao efeito térmico, o polímero desenvolveu um grau de cristalinidade relativamente maior, como anteriormente relatado.

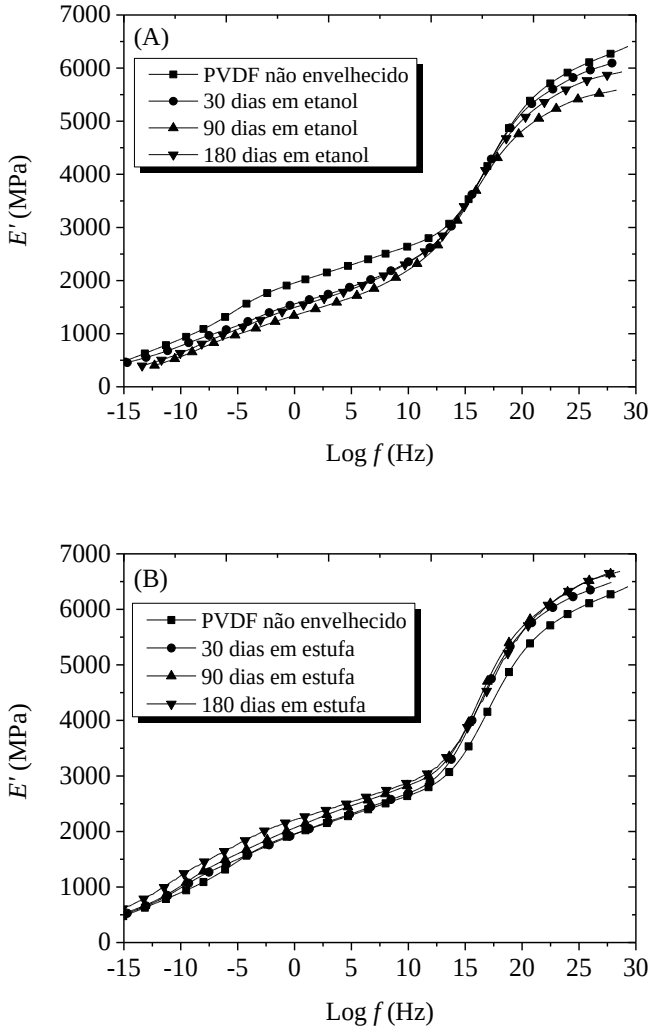


Figura 59 – Curvas mestre de módulo de armazenamento na temperatura de referência de 25°C para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B), em diferentes tempos experimentais.

A **Figura 59 (B)** mostra que o *annealing* produziu um comportamento oposto comparado ao ocorrido com as curvas mestre de *E'* construídas para o PVDF envelhecido em etanol. Após o *annealing*, embora marginalmente, houve uma tendência de aumento nos valores de *E'* para as amostras envelhecidas durante 30−180 dias, e essa tendência permaneceu a mesma para toda a faixa de frequências abrangida por essas curvas mestre, i.e., 10^{-15} a $10^{27,5}$ Hz.

Como os materiais viscoelásticos têm equivalência de tempo e temperatura, as curvas mestre podem ser aplicadas para avaliar a resposta do material em tempos diferentes fazendo transformações nos dados de DMTA. Uma vez que a frequência é o inverso do tempo, as varreduras de frequência isotérmicas também podem ser utilizadas para avaliar as propriedades a curto e longo prazo de um material polimérico. Neste trabalho, as frequências (*f)* foram convertidas em escalas de tempo (*t*) pela relação $t = 1/2\pi f$ (TSANG e HUI, 2001), e os resultados foram utilizados para avaliar o comportamento a curto e longo prazo das amostras de PVDF envelhecidas em etanol e termicamente por tempos variados. Este tipo de resultado é importante na área de materiais poliméricos porque fornece informações sobre um problema comum em casos práticos de uso desses materiais, que é a perda de desempenho mecânico em operações de longo prazo. A **Tabela 14** mostra os valores de módulo de armazenamento extraídos das curvas mestre de *E'* das amostras de PVDF envelhecidas em etanol e termicamente por diferentes tempos experimentais. Os valores de *E'* foram obtidos nos tempos de 1 e 25 anos porque estes são tempos suficientes para cobrir a vida operacional dos materiais poliméricos mais comuns empregados em aplicações práticas, tais como revestimentos de tanques de armazenamento ou fabricação de dutos multicamadas (GACOUGNOLLE, *et al.*, 2006, SILVA *et al.*, 2016b). Pela repetição deste procedimento nas temperaturas de referência de 25 e 30°C, as curvas mestre geradas permitiram uma avaliação do efeito da temperatura sobre a variável módulo de armazenamento a curto e longo prazo, como pode ser visto na **Tabela 14**.

A partir da **Tabela 14**, duas tendências diferentes podem ser observadas nos valores *E'* quando o PVDF foi envelhecido em etanol e termicamente. Após o envelhecimento em etanol por tempos de 30−180 dias, as curvas mestre correspondentes, com T_{ref} = 25°C, mostram que os valores de *E'* tendem a diminuir. As reduções observadas foram equivalentes a ~ 17−32% em 1 ano, e após 25 anos de funcionamento, os percentuais atingiram ~ 21−35%, indicando pouca perda de desempenho mecânico e durabilidade a longo prazo. É provável que estas reduções estejam correlacionadas com

o efeito plastificante causado pelo etanol sobre a estrutura polimérica, referido anteriormente. Este efeito plastificante foi mais intenso em tempos curtos (até 90 dias). Em períodos mais longos de exposição, este efeito diminuiu provavelmente devido à redução da taxa de difusão e ao efeito do *annealing*. Além disso, quando as diferenças entre os valores de *E'* equivalentes a 1 e 25 anos foram comparadas, os valores medidos a 25 anos foram ~ 11−16% inferiores aos valores medidos em 1 ano, considerando T_{ref} = 25°C. Para T_{ref} = 30°C, este percentual atingiu ~ 12−17%.

Tabela 14 – Valores de módulo de armazenamento extraídos das curvas mestre de *E'*, com T_{ref} = 25 e 30°C, em diferentes tempos de envelhecimento e condições experimentais.

Amostras (T_{ref} = 25°C)	Módulo de armazenamento em 1 ano (MPa)	Módulo de armazenamento em 25 anos (MPa)
PVDF não envelhecido	1101,8 ± 41,8	970,4 ± 42,7
30 dias em etanol	914,4 ± 25,3	763,9 ± 51,5
90 dias em etanol	749,9 ± 69,5	627,5 ± 75,3
180 dias em etanol	801,7 ± 8,3	676,8 ± 11,3
30 dias em estufa	1182,3 ± 26,1	1028,0 ± 24,7
90 dias em estufa	1193,4 ± 47,7	1022,4 ± 32,2
180 dias em estufa	1242,2 ± 64	1085,8 ± 64,7
Amostras (T_{ref} = 30°C)	Módulo de armazenamento em 1 ano (MPa)	Módulo de armazenamento em 25 anos (MPa)
PVDF não envelhecido	996,5 ± 36,8	876,4 ± 39,4
30 dias em etanol	826,6 ± 22	701,9 ± 26,1
90 dias em etanol	672,1 ± 92,2	560,5 ± 95,1
180 dias em etanol	703,4 ± 4,5	584,1 ± 11,2
30 dias em estufa	1073,8 ± 21,4	909,7 ± 17,7
90 dias em estufa	1069,3 ± 44	896,8 ± 31,3
180 dias em estufa	1122,8 ± 65,1	1077,3 ± 80,5

Por outro lado, as amostras de PVDF envelhecidas termicamente durante 30−180 dias produziram, em tempos de 1 e 25 anos, valores de *E'* que foram ~ 5−13% maiores do que o valor *E'* do material não envelhecido. Provavelmente, estes aumentos são consequência do efeito de *annealing*, o qual pode causar aumento na perfeição dos cristais

por nucleação de cristais secundários na fase amorfa, resultando assim em redução da mobilidade molecular.

Quando as curvas mestre de *E'* foram geradas com T_{ref} = 30°C, as variações percentuais nos valores *E'* nos tempos de 1 e 25 anos foram semelhantes às variações ocorridas com T_{ref} = 25°C. Por exemplo, após o envelhecimento em etanol por tempos de 30−180 dias, as reduções foram também de ~ 17−32% em 1 ano, e de ~ 19−36% após 25 anos. Essa tendência semelhante pode ter ocorrido devido às temperaturas de referência selecionadas, que foram próximas uma da outra. O mesmo comportamento ocorreu com os materiais envelhecidos termicamente. No entanto, se os valores numéricos forem comparados (**Tabela 14**), observa-se que os valores de *E'* em 1 ou 25 anos para o PVDF envelhecido em etanol ou termicamente e calculados com T_{ref} = 30°C foram deslocados para valores inferiores aqueles medidos com a T_{ref} = 25°C. Esta é uma evidência clara do efeito da temperatura, o qual afeta diretamente o comportamento dos polímeros. O aumento da temperatura proporciona mais energia para as cadeias vencerem as barreiras de energia para a sua movimentação. Estes resultados de TTS salientam que a temperatura associada ao etanol, apesar de não comprometer a utilização deste PVDF para esta aplicação em longos períodos de tempo, criou um ambiente que conseguiu afetar o desempenho do material, o que leva a necessidade de um monitoramento periódico, pois podem haver mudanças nas propriedades termomecânicas e na durabilidade a longo prazo.

5.2.2. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi aplicada neste trabalho visando avaliar, além da temperatura de início de degradação e a estabilidade térmica, a cinética da degradação térmica do material. Adicionalmente, os valores de energia de ativação obtidos foram utilizados para fazer uma previsão de vida útil do material, aplicando para tal o método isoconversional de *Ozawa-Flynn-Wall* aos dados de TG.

5.2.2.1. Estabilidade térmica

A avaliação da estabilidade térmica do PVDF foi feita pela comparação das curvas termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG) do PVDF nos estágios

antes e após o envelhecimento em etanol e térmico nos tempos experimentais de 30 e 90 dias. Estas curvas estão apresentados na **Figura 60 (A)** e **(B)** (curvas de TG), e na **Figura 61 (A)** e **(B)** (curvas de DTG). Conforme ilustrado na **Figura 60 (A)**, quando as amostras não envelhecidas e envelhecidas termicamente foram comparadas, apenas pequenas alterações foram verificadas, indicando que o comportamento térmico não foi afetado pelo *annealing* na temperatura de estudo. Além disso, observou-se o mesmo comportamento térmico geral das curvas, com elevada estabilidade térmica do material até ~ 400°C.

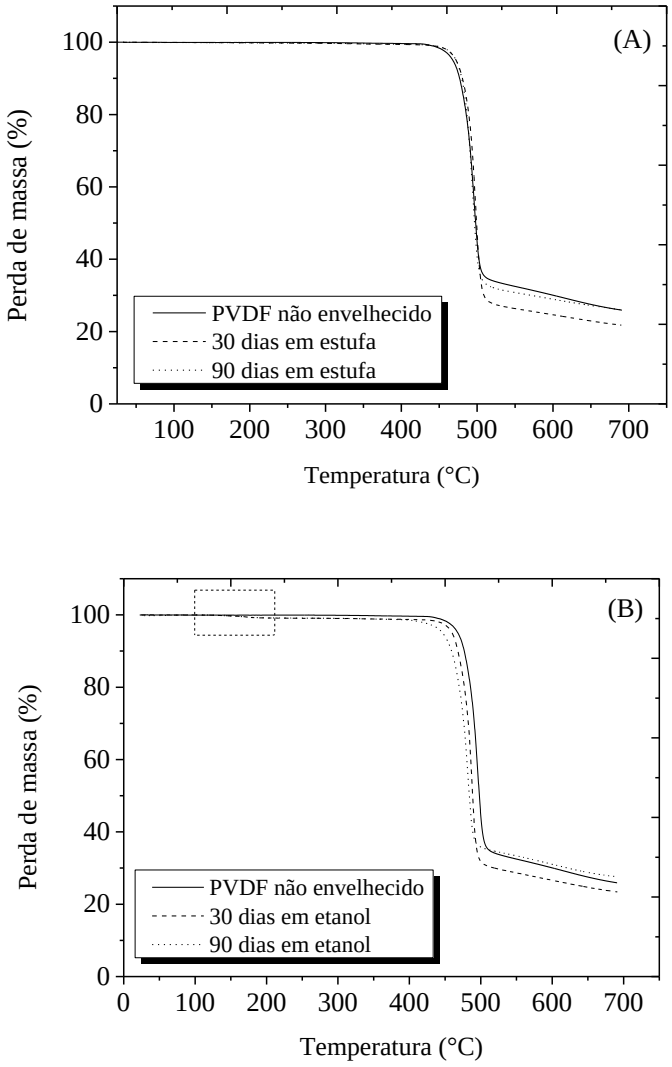


Figura 60 – Curvas termogravimétricas a 20°C.min^{-1} do PVDF não envelhecido comparado com o material após o *annealing* (A), e após envelhecimento em etanol (B), durante os tempos de 30 e 90 dias.

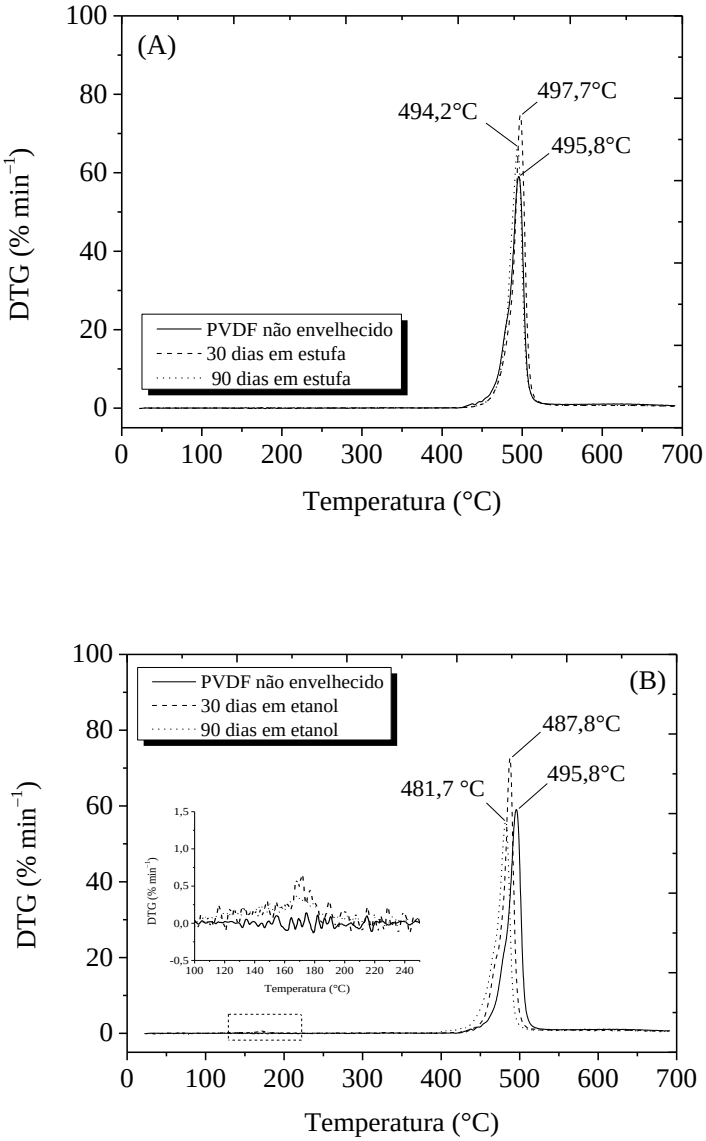


Figura 61 – Curvas de DTG a 20°C.min^{-1} do PVDF não envelhecido comparado com o material após o *annealing* (A), e após envelhecimento em etanol (B), durante os tempos de 30 e 90 dias.

Quando a temperatura de ~ 400°C foi atingida, o processo de degradação térmica começou, e ocorreu em dois estágios distintos de perda de massa. O primeiro estágio correspondeu à degradação principal do PVDF (BOTELHO *et al.*, 2008, MENDES *et al.*, 2013), e ocorreu na faixa de temperatura de ~ 400−510°C, o qual sofreu apenas pequenas alterações após o *annealing* (**Figura 60A**). O segundo estágio ocorreu na faixa de temperatura de ~ 510−700°C, e apareceu apenas como uma ligeira variação de inclinação em comparação com o primeiro estágio, onde ocorreu a maior perda de massa de polímero. Uma vez que as curvas termogravimétricas de ambos os estágios de degradação

térmica não foram expressamente alteradas pelo *annealing*, inferiu-se que o efeito induzido pela temperatura não afetou este *grade* de PVDF nas condições utilizadas.

O processo de degradação principal também pode ser monitorado pela identificação da temperatura de início de degradação (T_{onset}), que equivale à temperatura em que o material inicia efetivamente seu processo de perda de massa. Estas temperaturas, calculadas para o PVDF após as diferentes condições de envelhecimento, estão resumidas na **Tabela 15**. Observa-se que após o envelhecimento térmico, as T_{onset} (~ 482−486°C) foram similares ao valor encontrado para o material não envelhecido (~ 485°C), corroborando a hipótese de que o efeito térmico por si só não alterou a estabilidade térmica deste material nas condições experimentais avaliadas. Da mesma forma, apenas pequenas alterações foram verificadas nos picos de temperatura máxima de decomposição (T_{peak}) medidas nas curvas de DTG, como pode ser visto na **Figura 61 (A)** e **Tabela 15**.

O PVDF que foi envelhecido em etanol durante os tempos experimentais de 30−90 dias, por outro lado, apresentou um comportamento térmico diferente em comparação com os materiais envelhecidos termicamente ou não envelhecidos. Observou-se que após o envelhecimento em etanol apareceram os mesmos dois estágios de perda de massa descritos anteriormente para os materiais não envelhecidos e envelhecidos termicamente, como mostrado na **Figura 60 (B)**. No entanto, para este caso foram verificadas mudanças perceptíveis na estabilidade térmica do material e, adicionalmente, um terceiro e pequeno estágio de perda de massa foi identificado em temperaturas na faixa de ~ 100−200°C (**Figura 60B**). Estas diferenças estão provavelmente relacionadas com a interação do etanol com as fases amorfas livre e restrita do PVDF. Conforme concluído recentemente por SILVA *et al*. (2016b), embora em pequena quantidade, este PVDF absorve etanol, sendo este processo favorecido pela semelhança de polaridade entre o fluido e o polímero. Devido à natureza hidrofóbica deste polímero e também devido a não variação de massa na faixa de temperatura de ~ 100−200°C quando o material não envelhecido é considerado, a hipótese de desidratação do polímero foi descartada. Assim, foi suposto no presente caso que este estágio de perda de massa ocorreu devido a um processo de volatilização atrasada de uma parte das moléculas de etanol aprisionadas no interior do volume livre das cadeias da fase amorfa do PVDF. Essa volatilização estaria ocorrendo antes da degradação térmica do PVDF começar efetivamente. É possível que a ocorrência de ligações de hidrogênio entre o etanol e as cadeias amorfas e/ou cristais na fase β atrasem essa volatilização, num processo similar ao relatado por WU *et al.* (2009) para o

caso da água ligada em um filme de carboximetilcelulose de sódio. A ocorrência desse processo de perda de massa foi confirmada após um exame minucioso das curvas de DTG nesta faixa específica de temperatura (gráfico destacado na **Figura 61B**), onde foi possível ver que o PVDF envelhecido em etanol apresentou uma temperatura de pico inexistente para o material não envelhecido.

Tabela 15 – Temperaturas de T_{onset} e T_{peak} relativas à degradação térmica do PVDF nos estágios não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos experimentais, extraídas das curvas de TG e DTG à taxa de 20°C.min^{-1}.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C)
PVDF não envelhecido	484,8	495,8
30 dias em estufa	486,0	497,7
90 dias em estufa	482,3	494,2
30 dias em etanol	471,2	487,8
90 dias em etanol	466,8	481,7

Adicionalmente, a **Figura 60 (B)** mostra que as temperaturas de início de degradação das amostras de PVDF envelhecidas em etanol durante os tempos de 30 e 90 dias tendem a diminuir e, consequentemente, a estabilidade térmica destas amostras foi reduzida. Neste caso, a T_{onset} dos materiais envelhecidos em etanol atingiu ~ 467−471°C, como mostrado na **Tabela 15**, o que é equivalente a reduções de 2,8−3,7%. Estes resultados são indicativos de que a volatilização das moléculas de etanol criou condições que aparentemente favoreceram o mecanismo de degradação do PVDF, como será discutido mais adiante. Para esta situação também foram encontradas alterações na temperatura máxima de degradação térmica (**Figura 61B**), a qual mudou de ~ 496 para ~ 488°C e ~ 482°C, após 30 e 90 dias de envelhecimento, respectivamente, o que correspondeu a reduções de 1,6 e 2,8%. Isto significa que o material envelhecido em etanol atingiu a taxa de degradação máxima mais rapidamente do que o não envelhecido. Estas conclusões foram corroboradas pela comparação dos perfis de energia de ativação do material nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico, conforme apresentado na subseção seguinte (**subitem 5.2.2.2**). Foram observadas alterações nos perfis de energia de ativação na degradação e, embora as condições experimentais empregadas neste trabalho tenham sido brandas, houve interação do polímero com o

fluido. Portanto, o uso do material a longo prazo poderá sofrer o efeito desta interação, como mostrado mais adiante no **subitem 5.2.2.3**.

Por último, a **Figura 60 (A)** e **(B)** mostra que independentemente das alterações na estabilidade térmica do PVDF após envelhecimento em etanol, as curvas termogravimétricas de todas as amostras indicaram pequenas diferenças de massa residual. Como pode ser visto, o material não envelhecido apresentou ~ 26% de massa residual, a qual permaneceu aproximadamente igual após o envelhecimento em etanol ou térmico. Um valor similar de massa residual para o PVDF foi relatado por MENDES *et al.*, (2013). Este resultado sugere que, embora o processo de degradação térmica do PVDF após o envelhecimento em etanol tenha sofrido mudanças durante o aquecimento, este efeito não causou impactos na massa residual de polímero.

Apesar disso, as alterações relacionadas às temperaturas de T_{onset} e T_{peak} do PVDF envelhecido em etanol não foram negligenciáveis. Portanto, foi realizada uma avaliação detalhada da cinética de degradação térmica, onde os perfis de energia de ativação do PVDF nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico foram calculados e avaliados para diferentes níveis de conversão.

5.2.2.2. Cinética de degradação térmica

O perfil de energia de ativação do PVDF nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico em diferentes tempos de exposição foi avaliado, visando um melhor entendimento de como o fluido afetou a estabilidade térmica e a cinética de degradação térmica deste polímero. Esta discussão foi fundamentada nos principais mecanismos de degradação térmica do PVDF, os quais foram brevemente revistos no **subitem 3.11.3**.

Para o PVDF deste trabalho, a cinética global do processo de perda de massa foi investigada utilizando experimentos de TG realizados nas taxas de aquecimento constantes de 5, 10, 20 e 40°C.min^{-1}, como mostrado na **Figura 62 (A)**. Na **Figura 62 (B)** são mostradas as curvas de DTG correspondentes, onde as temperaturas de pico de decomposição térmica foram incluídas.

Observa-se a partir da **Figura 62 (A)** que a temperatura T_{onset} desloca-se para valores maiores quando a taxa de aquecimento aumenta num mesmo nível de conversão, alterando também as curvas de DTG (**Figura 62B)**, como esperado, uma vez que o

material necessita absorver calor antes da sua decomposição. Logo, se a taxa de aquecimento aumenta, o material atinge temperaturas de decomposição maiores devido ao gradiente térmico, indicando a validade da metodologia. Assim, de acordo com o formalismo do método isoconversional de *Ozawa-Flynn-Wall* (método OFW), através da plotagem das curvas de ln β *versus 1/T*, a energia de ativação (E_a) do processo de degradação é obtida a partir da inclinação da reta resultante. A determinação da energia de ativação é crucial, uma vez que um valor constante de E_a em vários níveis de conversão (α) indica que a reação ocorre em um único estágio de decomposição. Por outro lado, mudanças em E_a com aumento do tempo de envelhecimento em etanol ou térmico ou em função do grau de conversão poderão indicar a ocorrência de mecanismos mais complexos de degradação térmica.

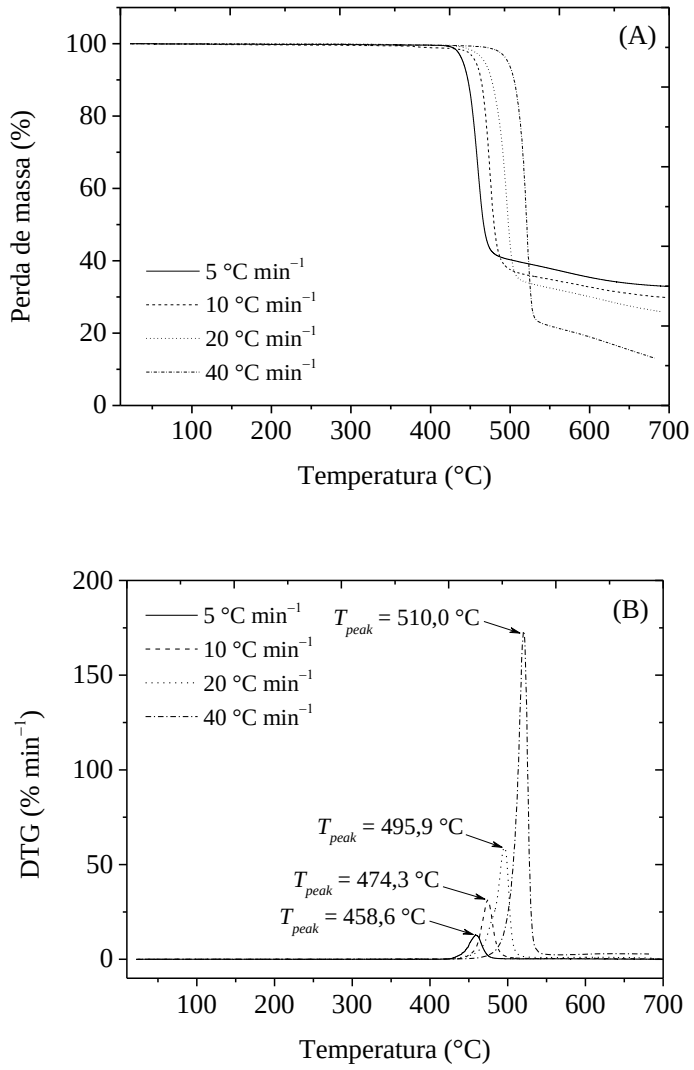


Figura 62 – Curvas de TG e DTG do PVDF não envelhecido realizadas em diferentes taxas de aquecimento.

O método OFW foi aplicado aos dados de TG do PVDF, e as energias de ativação foram calculadas para diferentes níveis de conversão durante o processo de degradação térmica, de acordo com a **Equação 32**. Os gráficos de OFW para o PVDF nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico durante diferentes tempos experimentais estão mostrados na **Figura 63 (A−D)**. Os valores de energia de ativação, calculados para os níveis de conversão na faixa de $5 < \alpha < 50\%$ foram obtidos com coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,9, indicando que o método OFW foi aplicado com êxito na avaliação da cinética de degradação térmica deste PVDF. Os valores de energia de ativação em função da conversão (α) estão resumidos na **Tabela 16** e ilustrados graficamente na **Figura 64**.

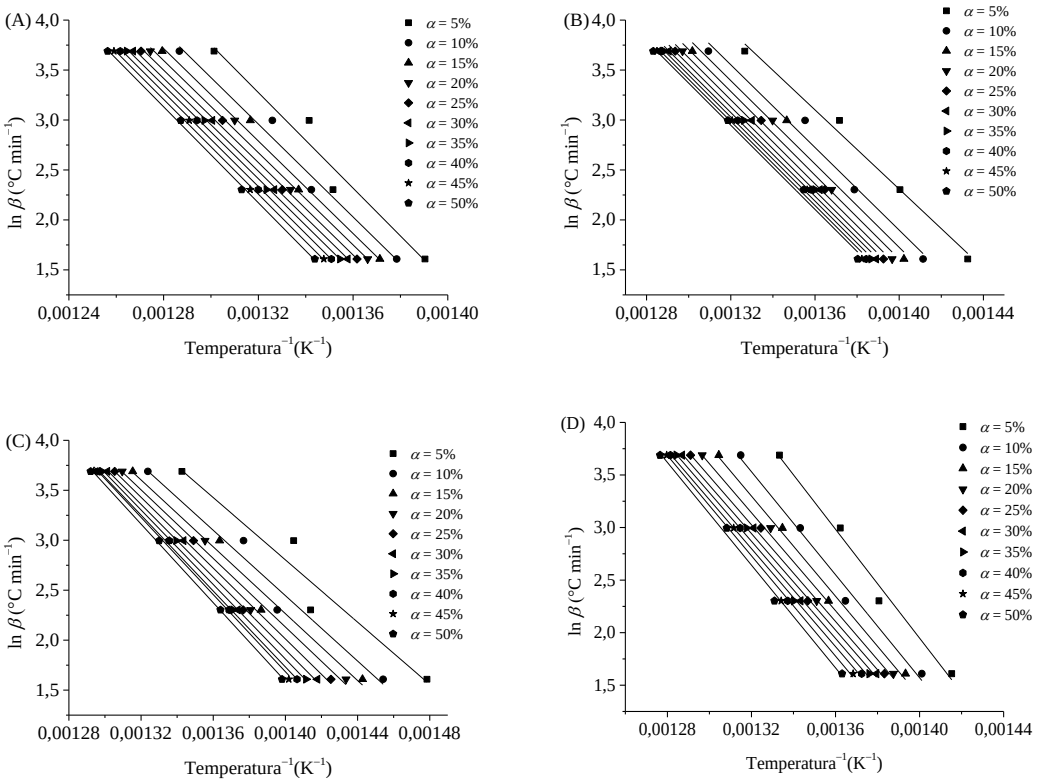


Figura 63 – Gráficos isoconversionais de *Ozawa-Flynn-Wall* para os dados de TG do PVDF nos estágios não envelhecido (A), e envelhecido em etanol por 30 dias (B) e 90 dias (C), e termicamente por 90 dias (D).

A **Figura 63 (A)** e **(B)** mostrou diferentes inclinações para o PVDF envelhecido em etanol em comparação com os gráficos do material não envelhecido ou envelhecido termicamente. Essas diferenças foram mais marcantes para o material envelhecido em etanol por 90 dias (**Figura 63C**). As linhas retas não paralelas da **Figura 63 (C)** indicam

que existem mudanças na energia de ativação principal do processo de degradação térmica nesta faixa de conversão, como pode ser conferido nos valores da **Tabela 16**. Por outro lado, o material que foi envelhecido termicamente (**Figura 63D**) apresentou seu comportamento geral semelhante ao do material não envelhecido. Estes resultados sugerem uma influência não negligenciável do envelhecimento em etanol, diferentemente do efeito do envelhecimento térmico.

Tabela 16 − Valores de energia de ativação (E_a) e seus respectivos níveis de conversão para o PVDF nos estágios não envelhecido, envelhecido em etanol por 30 e 90 dias e envelhecido termicamente por 90 dias.

Grau de conversão α (%)	PVDF virgem ($kJ.mol^{-1}$)	30 dias em etanol ($kJ.mol^{-1}$)	90 dias em etanol ($kJ.mol^{-1}$)	90 dias em estufa (amostra 1) ($kJ.mol^{-1}$)	90 dias em estufa (amostra 2) ($kJ.mol^{-1}$)
5	189,0	156,6	123,2	204,7	186,7
10	183,7	163,5	129,3	193,7	188,4
15	182,9	164,9	132,2	188,3	185,0
20	182,3	165,8	135,7	184,2	184,5
25	182,8	166,2	140,0	181,8	183,5
30	183,5	165,9	143,6	181,5	183,4
35	184,6	165,6	147,4	182,6	183,4
40	186,4	166,1	150,1	184,1	184,5
45	187,5	166,3	152,2	188,6	187,9
50	189,8	166,5	155,4	193,2	193,4
Média	185,3 ± 2,7	164,7 ± 3,0	140,9 ± 10,7	188,3 ± 7,3	186,1 ± 3,1

A **Tabela 16** mostra que os valores médios de energia de ativação do PVDF não envelhecido, considerando a faixa de $5 < \alpha < 50\%$, foi de ~ 185 $kJ.mol^{-1}$. Este valor de E_a é compatível com a literatura (LI e KIM, 2008, OUYANG, *et al.*, 2015), e permaneceu aproximadamente constante durante a degradação térmica na faixa de temperatura avaliada (**Figura 64**). Após o envelhecimento em etanol durante 90 dias, a E_a sofreu uma redução de 24%. Após 30 dias de envelhecimento, embora o perfil de energia de ativação tenha sido menos afetado, a E_a também se alterou, atingindo 11% de redução. Essas

reduções foram atribuídas ao efeito do etanol dentro do volume livre das cadeias amorfas do PVDF, como anteriormente relatado (**subitem 5.2.1.4**). Aparentemente, o envelhecimento em etanol favoreceu o processo de degradação principal, diminuindo a energia de ativação, i.e., o etanol atuou catalisando a degradação térmica de PVDF. Analisando estes resultados, foi proposto que o mecanismo predominante durante a degradação térmica do PVDF não foi exatamente o mesmo ocorrido após o envelhecimento em etanol e térmico.

Após o envelhecimento térmico, supõe-se que a degradação principal seguiu o mecanismo que é tradicionalmente relatado (BOTELHO *et al.*, 2008, ZULFICAR *et al.*, 1994, MONTAUDO *et al.*, 1986, O'SHEA *et al.,* 1990), i.e., ocorreu preferencialmente por cisões C−H, com liberação de moléculas de H−F abaixo da cadeia polimérica. Para este caso, os valores de energia de ativação permaneceram próximos ao valor do material não envelhecido, cerca de 185 kJ.mol^{-1}.

Por outro lado, após o envelhecimento em etanol, o estágio inicial de volatilização do etanol, previamente relatado, pareceu favorecer a degradação. Neste processo, as cisões parciais de ligações C−H de moléculas de etanol podem também ter contribuído para as eliminações de H−F no PVDF, pois estariam favorecendo o aumento do número de espécies radicalares aptas a reagir com átomos de H do PVDF, num processo que pode ter ocorrido por transferência de hidrogênio intra e/ou intermolecular, como proposto por SCHNEIDER, (1985). De acordo com este autor, após a transferência de hidrogênio intra e/ou intermolecular, cisões β (quebra da ligação covalente no segundo átomo de carbono do grupo repetitivo da cadeia polimérica) podem ocorrer nos polímeros vinílicos tais como o PVDF, levando à formação de diferentes tipos de fragmentos de cadeia. Deste modo, supõe-se que devido à menor energia de ligação gasta nas cisões C−C durante as cisões β (348 kJ.mol^{-1}), os valores médios de E_a foram consequentemente menores do que os valores do material não envelhecido ou envelhecido termicamente, conforme pode ser visto na **Tabela 16**.

A **Figura 64** e a **Tabela 16** mostram, adicionalmente, que os valores de E_a do PVDF envelhecido em etanol por 30 e 90 dias foram inferiores ao valor do material não envelhecido, e aumentaram ligeiramente com o aumento do grau de conversão. Esta variação ao longo do aumento do grau de conversão indica que mecanismos diferentes e simultâneos ocorrem após a exposição ao etanol e, consequentemente, a energia da degradação pode não permanecer constante, como de fato foi verificado. Assim, o processo de transferência de hidrogênios pode ter produzido diferentes fragmentos de

cadeia, de comprimentos e volatilidades também diferentes, os quais não são necessariamente voláteis na temperatura de sua formação, alterando o perfil de energia de degradação em cada nível sucessivo de conversão.

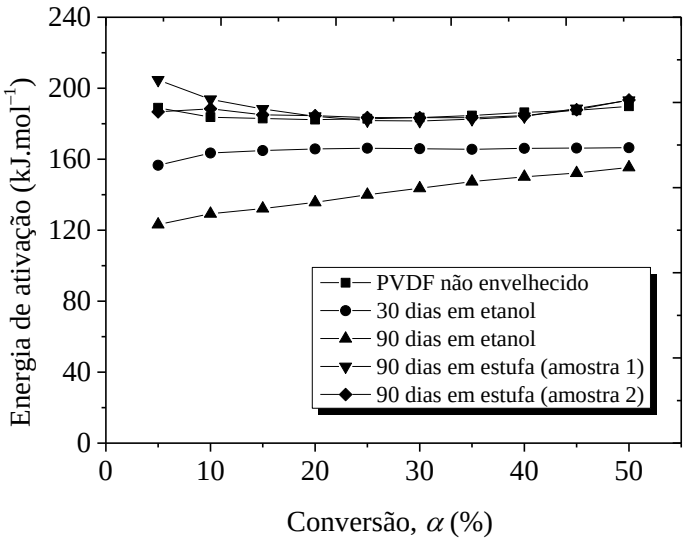


Figura 64 − Dependência da energia de ativação em função da extensão da conversão, obtida com o método OFW aplicado à decomposição térmica do PVDF nos estágios não envelhecido, envelhecido em etanol por 30 e 90 dias e termicamente por 90 dias.

Quando o PVDF envelhecido termicamente é considerado, a presença de etanol é inexistente. Consequentemente, apenas pequenas diferenças (ligeiros aumentos) foram verificadas nos valores de E_a, como mostrado na **Tabela 16**. Observa-se que após 90 dias de envelhecimento térmico, tais aumentos em E_a foram de apenas ~ 0,4−1,6%. A respeito da relação entre as condições de processamento do PVDF, a densidade de defeitos e a cinética de degradação térmica, foi relatado na literatura que a cristalinidade e o conteúdo de fases cristalinas presentes não são parâmetros relevantes para o processo de degradação térmica do PVDF (MENDES, *et al*., 2013, BOTELHO *et al.*, 2008), uma vez que a degradação ocorre em altas temperaturas (acima de 200°C), onde o material fundido perde totalmente seu histórico térmico. Por outro lado, o parâmetro densidade de defeitos, dado pela quantidade de moléculas com configurações cabeça-cabeça (BOTELHO *et al.*, 2008), é essencial para a descrição do processo de degradação térmica do polímero. Assim, mesmo que uma temperatura de *annealing* moderada tenha sido utilizada para este PVDF, processos secundários de cristalização podem ter ocorrido, conforme relatado para o PVDF e outros materiais submetidos à condições similares de envelhecimento (SILVA

et al., 2016a, CASTAGNET *et al.*, 2007). Assim, no caso presente, uma população mais homogênea de cristalitos nas lamelas cristalinas do material pode ter sido formada. Esta nova estrutura cristalina, mais concisa devido à menor densidade de defeitos, requereu portanto mais energia para a sua degradação térmica global, o que contribuiu para aumentar os valores de E_a do PVDF envelhecido termicamente por 90 dias, comparativamente ao material não envelhecido, como mostrado na **Tabela 16**. No entanto, como as diferenças são pequenas, os resultados indicam que o envelhecimento térmico na condição avaliada não desempenhou papel comprometedor no processo de degradação térmica deste material e, consequentemente, não foram verificadas limitações de aplicação.

5.2.2.3. Estimação de vida útil

Os valores de energia de ativação de *Arrhenius* obtidos pelo método OFW foram aplicados para construir as curvas de resistência térmica do PVDF nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e após o *annealing* por diferentes tempos experimentais. Estas curvas foram construídas de acordo com os procedimentos da norma ASTM (ASTM E1877, 2015). A partir destas curvas, o tempo de vida útil do material foi estimado para o PVDF em diferentes temperaturas de falha (T_f), selecionadas na faixa de 25 a 150°C. Estas são temperaturas nas quais o PVDF é normalmente utilizado. Ressalta-se que em casos práticos, a vida útil pode ser variável, uma vez que na maioria dos casos reais podem ocorrer múltiplos mecanismos durante a decomposição do material, com diferentes mecanismos dominantes em diferentes faixas de temperatura. Na presente avaliação, foi fixado um grau de conversão de α = 10%, e o tempo correspondente em que esta massa de polímero é degradada foi tomado como sendo o tempo de vida útil estimado, o qual foi calculado conforme a **Equação 33**.

A **Figura 65** mostra o comportamento de vida útil estimada para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos experimentais. A partir destes resultados, verifica-se que tanto o envelhecimento em etanol quanto o térmico alteram a vida útil do material, mas de maneiras diferenciadas. Enquanto o envelhecimento em etanol diminui a vida útil a uma temperatura fixa, após o *annealing* a tendência foi de aumento.

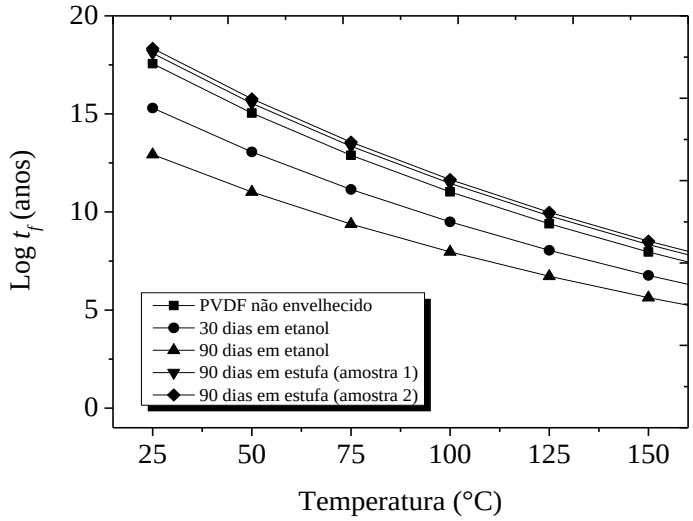


Figura 65 – Estimativa de vida útil para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por diferentes tempos de exposição e em diferentes temperaturas de falha.

Quando o PVDF é usado como camada interna de dutos termoplásticos multicamadas ou como revestimento para tubulações de aço ou tanques de armazenamento, a temperatura de uso precisa ser moderada, e.g., mantendo valores abaixo de 60°C para armazenamento e/ou transporte de etanol (SILVA *et al.*, 2016a, SILVA *et al.*, 2016b, KALLIO e HEDENQVIST, 2008). No presente estudo, considerando a temperatura de 25°C, o tempo de vida do PVDF foi de ~ 3,6 x 10^{17} anos, um tempo bastante elevado na condição avaliada. Após o envelhecimento por 30 e 90 dias em etanol, este valor se reduziu para 2,0 x 10^{15} e 8,5 x 10^{12} anos, respectivamente, indicando um efeito não negligenciável do fluido na vida útil do material, mesmo que todos estes tempos de vida sejam ainda bastante elevadas, i.e., o material pode ser usado sem qualquer problema na aplicação proposta. Adicionalmente, a **Figura 65** mostra que o aumento da temperatura provoca uma diminuição acentuada no tempo de vida do PVDF. No entanto, estas variações são esperadas porque curva de resistência térmica do polímero é fortemente dependente da temperatura de falha selecionada, i.e., o aumento da temperatura tende a diminuir a durabilidade do material. Por exemplo, quando T_f foi alterada de 25 para 60°C, o tempo de vida do material não envelhecido foi alterado de 3,6 x 10^{17} para 1,4 x 10^{14} anos, e após o envelhecimento em etanol por 30 e 90 dias a 60°C, os respectivos tempos de vida foram reduzidos para 1,8 x 10^{12} e 2,1 x 10^{10} anos, respectivamente.

Diferentemente do PVDF envelhecido em etanol, os materiais envelhecidos apenas termicamente não apresentaram reduções de seus tempos de vida útil. Pelo contrário, seus valores aumentaram ligeiramente com o *annealing*, como pode ser verificado na **Figura 65**, onde as curvas de vida útil de duas amostras diferentes do PVDF envelhecidas termicamente foram ligeiramente deslocadas para cima. A partir da **Figura 65**, e considerando T_f = 25°C, o tempo de vida útil do material não envelhecido foi alterado de uma década após 90 dias de *annealing*, i.e., de 3,6 x 10^{17} para 1,2 x 10^{18} anos para a amostra 1, e para a amostra 2, um aumento de magnitude similar foi verificado, de 3,6 x 10^{17} para 2,2 x 10^{18} anos. Do mesmo modo, considerando a temperatura de falha de 60°C, os valores de tempo de vida útil do PVDF não envelhecido foram alterados de 1,4 x 10^{14} para 4,2 x 10^{14} e 7,0 x 10^{14}, respectivamente, quando as amostras 1 e 2 foram consideradas.

Adicionalmente, os resultados da **Figura 65** indicam que, mesmo quando os materiais são expostos a temperaturas muito elevadas, tais como 130°C, o tempo de vida foi de ~ 1,2 x 10^{9} anos para o material não envelhecido, e os valores de 5,9 x 10^{7} e 3,1 x 10^{6} foram atingidos para as amostras de PVDF envelhecidas pelos tempos de 30 e 90 dias em etanol, respectivamente. Estes resultados indicam claramente que este PVDF é um material excepcionalmente durável para esta aplicação, mesmo se exposto a temperaturas elevadas, como 130°C. Entretanto, é importante ressaltar que estas análises de TG foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio e sem considerar nenhum tipo adicional de interferência mecânica, elétrica ou ambiental durante o envelhecimento. No entanto, o estabelecimento de outras condições experimentais a serem avaliadas depende do interesse específico da aplicação, bem como das particularidades estruturais do material que será considerado.

5.2.3. Conclusões parciais – Parte 2

As conclusões parciais obtidas nesta parte do trabalho foram:

− Os resultados de DMTA indicaram que a temperatura individualmente não afetou o comportamento termomecânico do material, diferentemente do ocorrido quando sua ação foi combinada com etanol, onde foram verificadas perdas de performance mecânica e de durabilidade;

− O etanol absorvido pelo PVDF provocou um efeito plastificante na sua fase amorfa, resultando em um decréscimo de 16−29% nos valores de *E'*;

− Supostamente, a difusão de etanol para o PVDF aconteceu preferencialmente na fase amorfa restrita. Por esta razão, embora a T_g tenha permanecido em torno de − 40°C, a T'_g decresceu significativamente devido ao seu menor volume livre, o qual foi ocupado pelo etanol;

− As curvas mestre de *E'* geradas nas temperaturas de 25 e 30°C cobriram uma ampla faixa de frequências, de 10^{-15} até $10^{27,5}$ Hz. Após o envelhecimento em etanol, estas curvas sofreram reduções consideráveis em *E',* as quais foram melhor expressadas na faixa de frequência de 10^{-5} até $10^{12,5}$ Hz, e indicaram perda de durabilidade do material;

− As modificações nas propriedades termomecânicas do material após o envelhecimento em etanol, embora não negligenciáveis, não foram consideradas suficientes para indicar inapropriação deste PVDF para a aplicação proposta;

− Por análise termogravimétrica percebeu-se que o efeito do etanol combinado com a temperatura causou mudanças nos parâmetros de degradação térmica e na vida útil do material;

− Após o envelhecimento em etanol, a estabilidade térmica foi reduzida, deslocando as temperaturas de T_{onset} e T_{peak} para valores menores. A energia de ativação da degradação principal também sofreu redução. Foi proposto que o etanol atuou favorecendo a degradação térmica pela quebra da cadeia principal, pois estaria contribuindo para a ocorrência de cisões C−C em carbonos β devido a geração de maior quantidade de radicais por transferências de hidrogênio intra e/ou intermoleculares;

− Embora a vida útil do PVDF determinada por termogravimetria tenha decrescido de até 5 décadas após o envelhecimento em etanol, o valor ainda permaneceu elevado, indicando uma alta durabilidade do material para a aplicação proposta.

5.3. PARTE III − CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.3.1. Ensaio de compressão

A avaliação das propriedades mecânicas por tensão-deformação colaborou para o entendimento do comportamento mecânico do material frente à exposição ao etanol e ao envelhecimento térmico. A realização dos testes de compressão passou inicialmente pelo ajuste de uma metodologia experimental visando determinar uma velocidade de ensaio cuja taxa de deformação fosse da mesma ordem de grandeza do que a taxa de deformação dos ensaios de indentação instrumentada, visando uma posterior correlação entre a tensão limite de escoamento obtida pelas duas técnicas.

A **Tabela 17** apresenta os valores de taxa de deformação calculados para os indentadores Berkovich e esférico, considerando as cargas de 100−1000 mN, *dP/dt* de 600 mN.min^{-1} e tempo de permanência de 120 s na carga máxima. Esta condição foi a mesma utilizada posteriormente para caracterizar o material. Os valores de taxa de deformação foram calculados de acordo com a **Equação 56** (DOERNER e NIX, 1986, OLIVEIRA *et al.*, 2014), onde *c* é uma constante usualmente igual 1 (OLIVEIRA *et al.*, 2014), *h* é a deformação instantânea e *dh/dt* é o deslocamento do indentador.

$$\dot{\varepsilon} = c\left(\frac{1}{h}\frac{dh}{dt}\right) \tag{56}$$

Nota-se pela **Tabela 17**, que as taxas de deformação desenvolvidas pelo indentador esférico foram superiores àquelas produzidas pelo indentador Berkovich, tanto no carregamento quanto no descarregamento do indentador. Adicionalmente, observa-se que foram desenvolvidas taxas de deformação mais elevadas na etapa de carregamento para os dois tipos de indentadores, o que ocorre porque o indentador deforma a amostra elasticamente e plasticamente nesta etapa e, ao descarregar, apenas a deformação elástica é recuperada. No entanto, para ambos os casos, a taxa de deformação durante o descarregamento foi da ordem de 10^{-3} s^{-1}.

Tabela 17 – Taxas de deformação desenvolvidas no carregamento e descarregamento dos indentadores Berkovich e esférico sobre o PVDF não envelhecido.

Indentador Berkovich		
Carga máxima (mN)	Taxa de deformação (carregamento, s^{-1})	Taxa de deformação (descarregamento, s^{-1})
100	6,67 a 5,54 x 10^{-2}	7,1 x 10^{-3} a 6,6 x 10^{-3}
200	5,87 a 3,66 x 10^{-2}	6,6 x 10^{-3} a 5,8 x 10^{-3}
300	5,24 a 2,55 x 10^{-2}	6,2 x 10^{-3} a 5,2 x 10^{-3}
400	4,74 a 2,02 x 10^{-2}	5,8 x 10^{-3} a 4,7 x 10^{-3}
500	4,33 a 1,69 x 10^{-2}	5,5 x 10^{-3} a 4,3 x 10^{-3}
600	4,00 a 1,47 x 10^{-2}	5,2 x 10^{-3} a 3,9 x 10^{-3}
700	3,70 a 1,29 x 10^{-2}	4,9 x 10^{-3} a 3,6 x 10^{-3}
800	3,42 a 1,11 x 10^{-2}	4,6 x 10^{-3} a 3,4 x 10^{-3}
900	3,12 a 1,01 x 10^{-2}	4,5 x 10^{-3} a 3,2 x 10^{-3}
1000	2,97 a 0,87 x 10^{-2}	4,1 x 10^{-3} a 2,9 x 10^{-3}
Indentador Esférico		
Carga máxima (mN)	Taxa de deformação (carregamento, s^{-1})	Taxa de deformação (descarregamento, s^{-1})
100	6,82 a 6,48 x 10^{-2}	7,3 x 10^{-3} a 6,8 x 10^{-3}
200	5,95 a 3,98 x 10^{-2}	6,7 x 10^{-3} a 5,9 x 10^{-3}
300	5,36 a 2,83 x 10^{-2}	6,3 x 10^{-3} a 5,3 x 10^{-3}
400	4,86 a 2,24 x 10^{-2}	6,0 x 10^{-3} a 4,8 x 10^{-3}
500	4,44 a 1,85 x 10^{-2}	5,7 x 10^{-3} a 4,4 x 10^{-3}
600	4,07 a 1,54 x 10^{-2}	5,3 x 10^{-3} a 4,0 x 10^{-3}
700	3,76 a 1,33 x 10^{-2}	5,0 x 10^{-3} a 3,7 x 10^{-3}
800	3,49 a 1,19 x 10^{-2}	4,8 x 10^{-3} a 3,4 x 10^{-3}
900	3,26 a 1,04 x 10^{-2}	4,5 x 10^{-3} a 3,2 x 10^{-3}
1000	3,07 a 0,95 x 10^{-2}	4,4 x 10^{-3} a 3,0 x 10^{-3}

A **Tabela 18** mostra as taxas de deformação desenvolvidas no teste de tensão-deformação em compressão do PVDF não envelhecido e ensaiado nas velocidades de 1,3, 13 e 50 mm.min^{-1}. Observa-se que na velocidade de 13 mm.min^{-1} a taxa de deformação teve uma ordem de grandeza similar àquela obtida durante a etapa de descarregamento do ensaio de indentação, i.e., 10^{-3} s^{-1}. Dessa forma, a velocidade de 13 mm.min^{-1} foi adotada para realizar os demais testes de tensão-deformação em compressão.

Tabela 18 – Taxas de deformação desenvolvidas no teste de tensão-deformação em compressão do PVDF não envelhecido e ensaiado em diferentes velocidades.

Velocidade de 1,3 mm/min	**Taxa de deformação (s^{-1})**
CP1	$8{,}46 \times 10^{-4}$
CP2	$8{,}48 \times 10^{-4}$
CP3	$8{,}46 \times 10^{-4}$
CP4	$8{,}53 \times 10^{-4}$
Média	$8{,}48 \times 10^{-4}$
Velocidade de 13 mm/min	**Taxa de deformação (s^{-1})**
CP1	$8{,}50 \times 10^{-3}$
CP2	$8{,}53 \times 10^{-3}$
CP3	$8{,}55 \times 10^{-3}$
Média	$8{,}53 \times 10^{-3}$
Velocidade de 50 mm/min	**Taxa de deformação (s^{-1})**
CP1	$3{,}27 \times 10^{-2}$
CP2	$3{,}28 \times 10^{-2}$
CP3	$3{,}27 \times 10^{-2}$
Média	$3{,}27 \times 10^{-2}$

Uma vez selecionada a taxa de carregamento de 13 $mm.min^{-1}$, os ensaios mecânicos de tensão-deformação compressiva do PVDF foram realizados para o material não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente nos tempos de 30−180 dias e na temperatura de 60°C. As curvas de tensão-deformação compressivas para cada situação e tempo de exposição podem ser vistas nas **Figuras 66 (A−D)** e **67 (A−D)**. Já a **Figura 68 (A)** e **(B)** apresenta as curvas do material de forma conjunta, após os diferentes tempos de envelhecimento em etanol ou *annealing*. A **Tabela 19** apresenta os valores das propriedades mecânicas determinadas a partir dos ensaios: o módulo de elasticidade em compressão (E_c) e a tensão limite de escoamento (σ_y), determinados pelo método do intercepto das linhas tangentes, conforme WARD e SWEENEY (2004), e a deformação no limite de escoamento (ε_y, %).

Observa-se nas **Figuras 66** e **67**, que o PVDF ensaiado em tensão-deformação compressiva não apresentou empescoçamento ao passar da região de deformação elástica para a plástica, como esperado. Além disso, as amostras tiveram comportamento uniforme, facilitando a determinação das propriedades mecânicas do material.

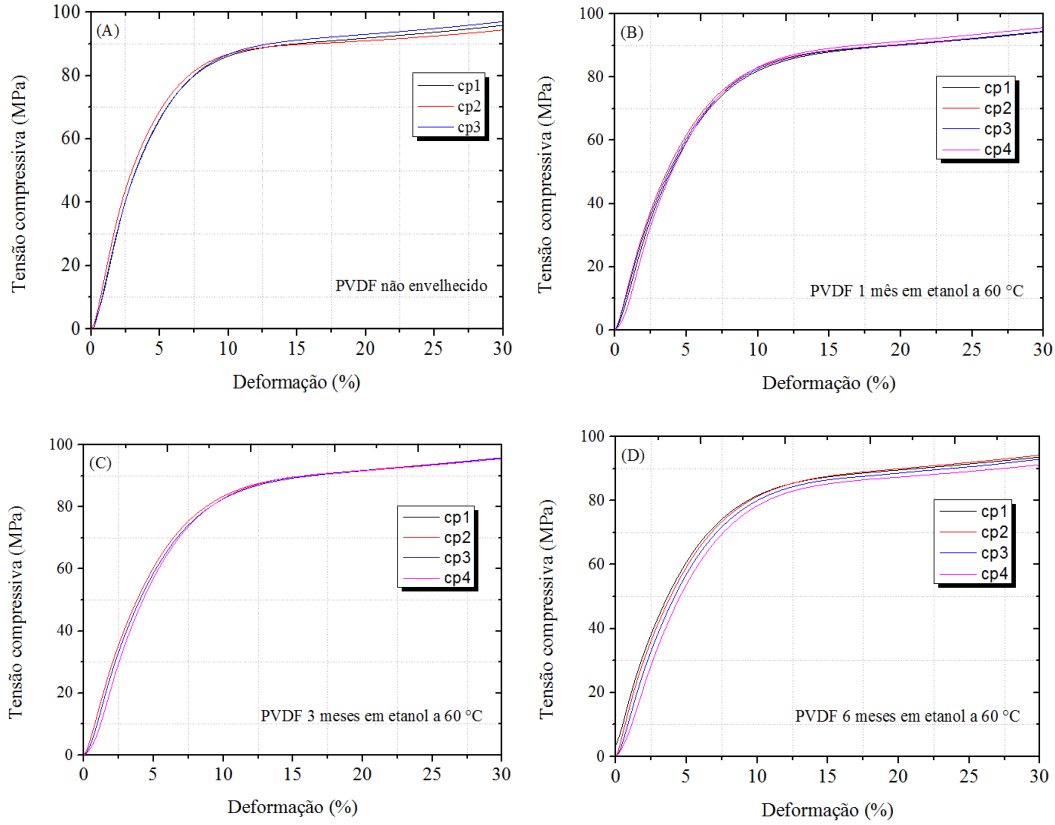


Figura 66 – Curvas de tensão-deformação para as amostras de PVDF não envelhecido (A), e envelhecido em etanol a 60°C por 30 dias (B), 90 dias (C) e 180 dias (D).

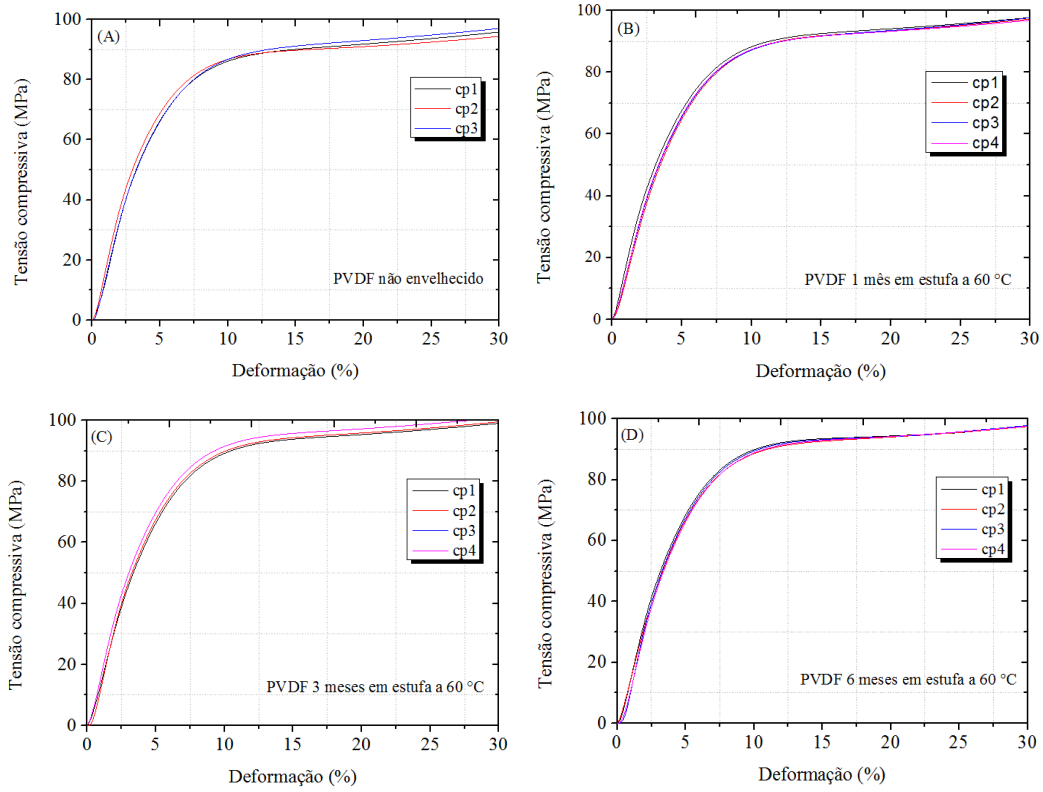


Figura 67 – Curvas de tensão-deformação das amostras de PVDF não envelhecido (A), e envelhecido em estufa a 60°C por 30 dias (B), 90 dias (C) e 180 dias (D).

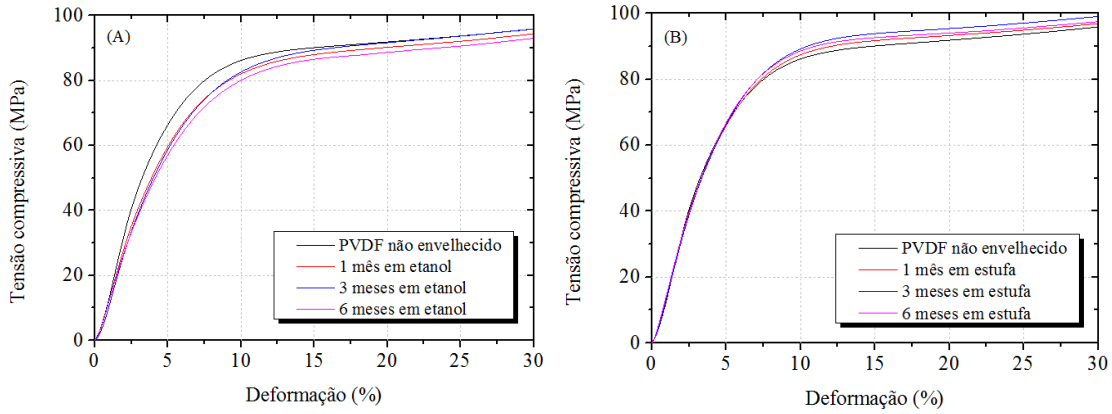


Figura 68 − Curvas conjuntas de tensão-deformação das amostras de PVDF após diferentes tempos de envelhecimento em etanol (A) ou *annealing* (B).

É possível observar pela **Tabela 19** e pela **Figura 66 (A)**, que houve uma redução dos valores de módulo de elasticidade dos materiais envelhecidos em etanol em relação ao material não envelhecido. Essa redução de valores foi significativa, conforme apontado pela análise ANOVA e por Testes LSD de *Fisher* (**Anexo 1**), onde foi verificado que os valores de módulo elástico dos materiais envelhecidos decresceram em função da progressão do tempo de envelhecimento, sendo diferentes entre si e também diferentes em relação ao valor do módulo do material não envelhecido. Em termos percentuais, o módulo elástico reduziu 19,9%, 27,0% e 32,7% para os materiais envelhecidos em etanol a 60°C por 30, 90 e 180 dias, respectivamente. Esse fato possivelmente está associado ao efeito plastificante do fluido, como anteriormente relatado na discussão do módulo de armazenamento do DMTA, onde foi explicado que houve provavelmente uma redução das forças intermoleculares nas cadeias da fase amorfa após a absorção de etanol. Observou-se adicionalmente que as reduções de módulo foram mais acentuadas nos primeiros 30 dias. A partir de então, o módulo continuou a decrescer com a progressão do tempo de envelhecimento, porém, em taxas de reduções inferiores àquela ocorrida nos primeiros 30 dias de exposição.

Diferentemente, quando o material foi envelhecido apenas termicamente (**Tabela 19** e **Figura 69)**, a análise estatística (ANOVA e testes LSD de *Fisher*, **Anexo 1**) revelou que o material não foi influenciado pelo tempo de envelhecimento, pois não houve diferenças em relação ao material não envelhecido. Como foi avaliado previamente por DSC e DRX, o incremento do grau de cristalinidade em função da progressão do tempo de envelhecimento foi pequeno, o que não surtiu efeito significativo sobre o módulo de *Young* em compressão.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente a 60°C por tempos de 30−180 dias.

Condição do PVDF	Módulo elástico (E_c, MPa)	Tensão limite de escoamento (σ_y, MPa)	Deformação (ε_y, %)
Não envelhecido	1717,60 ± 31,47 (1,83)	87,83 ± 0,68 (0,77)	5,00 ± 0,53 (10,60)
1 Mês em etanol	1374,58 ± 49,43 (3,60)	85,67 ± 0,66 (0,77)	7,40 ± 0,14 (1,89)
3 Meses em etanol	1253,19 ± 63,88 (5,10)	87,73 ± 0,79 (0,90)	7,82 ± 0,46 (5,88)
6 Meses em etanol	1156,45 ± 75,56 (6,53)	84,54 ± 0,38 (0,45)	7,74 ± 0,30 (3,87)
1 Mês estufa	1706,62 ± 45,84 (2,69)	89,81 ± 0,98 (1,09)	6,06 ± 0,48 (7,92)
3 Meses estufa	1781,38 ± 127,34 (7,15)	92,21 ± 1,37 (1,49)	6,33 ± 0,13 (2,05)
6 Meses estufa	1718,02 ± 154,52 (8,99)	91,89 ± 0,79 (0,86)	6,35 ± 0,48 (7,56)

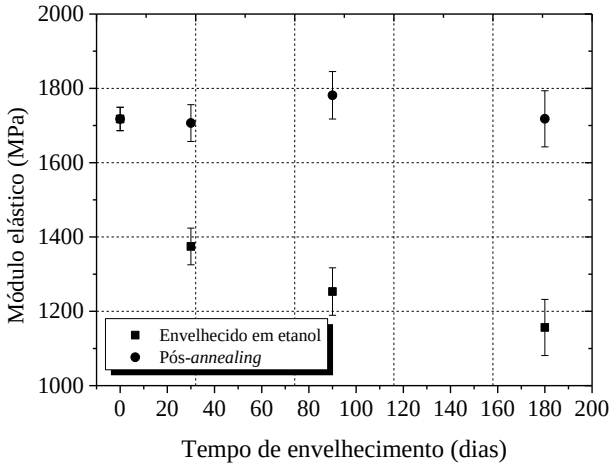


Figura 69 – Variação do módulo de elasticidade do PVDF envelhecido em etanol e termicamente, ambos a 60°C, durante os tempos de 30−180 dias de exposição.

Adicionalmente, as propriedades mecânicas tensão limite de escoamento (σ_y, MPa) e a deformação no limite escoamento (ε_y, %) foram calculadas, como pode ser visto na **Tabela 19**. A análise estatística mostrou que, assim como ocorrido na análise do módulo elástico, houve um comportamento diferenciado após o envelhecimento em etanol e térmico. Após a exposição ao etanol observou-se uma tendência significativa de redução da tensão limite de escoamento com a progressão do tempo de envelhecimento, conforme mostra a ANOVA e os testes LSD de *Fisher* do **Anexo 1**. Essa queda da resistência mecânica pode estar associada ao inchamento do material e ao consequente afastamento de cadeias, ocasionando o efeito plastificante na estrutura do material.

Por outro lado, após o *annealing* as amostras envelhecidas por 30, 90 e 180 dias apresentaram uma tendência de aumento da tensão limite de escoamento quando comparadas à amostra não envelhecida, porém, não houve mudanças significativas dos valores de σ_y entre os próprios períodos de envelhecimento (**Anexo 1**). OLIVEIRA (2014) relatou em uma situação semelhante, que o aumento da tensão limite de escoamento pode estar associado a um rearranjo de cadeias da fase amorfa, resultando em um nível energético mais estável, o qual ocorre devido ao efeito térmico prolongado.

O efeito térmico também explica a razão pela qual os valores de deformação no limite de escoamento dos materiais envelhecidos foram superiores à deformação do material não envelhecido, como mostrado na **Tabela 19**.

5.3.2. Homogeneidade superficial da região de indentação

A primeira averiguação feita antes de dar início aos testes de caracterização mecânica do PVDF por microindentação instrumentada foi a checagem da homogeneidade superficial e da normalidade dos dados dessa medida. O material, após a moldagem, não era perfeitamente liso e isento de defeitos, porém, apresentava grandes áreas uniformes propícias ao teste de indentação, tal como mostrado na **Figura 70**, que apresenta uma matriz de 12 indentações Berkovich sobre o PVDF não envelhecido.

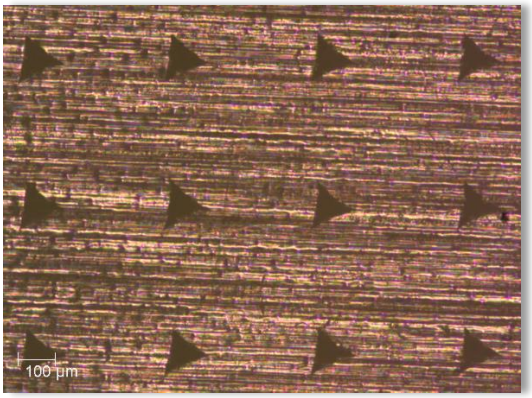


Figura 70 – Disposição de uma matriz de 12 indentações Berkovich sobre a superfície do PVDF não envelhecido.

Sabe-se que quando a rugosidade e a quantidade de defeitos são grandes, isto se torna uma questão relevante em indentação (FISCHER-CRIPPS, 2011). A rugosidade pode levar a erros na determinação da área de contato entre o indentador e o corpo de prova, uma vez que a área de contato é medida indiretamente a partir da profundidade de

penetração. O efeito geral da rugosidade superficial é reduzir a pressão média de contato pelo aumento do raio de contato. Assim, para uma dada carga *P* do indentador, a profundidade de penetração é reduzida, afetando o valor do módulo calculado (FISCHER-CRIPPS, 2011).

Os diagramas de caixa (*boxplots*) da **Figura 71 (A)** e **(B)** revelam que os valores de módulo elástico e de microdureza variam quando se comparam os valores obtidos para tempos de permanência de zero e 120 segundos para um mesmo tipo de indentador. Ocorrem diferenças também quando se comparam os dois tipos de indentadores para os mesmos tempos de ensaios, conforme averiguado pela análise ANOVA e por Testes LSD de *Fisher* apresentados no **Anexo 1.** Isso pode ser explicado pela diferença de geometria dos dois tipos de indentadores, que resulta em diferentes áreas de contato projetadas. Além disso, forma-se um campo de distribuição de tensão diferenciado sob o volume de material afetado pela ponta do indentador em cada caso, o que leva a deformações elásticas, plásticas e viscoelásticas diferentes para cada situação. Posteriormente, esta discussão será retomada, mas, a princípio, o maior volume afetado na indentação esférica e as áreas projetadas relativamente grandes explicam o menor módulo elástico medido com esta modalidade de indentador.

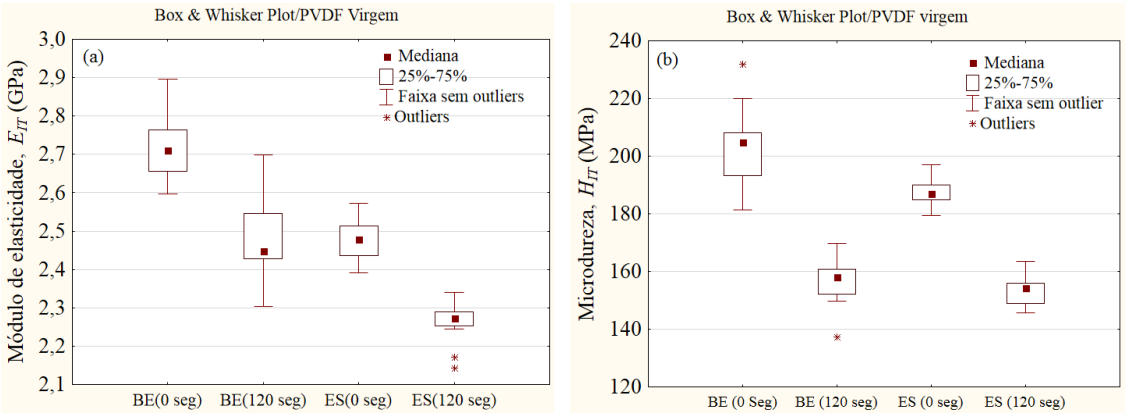


Figura 71 – Módulo de elasticidade (a) e microdureza (b) obtidos com os indentadores Berkovich (BE) e esférico (ES) em 0 e 120 s.

Observando o resultado da **Figura 71 (A)** e **(B)**, é possível notar que o módulo elástico é maior nas análises feitas sem tempo de pausa, comparativamente aquelas realizadas com o tempo de 120 segundos, quando se utilizou tanto o indentador Berkovich quanto o esférico. Este comportamento se justifica porque o tempo de pausa de 120 segundos permite ao material eliminar o efeito do carregamento antes de responder

elasticamente no momento do descarregamento do indentador, levando à redução do módulo de elasticidade. Ao mesmo tempo, há aumento da área projetada, contribuindo para a redução do valor da microdureza instrumentada.

Com relação à dispersão dos dados para cada tipo de indentador, o que se observou foi que no caso do módulo de elasticidade obtido com o indentador Berkovich, a caixa de *boxplot* gerada com 120 segundos foi mais longa do que aquela obtida em zero segundos, o que indicou uma maior dispersão dos dados em 120 segundos, embora em ambos os tempos de análise não houve a presença de *outliers*. Já no caso do uso do indentador esférico, a caixa gerada para o módulo medido em zero segundos teve maior dispersão, mas também sem apresentar *outliers*, enquanto que a caixa de 120 segundos, apesar da menor dispersão, apresentou dois *outliers*, os quais devem ser removidos do conjunto de dados.

Em relação à dispersão dos dados de microdureza do PVDF (**Figura 71B**), observou-se que o indentador Berkovich gerou um *boxplot* com comprimento de caixa maior para o grupo de medidas realizadas no tempo de permanência de zero segundos, indicando uma maior dispersão dos dados em relação à medida a 120 segundos. Neste caso, observou-se a presença de um *outlier* para cada tempo empregado. Já no caso do indentador esférico, os resultados mostram que a microdureza do PVDF apresentou pouca dispersão de valores, o que foi evidenciado pelo pequeno comprimento das caixas de *boxplot*, não havendo a presença de *outliers* nessa situação.

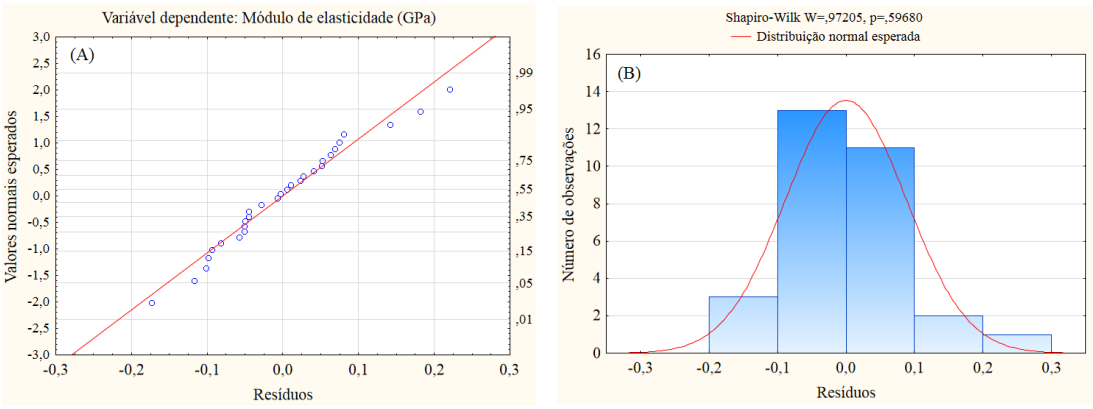
A **Tabela 20** mostra que os valores de módulo de elasticidade e de microdureza instrumentada apresentaram coeficientes de variação baixos (muito inferiores a 30%), indicando que, de uma forma geral, os dados são de boa qualidade, pois têm pouca incidência de *outliers* e baixa dispersão de valores.

Adicionalmente, em ambos os casos avaliados, incluindo as situações em que foram identificados e eliminados *outliers*, os dados apresentaram distribuição normal de valores, a qual foi constatada pela avaliação dos gráficos de probabilidade normal de resíduos e pelo teste da normalidade de *Shapiro-Wilk*. Também foi verificado que os dados satisfazem à condição de variância constante (gráfico de resíduos *versus* valores previstos) e homogeneidade de variância (teste de *Cochran* para homogeneidade de variância). Um exemplo desta análise pode ser visualizado na **Figura 72 A−C**, que apresenta um gráfico de probabilidade normal de resíduos acompanhado do resultado de um teste de *Shapiro-Wilk* para comprovação da normalidade, e de um Teste de *Cochran*

para certificação da homogeneidade das variâncias. Esta foi uma constatação importante para dar sequenciamento às outras etapas de avaliação do material com a técnica de indentação instrumentada.

Tabela 20 − Dispersão de valores de módulo elástico e microdureza do PVDF não envelhecido.

Indentador	Tempo (s)	Média, E_{IT} (GPa)	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
Berkovich	Zero	2,71	2,60	2,90	0,08	2,95
	120	2,47	2,30	2,70	0,10	4,03
Esférico	Zero	2,48	2,39	2,57	0,05	2,01
	120	2,28	2,25	2,34	0,02	0,88
Indentador	Tempo (s)	Média, H_{IT} (MPa)	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
Berkovich	Zero	200,39	181,35	220,05	10,70	5,34
	120	158,03	149,62	169,82	6,39	4,04
Esférico	Zero	187,75	179,47	196,98	4,91	2,61
	120	153,82	145,79	163,46	5,11	3,33



(C)

	Teste de homogeneidade de variâncias (Spreadsheet5) Effect: "Tempo (seg.)"				
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Módulo de elasticidade (GPa)	1,619080	0,618187	0,777158	1	0,378012

Figura 72 − Gráfico de probabilidade normal de resíduos para a variável módulo de elasticidade do PVDF medida com o indentador Berkovich (A). Histograma de resíduos do teste de *Shapiro-Wilk* para a variável módulo de elasticidade (B). Teste de *Cochran* para certificação da homogeneidade da variância (C).

5.3.3. Teste de indentação instrumenta (TII)

A indentação instrumentada tem se destacado na área de caracterização de materiais, dentre eles, os poliméricos, devido a uma série de fatores, incluindo a facilidade e rapidez de análise quando conhecidas e ajustadas as condições experimentais para um material específico, e a requisição de pequeno volume de amostra, por ser um ensaio localizado, além de permitir diferentes regimes de carregamento numa mesma amostra.

No entanto, apesar de sua versatilidade tecnológica, o uso da TII no estudo de propriedades mecânicas de polímeros (módulo elástico e dureza) não é uma tarefa trivial devido ao comportamento viscoelástico intrínseco destes materiais, o qual é influenciado pelos parâmetros do ensaio, tais como o tipo de indentador empregado, o tempo de permanência do indentador na carga máxima (efeito da fluência), a temperatura, a carga máxima e a taxa ou velocidade de carregamento e descarregamento do indentador. Os efeitos destes parâmetros precisam ser conhecidos e devidamente controlados num experimento de TII, uma vez que diferentes condições de ensaio podem levar a diferentes valores das propriedades, o que dificulta a interpretação dos mesmos e a comparação com resultados da literatura. Não obstante, a própria heterogeneidade natural da superfície dos materiais pode causar dispersão de valores e, portanto, é importante sempre analisar estatisticamente os dados. Ademais, é possível ocorrer sobrecarga (*overshoots*) no valor da carga máxima determinada nos ensaios durante a etapa de carregamento do indentador, o que ocorre devido ao controle do equipamento. Em ensaios de fluência, onde cargas baixas são empregadas, é possível também a ocorrência de *undershoots* de carga máxima, i.e., o indentador pode ter dificuldade em atingir a carga selecionada.

Dessa forma, foi definido como crucial neste trabalho analisar os parâmetros taxa de carregamento (mantida a mesma para o descarregamento), carga máxima e tempo de permanência do indentador na carga máxima, afim de conhecer a sensibilidade do material frente à condição de ensaio.

Adicionalmente e tão importante quanto nessa metodologia de análise, foi estabelecer inicialmente um limite de parâmetros para o material não envelhecido, onde fossem conhecidos e minimizados os *overshoots* em carga máxima devido a variações de taxa de carregamento e também os *overshoots* de carga máxima devido a variações da própria carga máxima. *Overshoots* ou *undershoots* em níveis acentuados podem afetar negativamente o ensaio de TII porque alteram os valores de área projetada, influenciando dessa forma na qualidade dos resultados.

Após o estabelecimento da metodologia, as propriedades mecânicas do PVDF envelhecido no etanol e termicamente em diferentes tempos de exposição (30−180 dias) foram investigadas utilizando a técnica de indentação instrumentada com um dos indentadores, o piramidal (Berkovich) ou o esférico. Para tal, foi utilizado o método matemático de OLIVER e PHARR (OLIVER e PHARR, 1992 e OLIVER e PHARR, 2004), discutido na revisão bibliográfica deste trabalho (**subitem 3.12.1**).

5.3.3.1. Identificação do comportamento viscoelástico

O comportamento viscoelástico do PVDF foi inicialmente identificado pela plotagem de curvas de indentação em três diferentes taxas de carregamento (200, 600 e 1000 $mN.min^{-1}$) até uma força máxima de 300 mN mantida por 120 s, como poder ser visto na **Figura 73 (A)** e **(B)**, as quais correspondem respectivamente ao PVDF ensaiado com os indentadores Berkovich e esférico.

A **Figura 73 (A)** e **(B)** mostra que para ambos os tipos de indentadores, uma resposta viscoelástica é prontamente observada, i.e., à medida que a taxa de carregamento aumenta, a rigidez do material e a inclinação da curva de descarregamento aumentam, e menor é o tempo para o indentador atingir a carga máxima. Consequentemente, o polímero, pelo comportamento dependente do tempo, comporta-se como um material mais rígido devido ao menor tempo para as cadeias relaxarem. Dessa forma, a profundidade diminui devido ao aumento do módulo elástico, como pode ser visto na **Tabela 21.** Os valores de módulo elástico e profundidade de indentação foram avaliados estatisticamente para checar se a diferença dos resultados era significativa. Após a avaliação pela tabela ANOVA e pelos testes LSD de *Fisher* (**Anexo 1**), foi possível notar que existiu diferença significativa entre a maioria dos valores de E_{IT} e $h_{máx}$ comparados cada um deles nas diferentes taxas de carregamento, tanto para o caso do indentador Berkovich quanto para o esférico. No caso do indentador Berkovich, quando a taxa de carregamento passou de 200 para 1000 $mN.min^{-1}$, o incremento observado no módulo elástico foi de 13,3%, ao passo que a redução na profundidade máxima foi de 4,4%. Para o caso do indentador esférico, quando a taxa de carregamento passou de 200 para 1000 $mN.min^{-1}$, o incremento observado no módulo elástico foi de 4,5%, ao passo que a redução na profundidade máxima foi de 2,8%.

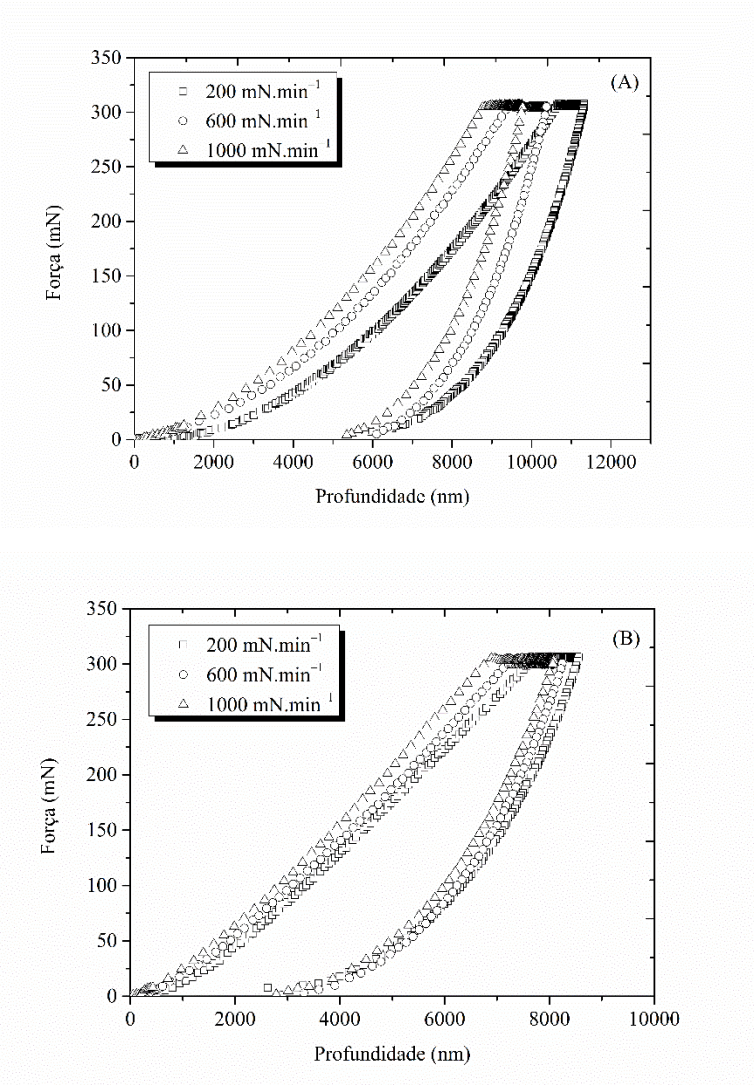


Figura 73 – Curvas de indentação do PVDF não envelhecido realizadas em diferentes taxas de carregamento (200, 600 e 1000 mN.min^{-1}) com os indentadores Berkovich (A) e esférico (B).

Tabela 21 – Influência da taxa de carregamento (*dP/dt*) sobre E_{IT} e $h_{máx}$ para os indentadores Berkovich e esférico.

Indentador Berkovich		
dP/dt (min.min^{-1})	$E_{IT,}$ (GPa)	$h_{máx}$ (μm)
200	2,33 ± 0,09 (3,86)	10,80 ± 0,25 (2,31)
600	2,52 ± 0,09 (3,57)	10,34 ± 0,23 (2,22)
1000	2,64 ± 0,13 (4,92)	10,32 ± 0,35 (3,39)

Tabela 21 – Influência da taxa de carregamento (*dP/dt*) sobre E_{IT} e $h_{máx}$ para os indentadores Berkovich e esférico (continuação).

Indentador Esférico		
dP/dt (min.min^{-1})	$E_{IT,}$ (GPa)	$h_{máx}$ (μm)
200	2,21 ± 0,06 (2,71)	8,70 ± 0,15 (1,72)
600	2,28 ± 0,07 (3,07)	8,61 ± 0,37 (4,30)
1000	2,31 ± 0,07 (3,03)	8,46 ± 0,27 (3,19)

5.3.3.2. *Overshoots* de carga máxima devido à variação de taxa de carregamento (*dP/dt*)

Nesta etapa, o tempo de pausa foi escolhido com base na literatura (ALCHIKH *et al.*, 2010a, TANG *et al.*, 2011, OLIVEIRA *et al.*, 2014) e fixado em 120 segundos. A taxa de carregamento (*dP/dt*) variou de 200 a 12000 mN.min^{-1}, sendo estes valores fixados tanto no carregamento quanto no descarregamento. Para taxas menores do que 200 mN.min^{-1}, tais como 100 e 50 mN.min^{-1}, OLIVEIRA (2014) determinou que há risco de *undershoot* em cargas máximas para o PVDF e, portanto, essas taxas foram evitadas. Com relação ao limite superior, de 12000 mN.min^{-1}, este foi um valor de *dP/dt* suficientemente alto por abranger a janela de resposta viscoelástica deste PVDF até uma saturação do valor do módulo elástico, como será mostrado posteriormente. As medidas foram realizadas com os indentadores Berkovich e esférico, mantendo-se pelo menos 15 indentações por condição experimental.

A **Tabela 22** apresenta os valores percentuais dos *overshoots* ocorridos na carga máxima de 300 mN, utilizando-se as taxas de carregamento na faixa de 200−12000 mN.min^{-1} para os indentadores Berkovich e esférico. Observou-se que os valores de *overshoots* de carga máxima permaneceram aproximadamente constantes com o aumento de *dP/dt* até aproximadamente 1000 mN.min^{-1}, a partir de quando se observou uma elevação desse percentual para taxas entre 2000 e 12000 mN.min^{-1}, sendo o comportamento geral similar para os dois tipos de indentadores utilizados.

Tabela 22 − Percentuais de *overshoot* (X_O, %) *versus* taxa de carregamento utilizando a carga máxima de 300 mN para os indentadores Berkovich e esférico.

dP/dt (mN.min^{-1})	Carga Indentador Berkovich (mN)	(X_O, %)	Carga Indentador Esférico (mN)	(X_O, %)
200	309,2 ± 2,7 (0,89)	3,1	306,29 ± 5,1 (1,69)	2,1
400	308,9 ± 3,3 (1,09)	3,0	307,13 ± 5,3 (1,73)	2,4
600	308,0 ± 4,5 (1,47)	2,7	309,60 ± 6,2 (2,03)	3,2
800	311,4 ± 2,2 (0,72)	3,8	307,89 ± 4,6 (1,50)	2,6
1000	309,2 ± 3,4 (1,11)	3,1	308,32 ± 5,7 (1,87)	2,8
2000	312,3 ± 4,0 (1,29)	4,1	312,84 ± 6,1 (1,95)	4,3
4000	318,5 ± 3,7 (1,18)	6,2	316,68 ± 4,8 (1,51)	5,6
6000	321,7 ± 3,7 (1,17)	7,2	322,72 ± 4,6 (1,45)	7,6
8000	329,8 ± 7,7 (2,33)	10,0	328,42 ± 6,9 (2,12)	9,5
10000	330,9 ± 4,3 (1,32)	10,3	328,19 ± 4,2 (1,29)	9,4
12000	332,1 ± 3,7 (1,14)	10,7	333,94 ± 6,0 (1,82)	11,3

A **Figura 74** apresenta uma comparação gráfica das cargas máximas geradoras dos *overshoots* da **Tabela 22**. Estas cargas foram analisadas pela ANOVA e pelo teste LSD de *Fisher* para comparação de valores médios (**Anexo 1**), logo após as etapas prévias de triagem de *outliers* e verificação de normalidade dos dados e da homogeneidade das variâncias. O resultado da análise LSD de *Fisher* para os pares de médias de cargas máximas e, consequentemente, dos *overshoots* gerados, mostrou que grande parte das comparações que não apresentaram diferença significativa entre si encontram-se em regiões de *dP/dt* entre 200−2000 mN.min^{-1}, sendo este comportamento similar para os dois tipos de indentadores.

Por outro lado, observou-se que a maioria das comparações onde houve diferença significativa ocorreram em *dP/dt* na faixa de 2000−12000 mN.min^{-1}, também nos dois tipos de indentadores.

De uma maneira geral, embora não exista na literatura um critério que opine sobre qual seria o percentual de *overshoot* máximo mais adequado a ser respeitado para uma análise segura, propõe-se que taxas de carregamento que gerem valores percentuais acima de 5% devam ser evitadas, e esse critério foi adotado.

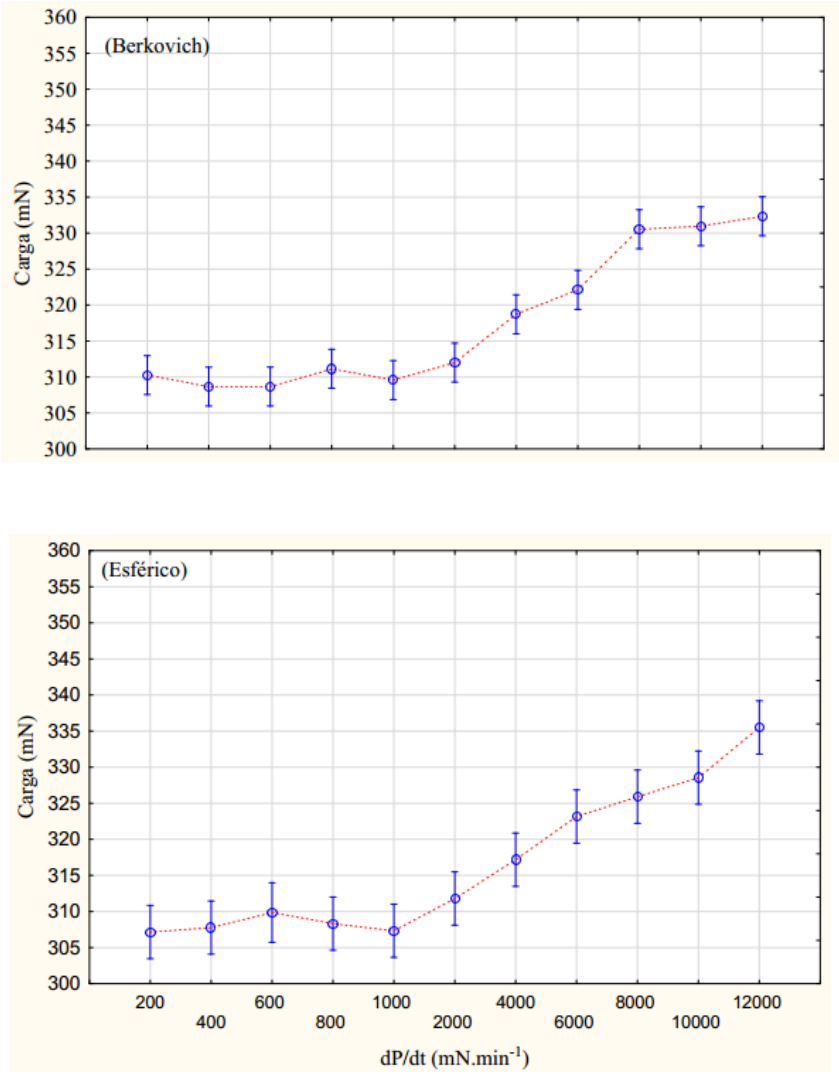


Figura 74 − Valores médios de cargas máximas obtidas com os indentadores Berkovich e esférico utilizados no teste LSD de *Fisher* para a carga máxima.

5.3.3.3. Efeito da taxa de carregamento sobre E_{IT} e H_{IT}

Embora tenha ocorrido um comportamento similar em termos de geração de *overshoots* nos experimentos feitos com os dois tipos de indentadores, o comportamento da profundidade máxima de indentação ($h_{máx}$) e de E_{IT} foram influenciados de maneira distinta pelo aumento de *dP/dt*. Empregando-se *dP/dt* de 200−2000 mN.min^{-1}, o comportamento do material em termos de E_{IT} e $h_{máx}$ sofreu pouco efeito de *overshoots*, sendo a resposta observada, portanto, dependente principalmente da viscoelasticidade do material (**Figura 75A** e **75B**). Nessa região houve crescimento rápido de E_{IT} (**Figura 75B**) e ligeira diminuição de $h_{máx}$ (**Figura 75A**), como consequência da redução do tempo

disponível de relaxação com o aumento de *dP/dt*, evidenciando uma região influenciada pelo efeito viscoelástico. Enquanto $h_{máx}$ decresceu de 10,8 para 10,2 µm (redução de 5,5%), E_{IT} passou de 2,3 para 2,7 GPa (aumento de 17,4%). TANG *et al.* (2011) reportaram um efeito similar da taxa de carregamento sobre os polímeros Epóxi, PVDF e PMMA. No entanto, com o uso de *dP/dt* a partir de 2000 mN.min^{-1}, apesar de E_{IT} ainda estar crescendo de forma rápida com o aumento de *dP/dt* (**Figura 75B**), $h_{máx}$ parece sofrer o efeito de *overshoot* de carga máxima, o que fez o seu valor crescer ligeiramente (**Figura 75A**).

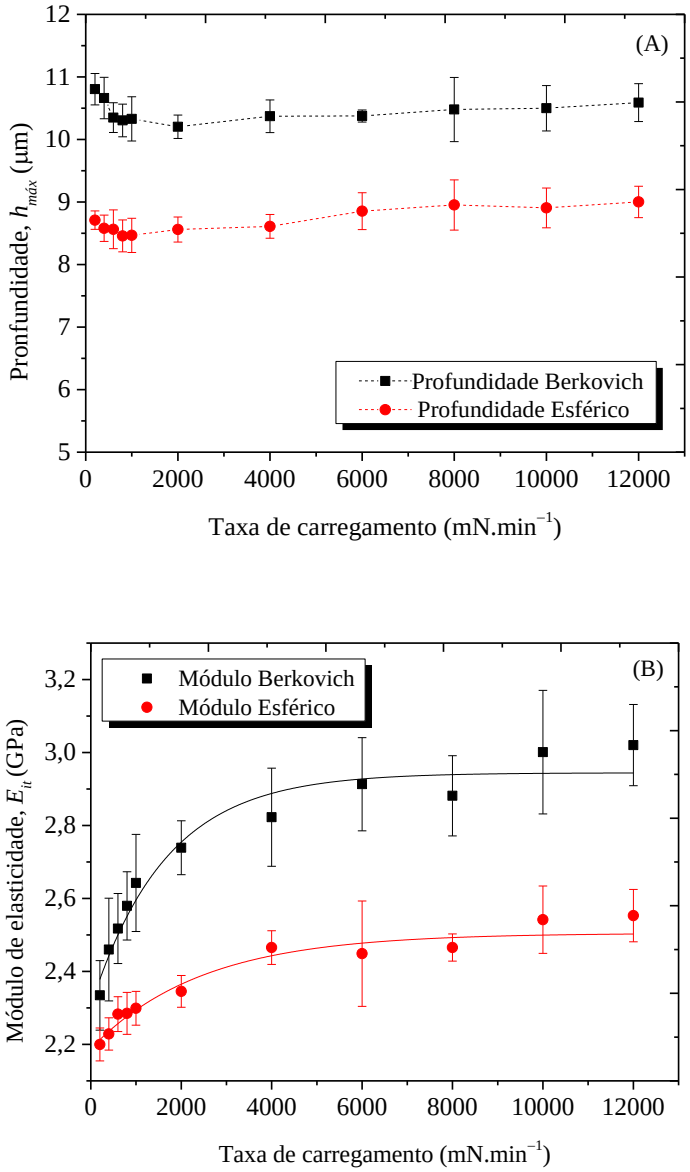


Figura 75 – Profundidade de indentação (A) e módulo elástico (B) do PVDF em função do aumento da taxa de carregamento.

Iniciou-se então uma região em que E_{IT} entrou num segundo patamar de crescimento, mais lento, na faixa de *dP/dt* de 3000−6000 mN.min^{-1} (**Figura 75B)**. Nessa região de aumento de *dP/dt* e descarregamento rápido ocorreu uma redução do efeito viscoelástico, promovendo uma redução da dependência de E_{IT} em relação à *dP/dt.*

Por último, ocorreu um terceiro regime de deformação, com *dP/dt* na faixa de 7000−12000 mN.min^{-1} (**Figura 75B).** Nessa região, o tempo dos experimentos pode ter sido inferior ao tempo de relaxação do polímero devido às elevadas taxas de descarregamento, o que reduziu ainda mais a dependência de E_{IT} em relação à variação de *dP/dt*. Consequentemente, E_{IT} se manteve alto e variou pouco em função de *dP/dt* nesta região. O valor de $h_{máx}$ nessa faixa de *dP/dt* continuou aumentando, embora ligeiramente (**Figura 75A**), o que pode ter relação com os *overshoots* mais elevados ou com a fluência não minimizada devido a aplicação de *dP/dt* elevadas na etapa de carregamento, ou ambos simultaneamente.

A partir da **Figura 75 (A)** e **(B)** observa-se também a influência da forma do indentador na avaliação do PVDF. Nota-se que o comportamento geral da profundidade atingida foi similar para os dois tipos, no entanto, as penetrações variaram de acordo com o formato do indentador empregado, sendo maiores para o mais agudo (Berkovich). O indentador Berkovich atingiu cerca de 11 μm de profundidade máxima na taxa de 200 mN.min^{-1}, e esse valor se reduziu com o aumento de *dP/dt* até 1000 mN.min^{-1}, a partir de onde voltou a crescer possivelmente devido à atuação dos *overshoots* crescentes criados em *dP/dt* mais elevadas ou fluência não estabilizada.

Já no caso do indentador esférico, a profundidade máxima atingida em *dP/dt* baixas foi de cerca de 8,5 μm, sendo que este valor também seguiu uma tendência de redução com o aumento de *dP/dt* até 1000 mN.min^{-1}, o que ocorreu devido ao mesmo efeito viscoelástico relatado para o caso do indentador Berkovich. Também para o indentador esférico, o aumento progressivo de *dP/dt* a partir de 1000 mN.min^{-1} acarretou elevação da profundidade máxima, atingindo valores de cerca de 9 μm com uso de taxas mais elevadas (6000−12000 mN.min^{-1}), sendo este resultado também possivelmente consequência dos efeitos de *overshoots* gerados e/ou fluência não minimizada.

Foi também realizado um estudo sobre a variação da profundidade máxima de penetração em função do uso de cargas máximas progressivamente maiores e observou-se que, a partir de um determinado nível de carga, houve uma inversão de comportamento da profundidade em função da geometria do indentador empregado. Essa discussão se encontra apresentada posteriormente no **subitem 5.3.3.6**.

Observou-se adicionalmente que E_{IT} comportou-se de forma semelhante ao se utilizar os indentadores Berkovich e esférico, contudo, os valores foram inferiores para o indentador esférico quando comparados com o tipo Berkovich (**Figura 75B)**. Para o indentador Berkovich, os valores de E_{IT} iniciaram em 2,3 GPa (em *dP/dt* de 200 mN.min^{-1}) e atingiram cerca de 3 GPa na zona de estabilização de E_{IT} (faixa de 6000−12000 mN.min^{-1}). Para o indentador esférico, E_{IT} se iniciou em ~ 2,0 GPa para a *dP/dt* de 200 mN.min^{-1}, e atingiu 2,5 GPa na região de estabilização do módulo (6000−12000 mN.min^{-1}) (**Figura 75B)**. Essa diferença se deve provavelmente ao volume de material afetado pelos dois tipos de indentadores, sendo esse volume menor para o indentador mais agudo (Berkovich).

A **Figura 76** mostra o efeito da taxa de carregamento sobre o comportamento da microdureza do PVDF como processado. Observou-se que para o indentador esférico, o valor de H_{IT} basicamente não foi influenciado pela variação de *dP/dt,* como foi verificado pela ANOVA e pelos Testes LSD de *Fisher* realizados (**Anexo 1**). Para o caso do indentador Berkovich, as microdurezas obtidas em *dP/dt* baixas (200 e 400 mN.min^{-1}) foram diferentes dos valores de H_{IT} obtidos na maioria das outras taxas (600 a 12000 mN.min^{-1}). No entanto, quando os valores de H_{IT} obtidos nas *dP/dt* superiores (de 600 a 12000 mN.min^{-1}) foram comparados, poucas diferenças significativas foram observadas.

Ao se comparar os valores de H_{IT} dos indentadores Berkovich e esférico em função de *dP/dt*, observou-se que para *dP/dt* a partir de 600 mN.min^{-1} os indentadores Berkovich e esférico tiveram valores de H_{IT} próximos entre si, mas sem apresentar uma tendência definida, conforme visto pela ANOVA e por testes LSD de *Fisher* do **Anexo 1**. Uma hipótese associada a este comportamento de H_{IT} é que as áreas projetadas para os indentadores Berkovich e esférico utilizando a carga de 300 mN tiveram valores similares, como será mostrado no **subitem 5.3.3.6**.

Foi observado, entretanto, que esse comportamento pode ser diferente quando são utilizadas cargas máximas progressivamente maiores e mantidas fixas as taxas de carregamento e descarregamento do indentador. Na realidade, até certo nível de carga, a deformação causada pelo indentador Berkovich foi de fato maior, mas esse valor pode se inverter conforme o aumento da carga aplicada, o que pode estar relacionado à própria geometria dos indentadores, tal como se encontra discutido posteriormente no **subitem 5.3.3.6**.

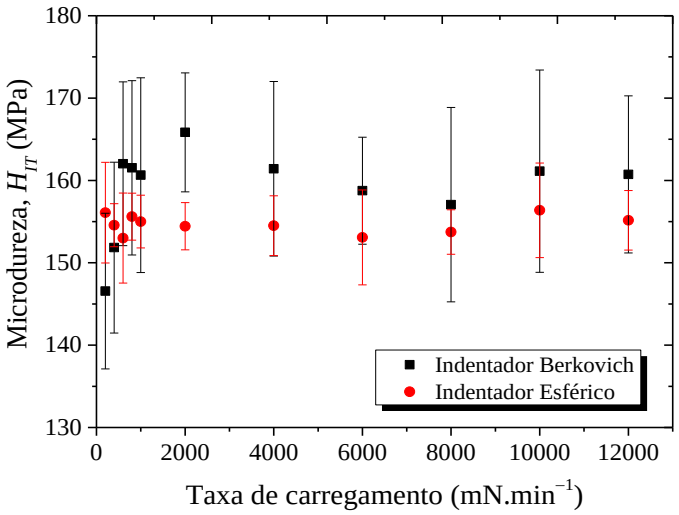


Figura 76 – Microdureza do PVDF em função do tipo de indentador e da taxa de carregamento.

5.3.3.4. *Overshoots* em carga máxima

Nesta etapa, o tempo de permanência do indentador na carga máxima escolhido foi mantido em 120 s, e a taxa de carregamento e descarregamento (*dP/dt*) foi fixada em 600 mN.min^{-1} por ser esta uma taxa onde foi possível avaliar o efeito viscoelástico sobre a resposta mecânica (módulo elástico) do PVDF pelos dois tipos de indentadores, e também por ser esta uma *dP/dt* geradora de baixo nível de *overshoot*. A faixa de carga utilizada inicialmente, 100−1000 mN, foi proposta com base em referências da literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2014, TANG *et al.*, 2011, FAKIROV *et al.*, 1999, BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000), e atentando-se para as limitações do equipamento. Cargas de 100−300 mN podem ser consideradas cargas baixas no ensaio do microindentação. Inclusive, em cargas inferiores a 100 mN, o equipamento de microindentação pode enfrentar problemas de controle de força e sensibilidade, ocasionando um grau de ruído acentuado na obtenção das curvas *P-h.* Além disso, cargas inferiores a 100 mN já são consideradas cargas de nanoindentação (FAKIROV *et al.*, 1999). As medidas de micro – TII em função das cargas máximas crescentes de 100−1000 mN foram realizadas com os indentadores Berkovich e esférico, realizando-se ao menos 15 indentações por condição experimental. A **Tabela 23** apresenta os percentuais de *overshoots* ocorridos nas cargas máximas de 100−1000 mN, considerando a *dP/dt* de 600 mN.min^{-1} no carregamento e descarregamento do indentador.

Tabela 23 − *Overshoots* em carga máxima para os indentadores Berkovich (BE) e esférico (ES).

Carga aplicada (mN)	Carga observada Indentador BE (mN)	*Overshoot* (%)	Carga observada Indentador ES (mN)	*Overshoot* (%)
100	109,8 ± 4,17 (3,80)	9,9	104,96 ± 4,65 (4,43)	5,0
200	209,46 ± 3,66 (1,75)	4,7	202,77 ± 2,57 (1,27)	1,4
300	307,43 ± 4,31 (1,40)	2,5	305,07 ± 4,31 (1,41)	1,7
400	411,53 ± 3,78 (0,92)	2,9	406,75 ± 4,80 (1,18)	1,7
500	508,50 ± 4,08 (0,80)	1,7	504,79 ± 3,50 (0,69)	1,0
600	606,95 ± 4,06 (0,67)	1,2	604,97 ± 4,08 (0,67)	0,8
700	707,62 ± 4,49 (0,63)	1,1	706,23 ± 4,30 (0,61)	0,9
800	810,27 ± 3,56 (0,44)	1,3	805,48 ± 4,22 (0,52)	0,7
900	910,30 ± 4,55 (0,50)	1,1	904,49 ± 4,13 (0,46)	0,5
1000	1010,29 ± 4,58 (0,45)	1,0	1003,91 ± 2,90 (0,29)	0,4

A **Figura 77** mostra uma comparação direta dos *overshoots* da **Tabela 23**. Observou-se que os valores de *overshoots* foram altos para a carga máxima de 100 mN, principalmente para o caso do indentador Berkovich (9,9%), mas tenderam a diminuir com o aumento progressivo da carga, passando por um patamar de menores taxas para as cargas entre 200−500 mN. Por último, observou-se que a partir de 500 mN, ambos os tipos de indentadores tiveram *overshoots* pequenos e com pouca variação de valores.

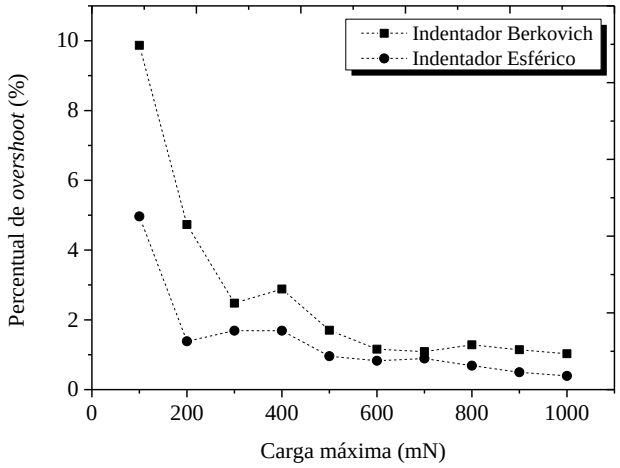


Figura 77 – Percentuais de *overshoots* gerados no PVDF utilizando-se os indentadores Berkovich e esférico.

Embora o comportamento geral dos *overshoots* com o aumento progressivo da carga máxima tenha sido similar para os dois tipos de indentadores, observou-se adicionalmente que os valores gerados pelo indentador Berkovich foram todos superiores aos valores gerados pelo tipo esférico. Por ser um problema de controle do equipamento, o motivo do *overshoot* ser de mais difícil controle para o caso do indentador Berkovich provavelmente ocorre devido a sua área de contato inicial, que é menor.

Dessa forma, dentre as três cargas menores (100−300 mN), o limite inferior de carga adotado foi de 100 mN para os ensaios preliminares (avaliação de *overshoots* em carga máxima). Porém, para as demais avaliações pós-envelhecimento em etanol e térmico das amostras de PVDF, os testes foram conduzidos em cargas a partir de 200 mN, pelo fato de ser esta a primeira entre as menores cargas que apresentou um grau de *overshoot* inferior a 5% para ambos os tipos de indentadores. Já a carga máxima foi tida como 1000 mN nos ensaios preliminares, para que pudessem ser atingidas profundidades progressivamente maiores na superfície do material utilizando-se cargas crescentes a partir de 200 mN. Para as cargas de até 1000 mN, os *overshoot*s foram baixos (**Tabela 23**). No entanto, para cargas a partir de 1000 mN, será mostrado no **subitem 5.3.3.6** que ocorreu um efeito de aumento do módulo elástico e da dureza a partir deste valor, o que tornou inviável o uso de cargas mais elevadas para as caracterizações almejadas. Logo, estipulou-se a faixa de 200−900 mN como cargas ideais para um cálculo adequado das propriedades mecânicas módulo elástico e microdureza deste material.

5.3.3.5. Análise do tempo de permanência na carga máxima

Devido ao caráter viscoelástico dos materiais poliméricos, estes necessitam de um tempo de permanência do indentador no carregamento máximo como parte do seu ciclo de carregamento e descarregamento. Este tempo serve para que a fluência seja estabilizada na chamada zona de fluência estacionária (*steady-state* c*reep zone*), a fim de evitar que a recuperação elástica no descarregamento seja afetada (CHENG e CHENG *et al.*, 2005, TRANCHIDA *et al.*, 2007, HUANG *et al.*, 2011, OLIVEIRA *et al.*, 2014, BRISCOE *et al.*, 1998).

Na prática, o controle da fluência é necessário para evitar erros no cálculo do módulo elástico e da microdureza do material, uma vez que os cálculos dependem da área da região indentada após o descarregamento instantâneo (área projetada), a qual pode ser alterada sob o efeito da fluência não estabilizada. Desta forma, são acarretados erros de

cálculos significativos das propriedades mecânicas obtidas na indentação instrumentada, invalidando a aplicabilidade do método de Oliver e Pharr, conforme reportado por CHENG e CHENG *et al.* (2005), TRANCHIDA *et al.* (2007) e HUANG *et al.* (2011).

O efeito da fluência tem sido demonstrado na literatura como o aparecimento de um "nariz" ("*nose effect"*) na porção inicial da curva de descargamento (CHENG e CHENG *et al.*, 2005, TURNBULL e WHITE, 1996), i.e., no momento do descarregamento a profundidade de penetração continua a aumentar ligeiramente enquanto a carga está sendo reduzida, como ilustrado na **Figura 78 (A)**, a qual foi obtida para o PVDF ensaiado nos tempos de zero e 120 s à taxa de carregamento e descarregamento de 600 $mN.min^{-1}$ s e carga máxima de 300 mN. A **Figura 78 (B)** apresenta também a região do "nariz", porém, de forma ampliada para melhorar a visualização do efeito mencionado. Observa-se que para ambos os indentadores a curva obtida sem o tempo de pausa apresentou o "nariz" na porção inicial do descarregamento, e à medida que o tempo de pausa aumentou para 120 segundos este efeito desaparece.

CHENG e CHENG *et al.* (2005) e TRANCHIDA *et al.* (2007) reportaram em seus trabalhos que uma das maneiras de minimizar o efeito da taxa de fluência na realização de indentações em materiais viscoelásticos seria manter a carga máxima constante por tempos prolongados e aplicar altas velocidades no descarregamento. Contudo, é preciso salientar que o tempo de pausa na carga máxima, assim como a velocidade (ou taxa) de carregamento e descarregamento ideais variam, e estão relacionados à estrutura do polímero avaliado (CHENG e CHENG *et al.*, 2005, TRANCHIDA *et al.*, 2006, OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Devido à dificuldade em decidir sobre um tempo de pausa mais adequado a ser empregado, muitas vezes são utilizados diferentes tempos arbitrariamente, sem uma avaliação prévia do tempo ideal a ser empregado. Esse tempo é diferente para cada tipo de polímero e mesmo para *grades* diferentes do mesmo material. Para o caso do PVDF, por exemplo, ALCHIKH *et al.* (2010a) estudaram este material por microindentação e utilizaram o tempo de pausa de apenas 5 s. Já OLIVEIRA *et al.* (2014) realizaram estudos de micro e nanoindentação sobre um copolímero de PVDF utilizando tempos de pausa entre 0−210 s para a microindentação e concluíram que tempos entre 30 a 40 s garantiam medidas seguras de módulo elástico e microdureza para este PVDF. Na nanoindentação empregaram diretamente 30 s como tempo ideal.

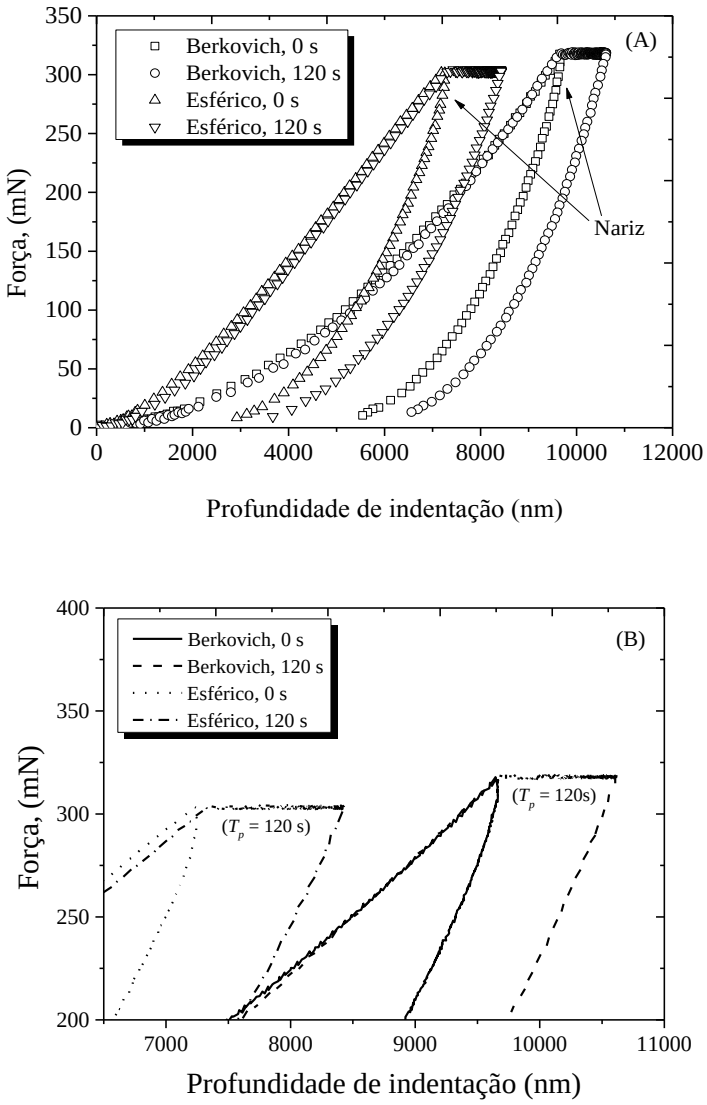


Figura 78 – A) Curvas de indentação obtidas para o PVDF utilizando-se os indentadores Berkovich e esférico, com T_p = 0 e 120 s. B) Região ampliada das curvas correspondentes.

Portanto, foi feita uma avaliação de tempo de permanência adequado para estudar o PVDF deste trabalho. Os ensaios foram feitos utilizando-se taxas de carregamento e descarregamento de 600 mN.min^{-1} (taxa que gerou baixo grau de *overshoot* para os dois tipos de indentadores empregados e que englobou a região de transição viscoelástica, conforme determinado no **subitem 5.3.3.3**), carga máxima de 310 mN (carga baixa e geradora de pequeno *overshoot*, conforme determinado no **subitem 5.3.3.4**) e tempos de permanência na carga máxima (T_p) de 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 s. Estes testes foram realizados com os indentadores Berkovich e esférico, repetindo-se as condições mencionadas para cada tempo selecionado.

A **Figura 79** mostra que ocorre aumento da profundidade de deformação em fluência com o aumento do tempo de permanência dos indentadores na carga máxima. Como pode ser visto, esta deformação foi maior no caso do indentador esférico. Observa-se adicionalmente que para ambos os indentadores, a deformação tende a um valor estacionário para tempos acima de ~ 150 s. No entanto, devido ao comportamento viscoelástico do material, um deslocamento constante pode nunca ser alcançado.

Para um PVDF copolímero, OLIVEIRA *et al.* (2014) determinaram que o maior deslocamento em fluência atingiu ~ 1500 nm com o indentador Berkovich (*dP/dt* de 600 $mN.min^{-1}$ e carga de 300 mN), o qual foi alcançado a partir do tempo de 150 segundos. No entanto, os resultados obtidos no presente trabalho e com as mesmas condições experimentais revelaram que neste mesmo tempo a profundidade máxima atingida no PVDF 6010 foi de apenas ~ 1100 nm (**Figura 79**), evidenciando o comportamento de um material mais rígido e, portanto, menos sensível à deformação sob carga constante. Mesmo em 300 s de tempo de permanência na carga máxima, a profundidade chegou apenas a ~ 1300 nm, como pode ser visto na **Figura 79**.

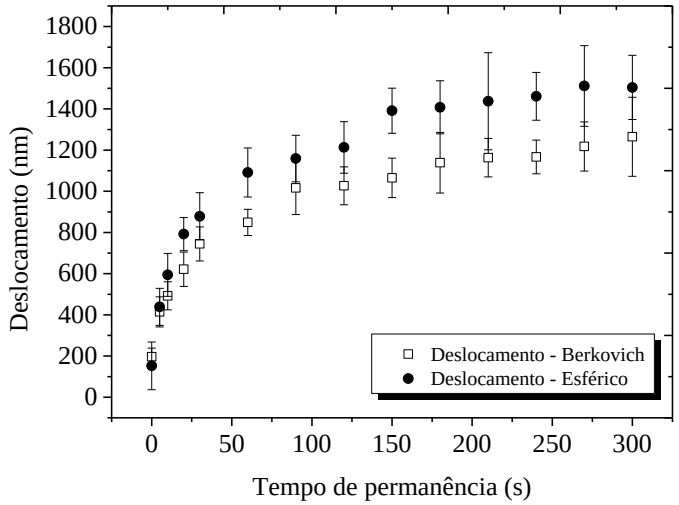


Figura 79 – Mudança de profundidade em função do tempo de permanência na carga máxima para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●).

Quando o indentador esférico foi empregado, a profundidade deformada em fluência atingiu ~ 1400 nm em 150 s, a partir de onde começou a se estabilizar, atingindo então o valor de cerca de 1500 nm em 300 s (**Figura 79**). Observou-se que em tempos muito curtos (5 e 10 s), a profundidade atingida foi praticamente a mesma para os dois

indentadores, porém, para todos os tempos acima de 10 s a profundidade atingida pelo indentador esférico foi superior aos valores atingidos pelo indentador Berkovich. Esses valores mais altos de profundidade em fluência atingidos pelo indentador esférico tem relação com a geometria dos indentadores. O indentador Berkovich tem penetração mais fácil por ser pontiagudo, gerando uma maior profundidade total (**Figura 75A**). Mas com relação à fluência, foi observado aqui uma fluência maior do indentador esférico após este atingir a carga máxima, provavelmente porque a quantidade de material afetado foi maior.

Em tempos longos (> 150 s), embora o indentador esférico continue penetrando mais (**Figura 79**), o contrário acontece com a variação da área projeta, i.e., o indentador Berkovich penetra menos o material devido à sua base mais alargada comparada a sua extremidade, mas sua área projetada aumenta, tornando-se superior à área gerada pelo indentador esférico. Essa inversão de comportamento da área projetada pode ser verificada na **Figura 80**, a qual se consolidou a partir do tempo de permanência de 180 segundos.

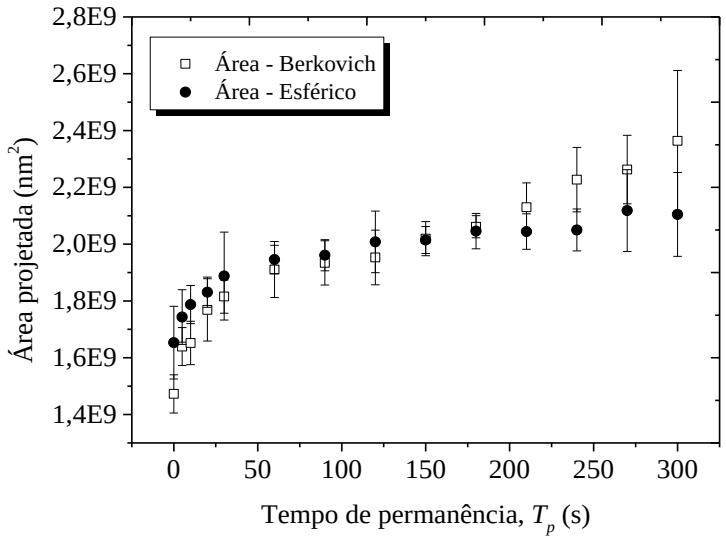


Figura 80 – Comportamento da área projetada em função do tempo de permanência na carga máxima para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●).

Apesar dos valores de profundidade em fluência tenderem a uma saturação, como mostrado na **Figura 79**, o comportamento viscoelástico do material pode fazer com que um valor constante de profundidade não seja alcançado, mesmo em tempos experimentais prolongados. Portanto, num ensaio desta natureza, o que se necessita é de um tempo de

permanência mínimo a partir do qual o efeito viscoelástico da fluência deixe de impactar na caracterização do módulo elástico do material. A determinação deste tempo é facilitada pelo conhecimento da curva de taxa de deformação em função do tempo, a qual pode ser calculada utilizando a **Equação 56** (página 142).

A **Figura 81 (A)** e **(B)** apresenta as curvas de fluência e taxa de deformação correspondentes ao tempo de permanência de 300 s do PVDF ensaiado com os indentadores Berkovich e esférico. Observou-se que as curvas são similares em termos de comportamento geral, com dois estágios de deformação, sendo o primeiro deles a fluência primária (estágio transiente), e o segundo, a fluência secundária, também chamada de estágio estacionário. Embora a tensão aplicada pelo indentador seja grande no estágio transiente, a deformação plástica segundo uma lei de potência que ocorre neste estágio ($\dot{\varepsilon} = \lambda\sigma^n$, onde $\dot{\varepsilon}$ é a deformação, σ é a tensão aplicada, λ é uma constante e *n* o expoente de tensão) (HUANG *et al.*, 2011) é pequena quando comparada com a deformação viscoelástica porque a primeira necessita de tempo maior para se acumular. Assim, o estágio transiente ocorreu no intervalo aproximado de T_p = 0−60 s, sendo caracterizado pelo fluxo viscoso do elemento de *Kelvin* na deformação viscoelástica, a qual poderia seguir, por exemplo, a representação dada pelo modelo *Burgers* (conexão dos modelos *Maxwell* e *Kelvin-Voigt*) (HUANG *et al.*, 2011). Já a fluência estacionária iniciou-se após ~ 60 s (taxa de deformação de 9,8 x 10^{-3} s^{-1} para o indentador Berkovich e de 1,05 x 10^{-2} s^{-1} para o indentador esférico), onde a deformação começou a seguir uma lei de potência entre tensão e taxa de deformação ($\dot{\varepsilon} = \lambda\sigma^n$), diferentemente da deformação viscoelástica da região transiente.

A partir da **Figura 81 (A)** e **(B)** é possível observar que as curvas de taxa de deformação correspondente à fluência transiente sofrem uma redução acentuada de valores em função do aumento do tempo de permanência (T_p), sendo esse comportamento similar para os dois tipos de indentadores. Contudo, a taxa de deformação não se estabilizou totalmente mesmo em 300 s de ensaio, o que pode estar relacionado com a elevada rigidez estrutural desse PVDF, que é homopolímero. Para o PVDF copolímero, OLIVEIRA *et al.* (2014) determinaram em condições similares, que o tempo de 90 s era satisfatório para uma saturação quase completa da taxa de deformação, visto que o copolímero, menos rígido, foi mais suscetível à deformação sob carga constante do que o homopolímero em questão. A influência da taxa de deformação sobre E_{IT} e H_{IT} segue reportada nas **Figuras 82** e **83**, respectivamente.

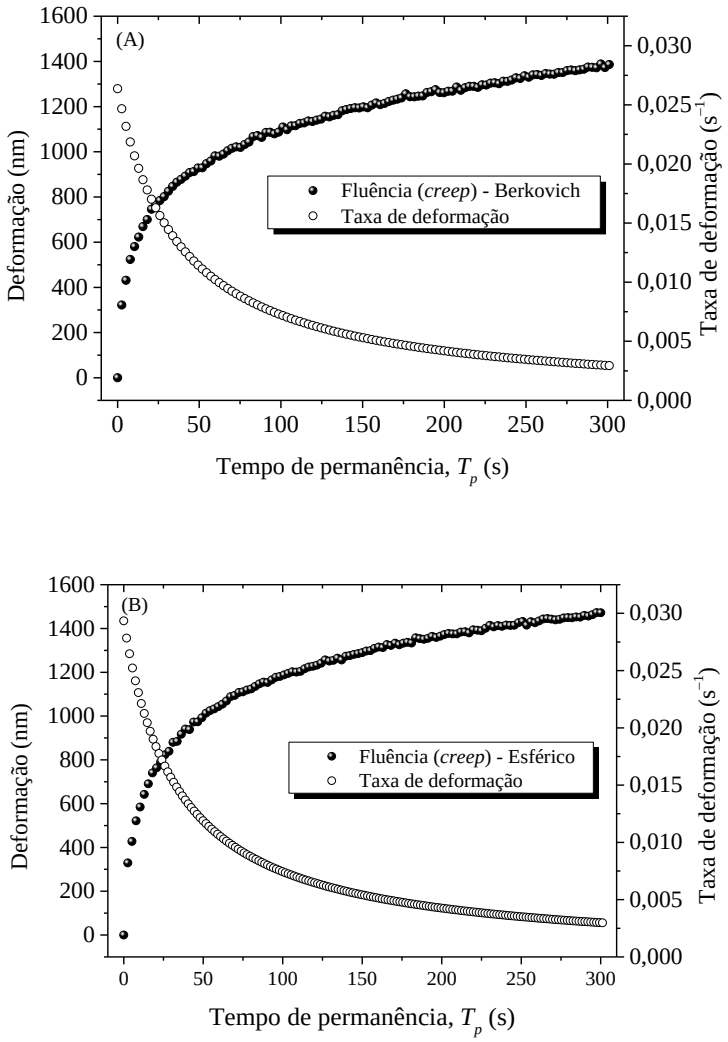


Figura 81 – Curvas de fluência e taxa de deformação correspondentes ao tempo de pausa de 300 s do PVDF ensaiado com os indentadores Berkovich (A) e esférico (B).

As **Figuras 82** e **83** mostram que os dois tipos de indentadores apresentaram um comportamento de redução acelerada das propriedades mecânicas (E_{IT} e H_{IT}) com o aumento do tempo permanência do indentador na carga máxima até cerca de 30 s. A partir deste tempo, observou-se que a não estabilização total da taxa de deformação vista na **Figura 81 (A)** e **(B)** deixou de exercer influência sobre o módulo elástico, sendo que a partir de então E_{IT} manteve seu valor em torno de 2,5 GPa para o indentador Berkovich e ~ 2,2−2,3 GPa para o indentador esférico (**Figura 82**). Em 30 s, a redução de módulo elástico observada foi de 10,5% e 11,4% para os indentadores Berkovich e esférico, respectivamente. Essa estabilização dos valores de módulo elástico a partir de 30 s sinaliza o término da fluência primária, seguida pelo início da estacionária. Isso indica

que nessas condições E_{IT} pode ser utilizado de forma segura na avaliação do material. A saturação completa da taxa de deformação somente deverá ocorrer em tempos maiores (se ocorrer), os quais seriam, no entanto, inviáveis experimentalmente. Dessa forma, é possível afirmar, por exemplo, que em 120 s a fluência é estacionária e segue uma lei de potência entre tensão e taxa de deformação ($\dot{\varepsilon} = \lambda\sigma^n$), sendo similar à fluência em 300 s.

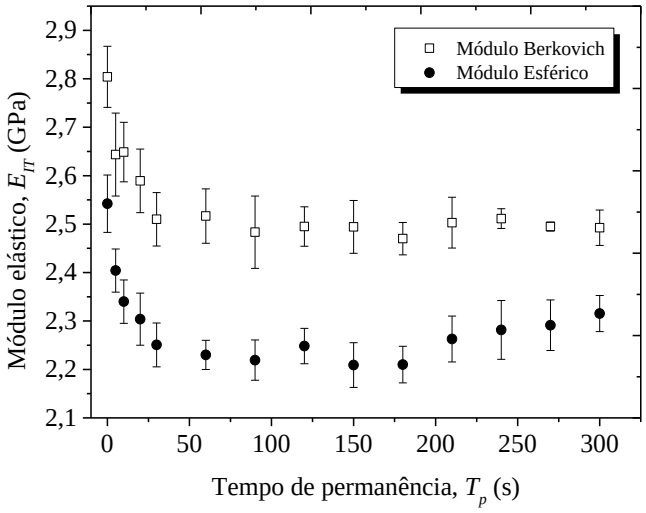


Figura 82 – Módulo elástico em função do tempo de permanência na carga máxima constante para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●).

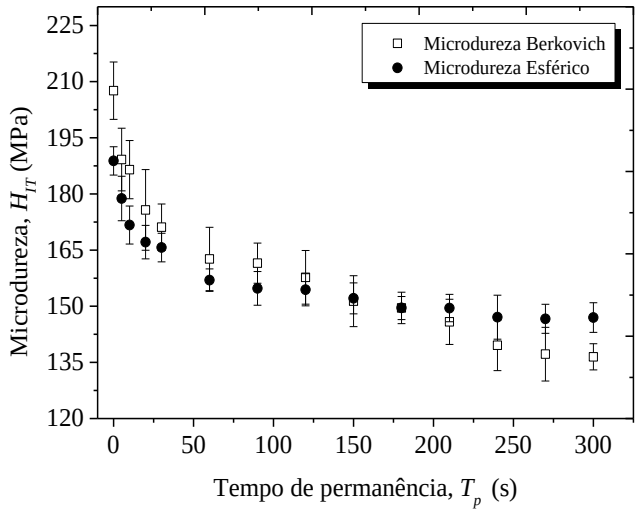


Figura 83 – Microdureza em função do tempo de permanência na carga máxima constante para o PVDF não envelhecido e ensaiado com os indentadores Berkovich (□) e esférico (●).

Diferentemente, a microdureza, H_{IT} (**Figura 83**), teve uma redução rápida de seus valores até ~ 60 s (21,6% de redução para o indentador Berkovich e 16,9% para o esférico), e após esse tempo continuou decrescendo, embora a uma taxa menor, atingindo 34,2% e 22,2% em 300 s para os indentadores Berkovich e esférico, respectivamente. Uma vez que a profundidade e consequentemente a área projetada crescem continuamente, mesmo a taxas lentas no regime estacionário, o valor da microdureza dificilmente atingirá um valor constante.

Adicionalmente, ao se observar o comportamento da microdureza na **Figura 83**, nota-se que os valores obtidos com o indentador esférico foram menores do que aqueles obtidos pelo indentador Berkovich até o tempo de ~ 120 s, quando então começou a haver uma inversão de comportamento, i.e., os valores de microdureza provindos do indentador Berkovich se tornam menores, sendo que tal comportamento se efetivou a partir de 210 s. A causa para essa inversão de valores pode estar associada ao aumento da área projetada provinda do indentador Berkovich nestes tempos mais elevados, tal como mostrado na **Figura 80**. Como pode ser observado, devido ao maior tempo disponível para deformação, a penetração do indentador Berkovich gera áreas projetadas maiores devido à base cada vez mais alargada característica da geometria deste tipo de indentador.

A partir da análise do tempo de permanência na carga máxima, optou-se por realizar as caracterizações de microindentação instrumentada do PVDF envelhecido e não envelhecido utilizando-se o valor de 120 s, o qual garantiu ao mesmo tempo experimentos relativamente rápidos e boa margem de segurança quanto ao estabelecimento do regime de fluência secundária.

5.3.3.6. Efeito de variação da carga máxima

As **Figuras 84** e **85** mostram, respectivamente, o comportamento da microdureza e da profundidade total (ou máxima) de indentação obtidos para os indentadores esférico e Berkovich em função do aumento da carga máxima. Observou-se um comportamento oposto da propriedade mecânica microdureza em função do tipo de indentador e das cargas máximas empregadas.

No caso do indentador esférico, a **Figura 84** mostra que a microdureza aumentou continuamente em função do uso cargas máximas mais elevadas. Este efeito ocorreu provavelmente devido à compressão crescente do indentador sobre o material, i.e., a área projetada aumentou em uma taxa lenta enquanto as forças compressivas aplicadas

aumentaram mais rapidamente, o que levou a uma diminuição continua do volume livre de cadeias, elevando o grau de coesividade das fases cristalina e intensificando as forças intermoleculares secundárias. Adicionalmente, BALTÁ CALLEJA e FAKIROV (2000) explicam que o incremento na dureza em função do aumento da carga máxima tem ligação também com o efeito de orientação adicional de cadeias da fase amorfa, levando a uma maior densificação da estrutura global nas imediações da região indentada. Essa densificação de cadeias se apresenta inclusive em estágios iniciais de deformação, onde o grau de anisotropia é maior.

O efeito da densificação de cadeias pode ser claramente percebido para o indentador esférico (como mostrado no gráfico da **Figura 84**), onde os valores de dureza passaram de ~ 121 para ~ 194 MPa quando a carga máxima mudou de 100 para 1000 mN. Ao longo dessa faixa de cargas máximas, nas cargas de 100 até 500 mN o valor da microdureza incrementou mais rapidamente. Após o emprego de cargas superiores a 500 mN, a microdureza tendeu a uma estabilização gradual de seu valor, a qual ocorreu em torno de 180−190 MPa.

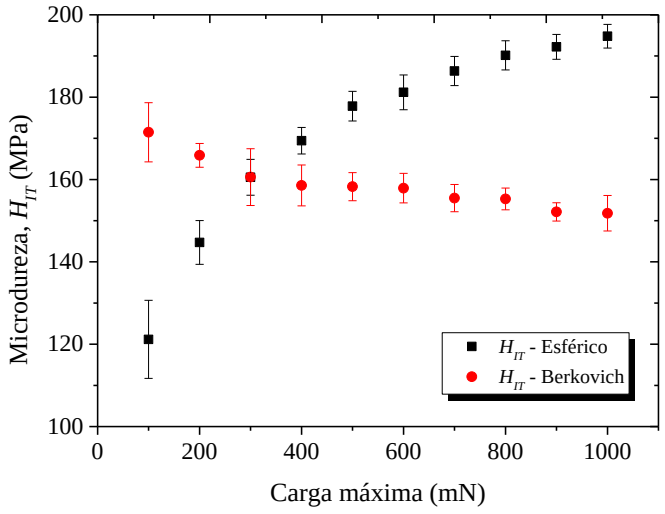


Figura 84 – Comportamento da microdureza *versus* carga máxima para os indentadores esférico e Berkovich.

No caso do indentador Berkovich, é possível notar que a microdureza variou com a profundidade máxima alcançada através das cargas empregadas de maneira contrária ao ocorrido com o indentador esférico, i.e., os valores de microdureza se reduziram para cargas crescentes na faixa de 100−1000 mN. Esse decaimento se deve aos maiores tempos de relaxação disponíveis ao material e às áreas de contato formadas devido aos maiores

tempos de permanência do indentador sob a superfície do mesmo. Como mostrado na **Figura 86,** os valores de área de contato para o indentador Berkovich tornaram-se superiores em relação ao indentador esférico quando a carga aumentou progressivamente, corroborando os valores decrescentes de microdureza obtidos pelo indentador Berkovich.

A profundidade total (h_t) atingida em cargas menores (100−300 mN) foi maior para o indentador Berkovich (**Figura 85**), embora as áreas projetadas resultantes dos dois tipos de indentadores tenham sido similares nesta faixa de cargas, como mostra o gráfico de áreas projetadas na **Figura 86**. Para cargas próximas a 400 mN, o comportamento da profundidade atingida começou a se inverter, se invertendo totalmente em 600 mN (**Figura 85**). Isto significa que a partir de 600 mN o indentador esférico passou a penetrar mais a superfície do material, deformando-a plasticamente mais do que o indentador Berkovich. Nesse caso, o maior atrito gerado e o alto grau de compressão de volume livre de cadeias causado pelo indentador esférico fez os valores de microdureza crescerem continuamente (**Figura 84**), mesmo nessa região em que suas profundidades de penetração foram maiores **(Figura 85)**. É possível notar pela **Figura 86**, que mesmo penetrando mais, as áreas projetadas do indentador esférico foram menores quando comparadas com as áreas do indentador Berkovich para as cargas acima de 400 mN. Além disso, é possível observar pelo gráfico da **Figura 86** que as cargas acima de 400 mN geraram áreas projetadas que se incrementaram mais lentamente para o indentador esférico do que para o Berkovich. Essa conclusão corrobora os maiores valores de H_{IT} obtidos com o indentador esférico nesta faixa de cargas máximas. Acredita-se que este fenômeno tenha ocorrido devido à própria geometria do indentador, como mostrado a seguir (**Figura 87**) por imagens de estereomicroscopia obtidas dos dois tipos avaliados.

No caso do indentador Berkovich, a inversão de profundidade total iniciada em 400−500 mN e concluída em 600 mN, **Figura 85**, se deve a uma saturação de profundidade atingida por este indentador, uma vez que ele parece penetrar o material mais rapidamente apenas no início dos carregamentos, devido a sua ponta aguda na região inicial. Assim, principalmente nestas cargas mais elevadas (maiores que 600 mN), o indentador Berkovich executa uma penetração rápida no início dos ciclos de carregamento e, após a saturação, continua a penetrar a superfície do material, embora mais lentamente porque a sua base piramidal vai se tornando mais alargada, o que dificulta sua penetração a partir de então, tal como mostram as imagens de estereomicroscopia da **Figura 87**. No entanto, apesar de ter suas profundidades de penetração reduzidas para as cargas a partir de 400 mN (**Figura 85**), esse indentador

produziu áreas de contato projetadas que foram claramente superiores às áreas produzidas pelo indentador esférico, tal como mostrado na **Figura 86**. Essas áreas de contato maiores corroboraram para justificar os menores valores de microdureza obtidos com o indentador Berkovich nas cargas sucessivamente maiores, tal como apresentado anteriormente na **Figura 84**.

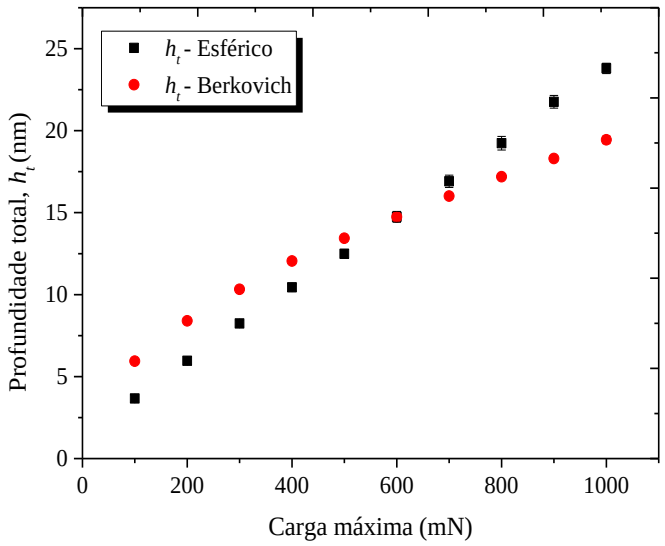


Figura 85 – Comportamento da profundidade de indentação *versus* cargas máximas para os indentadores esférico e Berkovich.

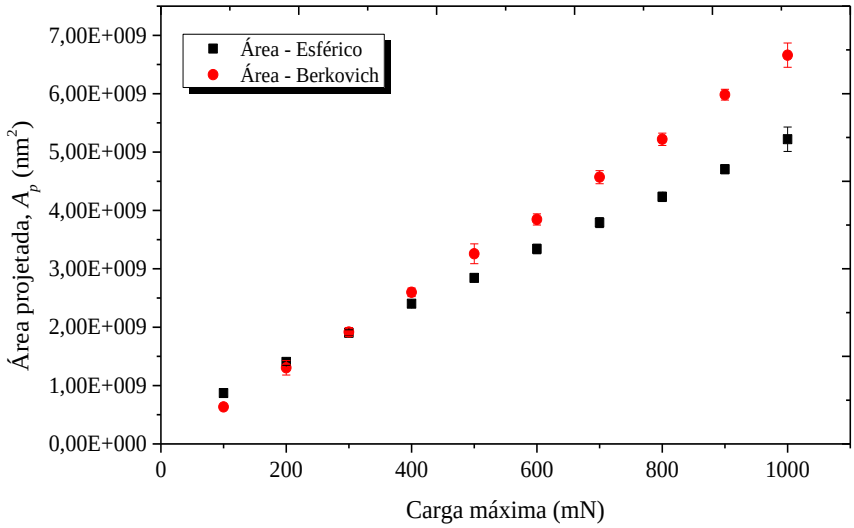


Figura 86 − Áreas projetadas *versus* cargas máximas para os indentadores esférico e Berkovich.

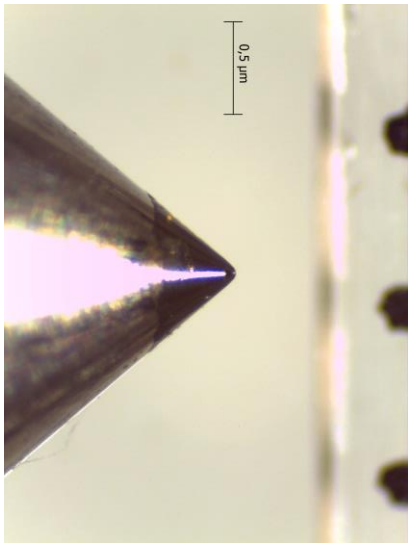
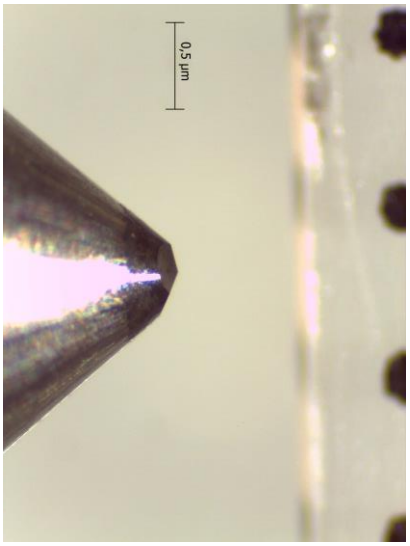
a) Indentador Esférico	a) Indentador Berkovich
	

Figura 87 − Imagens de estereomicroscopia com ampliação de 32 vezes, mostrando a forma geométrica dos indentadores esférico (a) e Berkovich (b).

Diferentemente da microdureza, o módulo de elasticidade, o qual é menos dependente da área projetada e mais dependente da recuperação elástica instantânea do material no descarregamento, apresentou valores superiores para o indentador Berkovich em toda a faixa de cargas avaliadas, comparativamente ao indentador esférico, tal como mostra a **Figura 88**. Esta diferença foi inclusive mais acentuada para cargas mais baixas (100−400 mN), onde as deformações foram provavelmente menores. Os valores de módulo elástico obtidos em função da variação da carga máxima foram coerentes com o efeito viscoelástico esperado, assim como ocorrido na avaliação dos valores obtidos em função da variação de taxa de carregamento, como apresentado no **subitem 5.3.3.3.** Contudo, de forma inversa ao ocorrido na avaliação do módulo em função da taxa de carregamento, que causou elevação dos valores do módulo elástico, o aumento da carga máxima causou reduções desta propriedade até certos níveis de cargas, cerca de 800 mN para o indentador Berkovich e de 900 mN para o esférico. É provável que tal fato se deva ao maior tempo de relaxação dado ao material nas cargas elevadas, o que reduz a sua recuperação elástica instantânea no descarregamento, tal como reportado nos trabalhos de TANG *et al.* (2011) e OLIVEIRA *et al.* (2014). Além disso, conforme a carga máxima aumenta, o equipamento leva mais tempo para alcançá-la, e por isso as taxas de deformação aplicadas são menores durante o carregamento, o que reflete também nos menores valores de módulo em função do aumento da carga.

O módulo de elasticidade derivado do indentador Berkovich foi maior provavelmente porque o volume de material afetado foi menor, causando menor deformação elástica comparativamente ao indentador esférico. Além disso, quando se utilizou cargas menores tanto para o indentador Berkovich quanto para o esférico, a deformação elástica ocorrida também foi menor, logo, os valores de módulo observados foram maiores nas cargas mais baixas.

Observou-se na **Figura 88**, entretanto, que esse comportamento somente foi válido para cargas de até 800−900 mN, onde o comportamento viscoelástico predominou no volume de material afetado pelo indentador, sendo influenciado pelos campos de tensão e deformação atuantes sobre as fases cristalina e amorfa. Os resultados sugerem que houve, nesse caso, uma maior dependência com a temperatura do volume ativado e pouca dependência com a taxa de deformação imposta. Para cargas acima de 800−900 mN, o comportamento do módulo elástico continuou dependendo do volume ativado sob o indentador, contudo, a ordem de dependência maior se inverteu, i.e., os módulos passaram a crescer devido ao fato de haver, nessa nova situação, uma maior dependência com a taxa de deformação desenvolvida, como sugere a Teoria de *Eyring* (WARD e SWEENEY, 2013). Na carga de 1000 mN, o módulo elástico atingiu ~ 2,5 GPa com uso do indentador Berkovich e ~ 2,8 GPa com o esférico. Esse comportamento ocorreu mesmo tendo sido verificado que nestas cargas mais altas a taxa de *overshoots* foi baixa (menor que 2%, conforme mostrado na **Tabela 23**), i.e., não havendo consequências de *overshoots* de carga máxima. Além disso, pode ter ocorrido endurecimento por trabalho a frio devido ao alinhamento de cadeias da fase amorfa e ao aumento da coesividade do sistema polimérico sob compressão do indentador. Observa-se que o módulo em 1000 mN sobe mais rapidamente para o indentador esférico, sendo uma das razões as maiores taxas de deformação desenvolvidas por este indentador, 0,0095 a 6,8 s^{-1}, contra 0,0087 a 6,6 s^{-1} para o tipo Berkovich.

O fenômeno da elevação do módulo elástico em cargas acima de 800−900 mN ocorrido para ambos os indentadores empregados chamou atenção para o fato de que, além da redução do volume livre e aumento da coesividade por alinhamento de cadeias, possa ter ocorrido uma provável alteração de fase cristalina do PVDF devido à intensa deformação plástica causada pelo indentador sob o material. Sabe-se da literatura que o PVDF tende a mudar da fase cristalina α, de maior volume livre, para a fase cristalina β, de menor volume livre, quando estirado sobre condições especificas, e.g., em temperaturas abaixo de 100°C e usando razões de estiramento de 3−5 vezes e taxas de

deformação de 10−50 cm.min^{-1} (SALIMI e YOUSEFI, 2003, MOHAMMADI *et al.*, 2007). Portanto, foi realizada a seguir uma análise por espectroscopia Raman do PVDF indentado em cargas de 700 e 1000 mN, com os dois tipos de indentadores, para averiguar uma provável mudança de fases através do monitoramento da intensidade das bandas de deslocamento Raman características das fases α e β do material.

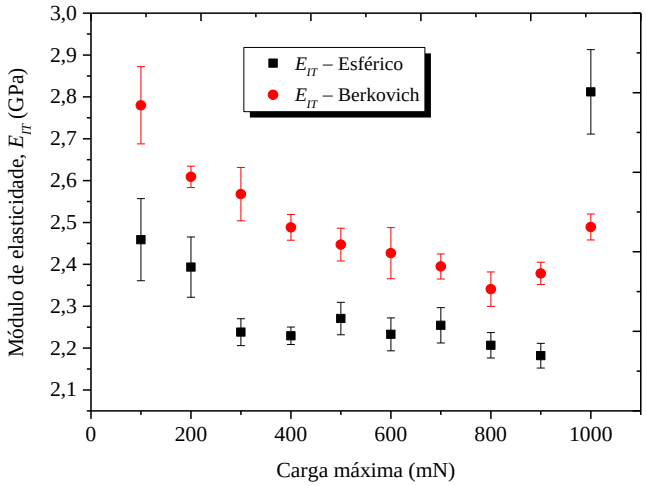


Figura 88 − Módulo de elasticidade *versus* carga máxima para os indentadores esférico e Berkovich.

5.3.3.7. Espectroscopia Raman confocal

A **Figura 89 (A)** e **(B)** apresenta os espectros Raman do PVDF, os quais foram obtidos na região central da área indentada com os indentadores esférico e Berkovich com as cargas de 700 e 1000 mN. Na literatura, CONSTANTINO *et al.* (2005) produziram filmes de PVDF em fase β estirando inicialmente filmes em fase α a 5 mm.min^{-1}, e caracterizaram o material por espectroscopia Raman. A mudança da fase $\alpha \rightarrow \beta$ foi monitorada pela comparação das intensidades relativas das bandas em aproximadamente 794 cm^{-1} (fase α) e 839 cm^{-1} (fase β). A espectroscopia Raman foi aplicada ao PVDF em questão, **Figura 89 (A)** e **(B)**, onde percebeu-se inicialmente que o material indentado, mesmo em cargas menores (700 mN), já apresentava uma mistura de fases cristalinas α e β, presentes também na matriz polimérica não indentada. A **Figura 89 (A)** mostra que esse PVDF apresentou, além do pico principal de fase α em ~ 792,1 cm^{-1}, outros picos que identificaram também a fase α, tais como os picos em aproximadamente 409, 608, 873,5, 1054 e 1425 cm^{-1}. Já o pico de fase β apareceu em baixa intensidade, em cerca de

837,5 cm^{-1}, indicando novamente que este PVDF é composto por uma mistura de fases cristalinas α e β, como já havia sido anteriormente verificado por análises de FTIR e DRX realizadas na parte de avaliação físico-química/estrutural deste material.

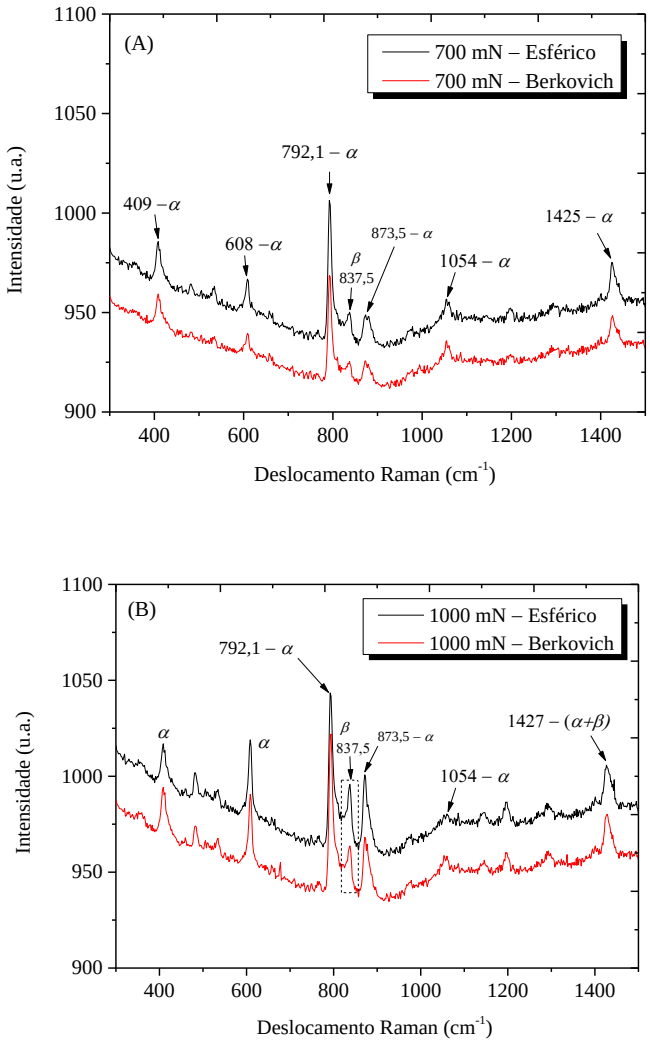


Figura 89 – Espectros Raman da área interna do PVDF após ser indentado com os indentadores Berkovich e esférico nas cargas de 700 (A) e 1000 mN (B).

Ao se observar a **Figura 89 (B)**, notou-se que similarmente ao ocorrido no trabalho de CONSTANTINO *et al.* (2005), houve um determinado percentual de conversão de fases cristalinas $\alpha \rightarrow \beta$, o que ficou evidenciado pelo aumento da intensidade do pico em 837,5 cm^{-1}, relativo à fase β. No entanto, não houve uma grande conversão de fases como ocorreu no trabalho de CONSTANTINO *et al.* (2005). Uma explicação provável seria que a conversão de fases cristalinas $\alpha \rightarrow \beta$ somente é eficaz sob temperaturas e taxas de deformação especificas, condições as quais podem não ter

sido oferecidas durante a indentação do material, onde um campo complexo de tensões e deformações atuou durante a penetração do indentador. Adicionalmente, também se observou na **Figura 89 (B)**, que houve incrementos nos picos de fase α em 409, 608, 792,1 e 873,5 cm^{-1}. Estes incrementos provavelmente estão associados ao alinhamento de cadeias que estavam inicialmente na fase amorfa e se cristalizaram na fase α após sofrerem deformação na carga de 1000 mN. O comportamento descrito foi semelhante para os dois tipos de indentadores, contudo, o aumento de intensidade do pico de fase β (837,5 cm^{-1}) foi melhor evidenciado para o caso da indentação esférica, como destacado na **Figura 89 (B)**, o que ocorreu devido ao maior nível de deformação plástica gerada, uma vez que as taxas de deformação aplicadas durante o carregamento foram superiores para este tipo de indentador, como previamente relatado.

Por último, observou-se também que a banda em 1054 cm^{-1} (fase α) reduziu sua intensidade após as indentações em 1000 mN (**Figura 89B**), ao mesmo tempo que a banda em 1425 cm^{-1} se deslocou para 1427 cm^{-1}. Segundo CONSTANTINO *et al.* (2005), esse deslocamento pode estar associado à mudança de fase em questão, sendo que o novo pico seria representativo de uma mistura de fases $\alpha + \beta$.

Dessa forma, foi possível afirmar que a existência de um maior teor de fase β de fato ocorreu durante as indentações em cargas altas, o que pode ter contribuído para o aumento do módulo elástico. Contudo, ficou evidente também que redução do volume livre e o aumento da coesividade do sistema por alinhamento de cadeias da fase amorfa exerceu uma parcela de contribuição significativa para as modificações observadas.

5.3.4. Efeito do etanol nas propriedades de indentação do PVDF

Nesta etapa, as medidas foram feitas como o uso do indentador Berkovich, uma vez que ele se apresentou mais apropriado para a caraterização do material. Essa decisão teve por base a análise dos *overshoots* e do comportamento viscoelástico do material quando ensaiado em função do aumento das taxas de carregamento (**subitens 5.3.3.3)** e em função do aumento das cargas máximas (**subitens 5.3.3.6**), onde verificou-se que embora o material ensaiado com os dois tipos de indentadores tenha gerado bons resultados em termos de baixo nível de *overshoots*, o tipo Berkovich resultou em uma janela viscoelástica mais distinguível para avaliar o módulo elástico do material. Além disso, verificou-se que a resposta mecânica em termos de microdureza para o indentador

esférico aumentou continuamente em função do uso cargas máximas mais elevadas, o que representa uma determinada inibição à resposta viscoelástica do material, influenciando os valores calculados.

A **Figura 90 (A)** e **(B)** mostra as curvas de carga-profundidade representativas do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente em tempos variados de exposição.

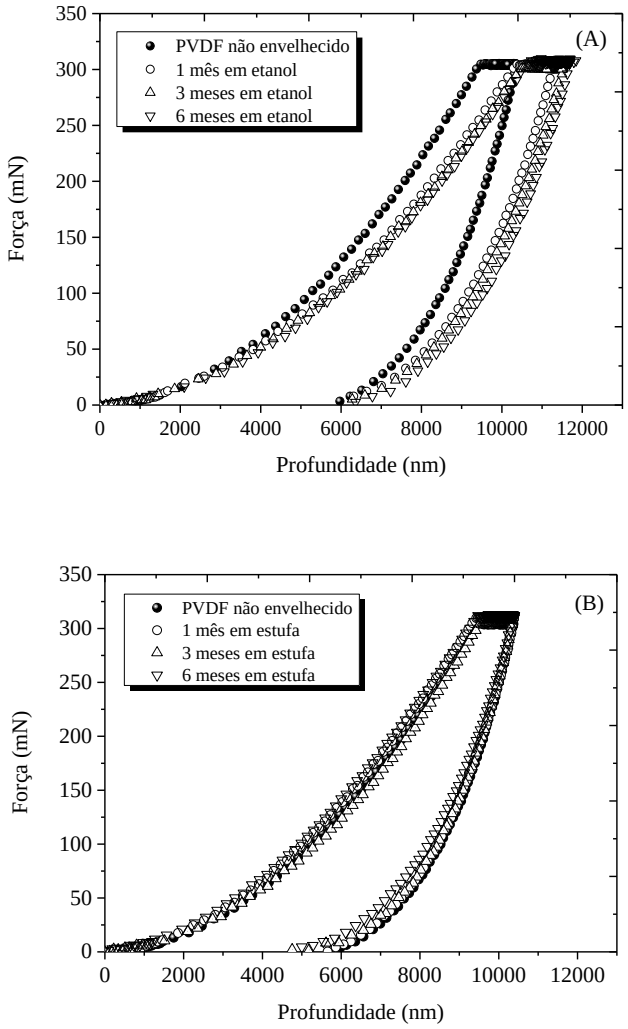


Figura 90 – Curvas representativas de força *versus* profundidade para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados.

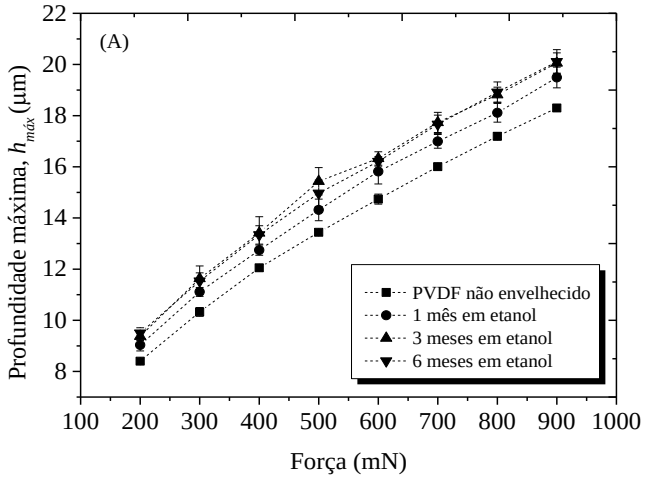
A partir das curvas da **Figura 90 (A)** e **(B)** foram compilados os valores médios de profundidade máxima, $h_{máx}$, determinados para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente pelos tempos de 30−180 dias. A **Figura 90 (A)** mostra que à medida que o tempo de envelhecimento em etanol aumentou, as curvas foram deslocadas ligeiramente para profundidades de penetração maiores. Essa alteração sugere que o

PVDF envelhecido tornou-se menos resistente à deformação localizada induzida pelo indentador, provavelmente devido ao efeito plastificante causado pelo etanol absorvido. Os valores médios de $h_{máx}$ da **Tabela 24** foram avaliados estatisticamente pela ANOVA e por testes LSD de *Fisher* (**Anexo 1**), onde foi possível verificar que não houve diferenças significativas entre os materiais envelhecidos durante os tempos de 90 e 180 dias em etanol, porém, os materiais em todos os demais tempos apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação ao material não envelhecido. Por outro lado, quando os materiais foram envelhecidos apenas termicamente, os testes estatísticos mostraram que na maioria das vezes os valores de $h_{máx}$ foram estatisticamente iguais, não apresentando tendência de incremento em relação à profundidade inicial.

Tabela 24 – Profundidade máxima, $h_{máx}$, determinada na carga de 300 mN para o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente por tempos variados.

Material	$\boldsymbol{h_{máx}}$ **(µm)**
PVDF não envelhecido	10,32 ± 0,17 (1,65)
30 dias em etanol	11,11 ± 0,17 (1,53)
90 dias em etanol	11,63 ± 0,49 (4,21)
180 dias em etanol	11,67 ± 0,26 (2,23)
30 dias em estufa	10,44 ± 0,30 (2,87)
90 dias em estufa	10,20 ± 0,19 (1,86)
180 dias em estufa	10,37 ± 0,12 (1,16)

A **Figura 91 (A)** e **(B)** apresenta as medidas de profundidades máximas atingidas *versus* cargas máximas (200−900 mN) em diferentes períodos de envelhecimento, considerando os materiais que foram expostos ao etanol e ao efeito térmico, respectivamente. Primeiramente, é evidente que para todos os materiais a profundidade máxima aumentou com o aumento progressivo da carga. Conforme reportado por TANG *et al*. (2011), esse comportamento ocorre porque à medida que a carga usada aumenta, maior é a deformação, e assim maior é também a penetração do indentador na superfície do material. Com relação ao comportamento da profundidade máxima em função do tempo de envelhecimento empregado, observou-se um comportamento totalmente diferenciado após o envelhecimento do PVDF em etanol e termicamente.



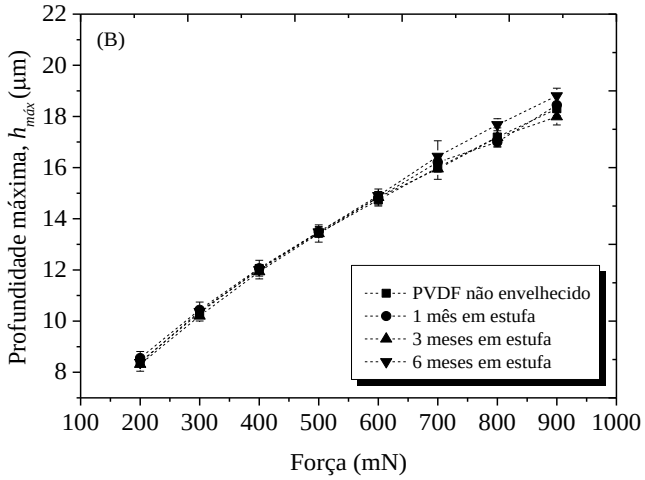


Figura 91 – Efeito da carga sobre a profundidade máxima para as amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados.

No caso dos materiais envelhecidos em etanol, **Figura 91 (A)**, a profundidade atingida em cada carga aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento em etanol. Para verificar a natureza do comportamento e suas tendências, foi feita a análise estatística por meio da ANOVA e de testes LSD de *Fisher* (vide **Anexo 1**), onde observou-se que que também para as outras cargas diferentes de 300 mN, somente não houve diferenças estatísticas de $h_{máx}$ para os materiais envelhecidos por 90 dias comparados ao tempo de 180 dias, i.e., o etanol atuou de forma significativa sobre a profundidade máxima atingida pelo material, alterando-a em relação ao material não envelhecido em tempos de até ~ 90 dias. A partir desse tempo, houve uma saturação do efeito do etanol sobre $h_{máx}$. Acredita-se que esse aumento da profundidade de indentação sobre o material seja consequência do efeito plastificante exercido pelo etanol sobre as cadeias da fase amorfa do PVDF.

Por outro lado, quando o PVDF foi exposto ao envelhecimento térmico em estufa, notou-se que os valores de $h_{máx}$ tiveram poucas mudanças para todas as cargas e tempos de envelhecimento aplicados, conforme pode ser visto na **Figura 91 (B)**. De fato, após a análise estatística pela ANOVA e por Testes LSD de *Fisher*, apenas pequenas diferenças foram observadas. Para as cargas de 200−600 mN, praticamente não houve diferenças significativas de $h_{máx.}$ Já na faixa de 700−900 mN, foram observadas algumas diferenças significativas, mas sem apresentar uma tendência definida. Esse comportamento pode estar associado a um mero efeito do aumento da carga máxima.

As **Figuras 92 (A)** e **(B)** e **93** (**A)** e **(B**) apresentam, respectivamente, o módulo elástico e a microdureza do PVDF obtidos em diferentes cargas, nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol e térmico. Observa-se que ambas as propriedades sofrem um decaimento como o aumento da carga máxima, o que se deve aos maiores tempos de relaxação dos materiais e à área de contato formada devido ao maior tempo de permanência do indentador no material.

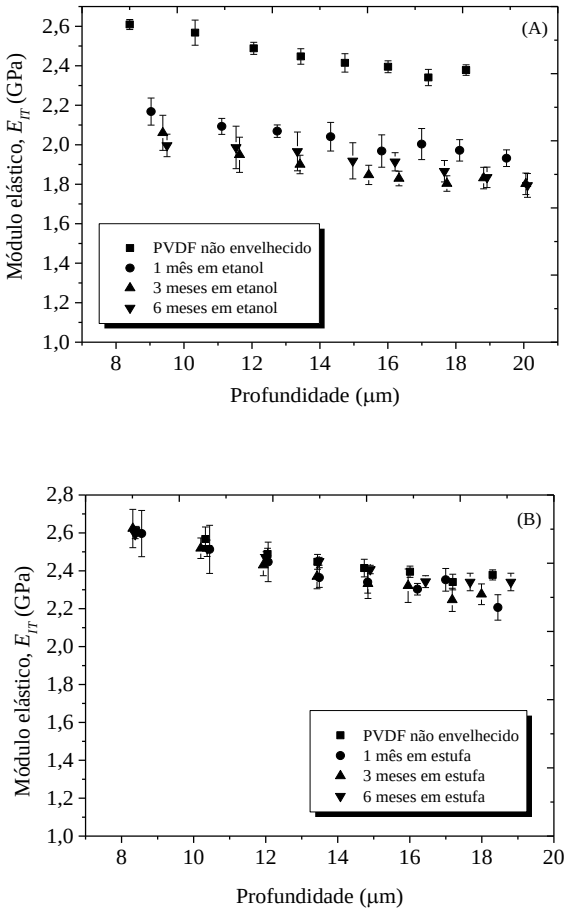


Figura 92 – Comportamento do módulo de elasticidade para as amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados.

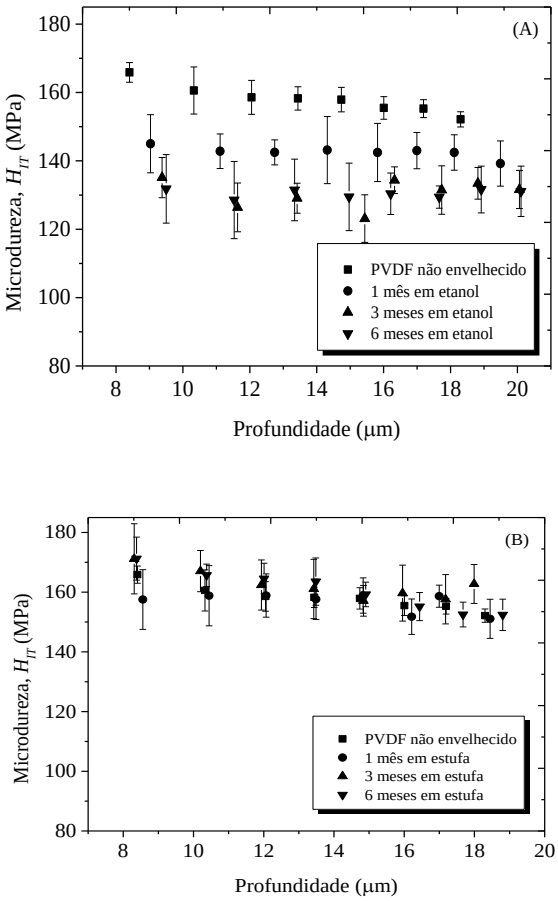


Figura 93 – Comportamento da microdureza para as amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) por tempos variados.

Para o caso das **Figura 92 (A)** e **93 (A)**, nota-se adicionalmente uma redução das propriedades módulo elástico e microdureza com a progressão do tempo de envelhecimento. Essa redução foi mais intensa nos primeiros 30 dias. Em 90 e 180 dias, os valores de microdureza e de módulo elástico são ainda menores do que aqueles obtidos em 30 dias, porém, na maior parte das cargas avaliadas não houve diferença significativa de valores destas propriedades para estes dois tempos de envelhecimento, tal como foi verificado pelos resultados da ANOVA e dos testes LSD de *Fisher* do **Anexo 1**. Embora o ganho de massa tenha sido pequeno, em torno de 1,3% na saturação, este ganho foi suficiente para causar este decréscimo de propriedades na superfície do material, o que está associado ao efeito plastificante do fluido sobre o polímero. Ao penetrar as cadeias poliméricas por difusão através da fase amorfa, o etanol provavelmente atuou promovendo o afastamento de cadeias e o enfraquecimento de forças intermoleculares, o que reduziu a rigidez e a resistência à deformação localizada.

Já para o caso das **Figura 92 (B)** e **93 (B)**, observou-se que ambas as propriedades módulo elástico e microdureza passaram também por um decaimento de seus valores com o aumento da carga máxima, como explicado, mas neste caso praticamente não houve variações das propriedades com a evolução do tempo de envelhecimento. A pouca variação de valores observada se deve ao pequeno efeito do *annealing* sobre a estrutura do material nas condições avaliadas.

5.3.5. Correlação entre microdureza e tensão no limite de escoamento

A correlação entre a microdureza e a tensão limite de escoamento do PVDF foi feita utilizando-se a expressão dada na **Equação 57**, a qual foi deduzida por FLORES *et al.* (2000) para ensaios de tensão-deformação em compressão.

$$Y_C \sim \frac{H_{IT}}{2} \tag{57}$$

A **Tabela 25** apresenta os valores de tensão no limite de escoamento determinados a partir da microdureza instrumentada na taxa de 600 mN.min^{-1} e carga de 300 mN, comparados com os valores obtidos do ensaio de compressão a 23°C e na taxa de carregamento de 13 mm.min^{-1} para o PVDF não envelhecido e envelhecido em diferentes tempos e ambientes. Observou-se primeiramente que os resultados tiveram boa equivalência entre si, o que somente foi possível de se obter devido ao uso de taxas de deformação similares nos dois tipos de ensaios. Mesmo assim, observou-se adicionalmente que os valores determinados de tensão limite de escoamento oriundos dos ensaios de indentação instrumentada foram menores do que os valores obtidos dos ensaios de tensão-deformação em compressão. As causas desse comportamento têm relação com as diferentes taxas de carregamento empregadas (embora a ordem de grandeza foi similar) e com a constante (2) empregada na **Equação 57**, a qual não é exatamente a mesma para materiais elasto-plásticos (de onde a **Equação 57** foi derivada originalmente) e viscoelásticos, como os polímeros. Apesar das diferenças, a tensão limite de escoamento obtida por indentação representou bem a tendência de redução de valores obtidos após o envelhecimento em etanol e de ligeiro incremento quando o material foi exposto ao envelhecimento térmico em tempos maiores (90 e 180 dias) (**Tabela 25**).

Observa-se adicionalmente pela **Tabela 25**, que há uma diferença de comportamentos (tendências) da tensão limite de escoamento obtida por tensão-deformação compressiva e por micro-TII para o material após o envelhecimento em etanol. Embora pelo ensaio de compressão tenha sido possível detectar as diferenças de Y_C, tais diferenças foram muito melhor evidenciadas pelo uso da micro-TII. Essa é justamente uma das vantagens de usar a indentação, pois ela permite determinar um resultado de caráter mais de superfície e menos global (volumétrico), o que tem especial interesse principalmente em processos de envelhecimento em contato com fluidos, onde a evolução da mudança na propriedade mecânica ocorre de maneira mais gradual e a partir da região compreendida pela superficial do material.

Tabela 25 – Valores de tensão limite de escoamento determinados a partir da microdureza instrumentada comparados com os valores obtidos do ensaio de compressão para o PVDF envelhecido em diferentes tempos e situações.

Tempo	H_{IT} (MPa)	Y_C – micro-TII (MPa)	Y_C – compressão (MPa)
Zero	160,59 ± 6,89 (4,29)	80,29 ± 3,45 (4,29)	87,83 ± 0,68 (0,77)
30 dias em etanol	142,81 ± 5,05 (3,54)	71,40 ± 2,53 (3,54)	85,67 ± 0,66 (0,77)
90 dias em etanol	129,06 ± 4,38 (3,39)	64,53 ± 2,19 (3,39)	87,73 ± 0,79 (0,90)
180 dias em etanol	131,48 ± 9,00 (6,84)	65,74 ± 4,50 (6,84)	84,54 ± 0,38 (0,45)
30 dias em estufa	158,80 ± 10,1 (6,36)	79,4 ± 5,05 (6,36)	89,81 ± 0,98 (1,09)
90 dias em estufa	167,06 ± 6,89 (4,12)	83,53 ± 3,45 (4,12)	92,21 ± 1,37 (1,49)
180 dias em estufa	165,66 ± 3,72 (2,24)	82,83 ± 1,86 (2,24)	91,89 ± 0,79 (0,86)

5.3.6. Fluência do PVDF envelhecido em etanol e termicamente

A carga de 200 mN, embora não tenha sido a carga geradora do menor nível de *overshoot* (**Tabela 23**), foi selecionada para o ensaio de fluência pelo motivo de ter gerado *overshoot* considerado baixo (< 5%) e, além disso, por promover uma menor quantidade de deformação permanente comparada às cargas maiores, o que é importante quando se deseja analisar fenômenos viscoelásticos na superfície dos materiais. Com relação à taxa de carregamento, OLIVEIRA (2014) relatou para o PVDF copolímero, que valores de *dP/dt* inferiores a 200 mN.min^{-1}, tais como 50 e 100 mN.min^{-1}, geravam *undershoots* de carga máxima, enquanto que as *dP/dt* acima de 200 mN.min^{-1} geravam *overshoots*. No

caso do PVDF homopolímero utilizado neste trabalho, essas taxas foram reavaliadas devido às diferenças entre os materiais, e os resultados podem ser observados na **Figura 94 (A) e (B)**. A **Figura 94 (B)** mostra uma região ampliada das curvas para uma melhor visualização dos patamares de carga máxima constante alcançados. Como pode ser visto, o uso da *dP/dt* de 50 mN.min^{-1} gerou apenas um ligeiro *undershoot.* Já as *dP/dt* de 100 e 200 mN.min^{-1} tiveram um comportamento similar entre si, não apresentando *overshoots* ou *undershoots* de carga máxima. Portanto, concluiu-se que qualquer uma das três taxas poderia ser utilizada, uma vez que foram taxas baixas e que apresentaram pequeno ou nenhum percentual de *overshoot* ou *undershoot* de carga máxima. Assim, a taxa de 200 mN.min^{-1} foi selecionada para avaliar o efeito do etanol e do envelhecimento térmico sobre este PVDF. O tempo de permanência do indentador na carga máxima foi de 120 segundos, selecionado com base na discussão do **subitem 5.3.3.5.**

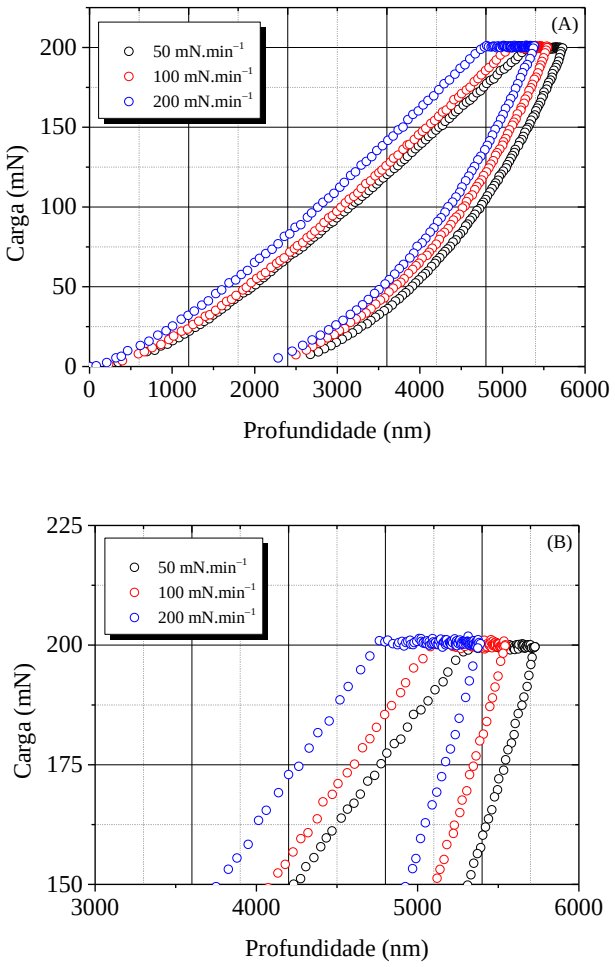


Figura 94 − Curvas de indentação do PVDF em diferentes taxas de carregamento e descarregamento (A). Ampliação da região superior das curvas (B).

Após o ajuste da taxa de carregamento para se atingir a carga máxima desejada, os ensaios de fluência por indentação instrumentada foram realizados na carga máxima de 200 mN e utilizando-se o indentador esférico para minimizar a deformação plástica. Os testes foram realizados na temperatura de 23°C e foram ensaiados o PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol e termicamente a 60°C durante os tempos de 30−180 dias de exposição. As curvas de fluência obtidas para o PVDF envelhecido em etanol e termicamente podem ser vistas na **Figura 95 (A)** e **(B)**, respectivamente. Através destas curvas é possível observar que os maiores tempos de envelhecimento em etanol tornaram o material menos resistente à deformação com o tempo. Essa elevação do nível de deformação dos materiais envelhecidos no etanol provavelmente está correlacionada com o efeito plastificante exercido pelo fluido sobre o material, como anteriormente relatado. Ao ser absorvido pelo PVDF, o fluido se difunde entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares. Observa-se, no entanto, que o efeito é mais intenso já no primeiro mês de envelhecimento e, nos tempos seguintes, continua havendo aumento da deformação, porém em uma intensidade menor do que o ocorrido no primeiro mês de exposição. Esse fato se deve à cinética de absorção do etanol pelo PVDF, onde foi verificado que uma quantidade maior de fluido foi absorvida em tempos curtos (30−60 dias) (**subitem 5.1.1**), mas houve uma saturação para tempos maiores de exposição (90 e 180 dias).

Por outro lado, após o envelhecimento térmico não houve aumento da deformação sob carga constante, como ocorrido após a exposição ao etanol. O que se verificou neste caso foi, diferentemente, uma ligeira tendência de redução da deformação com o tempo, o que provavelmente está associado ao efeito do *annealing* prolongado na estrutura do material, que culminou em uma tendência de aumento do grau de cristalinidade, como previamente reportado no **subitem 5.1.2**. Esse aumento no grau de cristalinidade, mesmo que ligeiro, pode ter sido o fator responsável por tornar o material mais rígido e, portanto, mais resistente à deformação com o tempo e, dessa forma, profundidades menores de indentação foram atingidas após o envelhecimento térmico. Esse resultado evidencia mais uma vez o papel da temperatura combinada com o etanol, onde foi criado um ambiente capaz de iniciar um efeito degradativo a partir da superfície polimérica, o qual foi inexistente quando a temperatura atuou sozinha sobre o material.

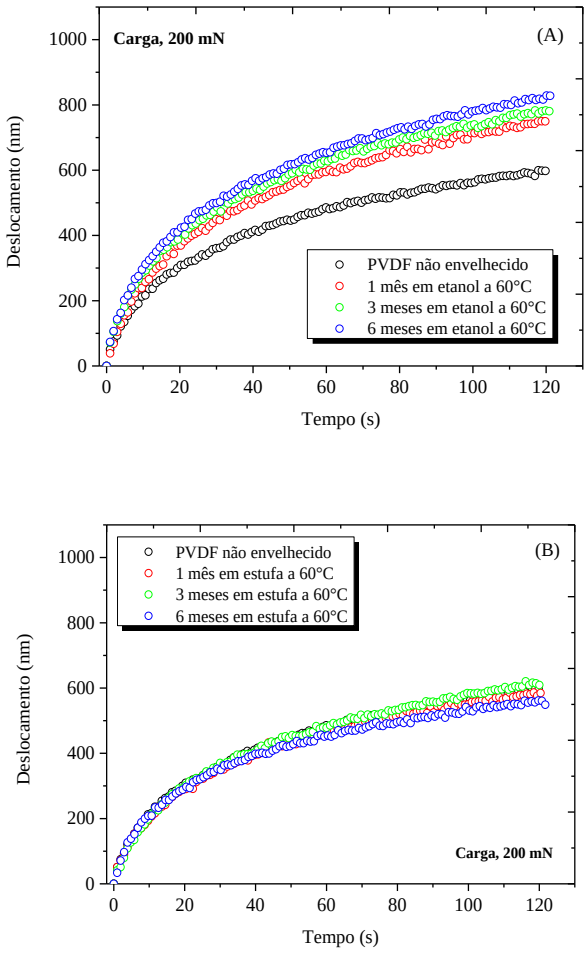


Figura 95 – Curvas de fluência por indentação instrumentada das amostras de PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol (A) e termicamente (B) durante 30−180 dias de exposição.

5.3.7. Conclusões parciais – Parte 3

As conclusões parciais obtidas nesta parte do trabalho foram:

− O ensaio de tensão-deformação em compressão mostrou que houve uma redução dos valores de módulo elástico dos materiais envelhecidos em etanol em relação ao material não envelhecido. Da mesma forma, foi verificada uma tendência significativa de redução da tensão limite de escoamento com a progressão do tempo de envelhecimento;

− Houve uma boa correlação entre os valores de tensão limite de escoamento (Y_C) determinados a partir da micro-TII e do ensaio de tensão-deformação em compressão. Ambas as técnicas foram capazes de indicar a tendência de redução dessa propriedade em

função da progressão do tempo de envelhecimento em etanol, no entanto, tais variações em Y_C foram melhor evidenciadas pelo uso da micro-TII;

− A micro-TII foi também de grande importância para identificar diferenças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas em função da profundidade e do período de envelhecimento;

− O ensaio de micro-TII revelou que os *overshoots* de carga máxima são maiores em cargas baixas ou taxas de carregamento elevadas. Os percentuais de *overshoots* foram semelhantes para os indentadores Berkovich e esférico quando se variou *dP/dt*, e foram maiores para o indentador Berkovich quando se variou a carga máxima;

− O ensaio de micro-TII mostrou que E_{IT} aumenta com o aumento da taxa de carregamento e diminui com o aumento da carga máxima aplicada;

− Foi possível determinar as propriedades E_{IT} e H_{IT} pelo método de Oliver e Pharr, porém, foi necessário determinar um tempo de permanência do indentador na carga máxima para minimização do efeito viscoelástico da fluência. Verificou-se que a partir de ~ 60 s foi atingida a fluência estacionária para os indentadores Berkovich ou esférico, estabilizando $E_{IT,}$ porém, por garantia de segurança, as propriedades foram determinadas em 120 s de tempo de permanência na carga máxima;

− Devido às geometrias diferenciadas dos indentadores Berkovich e esférico, ocorreu uma inversão de comportamento da profundidade total e da área projetada em função do aumento da carga máxima, o que afetou principalmente o valor da microdureza do material calculada com o indentador esférico;

− Os valores de módulo elástico foram maiores para o indentador Berkovich do que para o indentador esférico devido ao menor volume de material acessado pelo tipo Berkovich. Além disso, o tipo Berkovich apresentou uma janela viscoelástica mais distinguível para avaliar o módulo elástico do material;

− Por espectroscopia Raman foi possível afirmar que o teor de fase β foi aumentado durante a indentação em cargas altas (a partir de 800 mN para o tipo Berkovich e de 900 mN para o esférico), o que pode ter contribuído para o aumento do valor do módulo elástico nessas cargas mais elevadas;

− Também por micro-TII foi verificado que o envelhecimento térmico por si só não afetou as propriedades mecânicas deste PVDF;

− O comportamento viscoelástico do PVDF se mostrou sensível ao efeito do fluido sob ação da temperatura. À medida que o tempo de envelhecimento aumentou, a curva

de indentação foi deslocada para profundidades maiores, indicando perda de rigidez dos materiais envelhecidos no etanol;

− As propriedades mecânicas H_{IT} e E_{IT} sofreram reduções de seus valores após o envelhecimento em etanol, ao passo que h_{max} aumentou seu valor;

− Os ensaios de fluência mostraram que ocorreu redução da resistência à deformação permanente com a progressão do período de envelhecimento em etanol.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

As conclusões finais obtidas ao término deste trabalho estão elencadas a seguir:

- ✓ Análises de FTIR, DRX, DSC e espectroscopia Raman revelaram que o PVDF utilizado neste trabalho é composto por uma mistura de fases α e β, com predominância de fase α;
- ✓ Ensaios de variação de massa mostraram que o PVDF teve interação com o etanol, mas o ganho de massa observado limitou-se a 1,3% na saturação, o qual pode ser considerado um valor baixo;
- ✓ A análise do comportamento mecânico a longo prazo feita por DMTA (resultados de TTS), indicou que a temperatura associada ao etanol, apesar de não comprometer a utilização deste PVDF para a aplicação proposta, criou um ambiente que afetou o desempenho do material, resultando em perda de durabilidade;
- ✓ A análise termogravimétrica indicou que o etanol combinado com a temperatura causou mudanças nos parâmetros de degradação térmica e na vida útil do PVDF. Após o envelhecimento em etanol, as temperaturas de início (T_{onset}) e de pico (T_{peak}) foram deslocadas para valores menores. A análise de vida útil do PVDF determinada por termogravimetria indicou um decréscimo de até 5 décadas após o envelhecimento em etanol, no entanto, o valor da vida útil ainda permaneceu elevado, indicando uma boa durabilidade do material para a aplicação proposta;
- ✓ No ensaio de micro-TII, o tempo de pausa do indentador na carga máxima de 120 s garantiu, ao mesmo tempo, experimentos relativamente rápidos e boa margem de segurança quanto ao estabelecimento do regime de fluência secundária, permitindo dessa forma cálculos confiáveis de H_{IT} e E_{IT} para este PVDF;
- ✓ As propriedades mecânicas H_{IT} e E_{IT} sofreram reduções de seus valores após o envelhecimento em etanol, o que ocorreu devido ao efeito plastificante causado por este fluido na estrutura polimérica do PVDF;
- ✓ Como conclusão geral, os resultados obtidos indicaram que a interação fluido-polímero ocorrida não foi considerada suficiente para comprometer o uso deste material em estruturas para contato com etanol combustível a curto ou longo prazo.

CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

● Realizar envelhecimento do PVDF em misturas de gasolina e etanol, as quais também são transportadas em alcooldutos, e comparar com os efeitos do envelhecimento em etanol hidratado comercial;

● Na prática, os fluidos transportados em dutos ou armazenados em tanques de estocagem ficam sob efeito de pressão, mesmo que baixas (~ 7−8 bar). Logo, seria interessante propor um mecanismo para realizar experimentos de envelhecimento do PVDF incluindo esta variável;

● Processar amostras de PVDF com diferentes percentuais de fase β, controlando o percentual desta fase durante o próprio processamento/moldagem do material, e estudar o comportamento térmico dinâmico-mecânico e a energia de ativação por DMTA destas amostras nos estágios antes e após o envelhecimento em etanol, visando ampliar o entendimento do efeito do fluido principalmente sobre a transição vítrea restrita (T'_g), a qual se mostrou mais sensível ao envelhecimento aplicado do que a própria T_g do material;

● Estudar a cinética de degradação térmica por outros modelos cinéticos de degradação e fazer uma comparação das energias de ativação com os valores obtidos pelo modelo de OFW. Em seguida, calcular e comparar os tempos de vida útil oriundos destes diferentes métodos;

● Fazer um estudo da cinética da cristalização não-isotérmica do PVDF antes e após o envelhecimento em etanol e térmico, utilizando modelos teóricos como o de Avrami e/ou modificados.

CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.G., 2012, *Análise de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) sob carregamento cíclico.* Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

AHMED, T.S., 2007, *Copolymerization of vinylidene fluoride with hexafluoropropylene in supercritical carbon dioxide*. D.Sc. Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.

AKCELRUD, L., 2007, *Fundamentos de ciência dos polímeros,* 1ª Edição, Barueri/SP, Editora Manole.

ALCHIKH, M., FOND, C., FRERE, Y., *et al.,* 2010a, "Mechanochemical degradation of poly(vinyl fluoride) by sodium hydroxide measured by microindentation*", Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 2311–2316.

ALCHIKH, M., FOND, C., FRÈRE, Y., 2010b, "Discontinuous crack growth in poly (vinyl fluoride) by mechanochemical aging in sodium hydroxide", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 440−444.

ASTM E1877, 2015, Standard practice for calculating thermal endurance of materials from thermogravimetric decomposition data, West Conshohocken.

ASTM D695, 2010, Standard test method for compressive properties of rigid plastics, West Conshohocken.

ASTM E1641, 2015, Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry using the Ozawa/Flynn/Wall method, West Conshohocken.

ASTM D5023, 2007, Standard test method for measuring the dynamic mechanical properties: in flexure (three-point bending), West Conshohocken.

ASTM D543, 2006, Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents, West Conshohocken.

ASTM D3418, 2008, Standard test method for transition temperature and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, West Conshohocken.

ASTM D570, 2010, Standard test method for water absorption of plastics, West Conshohocken.

AZEVEDO, E.C., NETO, S.C., LEPIENSK, C.M., *et al.*, 2009, "Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona", *Polímeros: Ciência e Tecnologia,* vol. 19, pp. 336–343.

BAKEER, R.M., GUICE, L.K., SEVER, V.F., *et al.*, 2005, "Fluid migration into lined pipelines", *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 20, pp. 452–462.

BALTÁ-CALLEJA, F.J., FAKIROV, S., 2000, *Microhardness of polymers*, 1 ed., Cambridge, Cambridge University Press.

BALTÁ-CALLEJA, F.J., FLORES, A., FAKIROV, S., *et al.*, 2002, "Elastic properties of oriented polymers, blends and reinforced composites using the microindentation technique", *Colloid and Polymer Science,* vol. 280, pp. 591–598.

BALTÁ-CALLEJA, F.J., FLORES, A., MICHLER, G.H., 2004, "Microindentation studies at the near surface of glassy polymers: Influence of molecular weight", *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 93, pp. 1951–1956.

BANSAL, P., HALL, M., REALFF, M.J., *et al.*, 2010, "Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates, *Bioresource Technology,* vol. 101, pp. 461–471.

BAUWENS-CROWET *et al.*, 1969 *apud* WARD e SWEENEY, 2004, "Tensile yield-stress behavior of glassy polymers", *Journal of Polymer Science: Part A-2,* vol. 7, pp. 735−742.

BOCCACCIO, T., BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., *et al.*, 2002, "Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy", *Journal of Membrane Science,* vol. 210, pp. 315−329.

BORMASHENKO, YE., POGREB, R., STANEVSKY, O., *et al.*, 2004, "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation", *Polymer Testing*, vol. 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 *β*-phase", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 72–78.

BOUTEVIN, B., FURET, Y., HERVAUD, Y., *et al.*, 1995, "Study of vinylidene fluoride (VF_2) telomerization and cotelomerization. Part II. VF_2 and chlorotrifluoroethylene (CTFE) cotelomerization with 2-hydroxyethylmercaptan by radical initiation", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 74, pp. 37–42.

BOYCE, K., 2007, *Underwriters laboratories research program on material compatibility and test protocols for E85 dispensing equipment*, Underwriters Laboratories Inc.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., 1989, *Polymer handbook*, 4 ed., New York, Wiley.

BRISCOE, B.J., FIORI, L., PELILLO, E., 1998, "Nano-indentation of polymeric surfaces", *Journal of Physics D*: *Applied Physics*, vol. 31, pp. 2395−2405.

CALADO, V., MONTGOMERY, D. C., 2003, *Planejamento de experimentos usando o Statistica*, Rio de Janeiro, E-Papers serviços Editoriais.

CANEVAROLO Jr., S.V, 2002, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2a. Edição, São Paulo-SP, Editora Artliber.

CANEVAROLO Jr., S.V., 2004, *Técnicas de caracterização de polímeros*, São Paulo, SP, Editora Artliber.

CAPSAL, J-F., DANTRAS, E., LACABANNE, C., 2013, "Molecular mobility interpretation of the dielectric relaxor behavior in fluorinated copolymers and terpolymers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 363, pp. 20−25.

CARMONA, V.B., CAMPOS, A., MARCONCINI, J.M., *et al.*, 2014, "Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, pp. 153–160.

CARMONA, V.B., OLIVEIRA, R.M., SILVA, W.T.L., *et al.*, 2013, Nanosilica from rice husk: extraction and characterization, *Industrial Crops and Products*, vol. 43, pp. 291–296.

CARVALHO, E.P., RIBEIRO, F.M., RODRIGUES, A.P., *et al.*, 2007, *Produção e uso de etanol combustível no Brasil*, São Paulo, SP, UNICA.

CASSU, S.N., FELISBERTI, M.I., 2005, "Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends", *Química Nova*, vol. 28, pp. 255–263.

CASTAGNET, S., GACOUGNOLLE, J.L., DANG, P., 2000, "Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained *α* polyvinylidene fluoride (PVDF)*", Materials Science and Engineering A,* vol. 276, pp. 152–159.

CASTAGNET, S., GIRARD, D., 2007, "Sensitivity of damage to microstructure evolution occurring during long-term high temperature annealing in a semi-crystalline polymer", *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 7850–7860.

CASTELLÓ, M.L., DWECK, J., ARANDA, D.A.G., 2011, "Kinetic Study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 105, pp. 737–746.

CHENG, Y., NI, W., CHENG, C., 2005, "Determining the instantaneous modulus of viscoelastic solids using instrumented indentation measurements", *Journal of Materials Research*, vol. 20, pp. 3061–3071.

CONSTANTINO, C.J.L., JOB, A.E., SIMÕES, R.D., *et al.*, 2005, "Phase Transition in poly(vinylidene fluoride) investigated with micro-Raman spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, vol. 59, pp. 275−279.

COMYN, J., 1985, *Polymer permeability*, 1 ed., London, Elsevier.

CORDEIRO, R. P., 2010, *Avaliação do processamento de PVDF homopolímero via moldagem por compressão para diferentes condições de resfriamento*. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CORTEZ, L.A.B., 2010, *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*, 1ª Edição, São Paulo, SP, Editora Edgard Blucher.

CRANK, J.J., 1994, *The mathematics of diffusion*, 2 ed., Oxford, Clarendon Press.

CRAWFORD, R.J., 1998, *Plastics engineering*, 3 ed., Oxford, Butterworth-Heinemann.

DE PAOLI, M-A, 2008, *Degradação e estabilização de polímeros*, São Paulo, SP, Editora Artliber.

DE PAOLI, M-A, 2013, *Aditivação de termoplásticos*, São Paulo, SP, Editora Artliber.

DUNCAN, J., URQUHART, J., ROBERTS, S., 2005, *Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers*, Middlesex, NPL Report.

DOERNER, M.F., NIX, W.D., 1986, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *Journal of Materials Research*, vol. 1, pp. 601–609.

EL MOHAJIR, B.E., HEYMANS, N., 2001, "Changes in structural and mechanical behavior of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure*", Polymer,* vol. 42, pp. 7017–7023.

ESTERLY, D., 2002, *Manufacturing of poly(vinylidene fluoride) and evaluation of its mechanical properties*. M.Sc. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.

FAKIROV, S., BALTÁ-CALLEJA, F.J., KRUMOVA, M., 1999, "On the relationship between microhardness and glass transition temperature of some amorphous polymers", *Journal of Polymers Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 37, pp. 1413–1419.

FARO, A.A.S., 2008, *Desenvolvimento de tubos compósitos produzidos por enrolamento filamentar para possíveis aplicações como risers rígidos*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FISCHER-CRIPPS, A.C., 2011, *Nanoindentation*, 3 ed., New South Wales, Springer.

FLORES, A., BALTÁ CALLEJA, F.J., ANTENBURROW, G.E., *et al.*, 2000, "Microhardness studies of chain-extended PE: III. Correlation with yield stress and elastic modulus", *Polymer*, vol. 41, pp. 5431−5435.

FLYNN, J.H., WALL, L.A., 1966a, "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data", *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Letters*, vol. 4, pp. 323–328.

FLYNN, J.H., WALL, L.A., 1966b, "General treatment of thermogravimetry of polymers, *Journal of Research of the National Bureau of Standards − A. Physics and Chemistry*, vol. 70A, pp. 487–523.

FLYNN, J.H., WALL, L.A., 1967, "Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters*, vol. 5, pp. 191–196.

FREIRE, E., 2007, *Estudo de misturas de poli (fluoreto de polivinilideno)/poli(metacrila-lato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento.* Tese de D.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

GAABOUR, L.H., 2015, "Thermal spectroscopy and kinetic studies of PEO/PVDF loaded by carbon nanotubes", *Journal of Materials*, pp. 1–8.

GACOUGNOLLE, J-L., CASTAGNET, S., WERTH, M., 2006, "Post-mortem analysis of failure in polyvinylidene fluoride pipes tested under constant pressure in the slow crack growth regime", *Engineering Failure Analysis*, vol. 13, pp. 96–109.

GOMES, J.R.C., COSTA, M.F., PASQUALINO, I.P., 2011, *PVDF como material para aplicação em liners: Avaliação de fluência e relaxação de tensão,* 6° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Florianópolis, Santa Catarina/SC, Brasil.

GOODARZI, V., KOKABI, M., KASHANI, M.R., 2014, Prediction of long-term mechanical properties of PVDF/$BaTiO_3$ nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, pp. 1−8.

GREGORIO, R., CAPITÃO, R.C., 2006, "Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride)", *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 299–306.

GREGORIO, R., 2006, “Determination of the *α*, *β*, and *γ* crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 100, pp. 3272–3279.

GU, H., 2009, “Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites”, *Materials Design*, vol. 30, pp. 2774–2777.

HAMEED, N., SREEKUMAR, P.A., FRANCIS, B., *et al.*, 2007, Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fiber composites, *Composites: Part A*, vol. 38, pp. 2422–2432.

HAMERSKI, F., AQUINO, A. D., NDIAYE, P. M., 2011, “Clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação - ensaios preliminares”, *Acta Scientiarum Technology*, vol. 33, pp. 337–341.

HAMMERSCHMIDT, A., ERSOY, D., MAUPIN, J., 2010, *Feasibility of using plastic pipe for ethanol gathering*. Final Report, Highlands Ranch, Colorado.

HAY, J.C., PHARR, G.M., 2000, “Instrumented indentation testing”. In: Mechanical testing and evaluation, KUHN, H., MEDLIN, D., 2000, Editors, ASM Handbook, vol. 8, *ASM International*, 10 ed., Materials Park, OH, pp. 232–243.

HILL, R., 1950, *The mathematical theory of plasticity*, Oxford, Clarendon Press.

HUANG, C-C, WEI, M-K., LEE, S., 2011, “Transient and steady-state nanoindentation creep of polymeric materials”, *International Journal of Plasticity*, vol. 27, pp., 1093−1102.

HU, Y., LIU, T., SHEN, L., 2006, “Nanoindentation studies on nylon 11/clay nanocomposites,” *Polymer Testing*, vol. 25, pp. 492–497.

INOUE, M., TADA, Y., SUGANUMA, K., *et al.*, 2007, “Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, pp. 1833−1840.

ISO 175, 2010, Plastics − Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals, London.

JAKIĆ, M., VRANDEČIĆ, N.S., ERCEG, M., 2016, “Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(vinylchloride)/poly(ethylene oxide) blends”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 123, pp. 1513–1522.

JOHNSON, K.L., 1970, "The correlation of indentation experiments", *Journal Mechanical Physics Solids*, vol. 18, pp. 115−126.

KALLIO, K.J., HEDENQVIST, M.S., 2008, "Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 1846–1854.

KOCH, T., SEIDLER, S., 2009, "Correlations between indentation hardness and yield stress in thermoplastic polymers", *Journal Compilation*, vol. 45, pp. 26−33.

KOK, M.V., TOPA, E., 2015, "Thermal characterization and model-free kinetics of biodiesel sample", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 122, pp. 955–961.

KREVELEN, D.W.V, NIJENHUIS, K.T., 2009, *Properties of polymers*, 4 ed., Oxford, Elsevier.

KUTZ, M., 2005, *Handbook of environmental degradation of materials*, 1 ed., Norwich, William Andrew Publishing.

LAGE, R.O., 2007, *Processamento e caracterização de polietileno reticulado por silano*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LAIARINANDRASANA, L., BESSON, J., LAFARGE, M., *et al.*, 2009, "Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modeling", *International Journal of Plasticity,* vol. 25, pp. 1301–1324.

LANCEROS-MENDEZ, S., ROLO, A.G., ROCHA, J.G., *et al.*, 2010, "α and β PVDF: Crystallization kinetics, microstructural variations and thermal behavior", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, pp. 87–92.

LIANG, C.L., XIE, Q., BAO, R.Y., *et al.*, 2014, "Induced formation of polar phases in poly(vinylidene fluoride) by cetyl trimethyl ammonium bromide", *Journal of Materials Science*, vol. 49, pp. 4171−4179.

LI, H., KIM, H., 2008, "Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes, *Desalination*, vol. 234, pp. 9–15.

LIU, Y., YI, S.Y, ZENG, F., *et al.*, 2013, Morphology, crystallization, thermal, and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) films filled with different concentrations of polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, pp. 1364−1373.

LI, X., BHUSHAN, B., 2002, "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications", *Materials Characterization*, vol. 48, pp. 11– 36.

LI, Y.C., TJONG, S.C., LI, R.K.Y., 2010, Electrical conductivity and dielectric response of poly(vinylidene fluoride)–graphite nanoplatelet composites, *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 1912−1919.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*, Rio de Janeiro, RJ, E-papers Serviços Editoriais Ltda.

LOVINGER, A. J., 1988, *Developments in crystalline polymers*, 1a ed., London, Elsevier Applied Science.

MAITI, M., BHOWMICK, K., 2007, "Dynamic viscoelastic properties of fluorelastomer/clay nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, vol. 47, pp. 1777–1787.

MANO, E.B., PACHECO, E.B.A.V., BONELLI, C.M.C., 2005, *Meio ambiente, poluição e reciclagem*, São Paulo, SP, Edgard Blucher.

MANO, J.F., LOPES, J.L., SILVA, R.A., *et al.*, 2003, "Creep of PVDF monofilament sutures: service performance prediction from short-time tests, *Polymer*, vol. 44, pp. 4293−4300.

MANO, J.F., SENCADAS, A.M., LANCEROS-MÉNDEZ, S., *et al.*, 2004, "Dynamic mechanical analysis and creep behavior of PVDF films*", Materials Science and Engineering A*, vol. 370, pp. 336−340.

MARTINS, P., LOPES, A.C., LANCEROS-MENDES, S., 2014, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science*, vol. 39, pp. 683–706.

MARK, J.E., 2007, *Physical properties of polymers handbook*, 2a ed., Ohio, Springer.

MEKHILEF, N., 2001, "Viscoelastic and pressure-volume-temperature properties of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropylene copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, pp. 230−241.

MENARD, K.P., 2008, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, 2 ed., Boca Raton, CRC Press.

MENDES, S.F., COSTA, C.M., CAPARROS, C., *et al.*, 2012, "Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/$BaTiO_3$ nanocomposites", *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 1378–1388.

MENDES, S.F., COSTA, M.C., SENCADAS, V., *et al.*, 2013, "Thermal degradation of $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$/poly(vinylidene fluoride) composites as a function of ceramic grain size and concentration", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 114, pp. 757–763.

MOHAMMADI, B., YOUSEFI, A.A., BELLAH, S.M., 2007, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films", *Polymer Testing*, vol. 26, pp. 42–50.

MONTAUDO, G., PUGLISI, C., SCAMPORRINO, E., *et al.*, 1986, "Correlation of thermal degradation mechanisms: polyacetylene and vinyl and vinylidene polymers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 24, pp. 301–316.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C., HUBELE, N. F., 2004, Estatística Aplicada à Engenharia, 2 ed., Rio de Janeiro, LTC.

MOREIRA, A.N., PANOSSIAN, Z., BRAGAGNOLO, G.M., *et al.*, "Corrosividade do etanol anidro, do etanol hidratado e da mistura combustível E25 (25% etanol/75% gasolina)", *Revista Alcoolbrás*, n° 128, pp. 42–48.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 1992, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564–1583.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 2004, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation − Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal Materials Research*, vol. 19, pp. 3−20.

OLIVEIRA, G.L., 2014, *Quimiomecânica de PVDF: Indentação instrumentada e carregamento cíclico*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OLIVEIRA, G.L., COSTA, C.A., TEIXEIRA, S.C.S., *et al.*, 2014, "The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)", *Polymer Testing*, vol. 34, pp. 10–16.

OREGUI, M., DE MAN, A., WOLDEKIDAN, M.F., *et al.*, 2016, "Obtaining railpad properties via dynamic mechanical analysis", *Journal of Sound Vibration*, vol. 363, pp. 460−472.

ORNAGHI Jr, H.L., BOLNER, A.S., FIORIO, R., *et al.*, 2010, "Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, pp. 887−896.

O'SHEA, M.L., MORTERRA, C., LOW, M.J.D., 1990, "Spectroscopic studies of carbons. XVII. Pyrolysis of polyvinylidene fluoride", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 26, pp. 193–209.

OUYANG, Z., CHEN, E.C., WU, T.M., 2015, "Thermal stability and magnetic properties of polyvinylidene fluoride/Magnetite nanocomposites", *Materials*, vol. 8, pp. 4553–4564.

OYEN, M.L., 2006, "Analytical techniques for indentation of viscoelastic materials," *Philosophical Magazine*, vol. 86, pp. 1–17.

PASQUALINO, I.P., SOUZA, A.R., NETTO, T.A., 2007, "Materiais poliméricos para dutos sanduíche aplicados em águas ultra-profundas", *IV Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Campinas, São Paulo, SP, Brasil, pp. 1−10, outubro.

PĂTRUȚESCU, C., VLASE, G., TURCUȘ, V., *et al.*, 2015, "TG/DTG/DTA data used for determining the kinetic parameters of the thermal degradation process of an immunosuppressive agent: mycophenolate mofetil", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 121, pp. 983–988.

RAJESHWARI, P., 2016, "Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of high-density polyethylene filled with multi-wall carbon nanotubes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 123, pp. 1523–1544.

ROMANZINI, D., ORNAGHI Jr, H.L., AMICO, S.C. *et al.*, 2012, "Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber-reinforced polyester composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 31, pp. 1652–1661.

SAKHAROVA, J.V., FERNANDES, J.V., ANTUNES, J.M., *et al.*, 2009, "Comparison between Berkovich, Vickers and Conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 46, pp. 1095–1104.

SALIMI, A., YOUSEFI, A.A., 2003, "FTIR studies of *β*-phase crystal formation in stretched PVDF film", *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 699−704.

SILVA, A.B., WISNIEWSKI, C., ESTEVES, J.V.A., *et al.*, 2010, "Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast *β*-PVDF films", *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 4206−4215.

SILVA, A.J.J., BERRY, N.B., COSTA, M.F., 2016a, "Structural and thermo-mechanical evaluation of two engineering thermoplastic polymers in contact with ethanol fuel from sugarcane", *Materials Research*, vol. 19, pp. 84−97.

SILVA, A.J.J., 2012, *Efeito de etanol nas propriedades físico-mecânicas de poli (éter-éter-cetona) (PEEK)*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, A.J.J., NASCIMENTO, C.R., COSTA, M.F., 2016b, "Thermomechanical properties and long-term behavior evaluation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) exposed to bioethanol fuel under heating", *Journal of Material Science*, vol. 51, pp. 9074−9094.

SILVA, L.C.O., SILVA, G.G., AJAYAN, P.M., *et al.*, 2015, "Long-term behavior of epoxid/graphene-based nanocomposites determined by dynamic mechanical analysis", *Journal of Materials Science*, vol. 50, pp. 6407−6419.

SILVA, S.S., CHANDEL, A.K., 2014, *Biofuels in Brazil*, Lorena, SP, Springer.

SCHAFER, F-U., 1996, *Polyurethane-based simultaneous interpenetrating polymer networks of controlled microphase morphology and high damping characteristics*. PhD Dissertation, Loughborough University, Loughborough, Inglaterra.

SCHNABEL, W., 1982, *Polymer degradation − principles and practical applications, Munique*, Carl Hanser Verlag.

SCHNEIDER, H.A., 1985, "The quantitative evaluation of TG-curves of polymers", *Thermochimica Acta*, vol. 83, pp. 59−70.

SCHWARTZ, M., 2002, *Encyclopedia of smart materials*, 1a ed., New York, John Wiley and Sons.

SCHWEITZER, P.A., 2007, *Corrosion engineering handbook*, 2 ed., Boca Raton, CRC Press.

SEIXAS, M.V.S., 2013, *Materiais poliméricos para contato com etanol em condições agressivas.* Dissertação de M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.

SENCADAS, V., COSTA, C.M., RIBELLES, J.L.G., *et al.*, 2010, "Isothermal crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride) in the *α*-phase in the scope of the Avrami equation", *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 1328−1335.

SENCADAS, V., LANCEROS-MENDEZ, S., SABATER i SERRA, R., *et al.*, 2012, "Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy", *The European Physics Journal E*, vol. 5, pp. 35−41.

SHAW, M.T., MACKNIGHT, W.J., 2005, *Introduction to polymer viscoelasticity*, 3 ed., New Jersey, John Wiley & Sons.

SHEN, L., PHANG, I.Y., LIU, T., *et al.*, 2004, "Nanoindentation and morphological studies of nylon 66/organoclay nanocomposites. II. Effect of strain rate", *Polymer*, vol. 45, pp. 8221−8229.

SHU, X., JIN, T., NIU, X., *et al.*, 2015, "Effects of experimental variables on PMMA nano-indentation measurements", *Polymer Testing*, vol. 41, pp. 1–6.

SIESLER, W.H., WU, P., 1999, "The diffusion of alcohols and water in polyamide 11: a study by Fourier-transform near-infrared spectroscopy", *Macromolecular Symposia*, vol. 143, pp. 323–336.

SOARES, B.G., PONTES, K., MARINS, J.A., *et al.*, 2015, "Poly(vinylidene fluoride-co hexafluoropropylene)/polyaniline blends assisted by phosphonium-based ionic liquid: dielectric properties and *β*-phase formation", *European Polymer Journal*, vol. 73, pp. 65–74.

SOBRINHO, L.L., 2005, *Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

SONG, D., YANG, D., FENG, F., 1990, "Formation of *β*-phase microcrystals from the melt of PVF_2-PMMA blends induced by quenching", *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 57−64.

SONG, R, YANG, D., HE, L. 2007, "Effect of surface modification of nanosilica on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride)", *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 8408−8417.

SOUZA, J.A., 2010, *Propriedades mecânicas nas escalas macro, micro e nanométrica de quatro compósitos odontológicos reforçados com nanopartículas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, R.A., 2008, *Resistência estrutural de dutos sanduíche sob pressão externa, flexão longitudinal e carregamento térmico*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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, *Frontiers of Materials Science*, vol. 5, pp. 388−400.

TANG, X., HOU, M., TRUSS, R., *et al.*, 2011, "An unexpected plasticization phenomenon and a constant of the change rate of viscoelastic properties for polymers during nanoindentation test", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, pp. 885–890.

TARRÍO-SAAVEDRA, J., LÓPEZ-BECEIRO, J., ÁLVAREZ, A., *et al.*, 2015, "Lifetime estimation applying a kinetic model based on the generalized logistic function to biopolymers", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 122, pp. 1203–1212.

TENG, H., 2012, "Overview of the development of the fluoropolymer industry", A*pplied Sciences*, vol. 2, pp. 496–512.

TRANCHIDA, D., PICCAROLO, S., LOOS, J., *et al.*, 2007, "Mechanical characterization of polymers on a nanometer scale through nanoindentation. A study on pile-up and viscoelasticity", *Macromolecules,* vol. 40, pp. 1259–1267.

TSANG, C.F., HUI, H.K., 2001, Multiplexing frequency mode study of packaging epoxy molding compounds using dynamic mechanical analysis, *Thermochimica Acta*, vol. 367–368, pp. 93–99.

TURNBULL, A., WHITE, D., 1986, "Nanoindentation and microindentation of weathered unplasticised poly-vinyl chloride (UPVC)", *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 4189–4198.

TOLMASQUIM, M.T., GUERREIRO, A., FARIAS, J.C.M., *et al.*, 2008, *Perspectivas para o etanol no Brasil*, Relatório de Pesquisa da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TURI, E., 1997, *Thermal characterization of polymeric materials*, 2 ed., New York, Academic Press.

VIANA, C., 2007, "Uma vitrine de dutos", *TN Petróleo*, n° 56, pp. 100−122.

VALDES, C., 2011, *Brazil's ethanol industry: Looking forward/BIO-02*, Economic Research Service/USDA.

VANLANDINGHAM, M.R., 2003, "Review of instrumented indentation", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 108, pp. 249–265.

YANO, S., OKUBO, N., TAKAHASHI, K., 1996, "Physical properties of sol-gel derived poly(vinylidene fluoride)/silica hybrid", *Macromolecular Symposia*, vol. 108, pp. 279−289.

YE, Q., HUANG, Z., HAO, Y., *et al.*, 2016, "Kinetic study of thermal degradation of poly(L-lactide) filled with *β*-zeolite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 124, pp. 1471–1484.

ZULFICAR, S., ZULFICAR, M., RIZVI, M., *et al.*, 1994, "Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 43, pp. 423–430.

WANG, Z.Y., FAN, H.Q., SU, K.H., *et al.*, 2006, "Structure and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by density functional theory", *Polymer*, vol. 47, pp. 7988–7996.

WARD, I.M., SWEENEY, J., 2013, *Mechanical properties of solid polymers*, 3 ed., West Sussex, John Wiley & Sons.

WEBER, R.P., 2010, Influência do envelhecimento no comportamento dinâmico do policarbonato. Tese de D.Sc., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WIEBECK, H., HARADA, J., 2012, *Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações*, São Paulo, SP, Editora Artliber.

WHITE, J.R., 2006, "Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? time to reflect", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, pp. 1396–1408.

WU, P., LI, W., SUN, B., 2009, "Study on hydrogen bonds of carboxymethyl cellulose sodium film with two-dimensional correlation infrared spectroscopy", *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, pp. 454–461.

Disponível em: <http://www.solvayplastics.com>. Acessado em set. de 2013.

Disponível em: <http://www.afdc.energy.gov/uploads/publication/ethanol_handbook.pdf>. Acessado em out. de 2013.

Disponível em: <http://cetecengenharia.blogspot.com.br/2011/10/tanques-de-etanol-parte-3.html>. Acessado em out. 2013.

Disponível em: < http://pptfun.com/Indiaoilgas/Pipeline/Emerging_Technologies_In_Corrosion_Resistant_Undergroung_Piping_System_For_Petrol_And_Gas.pdf>. Acessado em out. 2013.

Disponível em: <http://www.csm-instruments.com>. Acessado em maio de 2015.

Disponível em: <www.abacusliquid.com>. Acessado em junho de 2017.

Disponível em: <www.agenciabrasil.ebc.com.br>. Acessado em junho de 2017.

ANEXO 1 – Resultados de análises estatísticas

5.1.2. Variação do percentual de fase *β*

Effect	Univariate Tests of Significance for F(B) (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	*25341,55*	*1*	*25341,55*	*9080,987*	*0,000000*
Tempo	10,16	6	1,69	0,607	0,721356
Error	41,86	15	2,79		

Cell No.	LSD test; variable F(B) (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2,7906, df = 15,000							
	Tempo	{1} 33,877	{2} 33,181	{3} 35,043	{4} 34,343	{5} 33,973	{6} 35,050	{7} 33,319
1	PVDF virgem		0,593923	0,375127	0,719651	0,940852	0,372377	0,668271
2	1 Mês Etanol	0,593923		0,192490	0,407764	0,570421	0,190935	0,921110
3	3 Meses Etanol	0,375127	0,192490		0,615477	0,444972	0,996022	0,225548
4	6 Meses Etanol	0,719651	0,407764	0,615477		0,789664	0,612020	0,464272
5	1 Mês Estufa	0,940852	0,570421	0,444972	0,789664		0,442094	0,638539
6	3 Meses Estufa	0,372377	0,190935	0,996022	0,612020	0,442094		0,223783
7	6 Meses Estufa	0,668271	0,921110	0,225548	0,464272	0,638539	0,223783	

5.1.2. Variação do grau de cristalinidade por DSC

- Após envelhecimento em etanol

Effect	Univariate Tests of Significance for Xc (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	*2,565894*	*1*	*2,565894*	*4950,608*	*0,000000*
Tempo	0,000615	3	0,000205	0,395	0,760635
Error	0,003628	7	0,000518		

Cell No.	LSD test; variable Xc (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00052, df = 7,0000				
	Tempo	{1} ,48900	{2} ,49012	{3} ,48134	{4} ,50139
1	PVDF virgem		0,958374	0,692690	0,526349
2	1 Mês Etanol	0,958374		0,685292	0,604517
3	3 Meses Etanol	0,692690	0,685292		0,316518
4	6 Meses Etanol	0,526349	0,604517	0,316518	

- Após envelhecimento em estufa

Effect	Univariate Tests of Significance for Xc (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	*2,826680*	*1*	*2,826680*	*4184,015*	*0,000000*
Tempo	0,003110	3	0,001037	1,534	0,287924
Error	0,004729	7	0,000676		

Cell No.	LSD test; variable Xc (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00068, df = 7,0000				
	Tempo	{1} ,48900	{2} ,51063	{3} ,53120	{4} ,52831
1	PVDF virgem		0,341985	0,118553	0,106403
2	1 Mês Estufa	0,341985		0,414767	0,432335
3	3 Meses Estufa	0,118553	0,414767		0,906528
4	6 Meses Estufa	0,106403	0,432335	0,906528	

5.1.2. Variação do grau de cristalinidade por DRX

- Após envelhecimento em etanol

Univariate Tests of Significance for Xc (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2,168512	1	2,168512	56528,81	0,000000
Tempo	0,000925	3	0,000308	8,04	0,008483
Error	0,000307	8	0,000038		

LSD test; variable Xc (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00004, df = 8,0000					
Cell No.	Tempo	{1} ,41519	{2} ,41852	{3} ,42943	{4} ,43726
1	PVDF virgem		0,528709	0,022601	0,002396
2	1 Mês Etanol	0,528709		0,062945	0,005985
3	3 Meses Etanol	0,022601	0,062945		0,160155
4	6 Meses Etanol	0,002396	0,005985	0,160155	

● Após envelhecimento em estufa

Univariate Tests of Significance for Xc (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2,235296	1	2,235298	27248,99	0,000000
Tempo	0,002292	3	0,000764	9,31	0,005474
Error	0,000656	8	0,000082		

LSD test; variable Xc (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00008, df = 8,0000					
Cell No.	Tempo	{1} ,41519	{2} ,42423	{3} ,43460	{4} ,45237
1	PVDF virgem		0,256160	0,030430	0,001017
2	1 Mês Etanol	0,256160		0,198584	0,005199
3	3 Meses Etanol	0,030430	0,198584		0,042949
4	6 Meses Etanol	0,001017	0,005199	0,042949	

5.2.1.2. Módulo dinâmico de armazenamento (*E'*)

● Após envelhecimento em etanol

Univariate Tests of Significance for Modulus (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	28099497	1	28099497	12418,91	0,000000
Tempo	593947	3	197982	87,50	0,000007
Error	15838	7	2263		

LSD test; variable Modulus (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2262,6, df = 7,0000					
Cell No.	Tempo	{1} 1980,9	{2} 1650,1	{3} 1389,2	{4} 1472,1
1	PVDF virgem		0,000061	0,000001	0,000007
2	1 Mês Etanol	0,000061		0,000273	0,004575
3	3 Meses Etanol	0,000001	0,000273		0,097743
4	6 Meses Estufa	0,000007	0,004575	0,097743	

● Após envelhecimento em estufa

Univariate Tests of Significance for Modulus (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	47250429	1	47250429	12366,40	0,000000
Tempo	9377	3	3126	0,82	0,519329
Error	30567	8	3821		

LSD test; variable Modulus (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3820,9, df = 8,0000					
Cell No.	Tempo	{1} 1980,9	{2} 1945,2	{3} 1987,2	{4} 2024,0
1	PVDF virgem		0,499707	0,903488	0,417648
2	1 Mês Estufa	0,499707		0,429521	0,157042
3	3 Meses Estufa	0,903488	0,429521		0,486557
4	6 Meses Estufa	0,417648	0,157042	0,486557	

5.2.1.3. Módulo dinâmico de perda (*E''*)

● Após envelhecimento em etanol

Univariate Tests of Significance for Modulus (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	101628,6	1	101628,6	1562,150	0,000000
Tempo	4731,6	3	1577,2	24,243	0,000120
Error	585,5	9	65,1		

LSD test; variable Modulus (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 65,057, df = 9,0000					
Cell No.	Tempo	{1} 115,50	{2} 96,127	{3} 79,433	{4} 65,358
1	PVDF virgem		0,016427	0,000392	0,000019
2	1 Mês Etanol	0,016427		0,031983	0,000744
3	3 Meses Etanol	0,000392	0,031983		0,048174
4	6 Meses Etanol	0,000019	0,000744	0,048174	

● Após envelhecimento em estufa

Effect	Univariate Tests of Significance for Modulus (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	133542,0	1	133542,0	1239,830	0,000000
Tempo	167,4	3	55,8	0,518	0,683110
Error	754,0	7	107,7		

Cell No.	LSD test; variable Modulus (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 107,71, df = 7,0000 Tempo	{1} 115,50	{2} 105,83	{3} 111,90	{4} 114,33
1	PVDF virgem		0,291031	0,714974	0,894072
2	1 Mês Estufa	0,291031		0,541902	0,348873
3	3 Meses Estufa	0,714974	0,541902		0,804687
4	6 Meses Estufa	0,894072	0,348873	0,804687	

5.2.1.4. Energia de ativação após o envelhecimento em etanol

Effect	Univariate Tests of Significance for Energia de ativação (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1019931	1	1019931	7467,530	0,000000
Tempo	14580	3	4860	35,583	0,000131
Error	956	7	137		

Cell No.	LSD test; variable Energia de ativação (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 136,58, df = 7,0000 Tempo	{1} 245,51	{2} 313,75	{3} 322,92	{4} 354,70
1	PVDF virgem		0,000368	0,000169	0,000018
2	1 Mês Etanol	0,000368		0,368427	0,003604
3	3 Meses Etanol	0,000169	0,368427		0,012586
4	6 Meses Etanol	0,000018	0,003604	0,012586	

5.2.1.4. Energia de ativação após o envelhecimento térmico

Effect	Univariate Tests of Significance for Energia de ativação (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	798391,8	1	798391,8	8653,480	0,000000
Tempo	1434,3	3	478,1	5,182	0,027963
Error	738,1	8	92,3		

Cell No.	LSD test; variable Energia de ativação (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 92,263, df = 8,0000 Tempo	{1} 245,51	{2} 266,65	{3} 278,17	{4} 273,19
1	PVDF virgem		0,042460	0,005835	0,010428
2	1 Mês Estufa	0,042460		0,180124	0,398791
3	3 Meses Estufa	0,005835	0,180124		0,516449
4	6 Meses Estufa	0,010428	0,398791	0,516449	

5.3.1. Ensaio de compressão

● Deformação do PVDF envelhecido em etanol a 60°C

Effect	Univariate Tests of Significance for Deformação (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	721,4971	1	721,4971	5213,728	0,000000
Envelhecimento	17,2872	3	5,7624	41,641	0,000003
Error	1,5222	11	0,1384		

Cell No.	LSD test; variable Deformação (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,13838, df = 11,000 Envelhecimento	{1} 5,0000	{2} 7,3975	{3} 7,8175	{4} 7,7425
1	Não envelhecido		0,000004	0,000001	0,000001
2	1 Mês em etanol	0,000004		0,138641	0,216381
3	3 Meses em etanol	0,000001	0,138641		0,780846
4	6 Meses em etanol	0,000001	0,216381	0,780846	

● Deformação do PVDF envelhecido em estufa a 60°C

Effect	Univariate Tests of Significance for Deformação (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	422,5127	1	422,5127	1939,268	0,000000
Envelhecimento	3,6759	3	1,2256	5,625	0,018872
Error	1,9609	9	0,2179		

Cell No.	LSD test; variable Deformação (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,21787, df = 9,0000 Envelhecimento	{1} 5,0000	{2} 6,0600	{3} 6,3250	{4} 6,3500
1	Não envelhecido		0,015617	0,012527	0,004304
2	1 Mês estufa	0,015617		0,528505	0,402444
3	3 Meses estufa	0,012527	0,528505		0,952038
4	6 Meses estufa	0,004304	0,402444	0,952038	

● Tensão limite de escoamento do PVDF envelhecido em etanol a 60°C

Effect	Univariate Tests of Significance for Tensão limite de escoamento (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	110365,5	1	110365,5	266992,8	0,000000
Envelhecimento	29,2	3	9,7	23,5	0,000043
Error	4,5	11	0,4		

Cell No.	LSD test; variable Tensão limite de escoamento (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,41337, df = 11,000 Envelhecimento	{1} 87,833	{2} 85,672	{3} 87,733	{4} 84,540
1	Não envelhecido		0,001062	0,841055	0,000033
2	1 Mês em etano	0,001062		0,000856	0,029978
3	3 Meses em etano	0,841055	0,000856		0,000022
4	6 Meses em etano	0,000033	0,029978	0,000022	

● Tensão limite de escoamento do PVDF envelhecido em estufa a 60°C

Effect	Univariate Tests of Significance for Tensão limite de escoamento (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	422,5127	1	422,5127	1939,268	0,000000
Envelhecimento	3,6769	3	1,2256	5,625	0,018872
Error	1,9609	9	0,2179		

Cell No.	LSD test; variable Tensão limite de escoamento (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,21787, df = 9,0000 Envelhecimento	{1} 5,0000	{2} 6,0600	{3} 6,3250	{4} 6,3500
1	Não envelhecido		0,015617	0,012527	0,004304
2	1 Mês estufa	0,015617		0,528505	0,402444
3	3 Meses estufa	0,012527	0,528505		0,952038
4	6 Meses estufa	0,004304	0,402444	0,952038	

● Módulo elástico do PVDF envelhecido em etanol a 60°C

Effect	Univariate Tests of Significance for Módulo elástico (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	27941526	1	27941526	7945,933	0,000000
Envelhecimento	59529	3	198343	56,404	0,000001
Error	38681	11	3516		

Cell No.	Envelhecimento	{1} 1717,6	{2} 1374,6	{3} 1253,2	{4} 1156,5
	LSD test; variable Módulo elástico (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3516,5, df = 11,000				
1	Não envelhecido		*0,000011*	*0,000001*	*0,000000*
2	1 Mês em etanol	*0,000011*		*0,014575*	*0,000294*
3	3 Meses em etanol	*0,000001*	*0,014575*		*0,041509*
4	6 Meses em etanol	*0,000000*	*0,000294*	*0,041509*	

● Módulo elástico do PVDF envelhecido em estufa a 60°C

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
	Univariate Tests of Significance for Módulo elástico (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
Intercept	*35952377*	*1*	*35952377*	*3366,152*	*0,000000*
Envelhecimento	8058	3	2686	0,251	0,858356
Error	96125	9	10681		

Cell No.	Envelhecimento	{1} 1717,6	{2} 1706,6	{3} 1781,4	{4} 1718,0
	LSD test; variable Módulo elástico (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 10681,, df = 9,0000				
1	Não envelhecido		0,892510	0,515983	0,995862
2	1 Mês estufa	0,892510		0,425198	0,879555
3	3 Meses estufa	0,515983	0,425198		0,496898
4	6 Meses estufa	0,995862	0,879555	0,496898	

5.3.2. Homogeneidade superficial da região de indentação

● Módulo Berkovich em zero e 120 s

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
	Univariate Tests of Significance for Módulo de elasticidade (GPa) (Spreadsheet5) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
Intercept	*202,1817*	*1*	*202,1817*	*24961,18*	*0,000000*
Tempo (seg.)	*0,4185*	*1*	*0,4185*	*51,67*	*0,000000*
Error	0,2268	28	0,0081		

Cell No.	Tempo (seg.)	{1} 2,7141	{2} 2,4779
	LSD test; variable Módulo de elasticidade (GPa) (Spreadsheet5) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00810, df = 28,000		
1	Zero		*0,000000*
2	120	*0,000000*	

● Módulo esférico em zero e 120 s

Effect	Univariate Tests of Significance for Módulo de Elasticidade (GPa) (Spreadsheet5) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	157,8934	1	157,8934	112540,2	0,000000
Tempo (seg)	0,2770	1	0,2770	197,4	0,000000
Error	0,0365	26	0,0014		

Cell No.	LSD test; variable Módulo de Elasticidade (GPa) (Spreadsheet5) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00140, df = 26,000 Tempo (seg)		{1} 2,4805	{2} 2,2810
1		Zero		0,000000
2		120	0,000000	

● Comparação de módulo Berkovich e esférico em zero e 120 s

Effect	Univariate Tests of Significance for Módulo Elástico (Spreadsheet6) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	357,7653	1	357,7653	73381,21	0,00
Tempo	1,3230	3	0,4410	90,46	0,00
Error	0,2633	54	0,0049		

Cell No.	LSD test; variable Módulo Elástico (Spreadsheet6) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00488, df = 54,000 Tempo	{1} 2,7141	{2} 2,4779	{3} 2,4805	{4} 2,2810
1	BE (zero)		0,000000	0,000000	0,000000
2	BE(120)	0,000000		0,921013	0,000000
3	ES (zero)	0,000000	0,921013		0,000000
4	ES (120)	0,000000	0,000000	0,000000	

5.3.3.1. Identificação do comportamento viscoelástico

● E_{IT} – Berkovich

Effect	Univariate Tests of Significance for Módulo (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	316,5922	1	316,5922	27805,80	0,000000
dP/dt	0,7291	2	0,3646	32,02	0,000000
Error	0,5693	50	0,0114		

Cell No.	LSD test; variable Módulo (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,01139, df = 50,000 dP/dt	{1} 2,3343	{2} 2,5176	{3} 2,6424
1	200 mN/min		0,000003	0,000000
2	600 mN/min	0,000003		0,001141
3	1000 mN/min	0,000000	0,001141	

● $h_{máx}$ – Berkovich

Effect	Univariate Tests of Significance for Profundidade (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	5586,590	1	5586,590	73055,46	0,000000
dP/dt	2,400	2	1,200	15,69	0,000005
Error	3,824	50	0,076		

Cell No.	LSD test; variable Profundidade (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,07647, df = 50,000 dP/dt	{1} 10,804	{2} 10,349	{3} 10,329
1	200 mN/min		0,000006	0,000021
2	600 mN/min	0,000006		0,830605
3	1000 mN/min	0,000021	0,830605	

- E_{IT} – Esférico

Effect	Univariate Tests of Significance for Módulo (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	354,9688	1	354,9688	68843,22	0,000000
dP/dt	0,1222	2	0,0611	11,85	0,000040
Error	0,3403	66	0,0052		

Cell No.	LSD test; variable Módulo (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00516, df = 66,000 dP/dt	{1} 2,2109	{2} 2,2828	{3} 2,3108
1	200 mN/min		0,001152	0,000013
2	600 mN/min	0,001152		0,191710
3	1000 mN/min	0,000013	0,191710	

- $h_{máx}$ – Esférico

Effect	Univariate Tests of Significance for Profundidade (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3837,079	1	3837,079	73750,22	0,000000
dP/dt	0,896	2	0,448	8,61	0,000614
Error	2,601	50	0,052		

Cell No.	LSD test; variable Profundidade (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,05203, df = 50,000 dP/dt	{1} 8,7018	{2} 8,4587	{3} 8,4007
1	200 mN/min		0,003104	0,000242
2	600 mN/min	0,003104		0,450086
3	1000 mN/min	0,000242	0,450086	

5.3.3.2. *Overshoots* de carga máxima devido a variações na taxa de carregamento

- Indentador Berkovich

Effect	Univariate Tests of Significance for Load (mN) (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	11104708	1	11104708	598761,2	0,00
Taxa (mN/min)	9356	10	936	50,4	0,00
Error	1836	99	19		

Cell No.	LSD test; variable Load (mN) (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 18,546, df = 99,000 Taxa (mN/min)	{1} 310,27	{2} 308,67	{3} 308,67	{4} 311,15	{5} 309,57	{6} 312,01	{7} 318,72
1	200 mN/min		0,408105	0,409274	0,647985	0,718197	0,367381	0,000029
2	400 mN/min	0,408105		0,998347	0,200497	0,640198	0,085622	0,000001
3	600 mN/min	0,409274	0,998347		0,201218	0,641679	0,085991	0,000001
4	800 mN/min	0,647985	0,200497	0,201218		0,414265	0,655438	0,000157
5	1000 mN/min	0,718197	0,640198	0,641679	0,414265		0,207973	0,000007
6	2000 mN/min	0,367381	0,085622	0,085991	0,655438	0,207973		0,000740
7	4000 mN/min	0,000029	0,000001	0,000001	0,000157	0,000007	0,000740	
8	6000 mN/min	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000001	0,080935
9	8000 mN/min	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
10	10000 mN/min	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
11	12000 mN/min	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Cell No.	LSD test; variable Load (mN) (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 18,546, df = 99,000 {8} 322,11	{9} 330,55	{10} 330,96	{11} 332,35
1	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
3	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
4	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
5	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
6	0,000001	0,000000	0,000000	0,000000
7	0,080935	0,000000	0,000000	0,000000
8		0,000030	0,000013	0,000001
9	0,000030		0,831856	0,352529
10	0,000013	0,831856		0,472481
11	0,000001	0,352529	0,472481	

- Indentador esférico

Effect	Univariate Tests of Significance for Load (mN) (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	11037141	1	11037141	314117,9	0,00
Taxa (mN/min)	9990	10	999	28,4	0,00
Error	3479	99	35		

Cell No.	Taxa (mN/min)	LSD test; variable Load (mN) (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 35,137, df = 99,000 {1} 307,16	{2} 307,77	{3} 311,65	{4} 308,33	{5} 307,34	{6} 311,81	{7} 317,18
1	200 mN/min E		0,817313	0,093098	0,659918	0,945103	0,082507	0,000266
2	400 mN/min E	0,817313		0,146357	0,834303	0,871177	0,131074	0,000590
3	600 mN/min E	0,093098	0,146357		0,212693	0,107000	0,953492	0,039474
4	800 mN/min E	0,659918	0,834303	0,212693		0,710448	0,192302	0,001178
5	1000 mN/min E	0,945103	0,871177	0,107000	0,710448		0,095124	0,000338
6	2000 mN/min E	0,082507	0,131074	0,953492	0,192302	0,095124		0,045210
7	4000 mN/min E	0,000266	0,000590	0,039474	0,001178	0,000338	0,045210	
8	6000 mN/min E	0,000000	0,000000	0,000034	0,000000	0,000000	0,000043	0,026405
9	8000 mN/min E	0,000000	0,000000	0,000001	0,000000	0,000000	0,000001	0,001376
10	10000 mN/min E	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000042
11	12000 mN/min E	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Cell No.	LSD test; variable Load (mN) (Spreadsheet2) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 35,137, df = 99,000 {8} 323,16	{9} 325,91	{10} 328,55	{11} 335,51
1	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
3	0,000034	0,000001	0,000000	0,000000
4	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
5	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
6	0,000043	0,000001	0,000000	0,000000
7	0,026405	0,001376	0,000042	0,000000
8		0,301389	0,044548	0,000010
9	0,301389		0,321736	0,000466
10	0,044548	0,321736		0,010056
11	0,000010	0,000466	0,010056	

5.3.3.3. Efeito viscoelástico da taxa de carregamento sobre H_{IT}

- Indentador Berkovich

Effect	Univariate Tests of Significance for Microdureza (Spreadsheet7) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	*3734099*	*1*	*3734099*	*36544,98*	*0,000000*
Taxa	*4517*	*10*	*452*	*4,42*	*0,000019*
Error	15020	147	102		

Cell No.	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet7) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 102,18, df = 147,00							
	Taxa	{1} 146,57	{2} 151,84	{3} 162,02	{4} 161,53	{5} 160,64	{6} 165,84	{7} 161,41
1	200 mN/min B		0,148609	*0,000006*	*0,000024*	*0,000208*	*0,000000*	*0,000096*
2	400 mN/min B	0,148609		*0,002853*	*0,006268*	*0,020542*	*0,000218*	*0,011912*
3	600 mN/min B	*0,000006*	*0,002853*		0,874428	0,687131	0,257285	0,858154
4	800 mN/min B	*0,000024*	*0,006268*	0,874428		0,803682	0,218859	0,973747
5	1000 mN/min B	*0,000208*	*0,020542*	0,687131	0,803682		0,168526	0,840701
6	2000 mN/min B	*0,000000*	*0,000218*	0,257285	0,218859	0,168526		0,240313
7	4000 mN/min B	*0,000096*	*0,011912*	0,858154	0,973747	0,840701	0,240313	
8	6000 mN/min B	*0,001937*	0,079656	0,365241	0,458047	0,635909	0,072400	0,505266
9	8000 mN/min B	*0,010996*	0,207955	0,197254	0,260226	0,394162	*0,035148*	0,300784
10	10000 mN/min B	*0,000480*	*0,026025*	0,814598	0,918784	0,908227	0,255113	0,945612
11	12000 mN/min B	*0,000508*	*0,027102*	0,801071	0,905353	0,920904	0,248452	0,932898

Cell No.	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet7) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 102,18, df = 147,00			
	{8} 158,75	{9} 157,06	{10} 161,12	{11} 161,06
1	*0,001937*	*0,010996*	*0,000480*	*0,000508*
2	0,079656	0,207955	*0,026025*	*0,027102*
3	0,365241	0,197254	0,814598	0,801071
4	0,458047	0,260226	0,918784	0,905353
5	0,635909	0,394162	0,908227	0,920904
6	0,072400	*0,035148*	0,255113	0,248452
7	0,505266	0,300784	0,945612	0,932898
8		0,696726	0,584836	0,595486
9	0,696726		0,370593	0,378520
10	0,584836	0,370593		0,988195
11	0,595486	0,378520	0,988195	

- Indentador esférico

Effect	Univariate Tests of Significance for Microdureza (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	*4717971*	*1*	*4717971*	*264032,8*	*0,000000*
Taxa	220	10	22	1,2	0,273562
Error	3449	193	18		

Cell No.	Taxa	{1} 156,09	{2} 154,56	{3} 153,00	{4} 155,61	{5} 155,00	{6} 154,44	{7} 154,51
	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 17,869, df = 193,00							
1	200 mN/min E		0,225313	*0,014960*	0,718370	0,393973	0,195540	0,251271
2	400 mN/min E	0,225313		0,221918	0,444835	0,731355	0,923656	0,971255
3	600 mN/min E	*0,014960*	0,221918		0,057644	0,121611	0,266188	0,277766
4	800 mN/min E	0,718370	0,444835	0,057644		0,663111	0,397752	0,457877
5	1000 mN/min E	0,393973	0,731355	0,121611	0,663111		0,664230	0,725359
6	2000 mN/min E	0,195540	0,923656	0,266188	0,397752	0,664230		0,958192
7	4000 mn/min E	0,251271	0,971255	0,277766	0,457877	0,725359	0,958192	
8	6000 mN/min E	*0,036722*	0,306864	0,955269	0,099432	0,188669	0,353359	0,356263
9	8000 mN/min E	0,077932	0,540309	0,583586	0,192595	0,351715	0,606562	0,594700
10	10000 mN/min E	0,850129	0,222207	*0,023653*	0,623472	0,360435	0,196216	0,239817
11	12000 mN/min E	0,489609	0,662103	0,115323	0,757850	0,911170	0,601616	0,660565

Cell No.	{8} 153,08	{9} 153,74	{10} 156,37	{11} 155,16
	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 17,869, df = 193,00			
1	*0,036722*	0,077932	0,850129	0,489609
2	0,306864	0,540309	0,222207	0,662103
3	0,955269	0,583586	*0,023653*	0,115323
4	0,099432	0,192595	0,623472	0,757850
5	0,188669	0,351715	0,360435	0,911170
6	0,353359	0,606562	0,196216	0,601616
7	0,356263	0,594700	0,239817	0,660565
8		0,663448	*0,044591*	0,174736
9	0,663448		0,088380	0,321279
10	*0,044591*	0,088380		0,436846
11	0,174736	0,321279	0,436846	

● Comparação de H_{IT} entre os indentadores Berkovich e esférico

Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
	Univariate Tests of Significance for Microdureza (Spreadsheet8) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
Intercept	*8361618*	*1*	*8361618*	*154289,1*	*0,000000*
Carregamento	*6346*	*21*	*302*	*5,6*	*0,000000*
Error	18480	341	54		

Cell No.	Carregamento	{1} 146,57	{2} 156,09	{3} 151,84	{4} 154,56	{5} 162,02	{6} 153,00	{7} 161,53
	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 54,194, df = 341,00							
1	200 mN/min B		*0,000086*	*0,046964*	*0,001054*	*0,000000*	*0,008221*	*0,000000*
2	200 mN/min E	*0,000086*		0,082837	0,485355	*0,006641*	0,159483	*0,017844*
3	400 mN/min B	*0,046964*	0,082837		0,271197	*0,000039*	0,639722	*0,000166*
4	400 mN/min E	*0,001054*	0,485355	0,271197		*0,000756*	0,482138	*0,002707*
5	600 mN/min B	*0,000000*	*0,006641*	*0,000039*	*0,000756*		*0,000050*	0,828043
6	600 mN/min E	*0,008221*	0,159483	0,639722	0,482138	*0,000050*		*0,000252*
7	800 mN/min B	*0,000000*	*0,017844*	*0,000166*	*0,002707*	0,828043	*0,000252*	
8	800 mN/min E	*0,000482*	0,835833	0,150081	0,660484	*0,006756*	0,273583	*0,016520*
9	1000 mN/min B	*0,000000*	0,069379	*0,001428*	*0,016240*	0,579865	*0,002582*	0,732600
10	1000 mN/min E	*0,000624*	0,624043	0,205031	0,843612	*0,001726*	0,372576	*0,005429*
11	2000 mN/min B	*0,000000*	*0,000082*	*0,000000*	*0,000007*	0,119321	*0,000000*	0,090882
12	2000 mN/min E	*0,001401*	0,456289	0,298202	0,956093	*0,000717*	0,522401	*0,002535*
13	4000 mN/min B	*0,000000*	*0,033891*	*0,000534*	*0,006840*	0,805956	*0,000925*	0,963923
14	4000 mn/min E	*0,002457*	0,509215	0,314234	0,983482	*0,001870*	0,532400	*0,005259*
15	6000 mN/min B	*0,000019*	0,311095	*0,015896*	0,113429	0,213219	*0,030074*	0,307684
16	6000 mN/min E	*0,016178*	0,227953	0,651684	0,556720	*0,000388*	0,974291	*0,001237*
17	8000 mN/min B	*0,000462*	0,728373	0,083351	0,373361	0,076205	0,148636	0,121614
18	8000 mN/min E	*0,004874*	0,309571	0,462630	0,724874	*0,000398*	0,752737	*0,001418*
19	10000 mN/min B	*0,000001*	0,072183	*0,002184*	*0,019995*	0,747221	*0,004052*	0,888545
20	10000 mN/min E	*0,000414*	0,913548	0,105502	0,482413	*0,027608*	0,191194	0,052537
21	12000 mN/min B	*0,000001*	0,086476	*0,002532*	*0,023781*	0,633234	*0,004705*	0,776386
22	12000 mN/min E	*0,000899*	0,691247	0,204652	0,801715	*0,003787*	0,364355	*0,009973*

Cell No.	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 54,194, df = 341,00							
	{8} 155,61	{9} 160,64	{10} 155,00	{11} 165,84	{12} 154,44	{13} 161,41	{14} 154,51	{15} 158,75
1	*0,000482*	*0,000000*	*0,000624*	*0,000000*	*0,001401*	*0,000000*	*0,002457*	*0,000019*
2	0,835833	0,069379	0,624043	*0,000082*	0,456289	*0,033891*	0,509215	0,311095
3	0,150081	*0,001428*	0,205031	*0,000000*	0,298202	*0,000534*	0,314234	*0,015896*
4	0,660484	*0,016240*	0,843612	*0,000007*	0,956093	*0,006840*	0,983482	0,113429
5	*0,006756*	0,579865	*0,001726*	0,119321	*0,000717*	0,805956	*0,001870*	0,213219
6	0,273583	*0,002582*	0,372576	*0,000000*	0,522401	*0,000925*	0,532400	*0,030074*
7	*0,016520*	0,732600	*0,005429*	0,090882	*0,002535*	0,963923	*0,005259*	0,307684
8		0,058964	0,802332	*0,000106*	0,626813	*0,029617*	0,669560	0,257571
9	0,058964		*0,027154*	0,058270	*0,015108*	0,782349	*0,023518*	0,515217
10	0,802332	*0,027154*		*0,000018*	0,803018	*0,012133*	0,840024	0,160210
11	*0,000106*	0,058270	*0,000018*		*0,000006*	0,106404	*0,000024*	*0,013443*
12	0,626813	*0,015108*	0,803018	*0,000006*		*0,006372*	0,975973	0,106087
13	*0,029617*	0,782349	*0,012133*	0,106404	*0,006372*		*0,010877*	0,359767
14	0,669560	*0,023518*	0,840024	*0,000024*	0,975973	*0,010877*		0,132163
15	0,257571	0,515217	0,160210	*0,013443*	0,106087	0,359767	0,132163	
16	0,342454	*0,006923*	0,449278	*0,000004*	0,593545	*0,002959*	0,595773	0,050926
17	0,619650	0,241434	0,467086	*0,003737*	0,353775	0,154830	0,390278	0,592166
18	0,453299	*0,008885*	0,592280	*0,000004*	0,767260	*0,003677*	0,759784	0,068327
19	0,060871	0,874112	*0,031200*	0,117638	*0,018640*	0,925298	*0,026511*	0,452672
20	0,777843	0,133156	0,598961	*0,000771*	0,456972	0,076513	0,498839	0,419526
21	0,072714	0,974782	*0,037251*	0,081603	*0,022157*	0,819997	*0,031600*	0,519713
22	0,859391	*0,039841*	0,948893	*0,000053*	0,764148	*0,019198*	0,800772	0,196084

Cell No.	LSD test; variable Microdureza (Spreadsheet8) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 54,194, df = 341,00						
	{16} 153,08	{17} 157,06	{18} 153,74	{19} 161,12	{20} 156,37	{21} 160,73	{22} 155,16
1	*0,016178*	*0,000462*	*0,004874*	*0,000001*	*0,000414*	*0,000001*	*0,000899*
2	0,227953	0,728373	0,309571	0,072183	0,913548	0,086476	0,691247
3	0,651684	0,083351	0,462630	*0,002184*	0,105502	*0,002532*	0,204652
4	0,556720	0,373361	0,724874	*0,019995*	0,482413	*0,023781*	0,801715
5	*0,000388*	0,076205	*0,000398*	0,747221	*0,027608*	0,633234	*0,003787*
6	0,974291	0,148636	0,752737	*0,004052*	0,191194	*0,004705*	0,364355
7	*0,001237*	0,121614	*0,001418*	0,888545	0,052537	0,776386	*0,009973*
8	0,342454	0,619650	0,453299	0,060871	0,777843	0,072714	0,859391
9	*0,006923*	0,241434	*0,008885*	0,874112	0,133156	0,974782	*0,039841*
10	0,449278	0,467086	0,592280	*0,031200*	0,598961	*0,037251*	0,948893
11	*0,000004*	*0,003737*	*0,000004*	0,117638	*0,000771*	0,081603	*0,000053*
12	0,593545	0,353775	0,767260	*0,018640*	0,456972	*0,022157*	0,764148
13	*0,002959*	0,154830	*0,003677*	0,925298	0,076513	0,819997	*0,019198*
14	0,595773	0,390278	0,759784	*0,026511*	0,498839	*0,031600*	0,800772
15	0,050926	0,592166	0,068327	0,452672	0,419526	0,519713	0,196084
16		0,192148	0,802539	*0,008701*	0,246508	*0,010285*	0,434660
17	0,192148		0,252687	0,218351	0,823374	0,254612	0,516529
18	0,802539	0,252687		*0,011396*	0,326092	*0,013485*	0,568384
19	*0,008701*	0,218351	*0,011396*		0,125824	0,903700	*0,042802*
20	0,246508	0,823374	0,326092	0,125824		0,148978	0,654873
21	*0,010285*	0,254612	*0,013485*	0,903700	0,148978		0,051123
22	0,434660	0,516529	0,568384	*0,042802*	0,654873	0,051123	

5.3.4. Efeito do etanol nas propriedades de indentação do PVDF (E_{IT}, H_{IT} e $h_{máx}$)

● Após envelhecimento em etanol a 60°C

200 mN

Effect	Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	*226,6536*	*1*	*226,6536*	*49963,92*	*0,00*
Tempo	*2,6163*	*3*	*0,8721*	*192,25*	*0,00*
Error	0,1996	44	0,0045		

Cell No.	LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00454, df = 44,000				
	Tempo	{1} 2,6091	{2} 2,1680	{3} 2,0606	{4} 1,9964
1	0		*0,000000*	*0,000000*	*0,000000*
2	30	*0,00*		*0,000275*	*0,000001*
3	90	*0,00*	*0,000275*		*0,018970*
4	180	*0,00*	*0,000001*	*0,018970*	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	968402,9	1	968402,9	17700,25	0,000000
Tempo	8224,1	3	2741,4	50,11	0,000000
Error	2352,6	43	54,7		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 54,711, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 165,88	{2} 145,01	{3} 135,10	{4} 131,82
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,002691	0,000116
3	90	0,000000	0,002691		0,263847
4	180	0,000000	0,000116	0,263847	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3675,819	1	3675,819	113367,4	0,00
Tempo	8,143	3	2,714	83,7	0,00
Error	1,329	41	0,032		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,03242, df = 41,000					
Cell No.	Tempo	{1} 8,4036	{2} 9,0320	{3} 9,3769	{4} 9,5009
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000046	0,000000
3	90	0,000000	0,000046		0,100417
4	180	0,000000	0,000000	0,100417	

300 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	234,5864	1	234,5864	34640,69	0,00
Tempo	3,2754	3	1,0918	161,22	0,00
Error	0,3251	48	0,0068		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00677, df = 48,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,5677	{2} 2,0930	{3} 1,9493	{4} 1,9864
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000090	0,002991
3	90	0,00	0,000090		0,231055
4	180	0,00	0,002991	0,231055	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	958419,4	1	958419,4	14354,39	0,000000
Tempo	9799,1	3	3266,4	48,92	0,000000
Error	3071,3	46	66,8		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 66,768, df = 46,000					
Cell No.	Tempo	{1} 160,59	{2} 142,81	{3} 126,40	{4} 128,54
1	0		0,000005	0,000000	0,000000
2	30	0,000005		0,000019	0,000114
3	90	0,000000	0,000019		0,500837
4	180	0,000000	0,000114	0,500837	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	5430,193	1	5430,193	50530,86	0,000000
Tempo	14,440	3	4,813	44,79	0,000000
Error	4,513	42	0,107		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,10746, df = 42,000					
Cell No.	Tempo	{1} 10,328	{2} 11,111	{3} 11,633	{4} 11,666
1	0		0,000001	0,000000	0,000000
2	30	0,000001		0,000338	0,000908
3	90	0,000000	0,000338		0,819704
4	180	0,000000	0,000908	0,819704	

400 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	249,9014	1	249,9014	72509,97	0,00
Tempo	2,7006	3	0,9002	261,19	0,00
Error	0,1827	53	0,0034		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00345, df = 53,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,4883	{2} 2,0687	{3} 1,9000	{4} 1,9664
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000000	0,000020
3	90	0,00	0,000000		0,003168
4	180	0,00	0,000020	0,003168	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1070273	1	1070273	30712,27	0,00
Tempo	7083	3	2361	67,75	0,00
Error	1777	51	35		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 34,848, df = 51,000					
Cell No.	Tempo	{1} 158,57	{2} 142,00	{3} 129,07	{4} 131,48
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000000	0,000026
3	90	0,000000	0,000000		0,269231
4	180	0,000000	0,000026	0,269231	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	9035,380	1	9035,380	54421,19	0,000000
Tempo	15,715	3	5,238	31,55	0,000000
Error	8,467	51	0,166		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,16603, df = 51,000					
Cell No.	Tempo	{1} 12,053	{2} 12,752	{3} 13,413	{4} 13,339
1	0		0,000080	0,000000	0,000000
2	30	0,000080		0,000067	0,000474
3	90	0,000000	0,000067		0,619248
4	180	0,000000	0,000474	0,619248	

500 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	214,8396	1	214,8396	47908,18	0,00
Tempo	2,8657	3	0,9552	213,01	0,00
Error	0,2108	47	0,0045		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00448, df = 47,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,4471	{2} 2,0408	{3} 1,8473	{4} 1,9186
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000000	0,000028
3	90	0,00	0,000000		0,011143
4	180	0,00	0,000028	0,011143	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1012559	1	1012559	16188,69	0,000000
Tempo	9950	3	3317	53,03	0,000000
Error	3065	49	63		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 62,547, df = 49,000					
Cell No.	Tempo	{1} 158,27	{2} 143,15	{3} 123,11	{4} 129,47
1	0		0,000013	0,000000	0,000000
2	30	0,000013		0,000000	0,000059
3	90	0,000000	0,000000		0,041849
4	180	0,000000	0,000059	0,041849	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	11157,42	1	11157,42	61092,29	0,000000
Tempo	30,53	3	10,19	55,81	0,000000
Error	8,95	49	0,18		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,18263, df = 49,000					
Cell No.	Tempo	{1} 13,438	{2} 14,315	{3} 15,435	{4} 14,966
1	0		0,000004	0,000000	0,000000
2	30	0,000004		0,000000	0,000317
3	90	0,000000	0,000000		0,006395
4	180	0,000000	0,000317	0,006395	

600 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	193,0212	1	193,0212	64322,59	0,00
Tempo	2,3252	3	0,7751	258,28	0,00
Error	0,1290	43	0,0030		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00300, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,4145	{2} 1,9682	{3} 1,8292	{4} 1,9138
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000000	0,019764
3	90	0,00	0,000000		0,000374
4	180	0,00	0,019764	0,000374	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	944439,5	1	944439,5	28895,75	0,000000
Tempo	5559,7	3	1853,2	56,70	0,000000
Error	1438,1	44	32,7		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 32,684, df = 44,000					
Cell No.	Tempo	{1} 157,91	{2} 142,44	{3} 134,36	{4} 130,37
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,001904	0,000007
3	90	0,000000	0,001904		0,083505
4	180	0,000000	0,000007	0,083505	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	11634,65	1	11634,65	125175,3	0,000000
Tempo	18,84	3	6,28	67,6	0,000000
Error	4,00	43	0,09		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,09295, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 14,738	{2} 15,819	{3} 16,310	{4} 16,220
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000303	0,003562
3	90	0,000000	0,000303		0,475062
4	180	0,000000	0,003562	0,475062	

700 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	202,5056	1	202,5056	69372,42	0,00
Tempo	2,3583	3	0,7861	269,29	0,00
Error	0,1372	47	0,0029		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00292, df = 47,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,3950	{2} 2,0033	{3} 1,8036	{4} 1,8660
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000000	0,000000
3	90	0,00	0,000000		0,003181
4	180	0,00	0,000000	0,003181	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	959183,4	1	959183,4	36832,67	0,000000
Tempo	4980,9	3	1660,3	63,76	0,000000
Error	1197,9	46	26,0		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 26,042, df = 46,000					
Cell No.	Tempo	{1} 155,49	{2} 143,00	{3} 131,47	{4} 129,40
1	0		0,000001	0,000000	0,000000
2	30	0,000001		0,000001	0,000000
3	90	0,000000	0,000001		0,287789
4	180	0,000000	0,000000	0,287789	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	14554,88	1	14554,88	143593,0	0,00
Tempo	21,99	3	7,33	72,3	0,00
Error	4,76	47	0,10		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,10136, df = 47,000					
Cell No.	Tempo	{1} 16,006	{2} 16,994	{3} 17,735	{4} 17,663
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000000	0,000002
3	90	0,000000	0,000000		0,547598
4	180	0,000000	0,000002	0,547598	

800 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	217,3778	1	217,3778	85291,17	0,00
Tempo	2,5292	3	0,8431	330,79	0,00
Error	0,1300	51	0,0025		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00255, df = 51,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,3407	{2} 1,9717	{3} 1,8314	{4} 1,8350
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000000	0,000000
3	90	0,00	0,000000		0,852270
4	180	0,00	0,000000	0,852270	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1054198	1	1054198	42116,63	0,00
Tempo	51[illegible]6	3	1705	68,13	0,00
Error	125[illegible]2	50	25		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 25,030, df = 50,000					
Cell No.	Tempo	{1} 155,28	{2} 142,44	{3} 133,43	{4} 131,62
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000045	0,000002
3	90	0,000000	0,000045		0,342705
4	180	0,000000	0,000002	0,342705	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	18218,02	1	18218,02	187333,6	0,00
Tempo	27,[illegible]6	3	9,25	95,1	0,00
Error	4,96	51	0,10		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,09725, df = 51,000					
Cell No.	Tempo	{1} 17,193	{2} 18,113	{3} 18,819	{4} 18,919
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000000	0,000000
3	90	0,000000	0,000000		0,400174
4	180	0,000000	0,000000	0,400174	

900 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	200,1343	1	200,1343	83588,11	0,00
Tempo	2,8710	3	0,9570	399,70	0,00
Error	0,1149	48	0,0024		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00239, df = 48,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,3783	{2} 1,9318	{3} 1,8021	{4} 1,7940
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,00		0,000000	0,000000
3	90	0,00	0,000000		0,656301
4	180	0,00	0,000000	0,656301	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1021414	1	1021414	29186,26	0,000000
Tempo	374[illegible]	3	1248	35,66	0,000000
Error	1750	50	35		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 34,996, df = 50,000					
Cell No.	Tempo	{1} 152,14	{2} 139,22	{3} 131,64	{4} 131,09
1	0		0,000002	0,000000	0,000000
2	30	0,000002		0,002019	0,000733
3	90	0,000000	0,002019		0,801547
4	180	0,000000	0,000733	0,801547	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	20218,62	1	20218,62	136888,5	0,000000
Tempo	27,37	3	9,12	61,8	0,000000
Error	7,39	50	0,15		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,14770, df = 50,000					
Cell No.	Tempo	{1} 18,301	{2} 19,492	{3} 20,058	{4} 20,109
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000467	0,000108
3	90	0,000000	0,000467		0,718989
4	180	0,000000	0,000108	0,718989	

- Após envelhecimento em estufa a 60°C

200 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	311,6214	1	311,6214	45509,92	0,000000
Tempo	0,007[illegible]	3	0,0023	0,34	0,797570
Error	0,287[illegible]	42	0,0068		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00685, df = 42,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,6091	{2} 2,5967	{3} 2,6233	{4} 2,5918
1	0		0,720879	0,682194	0,627012
2	30	0,720879		0,434326	0,889040
3	90	0,682194	0,434326		0,366770
4	180	0,627012	0,889040	0,366770	

Effect	Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	135104[illegible]2	1	1351042	13528,95	0,000000
Tempo	153[illegible]5	3	512	5,12	0,003914
Error	449[illegible]4	45	100		

Cell No.	LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 99,863, df = 45,000 Tempo	{1} 165,88	{2} 157,54	{3} 171,18	{4} 171,18
1	0		0,051721	0,202255	0,202255
2	30	0,051721		0,001388	0,001388
3	90	0,202255	0,001388		1,000000
4	180	0,202255	0,001388	1,000000	

Effect	Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3385,81[illegible]	1	3385,811	73218,79	0,000000
Tempo	0,39[illegible]	3	0,133	2,87	0,046892
Error	2,03[illegible]	44	0,046		

Cell No.	LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,04624, df = 44,000 Tempo	{1} 8,4036	{2} 8,5583	{3} 8,3131	{4} 8,3783
1	0		0,091839	0,309587	0,779352
2	30	0,091839		0,006646	0,046317
3	90	0,309587	0,006646		0,452465
4	180	0,779352	0,046317	0,452465	

300 mN

Effect	Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	296,997[illegible]	1	296,9972	44329,69	0,000000
Tempo	0,024[illegible]	3	0,0082	1,23	0,311232
Error	0,288[illegible]	43	0,0067		

Cell No.	LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00670, df = 43,000 Tempo	{1} 2,5677	{2} 2,5131	{3} 2,5191	{4} 2,5190
1	0		0,096136	0,154486	0,164476
2	30	0,096136		0,858507	0,864214
3	90	0,154486	0,858507		0,997984
4	180	0,164476	0,864214	0,997984	

Effect	Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	131377[illegible]	1	1313773	21367,72	0,000000
Tempo	70[illegible]	3	235	3,82	0,015898
Error	282[illegible]	46	61		

Cell No.	LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 61,484, df = 46,000 Tempo	{1} 160,59	{2} 158,81	{3} 167,73	{4} 166,58
1	0		0,565075	0,035668	0,053264
2	30	0,565075		0,009553	0,013341
3	90	0,035668	0,009553		0,725512
4	180	0,053264	0,013341	0,725512	

Effect	Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	5091,14[illegible]	1	5091,142	122342,2	0,000000
Tempo	0,39[illegible]	3	0,130	3,1	0,034959
Error	1,83[illegible]	44	0,042		

Cell No.	LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,04161, df = 44,000 Tempo	{1} 10,328	{2} 10,444	{3} 10,193	{4} 10,374
1	0		0,153684	0,115449	0,582309
2	30	0,153684		0,004484	0,407802
3	90	0,115449	0,004484		0,043839
4	180	0,582309	0,407802	0,043839	

400 mN

Effect	Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	262,238[illegible]	1	262,2388	58423,77	0,000000
Tempo	0,022[illegible]	3	0,0075	1,67	0,187642
Error	0,184[illegible]	41	0,0045		

Cell No.	LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00449, df = 41,000 Tempo	{1} 2,4883	{2} 2,4469	{3} 2,4300	{4} 2,4663
1	0		0,130273	0,038981	0,474297
2	30	0,130273		0,531553	0,524465
3	90	0,038981	0,531553		0,242674
4	180	0,474297	0,524465	0,242674	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1261745	1	1261746	23129,37	0,000000
Tempo	165	3	55	1,01	0,398397
Error	2455	45	55		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 54,552, df = 45,000					
Cell No.	Tempo	{1} 158,57	{2} 158,89	{3} 162,40	{4} 162,40
1	0		0,915151	0,210934	0,210934
2	30	0,915151		0,241425	0,241425
3	90	0,210934	0,241425		1,000000
4	180	0,210934	0,241425	1,000000	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	6710,480	1	6710,480	137184,5	0,000000
Tempo	0,090	3	0,030	0,6	0,605872
Error	2,103	43	0,049		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,04892, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 12,053	{2} 12,022	{3} 11,934	{4} 12,009
1	0		0,728274	0,196962	0,648296
2	30	0,728274		0,329250	0,893414
3	90	0,196962	0,329250		0,433734
4	180	0,648296	0,893414	0,433734	

500 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	269,0538	1	269,0538	112076,1	0,000000
Tempo	0,0801	3	0,0267	11,1	0,000014
Error	0,1080	45	0,0024		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00240, df = 45,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,4471	{2} 2,3643	{3} 2,3700	{4} 2,4500
1	0		0,000052	0,000177	0,895909
2	30	0,000052		0,763439	0,000275
3	90	0,000177	0,763439		0,000714
4	180	0,895909	0,000275	0,000714	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1371960	1	1371960	22002,90	0,000000
Tempo	135	3	45	0,72	0,545196
Error	3113	50	62		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 62,354, df = 50,000					
Cell No.	Tempo	{1} 158,27	{2} 157,62	{3} 161,07	{4} 161,07
1	0		0,828111	0,361958	0,361958
2	30	0,828111		0,262100	0,262100
3	90	0,361958	0,262100		1,000000
4	180	0,361958	0,262100	1,000000	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	7475,143	1	7475,148	147248,3	0,000000
Tempo	0,022	3	0,007	0,1	0,934494
Error	2,183	43	0,051		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,05077, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 13,438	{2} 13,462	{3} 13,454	{4} 13,393
1	0		0,779490	0,854468	0,687501
2	30	0,779490		0,920281	0,538361
3	90	0,854468	0,920281		0,586585
4	180	0,687501	0,538361	0,586585	

600 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	240,8094	1	240,8094	77075,19	0,000000
Tempo	0,0619	3	0,0206	6,61	0,001022
Error	0,1218	39	0,0031		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00312, df = 39,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,4145	{2} 2,3400	{3} 2,3317	{4} 2,4070
1	0		0,004076	0,001017	0,759002
2	30	0,004076		0,729569	0,010721
3	90	0,001017	0,729569		0,003150
4	180	0,759002	0,010721	0,003150	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	116801[illegible]	1	1168017	46820,30	0,000000
Tempo	24[illegible]	3	8	0,33	0,805576
Error	107[illegible]	43	25		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 24,947, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 157,91	{2} 158,89	{3} 157,11	{4} 157,11
1	0		0,638612	0,697647	0,697647
2	30	0,638612		0,397014	0,397014
3	90	0,697647	0,397014		1,000000
4	180	0,697647	0,397014	1,000000	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	10050,3[illegible]	1	10050,39	172864,4	0,000000
Tempo	0,1[illegible]	3	0,05	0,9	0,454218
Error	2,4[illegible]	42	0,06		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,05814, df = 42,000					
Cell No.	Tempo	{1} 14,738	{2} 14,831	{3} 14,838	{4} 14,903
1	0		0,348481	0,311542	0,116426
2	30	0,348481		0,939630	0,488405
3	90	0,311542	0,939630		0,534471
4	180	0,116426	0,488405	0,534471	

700 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	255,198[illegible]	1	255,1983	81629,98	0,000000
Tempo	0,051[illegible]	3	0,0171	5,47	0,002771
Error	0,137[illegible]	44	0,0031		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00313, df = 44,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,3950	{2} 2,3046	{3} 2,3213	{4} 2,3430
1	0		0,000387	0,002362	0,043424
2	30	0,000387		0,434311	0,109793
3	90	0,002362	0,434311		0,347708
4	180	0,043424	0,109793	0,347708	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	130892[illegible]	1	1308921	21890,39	0,000000
Tempo	64[illegible]	3	214	3,58	0,019985
Error	305[illegible]	51	60		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 59,794, df = 51,000					
Cell No.	Tempo	{1} 155,49	{2} 151,79	{3} 159,68	{4} 159,68
1	0		0,246916	0,190296	0,190296
2	30	0,246916		0,007323	0,007323
3	90	0,190296	0,007323		1,000000
4	180	0,190296	0,007323	1,000000	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	13443,2[illegible]	1	13443,21	78116,51	0,000000
Tempo	2,0[illegible]	3	0,68	3,97	0,013066
Error	8,4[illegible]	49	0,17		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,17209, df = 49,000					
Cell No.	Tempo	{1} 16,006	{2} 16,185	{3} 15,953	{4} 16,438
1	0		0,308976	0,754163	0,013921
2	30	0,308976		0,145160	0,114478
3	90	0,754163	0,145160		0,002385
4	180	0,013921	0,114478	0,002385	

800 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	271,991[illegible]	1	271,9919	100282,0	0,000000
Tempo	0,088[illegible]	3	0,0296	10,9	0,000015
Error	0,127[illegible]	47	0,0027		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00271, df = 47,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,3407	{2} 2,3525	{3} 2,2467	{4} 2,3408
1	0		0,560232	0,000026	0,993442
2	30	0,560232		0,000009	0,585791
3	90	0,000026	0,000009		0,000056
4	180	0,993442	0,585791	0,000056	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1148606	1	1148606	30099,73	0,000000
Tempo	85	3	28	0,74	0,532287
Error	1717	45	38		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 38,160, df = 45,000					
Cell No.	Tempo	{1} 155,28	{2} 158,65	{3} 157,97	{4} 157,09
1	0		0,187787	0,240098	0,491684
2	30	0,187787		0,786349	0,583566
3	90	0,240098	0,786349		0,737166
4	180	0,491684	0,583566	0,737166	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	14367,07	1	14367,07	236926,3	0,000000
Tempo	2,81	3	0,94	15,5	0,000000
Error	2,73	45	0,06		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,06064, df = 45,000					
Cell No.	Tempo	{1} 17,193	{2} 16,997	{3} 17,178	{4} 17,676
1	0		0,050922	0,875729	0,000011
2	30	0,050922		0,084956	0,000000
3	90	0,875729	0,084956		0,000015
4	180	0,000011	0,000000	0,000015	

900 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	248,3959	1	248,3959	96591,32	0,000000
Tempo	0,2043	3	0,0681	26,48	0,000000
Error	0,1106	43	0,0026		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00257, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 2,3783	{2} 2,2067	{3} 2,2764	{4} 2,3408
1	0		0,000000	0,000018	0,077075
2	30	0,000000		0,001991	0,000000
3	90	0,000018	0,001991		0,003956
4	180	0,077075	0,000000	0,003956	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1117819	1	1117819	38687,29	0,000000
Tempo	999	3	333	11,53	0,000011
Error	1242	43	29		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 28,894, df = 43,000					
Cell No.	Tempo	{1} 152,14	{2} 151,08	{3} 162,74	{4} 152,40
1	0		0,636295	0,000025	0,904532
2	30	0,636295		0,000008	0,549563
3	90	0,000025	0,000008		0,000027
4	180	0,904532	0,549563	0,000027	

Univariate Tests of Significance for hmáx (Spreadsheet3) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	16169,20	1	16169,20	168881,8	0,000000
Tempo	4,11	3	1,37	14,3	0,000001
Error	4,21	44	0,10		

LSD test; variable hmáx (Spreadsheet3) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,09574, df = 44,000					
Cell No.	Tempo	{1} 18,301	{2} 18,445	{3} 17,992	{4} 18,805
1	0		0,259932	0,021071	0,000190
2	30	0,259932		0,001052	0,005659
3	90	0,021071	0,001052		0,000000
4	180	0,000190	0,005659	0,000000	