

GERAÇÃO DO EFEITO *WHITENING* EM POLIFLUORETO DE VINILIDENO
(PVDF) SOB CARREGAMENTO CÍCLICO

Marlon Demaur Cozine Silva

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

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro

Março de 2014

GERAÇÃO DO EFEITO *WHITENING* EM POLIFLUORETO DE VINILIDENO
(PVDF) SOB CARREGAMENTO CÍCLICO

Marlon Demaurir Cozine Silva

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

Examinada por:

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

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

Prof. Carlos Magluta, D. Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2014

Silva, Marlon Demaur Cozine

Geração do efeito *whitening* em polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico./ Marlon Demaur Cozine Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XII, 87 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 80 - 85.

1. *Whitening*. 2. Polifluoreto de vinilideno. 3. Cavitação. 4. Carregamento cíclico. I. Costa, Marysilvia Ferreira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Demair de Sá Silva e Vera Lúcia
Ferreira Cozine Silva e ao meu
irmão Renvik Demair.*

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

GERAÇÃO DO EFEITO *WHITENING* EM POLIFLUORETO DE VINILIDENO
(PVDF) SOB CARREGAMENTO CÍCLICO

Marlon Demaurir Cozine Silva

Março/2014

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Efeito *whitening* é definido como a formação de regiões esbranquiçadas que podem surgir devido a processamento ou esforços mecânicos em polímeros. Esse efeito é associado, por alguns autores, ao processo de cavitação, onde ocorre nucleação e crescimento de microvazios. O entendimento desse processo, bem como seu efeito nas propriedades mecânicas de interesse, é de grande importância à aplicação dos polímeros usados na engenharia. Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero muito utilizado, na fabricação da camada de estanqueidade dos *risers* flexíveis. Os esforços mecânicos sofridos por essa camada podem levar a formação de *whitening*. Nesse trabalho, foram realizados experimentos de carregamento cíclico em PVDF para geração de *whitening* de forma controlada. Os efeitos do *whitening* nas propriedades mecânicas do material foram analisados utilizando ensaios de tração e de microindentação instrumentada. Difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para a caracterização física do material. Através das técnicas implementadas verificou-se um aumento da cristalinidade e das propriedades mecânicas analisadas, e constatou-se uma possível presença de microvazios no PVDF.

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

GENERATION OF *WHITENING* EFFECT IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE
(PVDF) UNDER CYCLIC LOADING

Marlon Demaurir Cozine Silva

March/2014

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgy and Materials Engineering

Whitening effect is defined as the formation of whitened regions that may arise due to processing or mechanical stress in polymers. Some authors associate this effect to the cavitation process where nucleation and growth of microvoids occurs. The understanding of this process and its effect on mechanical properties is of great importance to the application of the polymers used in engineering. Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) is a polymer widely used in the manufacture of sealing layer of flexible risers. The mechanical stress suffered by that layer can lead to formation of whitening. In this work, cyclic loading experiments were performed in PVDF to generate *whitening* in a controlled manner. The effects of whitening in the mechanical properties of the material were analyzed using tensile tests and instrumented microindentation. X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy were used for the physical characterization of the material. Through the techniques implemented there was an increase in crystallinity and in the mechanical properties analyzed. It was found possible presence of microvoids in the PVDF.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 O petróleo no Brasil.....	3
2.2 <i>Riser</i>	5
2.2.1 <i>Riser</i> e sua finalidade.....	5
2.2.2 <i>Riser</i> e sua estrutura.....	6
2.2.2.1 <i>Riser</i> Flexível.....	6
2.2.3 <i>Riser</i> e sua configuração geométrica.....	9
2.3 Polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	11
2.3.1 Caracterização de um copolímero PVDF/PE para aplicação em <i>risers</i>	14
2.3.2 Comportamento do copolímero de PVDF/PE.	16
2.3.3 Aplicações do PVDF.....	22
2.4 <i>Whitening</i>	22
2.4.1 Cavitação.....	25
2.5 Fadiga.....	27
2.5.1 Curva S-N.....	28
2.5.2 Comportamento do PVDF em fadiga.....	29
3 MATERIAIS E METODOLOGIA.....	33
3.1 Materiais e processamento.....	33
3.2 Metodologia, geração e caracterização de <i>whitening</i>	35
3.3 Análise visual do processamento e ensaio de tração.....	36
3.4 Ensaio mecânicos para gerar <i>whitening</i>	36
3.5 Análise visual da geração do <i>whitening</i>	37
3.6 Teste de tração após <i>whitening</i>	38
3.7 Difração de Raios-X (DRX).....	38
3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39

3.9 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.10 Microdureza instrumentada	40
3.11 Análise dinâmico mecânica (DMA).....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 Geração de <i>whitening</i> por fadiga (carregamento cíclico).....	45
4.1 Análise visual da geração de <i>whitening</i>	46
4.2 Resultados do ensaio de tração.....	49
4.3 Resultados do DRX	55
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
4.5 Resultados do DSC.....	67
4.6 Microindentação Instrumentada.....	68
4.7 Resultados de DMA	72
5 CONCLUSÃO.....	77
6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	79
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
Anexo 1: Gráficos de DSC para todas as amostras.....	86

Lista de Figuras

Figura 1: Evolução da perfuração de poços de petróleo [6]	4
Figura 2: Sistema submarino de localização de <i>risers</i> [7].....	5
Figura 3: Disposição mis detalhada das camadas de um <i>riser</i> [10].	7
Figura 4: Configuração geométrica de <i>risers</i>	10
Figura 5: Configuração para <i>riser</i> flexível [11].....	10
Figura 6: Reação de polimerização do PVDF.	11
Figura 7: Crescimento de um esferulito a partir de uma nucleação central (a,b) e a partir de um processo de “ <i>Split growth</i> ” (c). [16].....	12
Figura 8: (I) Esquema de um esferulito. (II) Detalhe representando esquema das cadeias dobradas. (III) Micrografia ótica de estrutura esferulítica do PVDF [17] [18].	12
Figura 9: Conformação das fases do PVDF. Adaptado de [21]	14
Figura 10: Curva tensão x deformação para PVDF, com a reta tangente para obtenção do Módulo de Elasticidade [23].....	17
Figura 11: Curva tensão x Deformação de PVDF a 25°C [24].	18
Figura 12: Curva Tensão x Deformação para PVDF a 4°C [24].	18
Figura 13: Tensão x Taxa de deformação em relação à temperatura [25].	19
Figura 14: Curva Tensão x Deformação para temperaturas baixas [26].	20
Figura 15: Módulo de Young x Temperatura para velocidade de travessão variando de 0,0015 a 15 mm/mim [26].	21
Figura 16: Módulo de Young x Taxa de deformação para diferentes temperaturas [25].	21
Figura 17: Diminuição da zona de branqueamento com o decréscimo da temperatura [26].	24
Figura 18: Curva S-N [37].....	28
Figura 19: Curva S-N para o PVDF a 25 e 4 °C [24].	30
Figura 20: Gráfico semi-log S-N para as três temperaturas analisadas [38].	31
Figura 21: Gráfico log-log S-N para as três temperaturas analisadas [38].....	31
Figura 22: Queda da rigidez do PDVF com o aumento do número de ciclos para diferentes tipos de carregamento [39].	32
Figura 23: Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A.....	33
Figura 24: Prensa hidráulica modelo CAVER 3912	34
Figura 25: Dimensões de corpo de prova segundo ASTM D-638 [23].....	35

Figura 26: Molde utilizado para confecção dos corpos de prova.	35
Figura 27: Foto da Servo Hidráulica MTS Flextest (TM) 60.....	37
Figura 28: Carga aplicada em função da profundidade de penetração. Adaptado de [44].	41
Figura 29: Sistema para realização das análises de microdureza por microindentação .	43
Figura 30: Curva representativa do comportamento do PVDF em fadiga.	46
Figura 31: Mapeamento dos corpos de prova processados com resfriamento intermediário, apresentando corpos de prova virgem e fadigado com 1, 12 e 24 horas, respectivamente.	48
Figura 32: Mapeamento dos corpos de prova processados sem resfriamento intermediário, apresentando corpos de prova virgem e fadigado com 1, 12 e 24 horas, respectivamente.	48
Figura 33: <i>Whitening</i> em corpo de prova fadigado com 24 horas, visto a olho nu comparado com CP virgem.	49
Figura 34: Gráfico de Tensão x Deformação para corpo de prova virgem e com resfriamento.	50
Figura 35: Gráfico de Tensão x Deformação para CP virgem e sem resfriamento.....	51
Figura 36: Gráfico de Tensão x Deformação para CP com <i>whitening</i> e com resfriamento.	52
Figura 37: Gráfico de Tensão x Deformação para CP com <i>whitening</i> e sem resfriamento.	53
Figura 38: Gráficos de tensão x deformação para todas as amostras com deslocamento truncado em 20%	54
Figura 39: Posição inicial da amostra utilizada nos ensaios de DRX	56
Figura 40: Posição final da amostra utilizada no ensaio de DRX	56
Figura 41: Espectros de difração de Raios-X para o material com resfriamento antes e após ciclagem.	57
Figura 42: Espectros de difração de Raios-X para o material sem resfriamento antes e após ciclagem.	57
Figura 43: Espectros de difração de Raios-X para o material com resfriamento antes e após ciclagem.	58
Figura 44: Espectros de difração de Raios-X para o material sem resfriamento antes e após ciclagem.	59

Figura 45: Comparação dos espectros de difração de Raios-X dos materiais com <i>whitening</i>	60
Figura 46: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e com resfriamento – x 5.000.....	62
Figura 47: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e com resfriamento – x 10.000.....	63
Figura 48: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e sem resfriamento – x 5.000.....	63
Figura 49: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e sem resfriamento – x 10.000.....	64
Figura 50: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com <i>whitening</i> e com resfriamento – x 5.000.	65
Figura 51: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com <i>whitening</i> e com resfriamento – x 10.000.	65
Figura 52: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com <i>whitening</i> e sem resfriamento – x 5.000.....	66
Figura 53: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com <i>whitening</i> e sem resfriamento – x 10.000.....	66
Figura 54: Disposição dos postos de indentação.....	69
Figura 55: Marcação da superfície do PVDF com o indentador Berkovich	69
Figura 56: Gráfico de indentação para o PVDF com resfriamento	70
Figura 57: Gráfico de indentação para o PVDF sem resfriamento.....	71
Figura 58: Curva de indentação; a) CP virgem com resfriamento; b) CP virgem sem resfriamento; c) CP com <i>whitening</i> e com resfriamento; d) CP com <i>whitening</i> e sem resfriamento.	71
Figura 59: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento (E') para as amostras de PVDF com resfriamento	73
Figura 60: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento (E') para as amostras de PVDF sem resfriamento	74
Figura 61: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento (E') para todas as amostras de PVDF.....	74
Figura 62: Comportamento da tangente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) de todas as amostras.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades Físicas do copolímero de PVDF/PE [22].	14
Tabela 2: Propriedades Mecânicas do PVDF [22].	15
Tabela 3: Propriedades Térmicas do PVDF [22].	16
Tabela 4: Número de ciclos encontrados em fadiga para diferentes temperaturas e tensões [24].	29
Tabela 5: Valores de módulo de Young e limite de escoamento para todas as condições.	54
Tabela 6: Valores de grau de cristalinidade obtidos por DRX.	60
Tabela 7: Resultados dos ensaios de DSC.	68
Tabela 8: Valores obtidos através da microindentação instrumentada.	72
Tabela 9: Resultados de DMA.	75

1 INTRODUÇÃO

Por muitos anos, o petróleo vem sendo utilizado como base da economia produtiva mundial. Reservas de petróleo e tecnologia adequada de refino proporcionam vantagens a um país sobre sua economia interna [1].

Em 1953, com a fundação da Petrobrás e com a criação da lei de monopólio estatal da pesquisa e lavra, refino e transporte do petróleo e seus derivados, o Brasil deu início a sua exploração, importação e exportação de petróleo. Somente em 1968, as operações em águas rasas (*offshore*) foram iniciadas. E atualmente, o Brasil está entre os poucos países que dominam a prática de perfuração de poços em águas profundas e ultraprofundas, atingindo poços a mais de dois mil metros de profundidade [2].

Em 2009, a Petrobrás anunciou o início da produção de uma grande reserva de petróleo situada entre Santa Catarina e Espírito Santo, denominada Pré-Sal. Produzindo atualmente mais de 1 milhão barris/dia podendo chegar em 2017 a mais de 2,1 milhão por dia se comparando com grandes potências produtoras de petróleo. Com esse grande crescimento econômico e tecnológico visado pela Petrobrás, há a necessidade de desenvolver estudos para entender e dominar os componentes que fazem parte da exploração e produção de petróleo [1], [2].

Um dos componentes responsáveis pela exploração de Petróleo em águas profundas são os *risers*. Estes são responsáveis pela ligação entre a plataforma de produção e o poço [3], [4]. Estão constantemente sujeito a alterações cíclicas devido à movimentação da plataforma de acordo com as ondas, além de correntes em si. Essas movimentações podem resultar na fadiga dos materiais que constituem os *risers*, ocasionando mudanças em suas propriedades ou até mesmo falhas.

Um dos materiais utilizados em *risers*, o qual será foco do nosso estudo é o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Esse polímero durante seu processamento ou sob ação de algum processo mecânico, pode sofrer o efeito denominado *whitening*, que é o surgimento de uma região esbranquiçada no material. Alguns autores também relatam o *whitening* em outras condições, as quais ainda serão apresentadas neste trabalho.

A necessidade de maiores estudos e compreensão do aparecimento desse branqueamento são de extremo valor para futuras utilizações do PVDF. Saber como será o comportamento das propriedades mecânica do polímero após *whitening* e também da microestrutura do material poderá levar a importantes informações sobre esse efeito que é muito presente, porém pouco referenciado na literatura.

Neste contexto, este trabalho tem como proposta analisar como o efeito *whitening* pode influenciar o comportamento mecânico do PVDF. Para isso foram realizados ensaios de carregamento cíclico em tração, objetivando a geração de *whitening* de forma controlada em corpos de prova. Após a geração de *whitening*, seus efeitos nas propriedades mecânicas do material foram analisados utilizando ensaios de tração e microindentação instrumentada e os efeitos na estrutura foram avaliados utilizando-se técnicas de caracterização física como difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O petróleo no Brasil

O primeiro relato de tentativa de perfuração de poços em busca de petróleo no Brasil foi em 1897. Eugênio Ferreira Camargo perfurou o primeiro poço brasileiro, atingindo a profundidade de 488 metros, produzindo por volta de 0,5 m³ de óleo. Muitos outros poços foram perfurados após esse feito, porém todos sem sucesso, realizados pelo Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil [4].

Somente em 1938, com a criação do Conselho Nacional do Petróleo (CNP) e o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), iniciou-se à perfuração do poço DNPM-163 na Bahia, o qual futuramente foi considerado o precursor do petróleo no Brasil. Mesmo o poço não tendo escalas comerciais, foi de extrema importância para pesquisas na área de tecnologia e desenvolvimento da indústria petrolífera [2], [4].

Em 1941, foi perfurado o primeiro poço comercial de petróleo, em Candeias na Bahia. E a necessidade de maiores investimentos fez com que o presidente da época, Getúlio Vargas, em 1953, através de um movimento popular, assinasse a Lei intensa 2004, o qual garantiu o monopólio estatal da pesquisa e lavra, refino e transporte do petróleo e seus derivados e criou a Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras[2], [4].

De acordo com THOMAS [4], a Petrobras se desenvolveu muito rápido nas últimas décadas, passando sua produção de 750 m³/dia na sua criação para mais de 182.000 m³/dia no final dos anos 90, dominando as tecnologias de perfuração em águas profundas e ultraprofundas, *offshore*. Muitos campos importantes de petróleo foram encontrados, como em Roncador e Barracuda na Bacia de Campos - RJ e recentemente o Pré-Sal. Uma representação esquemática do avanço da perfuração no Brasil pode ser observado na Figura 1.

A camada Pré-Sal possui uma enorme extensão, do litoral de Santa Catarina ao do Espírito Santo e, de acordo com pesquisadores, possui 800 quilômetros de extensão por 200 quilômetros de largura e situa-se a uma profundidade de 5 a 7 mil metros. Desde 2009, a Petrobras deu início à produção de petróleo na camada Pré-Sal superando

atualmente a marca de 1 milhão de barris por dia. Com as novas tecnologias e pesquisas realizadas em águas ultraprofundas, estima-se que em 2017, a produção seja em torno de 2,1 milhão de barris por dia [5].

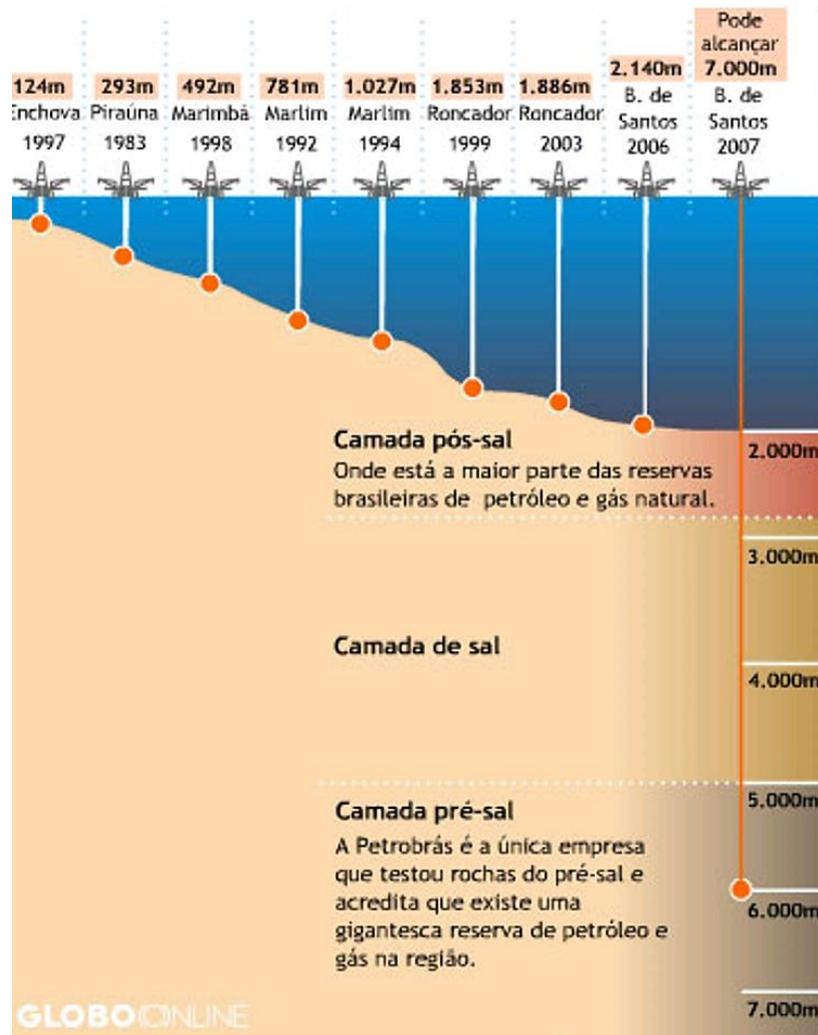


Figura 1: Evolução da perfuração de poços de petróleo [6]

2.2 Riser

São dutos que interligam diretamente a cabeça do poço até uma unidade flutuante de produção, fazendo o transporte de fluidos de acordo com sua utilização. Possuem multicamadas de materiais diferentes, uma sobre a outra de forma a garantir uma boa resistência à tração, alta flexibilidade, proteção contra corrosão, baixa rigidez a flexão e alta rigidez axial, suporte do próprio peso, altas pressões externas e internas e impactos estruturais. Na Figura 2, é possível observar tipos de aplicações de *risers* em plantas de perfuração *offshore*.



Figura 2: Sistema submarino de localização de *risers* [7].

Assim como outros equipamentos, os *risers* também seguem uma norma para definir sua finalidade, constituição estrutural e configuração geométrica.

2.2.1 Riser e sua finalidade

De acordo com a norma API RP 2RD [8], é definido que um *riser* pode ser utilizado com as seguintes finalidades: perfuração, completação, injeção e de exportação.

- Um *riser* de perfuração auxilia a coluna de perfuração e a broca, desde a saída da plataforma até a cabeça do poço, proporcionando ainda a passagem da lama e cascalhos de perfuração até a plataforma.
- Um *riser* de completação auxilia durante a operação de completação do poço, deixando-o apto para iniciar a produção de óleo ou gás.
- Um *riser* de injeção auxilia na injeção de fluido, seja água ou gás com a finalidade de melhorar o desempenho do poço. A água é utilizada para aumentar a pressão do poço, o gás além de conter essa função também pode diminuir a densidade do óleo ajudando na sua elevação a superfície.
- Um *riser* de exportação serve unicamente para transporte dos fluidos da plataforma para outra unidade, seja ela *offshore* ou *onshore*.

2.2.2 *Riser* e sua estrutura

Os *risers* ainda podem ser divididos de acordo com a estrutura. Podem ser rígidos, flexíveis e híbridos.

- Um *riser* rígido é de fácil acesso, não possui muitas camadas e pode ser de aço ou titânio ou até mesmo material compósito.
- Um *riser* flexível é composto de multicamadas sobrepostas de materiais diferentes, como polímeros e metal, cada qual com sua função.
- Um *riser* híbrido seria a junção de um *riser* rígido, numa secção inferior, com um flexível, seção superior em catenária, ou seja, teria diminuição do peso do sistema e ao mesmo tempo maior mobilidade [9].
- Como o foco deste trabalho é realizado em *risers* flexíveis, estes serão detalhados a seguir.

2.2.2.1 *Riser* Flexível

Como dito anteriormente, os *risers* flexíveis são compostos de multicamadas sobrepostas, além disso, também podem ser divididos em mais dois grupos: dutos

bonded e *unbonded*. Esta classificação é referente à interface entre as camadas. Por exemplo, os dutos *bonded* são linhas de camadas aderentes, ou seja, que podem apresentar união entre as mesmas, até mesmo um adesivo ou processo de vulcanização. Os *unbonded* são linhas de camadas não aderentes, ou seja, não apresentam nenhum tipo de união, ocasionando numa maior flexibilidade.

Existem dois tipos de aplicações específicas para os dutos utilizados na indústria de petróleo: estáticas e dinâmicas. Aplicações estáticas (*flowline*) são aquelas em que o material não sofre nenhum tipo de carregamento dinâmico. Os *risers* flexíveis são utilizados nas aplicações dinâmicas, cujo material está exposto a algum tipo de carga ou flexão, que podem ocasionar falha por fadiga, assim o material precisa ser reforçado para resistir a esses tipos de carregamento.

Na Figura 3, está representado um esquema de como são as multicamadas de um *riser* flexível *unbonded*, o qual é foco do nosso trabalho, porém a estrutura das camadas podem variar de acordo com a aplicação.

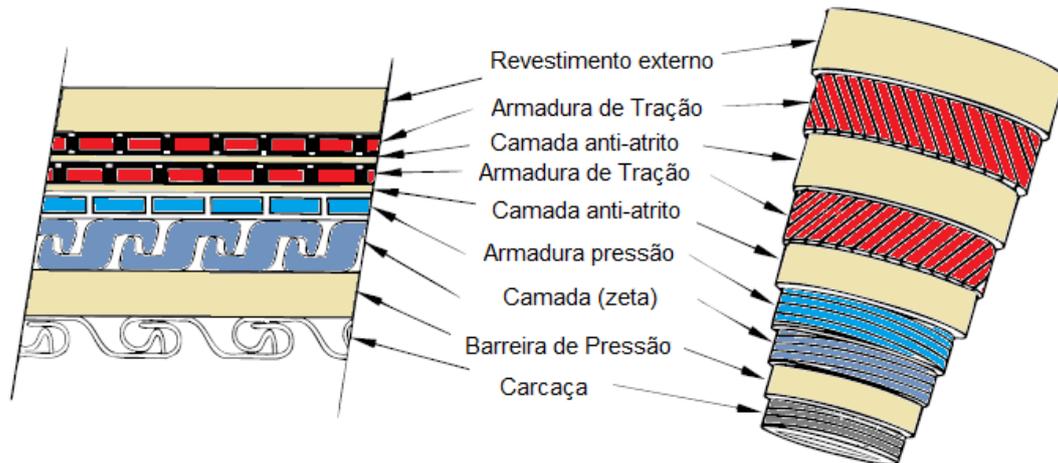


Figura 3: Disposição mais detalhada das camadas de um *riser* [10].

Essas camadas são divididas em:

- Carcaça:

A carcaça ou carcaça intertravada, é composta principalmente por aços carbono, aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos, alta liga e ligas a base de níquel. Sua principal

função é resistir à pressão externa imposta sobre o *riser*, evitando que o mesmo sofra uma falha. A carcaça está continuamente em contato com o fluido, sendo assim, não pode conter nenhum tipo de material que venha a contaminá-lo, e a mesma deve resistir também à degradação mecânica que possa sofrer devido à passagem de equipamentos pelo seu interior.

- Barreira de pressão ou camada de estanqueidade:

A barreira de pressão é composta por polímeros, os mais utilizados são a PA-11 ou PA-12 (Poliamida) e PVDF (Fluoreto de polivinilideno - termoplásticos). Sua principal função é a vedação, ou seja, impedir a permeabilidade de gases e outros fluidos para as camadas posteriores.

- Camada (zeta):

A camada zeta auxilia na resistência a pressão e é composta por aço carbono de baixa liga.

- Armadura de pressão:

A armadura de pressão é composta principalmente por aço carbono de alta resistência mecânica do tipo ABNT 1060. Como o próprio nome diz, tem como função resistir à pressão externa imposta sobre o *riser* auxiliando a carcaça. Possui a mesma forma da carcaça, espiral em hélice, e está contida logo após o revestimento interno, sendo separados por uma camada polimérica anti-atrito, para melhorar a mobilidade.

- Revestimento intermediário ou camada anti-atrito:

O revestimento intermediário é composto por polímero, mesmo material do revestimento interno. Tem como principal função diminuir o atrito entre a armadura de pressão e a armadura de tração.

- Armadura de tração:

A armadura de tração é disposta por duas ou quatro camadas, é composta geralmente pelo mesmo material utilizado na armadura de pressão. Em alguns casos usa-se aço carbono de alta resistência mecânica do tipo ABNT 1060 encruado. Suas camadas são cruzadas entre si, ou seja, uma é colocada no sentido oposto da outra, para

suportar esforços torcionais e axiais. Além disso, pode conter camada polimérica anti-atrito entre elas e sua principal função é garantir a resistência à tração do conjunto.

- Revestimento externo:

O revestimento externo é composto por polímeros (PEAD, PA-11), tem como principais funções garantir a vedação do sistema, portanto não permitindo contato entre sua camada antecessora, armadura de tração, com o meio externo. Precisa apresentar boa resistência à corrosão e abrasão, devido ao seu contato com o mar ou a terra durante seu transporte.

2.2.3 Riser e sua configuração geométrica

Como visto anteriormente, os *risers* são divididos em dois tipos, os rígidos e os flexíveis. Em relação à configuração geométrica, podemos classificá-los da mesma forma.

Os *risers* flexíveis podem ser distribuídos na forma de catenária livre (*Free hanging*) ou catenária complexa (*Steep-wave, Steep-S, Lazy wave, Lazy-S*) [11]. Na catenária livre, o *riser* é suspenso livremente, concentrando esforços excessivos no topo. Já na catenária complexa, esse esforço é reduzido devido à presença de um dispositivo sustentando a linha.

Os *riser* rígidos além das configurações possíveis para os flexíveis, ele pode assumir a configuração TTR (*Top Tensioned Riser*), o qual utiliza um sistema de tração ou câmara de flutuação que mantém o *riser* na posição vertical. Na Figura 4, está representada uma comparação das possíveis configurações para os *risers* citados. Já na Figura 5, está exemplificada uma configuração mais detalhada para os flexíveis.

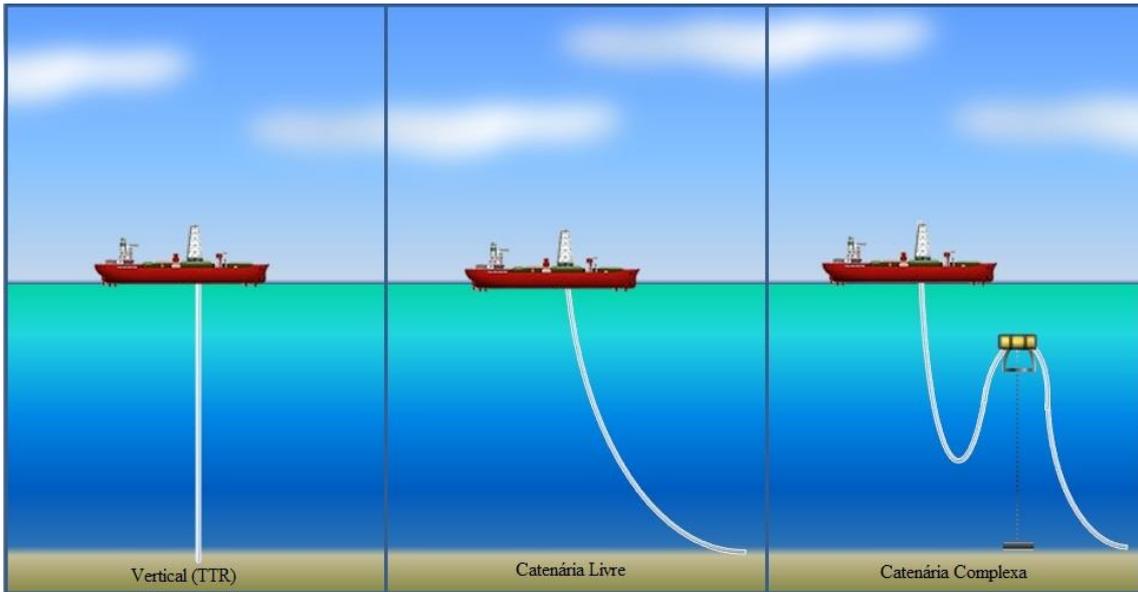


Figura 4: Configuração geométrica de *risers*.

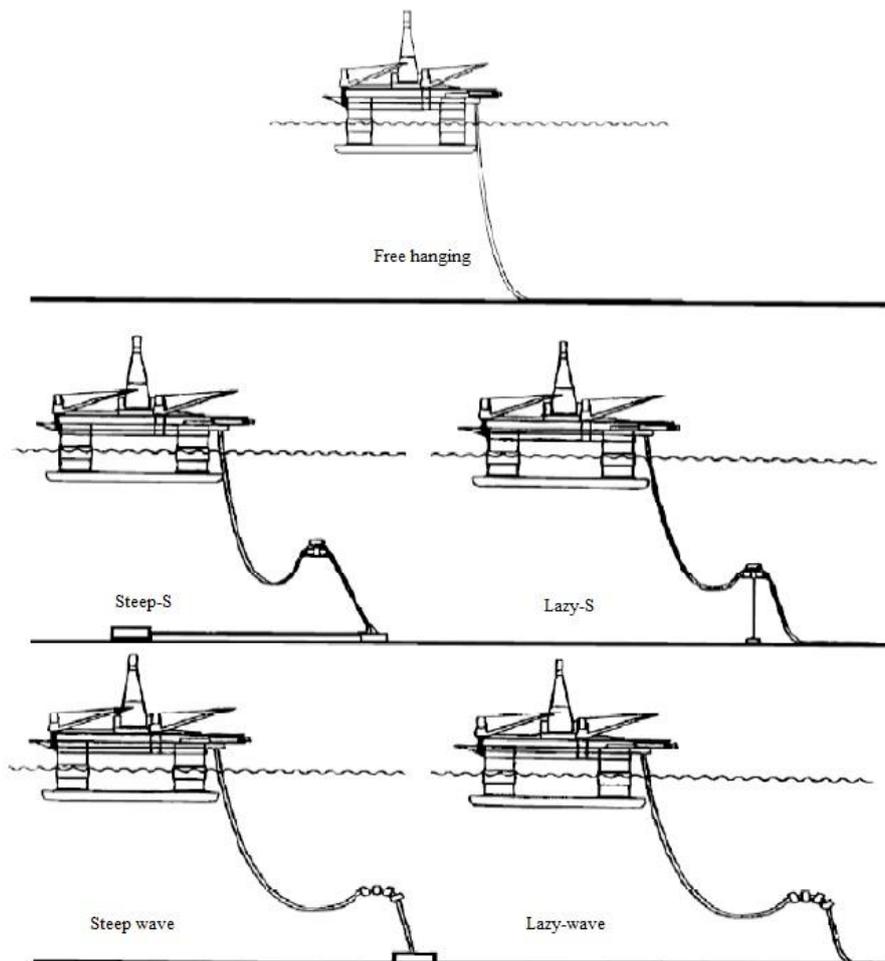


Figura 5: Configuração para *riser* flexível [11].

2.3 Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

Polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero tipicamente semicristalino, com seu grau de cristalinidade variando em torno de 40 a 60%. É obtido através da reação de adição do monômero, fluoreto de vinilideno ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). Sua polimerização é via radical livre e dá origem a um polímero com massa molar variando entre 60 e 70 Kg/mol e em média de 2000 unidades repetitivas. A reação de polimerização pode ser observada na Figura 6. Um dos grandes motivos pelo qual o PVDF ganhou importância para a pesquisa e aplicação industrial foi pelas suas propriedades piro e piezométrica, estudada pela primeira vez por KAWAI [12] em 1969 [13], [14].

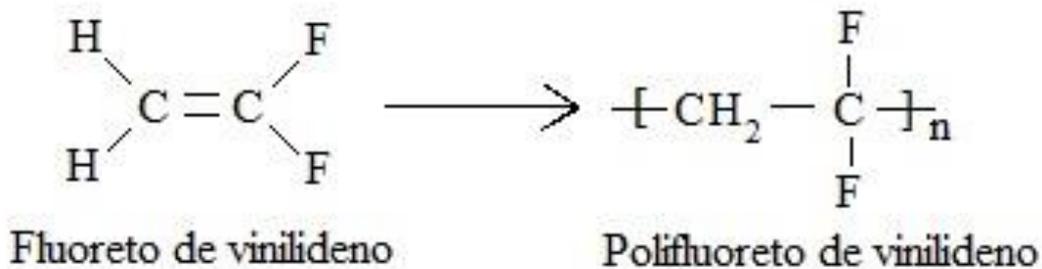


Figura 6: Reação de polimerização do PVDF.

Os materiais que possuem propriedade piezométrica fazem parte de uma classe que podem converter energia mecânica em energia elétrica ou energia elétrica em energia mecânica. O efeito piezométrico é constituído por um acoplamento linear entre um campo elétrico aplicado a uma tensão induzida, ou seja, uma energia mecânica produzirá uma polaridade elétrica [14].

Quando analisamos a cristalização do PVDF, podemos observar que de acordo com o processo desejado, o polímero após ser fundido, pode sofrer resfriamento lento de maneira que os cristais sejam formados. Assim a cristalização tem seu início em núcleos individuais e crescem na direção radial, formando os esferulitos. Estes por sua vez, possuem extrema importância nas propriedades do material, podendo assumir diferentes tamanhos e níveis de perfeição. Os esferulitos também são identificados pela "Cruz de Malta", e a sua estrutura é formada por lamelas de material cristalino interligado por uma fase amorfa [15]. Na Figura 7, está representado como ocorre o

crescimento dos esferulitos e na Figura 8, está representado um esquema e uma micrografia ótica de estrutura esferulítica.

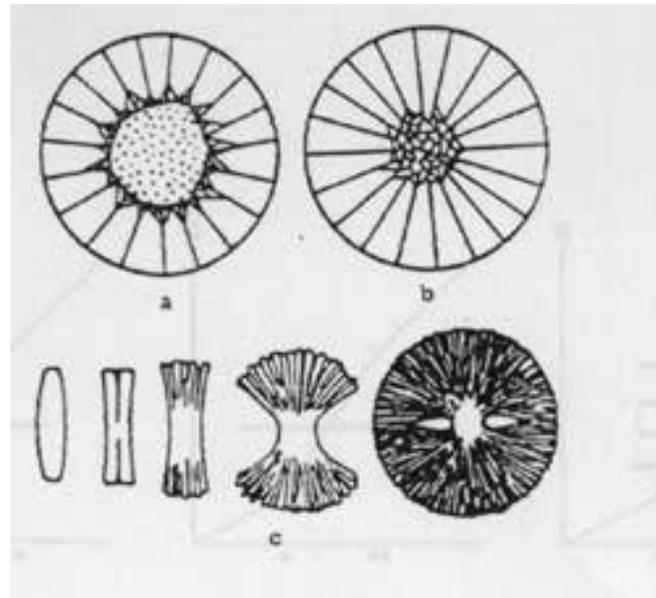


Figura 7: Crescimento de um esferulito a partir de uma nucleação central (a,b) e a partir de um processo de “*Split growth*” (c). [16].

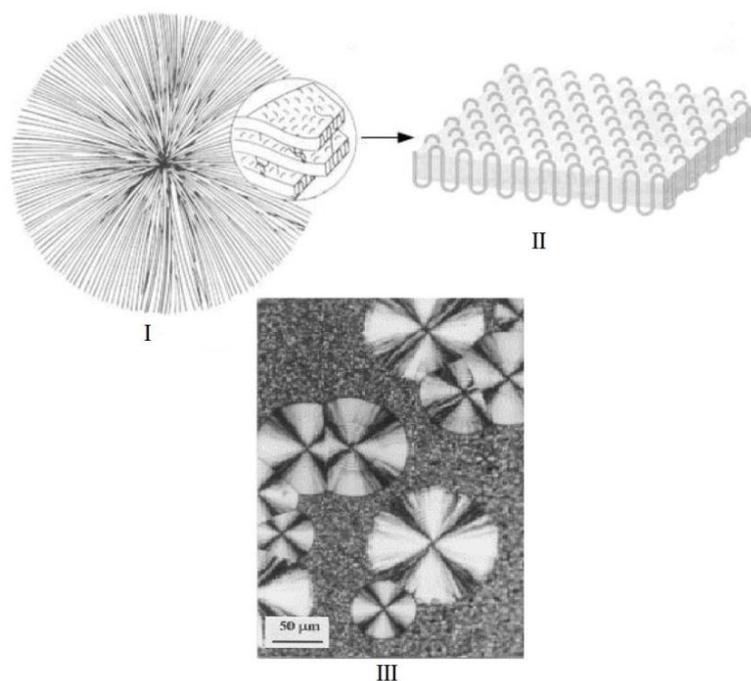


Figura 8: (I) Esquema de um esferulito. (II) Detalhe representando esquema das cadeias dobradas. (III) Micrografia ótica de estrutura esferulítica do PVDF [17] [18].

Uma das principais características do PVDF é o polimorfismo. Durante as suas diferentes condições de cristalização, ele pode assumir até quatro formas estruturais diferentes, denominadas na literatura por fases alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ) [19].

A fase α é a mais utilizada quando desempenho mecânico é necessário. Dentre as demais, é a que apresenta maior estabilidade, logo é que está presente em maior quantidade, apresenta uma estrutura com células unitárias na forma ortorrômbica. É uma fase apolar e possui uma estrutura conformacional do tipo trans-gauche (TGTG'). A partir da fase α , por meios de tratamentos térmicos, mecânicos ou elétricos, podemos compor as demais fases [13], [19].

A fase β ganha importância por ser a fase que apresenta a maior característica piezoelétrica e piroelétrica. É uma fase polar com estrutura conformacional do tipo zig-zag planar (TTT), com célula unitária também na forma ortorrômbica. Pode ser obtida por estiramento na fase α ou na fase γ [13], [19], [20].

A fase γ é originalmente obtida a partir de uma solução de dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMA). Possui ponto de fusão muito maior que as fases α e β . Pode ser priorizada em relação à formação da fase α , quanto maior for a temperatura de cristalização. É uma fase polar, com estrutura conformacional (T₃GT₃G) e célula unitária na forma monoclinica.

A fase δ é a versão polar da fase α , ou seja, é obtida através da imposição de um intenso campo elétrico na fase α , que induzirá a inversão dos dipolos elétricos da cadeia. Possui estrutura conformacional e célula unitária idênticas a fase α [13] [19].

Neste trabalho será priorizado estudos na fase α , devido a interesses no desempenho mecânico do PVDF. Na Figura 9, estão representadas as diferentes conformações das estruturas cristalinas do PVDF.

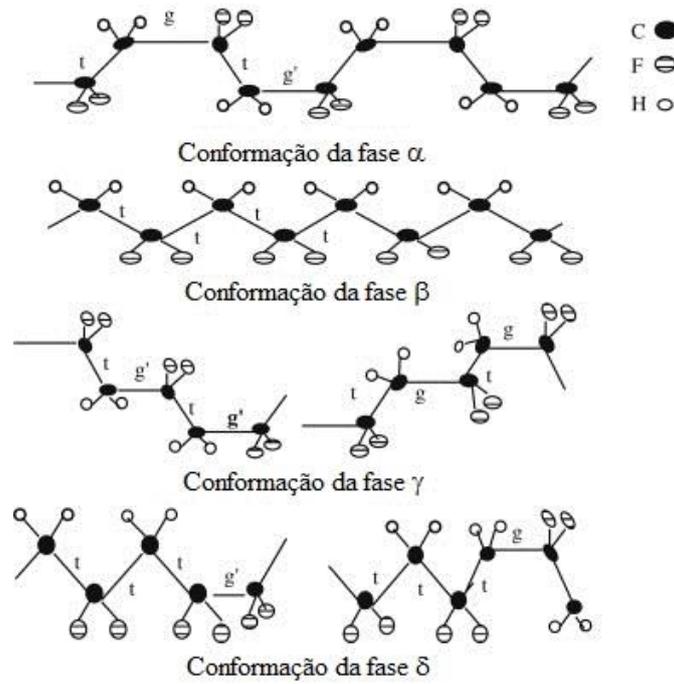


Figura 9: Conformação das fases do PVDF. Adaptado de [21]

2.3.1 Caracterização de um copolímero PVDF/PE para aplicação em *risers*.

Esse copolímero possui algumas propriedades importantes para sua utilização, como por exemplo, boa resistência mecânica, elétrica e a produtos químicos. Algumas dessas propriedades podem ser observadas nas Tabelas de 1 a 3.

Tabela 1: Propriedades Físicas do copolímero de PVDF/PE [22].

Propriedades Físicas	Unidades	Normas	Valores
- Peso específico	g/cm ³	DIN 53479 ASTM D792 ISO 1183	1,77
- Temperatura mínima e máxima em uso contínuo	°C	---	- 50 / + 150
- Absorção de umidade até equilíbrio a 23 °C c/UR 50%	%	DIN 53715	0
- Absorção de água até saturação	%	DIN 53495 ASTM D570	0

Tabela 2: Propriedades Mecânicas do PVDF [22].

Propriedades Mecânicas	Unidades	Normas	Valores
- Tensão de escoamento à tração	MPa	DIN 53455 ASTM D638 ISO R 527	35,0 – 40,0
- Tensão de ruptura à tração	MPa	DIN 53455 ASTM D638	35,0 – 40,0
- Tensão de ruptura à compressão	MPa	ASTM D695	46
- Tensão de ruptura à flexão	MPa	ASTM D790	11
- Módulo de elasticidade à tração	MPa	DIN 53457 ASTM D638 ISO R527	1300
- Módulo de elasticidade à compressão	MPa	ASTM D695	1200
- Módulo de elasticidade à flexão	MPa	DIN 53457 ASTM D790	1900
- Elongação até ruptura	%	DIN 53452 ASTM D638 ISO R 527	100 - 350
- Resistência ao impacto	KJ/m2	DIN 53453 ASTM D256 ISO R 179	n.q. n.r. n.b.
- Dureza Rockwell (Shore D)	----	ASTM D785 ISO 2039-2	R115 (D77)
- Resistência à penetração de esfera	MPa	DIN 53456 ISO 2039	100
- Tensão de fluência c/ 1% defor. em 1000H	MPa	DIN 53444 ISO R 899	3
- Coeficiente de atrito p/ aço refitic. e polid. c/ resina a seco	---	---	0,30

Tabela 3: Propriedades Térmicas do PVDF [22].

Propriedades Térmicas	Unidades	Normas	Valores
- Calor específico a 23 °C	J/°K.g	---	1,2
- Condutividade térmica a 23 °C	W/°K.m	DIN 52612	0,11
- Coeficiente linear de expansão térmica a 23°C	10 ⁻⁶ /°K	---	130
- Temperatura máxima de uso em curto período	°C	---	150
- Ponto de fusão	°C	DIN 53736	178
- Temperatura de transição vítrea	°C	DIN 53736	- 18
- Temp. distorção sobre ISO-R75 método A	°C	DIN 53461 ASTM D648 ISO R 75	95
- Inflamabilidade	---	UL94	V ϕ

2.3.2 Comportamento do copolímero de PVDF/PE.

O copolímero de PVDF/PE, como todo polímero termoplástico, possui um comportamento mecânico denominado de viscoelasticidade. Esse fenômeno é caracterizado quando um polímero apresenta características viscosas (fluido) e elásticas (sólido elástico) ao mesmo tempo. A fração elástica está relacionada a mudanças de angulação e distâncias de ligações entre os átomos da cadeia principal e a fração viscosa à atrito e escoamento entre as moléculas [15].

A viscoelasticidade é fortemente influenciada pela temperatura de ensaio, pela taxa de carregamento, pressão, massa molar, estrutura química e grau de cristalinidade. De acordo com a literatura, quando se aumenta a temperatura de um polímero fundido conseqüentemente diminui-se a viscosidade do mesmo. Em relação a altas taxas de deformação, a viscosidade aumenta, pois o efeito da deformação superpõe o efeito da temperatura. Analisando para altas pressões, a viscosidade é aumentada devido à proximidade das cadeias aumentando as interações secundárias. Por último, a massa molar e a estrutura química de um polímero podem aumentar a viscosidade se houver a presença de grupos laterais volumosos e ramificações dificultando sua locomoção [15].

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young é uma propriedade muito importante na caracterização deste material. É uma medida da razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida no material. Na maioria dos casos, uma curva tensão-deformação apresenta uma parte linear logo no início do carregamento (segmento de C a D na Figura 10) e é através da inclinação dessa região que calcula-se o valor do módulo de elasticidade. A primeira parte da curva (segmento de A a C da Figura 10), é desprezada devido a variações do equipamento e pode ser diferente para cada tipo de material.

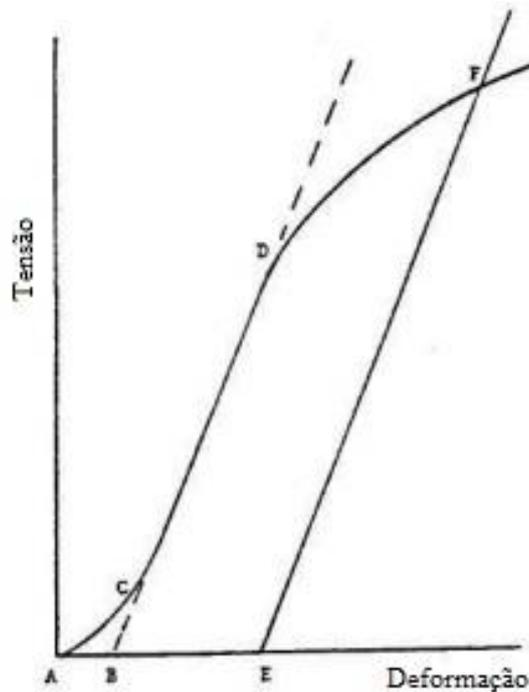


Figura 10: Curva tensão x deformação para PVDF, com a reta tangente para obtenção do Módulo de Elasticidade [23].

ABREU [24] realizou ensaios de tração para o copolímero de PVDF/PE com aplicação em *risers* em duas temperaturas diferentes, uma ambiente 25°C e a baixa temperatura 4°C, com velocidade de travessão de 50 mm/mim, para diferentes corpos de prova (CP). Seus resultados são apresentados nas Figuras 11 e 12.

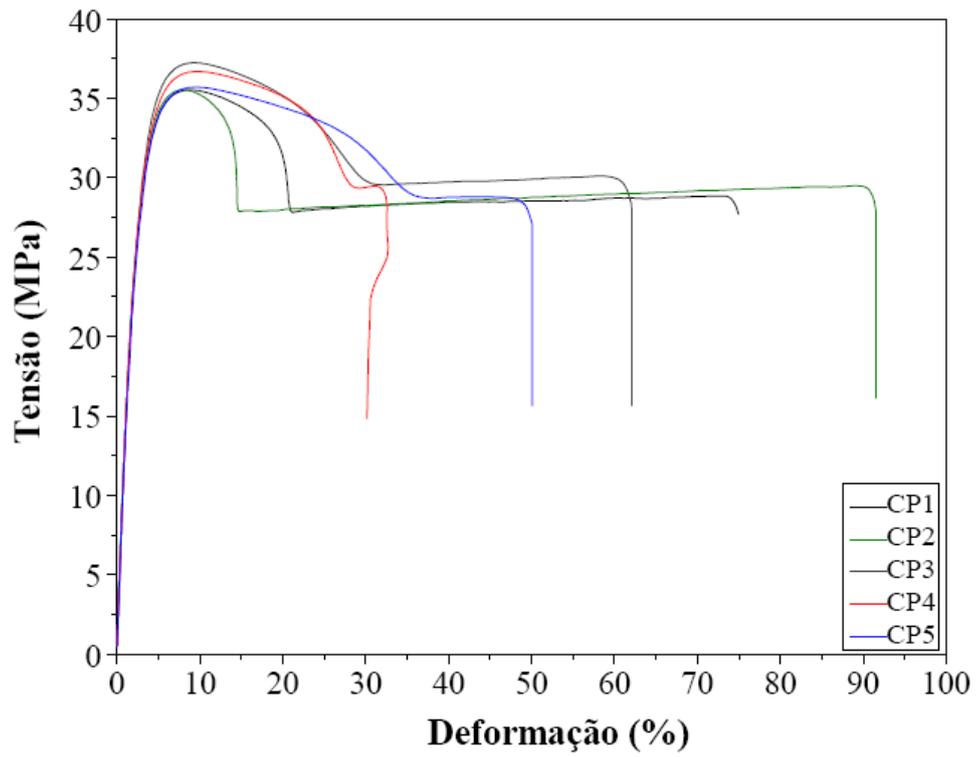


Figura 11: Curva tensão x Deformação de PVDF a 25°C [24].

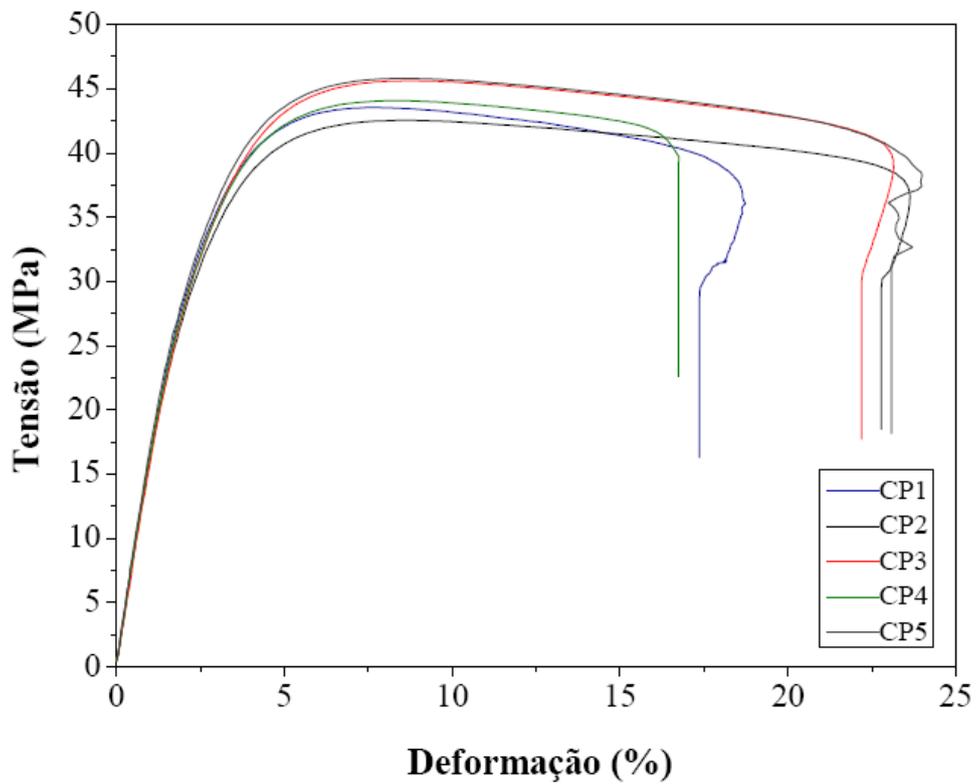


Figura 12: Curva Tensão x Deformação para PVDF a 4°C [24].

ABREU [24] verificou que a média do módulo de elasticidades das amostras de 25°C foi de 1,37 GPa e do limite de escoamento de 36,15 MPa. Já para as amostras a 4°C, a média do módulo de elasticidade foi 1,62 GPa e limite de escoamento 44,32 MPa. Com esses valores, observamos o aumento do módulo e do limite de escoamento com a diminuição da temperatura com a mesma taxa de deformação.

CASTAGNET *et al.*[25] também desenvolveram estudos do comportamento do PVDF em tração e fluência, para diferentes temperaturas e taxas de deformação. Na Figura 13, estão representados seus dados.

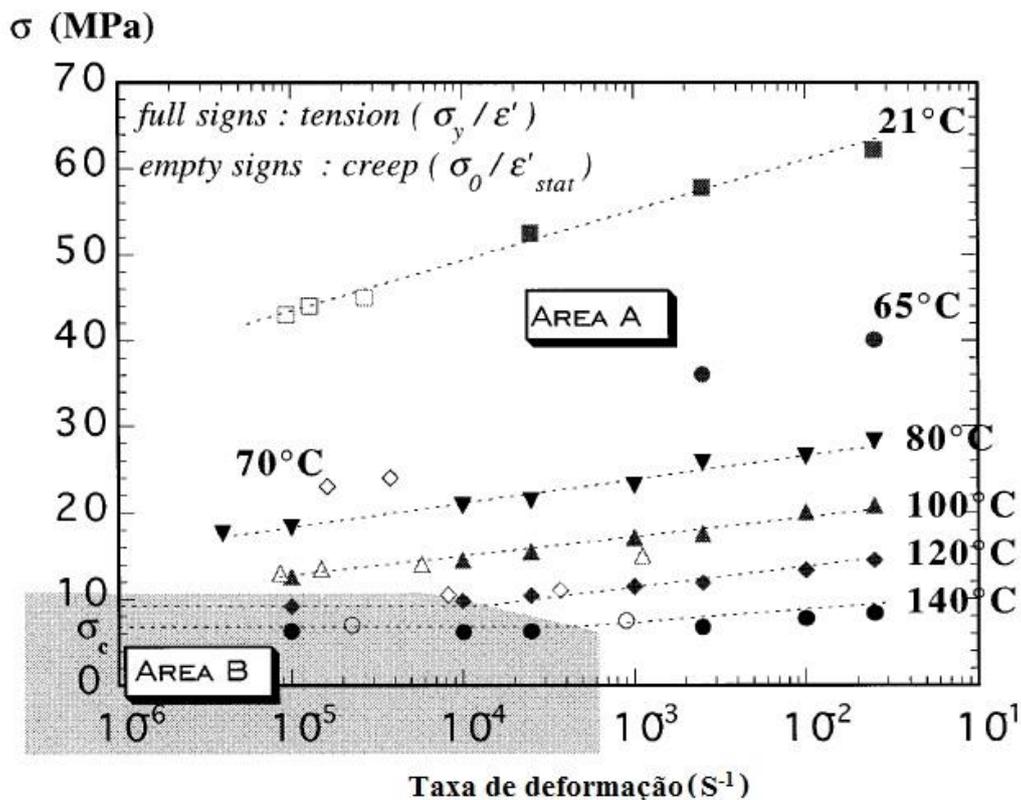


Figura 13: Tensão x Taxa de deformação em relação à temperatura. Adaptado de [25].

De acordo com o gráfico, os pontos experimentais representados por símbolos cheios são valores de tensão de escoamento medidos durante o teste de tração e os símbolos vazios, os de fluência. É possível observar que o limite de escoamento aumenta para maiores taxas de deformação e diminui para temperaturas elevadas no

teste de tração. Além disso observa-se que a baixas taxas de deformação e altas temperaturas (120°C e 140°C) o limite de escoamento tende para uma valor crítico denominado σ_c .

O mesmo comportamento também foi relatado por LAIARINANDRASANA *et al.*[26] para um PVDF comercial cedido pela Arkema, porém seus resultados estão relacionados à baixas temperaturas. Podemos observá-los na Figura 14.

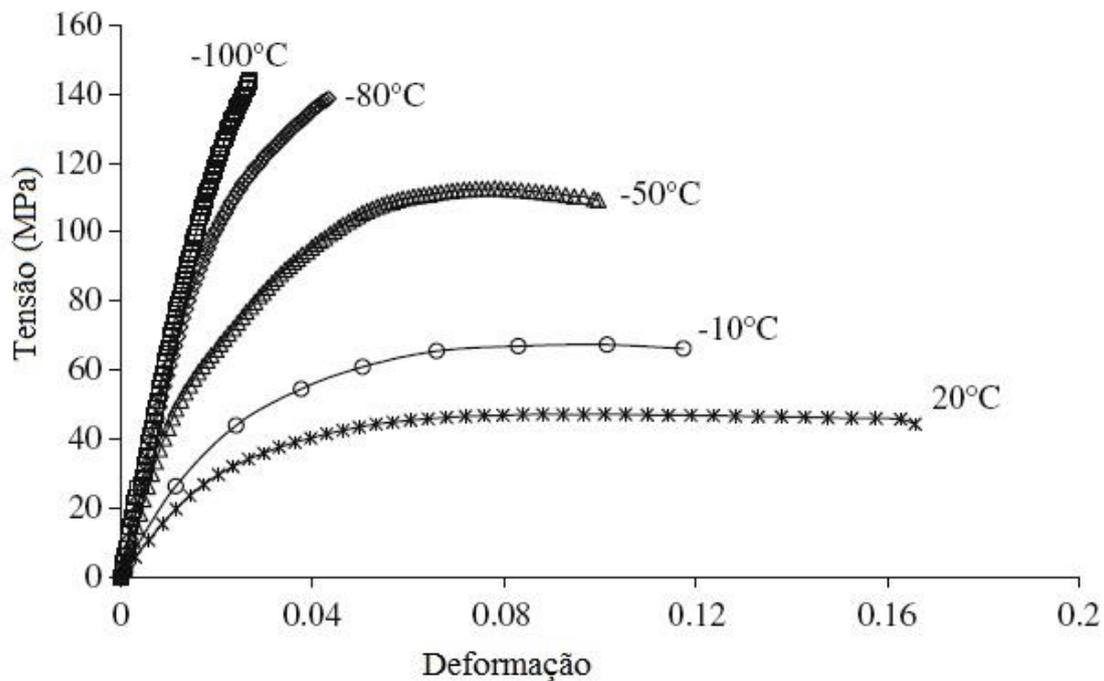


Figura 14: Curva Tensão x Deformação para temperaturas baixas. Adaptado de [26].

Os testes foram realizados com velocidade de travessão de 0,15 mm/mim em todas as temperaturas. Conclui-se que para mesma velocidade de travessão, o limite de escoamento aumenta com a diminuição da temperatura.

Para análise do módulo de elasticidade, LAIARINANDRASANA *et al* [26] publicaram seus resultados em relação a temperatura e taxa de deformação. Eles Concluíram que, o módulo decresce com o aumento da temperatura e aumenta com aumento da taxa de deformação (Figura 15). O mesmo foi observado por CASTAGNET *et al.*[25], porém para temperaturas mais elevadas (Figura16).

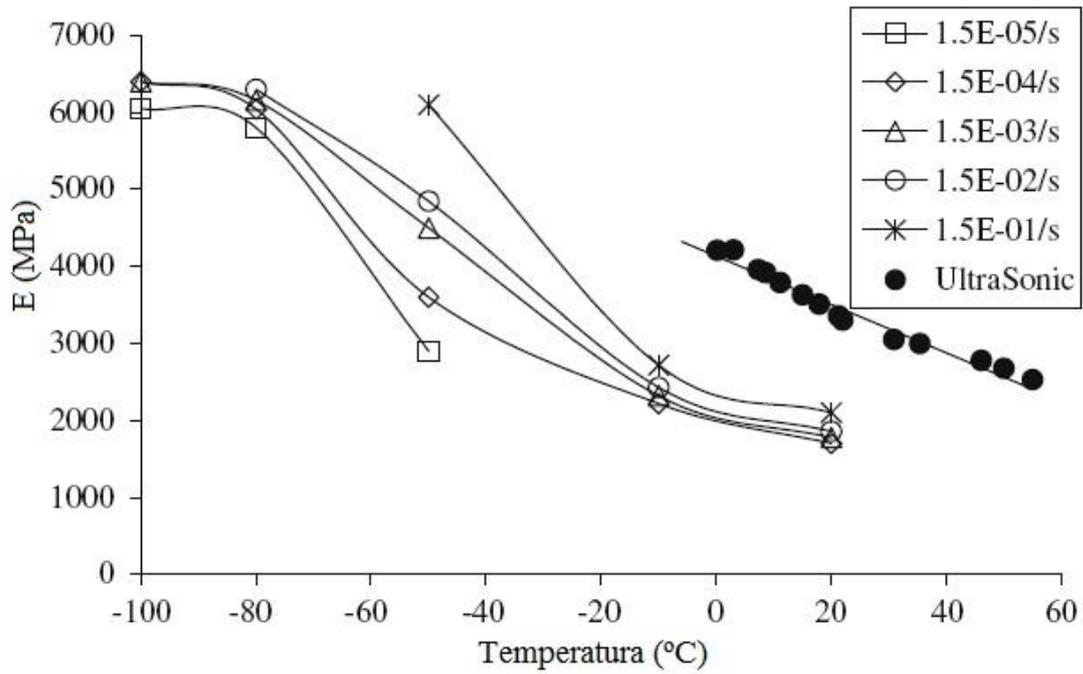


Figura 15: Módulo de Young x Temperatura para velocidade de travessão variando de 0,0015 a 15 mm/mim. Adaptado de [26].

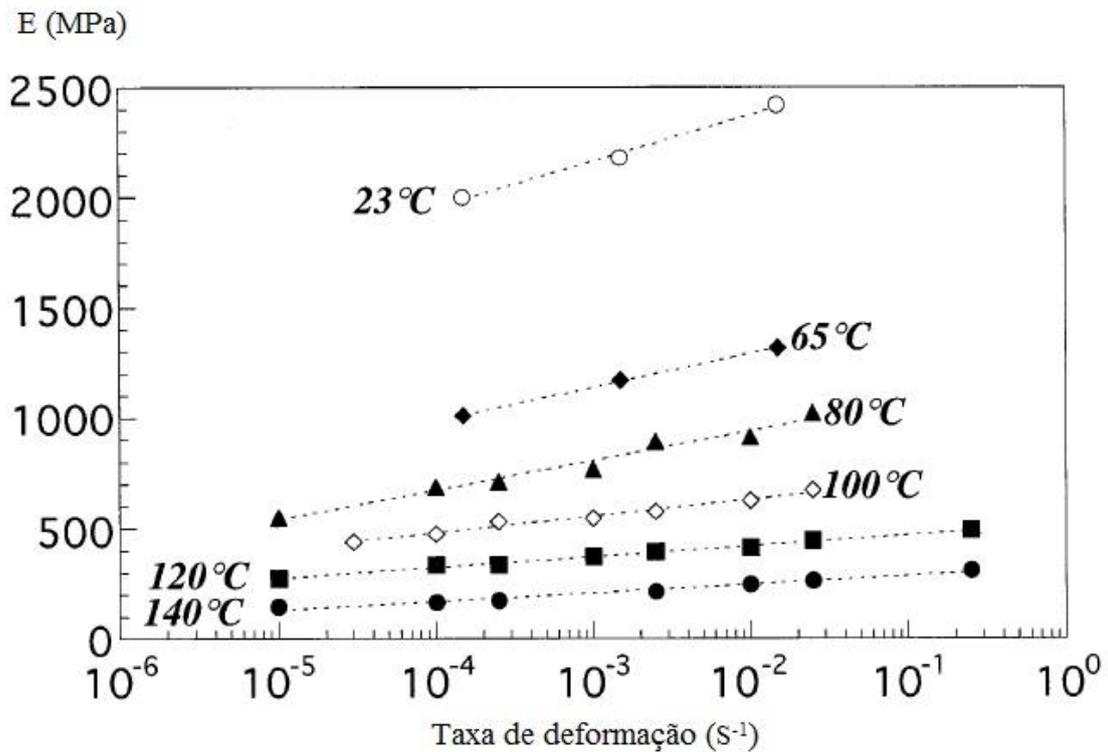


Figura 16: Módulo de Young x Taxa de deformação para diferentes temperaturas. Adaptado de [25].

2.3.3 Aplicações do PVDF

A principal vantagem do PVDF, em relação a materiais similares, é a ótima resistência a temperaturas elevadas, impactos, agentes químicos e à abrasão. Sua utilização industrial vem crescendo, assim como as pesquisas e o seu desenvolvimento.

Uma utilização, na indústria química, é em tanques de transporte ou armazenamento de produtos corrosivos devido sua boa resistência a corrosão. Na indústria de petróleo é muito utilizado em tubulações de plataformas, devido suas propriedades de impermeabilidade e resistência a pressão [27].

É muito utilizado na construção civil, indústria de semicondutores e alimentícia, dentre outras que necessitam de condutos de gás de escape, tubos em geral e conexões, como luvas e válvulas feitas por extrusão [28].

Quando citamos as propriedades da fase β , piro e piezelétrica, falamos das aplicações do PVDF como filmes polarizados, ou seja, o material é eletroativo, podendo agir como atuador ou sensor. Dependendo da quantidade de fase β , é possível ampliar essa capacidade [13].

Como mencionado anteriormente, o PVDF possui boa resistência a corrosão. Essa habilidade permite ao polímero ser utilizado como camada protetora na recuperação de dutos afetados pela corrosão, que foram deteriorados. Essa recuperação é feita com a introdução de um novo tubo, denominado Liner, dentro do tubo a ser recuperado, que servirá como um hospedeiro, recuperando assim a linha e a produção [29].

2.4 *Whitening*

O fenômeno *Whitening*, ou branqueamento, é o nome dado à formação de manchas brancas no material, durante seu processamento ou sob algum esforço

mecânico, como carregamentos cíclicos ou tração. Este branqueamento pode ser constatado a olho nu e pode ser melhor compreendido por análise microestrutural.

Na literatura não é muito comum encontrarmos estudos sobre este tema, assim como propriedades mecânicas de polímeros como o PVDF, seja ela fadiga, tração, compressão, entre outras. Porém, encontramos alguns casos, onde há a presença de um branqueamento nos corpos de prova durante ou após o ensaio mecânico em polímeros. A maioria dos autores relatam a presença de *whitening* em materiais na região de deformação plástica, com surgimento de pescoço no material. Este estudo trás uma proposta em que o efeito *whitening* ocorre geralmente quando material ainda está no regime elástico. Devido a poucos relatos na literatura sobre esse efeito, serão apresentados nesta seção, alguns casos e possíveis explicações para esse branqueamento mesmo fora do regime elástico.

Segundo LAIARINANDRASANA *et al.*[26], durante seus experimentos de tração em PVDF, em diferentes temperaturas, houve a formação de um branqueamento. Esse efeito teve inicio de forma homogênea no seu corpo de prova, logo após se intensificou na região do pescoço. Na Figura 17, está representado esse efeito.

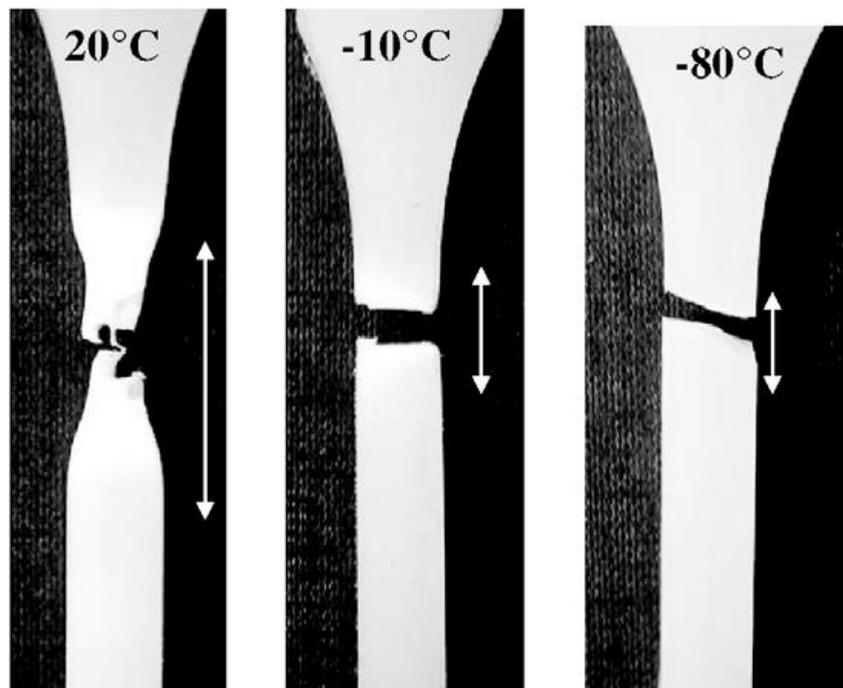


Figura 17: Diminuição da zona de branqueamento com o decréscimo da temperatura. Adaptado de [26].

Segundo LAIARINANDRASANA *et al.*[26], o branqueamento ocorre devido à nucleação e crescimento de cavidades no material, e isto é percebido pelo aumento da porosidade. Na Figura 17, claramente é demonstrado que, em 20°C, o material sofre uma deformação maior com formação de pescoço e a região com branqueamento se intensifica em todo o pescoço. Já em temperaturas mais baixas, onde não houve formação de pescoço o branqueamento ocorre somente próximo à região da fratura e sem muita alteração na porosidade. O autor associa esse efeito à variação de volume gerada durante o teste.

Também foi observado por BRUSSELLE-DUPEND *et al.*[30], uma área esbranquiçada próxima ao pescoço formada durante testes de tração em PVDF comercial. De acordo com o autor, a cavitação é um fenômeno caracterizado por um visível branqueamento. Este ocorre em áreas amorfas confinadas sob tensão.

Outra evidência do branqueamento foi mencionada por KOTH e SEIDLER [31]. Eles desenvolveram uma proposta de equação empírica, capaz de correlacionar valores de teste de dureza com valores de teste de tração para polímeros termoplásticos. Um dos polímeros analisados pelos autores foi o PVDF. Sem mencionar o tipo de PVDF

utilizado, eles afirmam que durante teste de tração houve a formação de um branqueamento nas amostras. Esse fenômeno pôde também ser observado em outros polímeros, como o polipropileno, polietileno, poliestireno e polioximetileno. Nenhuma conclusão sobre o que causou o branqueamento foi discutida.

Esse tipo de branqueamento, como dito no parágrafo anterior, não ocorre somente em PVDF. Outros polímeros também possuem esta mesma característica, porém em condições diferentes. Segundo LIU *et al.* [32], amostras de polipropileno isotáticos sofreram branqueamento próximo a região do pescoço, quando em processo de tração. De acordo com o autor, seus resultados realizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que o branqueamento presente nas amostras foi gerado pela presença de alta quantidade de micro espaços ou vazios e ainda uma estrutura altamente fibrilar. Já nas amostras que ficaram transparentes, foi rara a presença de vazios.

LIU *et al* [33] também desenvolveram estudos de branqueamento em polipropileno isotático, porém de alto impacto (hiPP). Os autores estudaram alguns métodos para aumentar a resistência ao branqueamento nesses materiais, de forma a eliminar um problema estético, já que o *whitening* pode ser observado a olho nu, não tendo efeito na qualidade do produto. Os autores afirmam que, a causa do branqueamento é devido a fissuras na matriz do polímero ou formação de vazios no material, que levam a dispersão da luz. Um método utilizado industrialmente para aumentar a resistência ao branqueamento é a adição de Polietileno de alta densidade (HDPE) dentro do hiPP. O principal assunto discutido para aumentar a resistência ao branqueamento é a cristalização do material, ou seja, desenvolver métodos que aumentem a cristalinidade, já que o branqueamento ocorre em fase amorfa.

2.4.1 Cavitação

Como citada em várias fontes, a cavitação pode ser a possível causa da formação de uma região esbranquiçada denominada *whitening*. Como antes mencionado, a cavitação ocorre devido à nucleação e crescimento de micro vazios gerando mudanças

de volume e porosidade no material. Para este estudo é de grande importância compreender como estão representados na literatura os mecanismos para análise microestrutural da região com *whitening* gerado por cavitação.

CASTGNET *at al.* [34] desenvolveram um estudo específico sobre cavitação em α PVDF, cedido por Elf-Atochem, gerada quando o material é tensionado. A análise macroscópica foi realizada por testes de tração e a análise microscópica por raios-X. Para estimar o dano causado pela cavitação, um método dilatométrico foi desenvolvido com auxílio de um extensômetro, que caracteriza a mudança de volume do material. Os micro vazios estão localizados na fase amorfa no interior dos esferulitos, e foram detectados utilizando o raios-X de baixo e alto ângulo. Os autores mencionam que podem existir ainda outras cavidades menores que não são detectadas e também contribuem para o aumento de volume.

Outro recente trabalho publicado por CASTAGNET *at al.* [35], contribui para compreender o mecanismo de análise da microestrutura do homopolímero de PDVF, cedido pela Arkema, com *whitening*. Os autores confirmam o que foi dito no parágrafo anterior, o branqueamento é gerado devido à cavitação e os micros vazios estão localizados na fase amorfa. Assim, fazem uso de técnicas como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico Mecânica (DMA) para avaliar a evolução da fase amorfa, ambas fazem menção à cristalização secundária, tamanho, espessamento e homogeneização da população de cristais primários.

X. ZHANG *at al.* [36] desenvolveram estudos sobre deformação e cavitação de poli(ácido L-láctico). Os autores utilizam testes de tração para gerar a deformação e cavitação do material em diferentes taxas e temperaturas. Fizeram uso de técnicas diversas para analisar a microestrutura gerada devido à cavitação e aumento de volume. Utilizaram difração de raios-X de baixo e alto ângulo para caracterizar a evolução da cavitação e estrutura lamelar do polímero semi-cristalino durante a elongação. Para análise da morfologia das cavidades foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.5 Fadiga

De acordo com COURTNEY [37], um material está sujeito à fadiga quando este sofre carregamento cíclico, tensão repetida ou flutuante. Devido a esse fator, o material pode sofrer fratura em uma tensão muito menor que a necessária para rompê-lo por tração.

Como dito anteriormente, os *riser* flexíveis estão sujeitos a carregamentos cíclicos devido à movimentação das ondas. Neste caso, os materiais que compõe cada camada de um *riser* também sofrem fadiga. Sendo assim, um estudo sobre o comportamento desses materiais em carregamento cíclico, sujeitos a falha por fadiga, é de extrema importância para o dimensionamento desses tubos.

Uma falha por fadiga ocorre devido alguns fatores importantes [37]:

- Uma tensão máxima em tração, suficiente para ser considerada elevada.
- Um número de ciclos altos.
- Uma flutuação ou amplitude de tensão alta.

Fatores que afetam a ocorrência de falha mecânica por fadiga.

- Concentração de tensão
- Corrosão
- Temperatura
- Sobrecarga

No nosso caso, o *whitening* será gerado por carregamento cíclico em uma condição específica. O material não sofrerá falha por fadiga, porém os danos causados por um determinado tempo sobre carregamento cíclico são permanentes.

2.5.1 Curva S-N.

A forma mais simples de representar os dados dos testes de fadiga é através da curva S-N. O "S" representa a amplitude de tensão, geralmente nominal, e o "N" a quantidade de ciclos que o material suporta antes de fraturar, esse eixo é representado em escala logarítmica. De acordo com COURTNEY [37], o número de ciclos que um material é capaz de suportar sem fraturar, aumenta com o decréscimo da tensão. Conforme a tensão diminui, a curva vai decrescendo até atingir uma linha horizontal, ou seja, uma tensão limite, chamada de *limite de resistência à fadiga*.

Na Figura 18, temos a representação de uma curva S-N, para diferentes materiais.

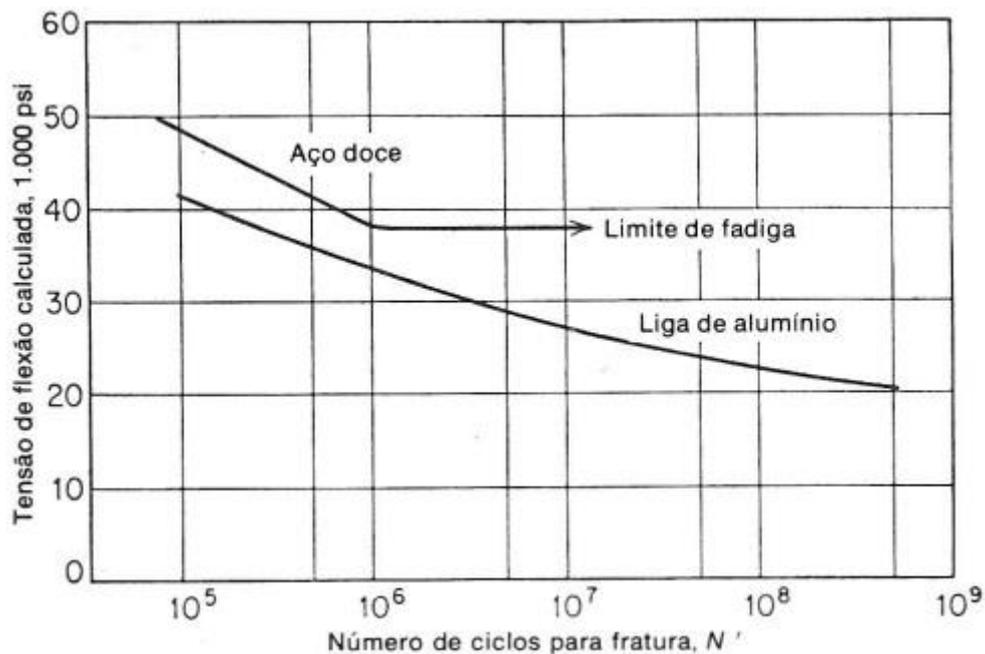


Figura 18: Curva S-N [37].

O limite de resistência à fadiga é caracterizado quando às tensões menores, o material é capaz de suportar um número infinito de ciclos sem fraturar. No caso de materiais não ferrosos, como a liga de alumínio, eles não apresentam uma parte horizontal em sua curva S-N, ela decresce continuamente. Esses materiais não apresentam limite de resistência à fadiga, desta forma há a necessidade de caracterizar um número finito de ciclos como a resistência à fadiga, e na literatura esse número é de 10⁸ ciclos, podendo variar de acordo com a norma ou curva de projeto [37].

2.5.2 Comportamento do PVDF em fadiga

Na literatura, não é possível encontrar muitas referências sobre fadiga em PVDF, porém alguns pesquisadores desenvolveram estudos sobre o comportamento desse polímero, em temperaturas e carregamentos específicos. Alguns deles serão citados nesta seção.

ABREU [24] estudou o copolímero de PVDF/PE sobre carregamento cíclico, e apresentou resultados do comportamento deste polímero em duas temperaturas, 25°C e 4°C, e em diferentes faixas de tensão. Seus resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Número de ciclos encontrados em fadiga para diferentes temperaturas e tensões [24].

T	Faixa de Tensão (MPa)	σ_m (MPa)	N. Ciclos
25°C	35-30	32,5	190
	30-25	27,5	8680
	17,5-12,5	15	138768
	16,25-11,25	13,75	1,2x10 ⁶
4°C	40	42,5	120
	40-35	37,5	1946
	35-30	32,5	40586
	30-25	27,5	477603
	27,5-22,5	25	1,2x10 ⁶

Esses dados também foram exibidos na forma de curva S-N, para melhor visualização, e estão representados na Figura 19.

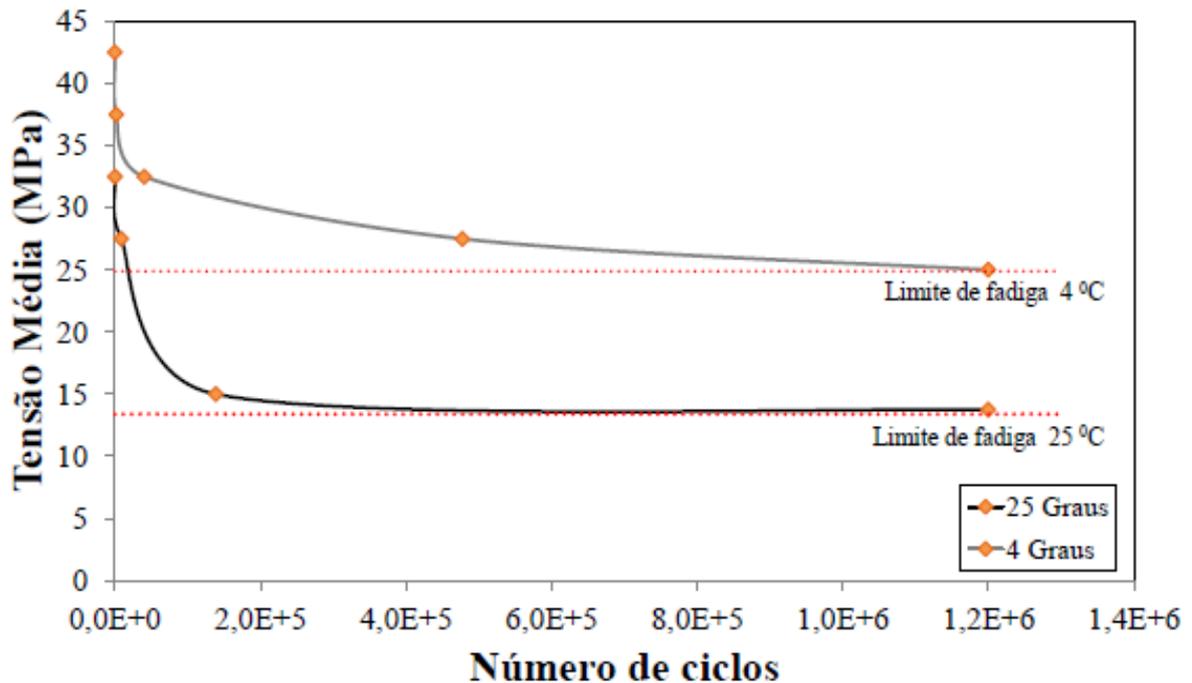


Figura 19: Curva S-N para o PVDF a 25 e 4 °C [24].

Como dito anteriormente, quanto maior for o valor da tensão (neste caso, amplitude média) aplicada, menor será o número de ciclos necessários para que o material se rompa. Essa tendência foi observada por ABREU [24], nos seus experimentos. Também foi observado, a formação do limite de resistência à fadiga para o PVDF nas duas temperaturas estudadas.

O material apresentou, como valores para limite de resistência à fadiga, em 25 °C / 13,75 MPa e a 4 °C / 25 MPa. Abaixo dessas tensões, o material não sofre falha por fadiga mesmo com um número infinito de ciclos.

AL-ABDULJABBAR *et al.*[38], estudaram o comportamento em fadiga do PVDF para baixas temperaturas, -20°C e -10°C. De acordo com os autores estas temperaturas representam os maiores número de falhas por fadiga em dutos utilizados em ambientes árticos. Também foi analisado em temperatura ambiente 23°C. Os resultados apresentados nas Figuras 20 e 21 estão em curva S-N.

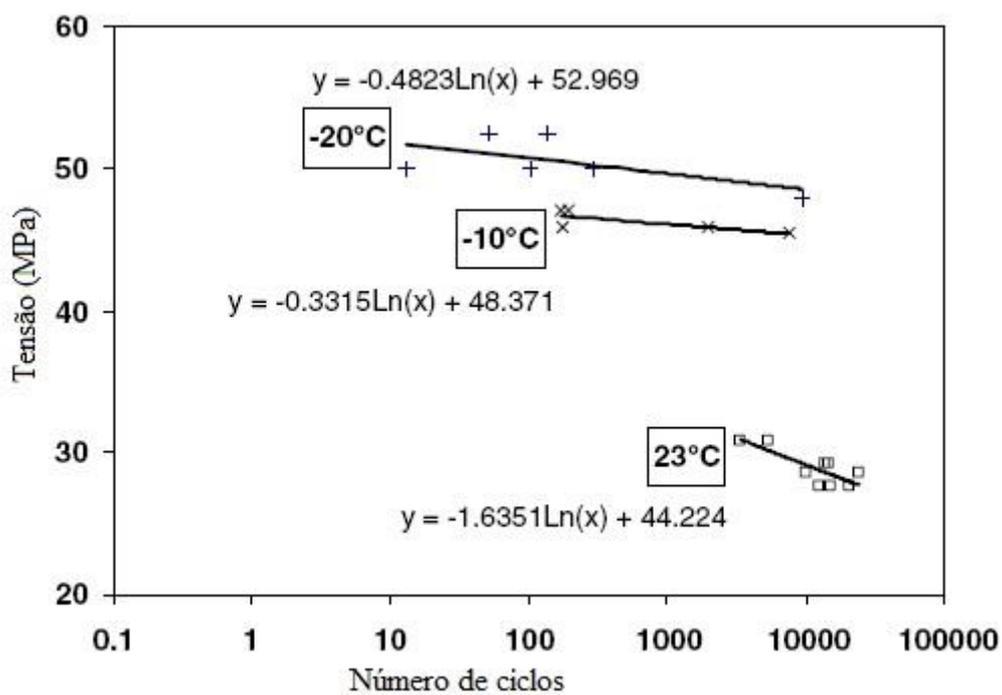


Figura 20: Gráfico semi-log S-N para as três temperaturas analisadas [38].

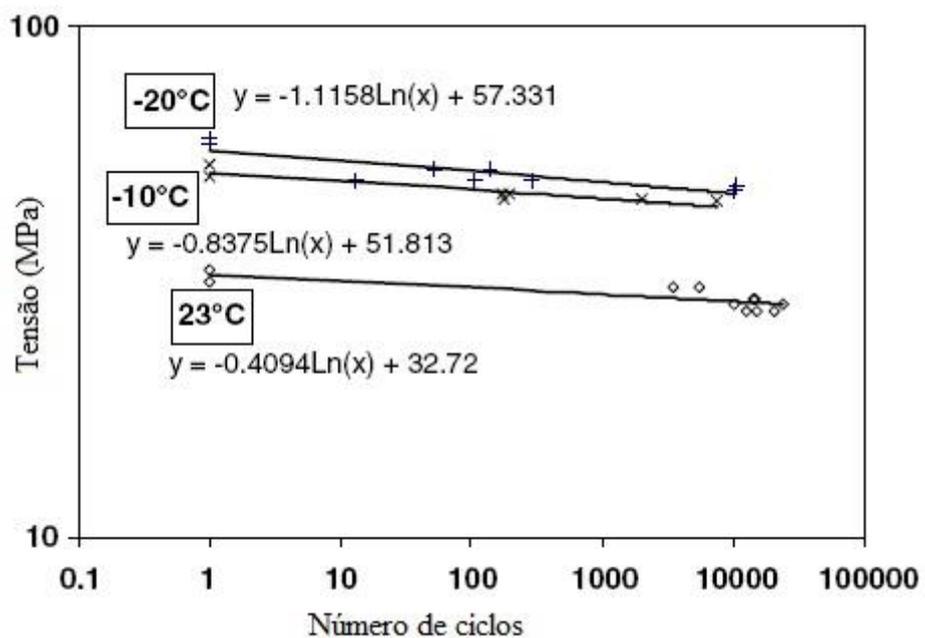


Figura 21: Gráfico log-log S-N para as três temperaturas analisadas [38].

Os autores fizeram uma linearização dos dados de cada temperatura. Com isso é possível observar, que a vida em fadiga do PVDF é afetada pela redução de temperatura através da redução do nível de tensão aplicada e aumento do número de ciclos.

Outra propriedade analisada na literatura é a rigidez do PVDF quando o mesmo sofre fadiga. Quando fadigado, de acordo com FRIQUI *et al.*[39], o PVDF sofre uma queda na sua rigidez. Essa queda é mais acentuada para níveis mais altos de tensão e a diminuição da rigidez se dá gradativamente de acordo com o aumento do número de ciclos para diferentes tipos de carga. Esse caso é demonstrado na Figura 22.

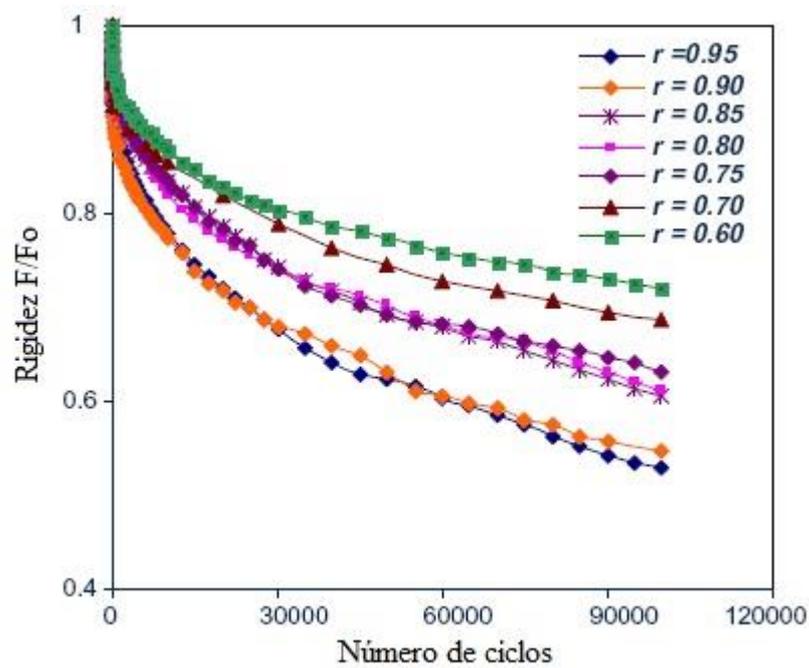


Figura 22: Queda da rigidez do PDVF com o aumento do número de ciclos para diferentes tipos de carregamento [39].

3 MATERIAIS E METODOLOGIA.

3.1 Materiais e processamento

Na preparação dos corpos de prova foi utilizado um copolímero de PVDF comercial Solef® 60512 fornecido pela fabricante Solvay Solexis de grau empregado na fabricação da camada de estanqueidade de *risers*. O material foi fornecido na forma de *pellets* e os corpos de prova (CP) empregados para a geração de *whitening* e ensaios mecânicos foram confeccionados utilizando-se a técnica de moldagem por compressão, fazendo uso de uma prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A (Figura 23) disponível no Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da COPPE/UFRJ.



Figura 23: Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A.

Antes de se iniciar a prensagem, os *pellets* de PVDF foram colocados no molde e o mesmo pré-aquecido em estufa a vácuo Marconi MA030 a 150 °C durante 20 minutos sob vácuo de 200mmHg. Após a etapa de pré-aquecimento, dois procedimentos distintos foram adotados: no primeiro, o PVDF e o molde foram colocados na prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A e foram aquecidos até uma temperatura de 220 °C sob compressão de 6 toneladas durante 5 minutos. Em seguida, o conjunto PVDF/molde foi submetido a um resfriamento controlado e mantido a 80 °C durante 10

minutos, utilizando uma prensa hidráulica modelo CAVER 3912 (Figura 24) que possui um sistema de circulação de água conectada a um banho ultratermostático da M.S.MISTURA modelo - MSM 200/22, ambos disponíveis no Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da COPPE/UFRJ. Para finalizar, o conjunto ficou exposto à temperatura ambiente de 23 °C por 5 minutos. É importante realçar que durante o processo de aquecimento foram realizados seis degasagens, visto que o processo de fusão causa liberação de gases e estes não podem ficar aprisionados. No segundo procedimento foram repetidos todos os processos anteriores, porém sem o resfriamento intermediário de 80 °C. Segundo o fabricante esse procedimento pode propiciar a geração de *whitening*. Logo, dois grupos de corpos de prova foram produzidos: com resfriamento intermediário e sem resfriamento intermediário.



Figura 24: Prensa hidráulica modelo CAVER 3912

Os corpos de prova foram confeccionados com dimensões segundo ASTM D-638 [23] (Figura 25). O molde utilizado para confecção dos corpos de prova está representado na Figura 26.

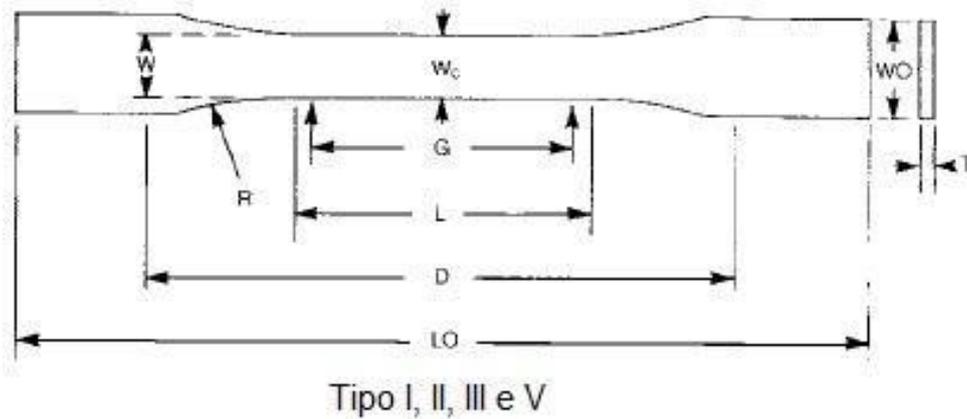


Figura 25: Dimensões de corpo de prova segundo ASTM D-638, sendo $w_c = 13\text{mm}$, $w_0 = 19\text{mm}$, $T = 3,3\text{mm}$, $L_0 = 165\text{mm}$, $D = 115\text{mm}$ e $R = 38,4^\circ$ [23].



Figura 26: Molde utilizado para confecção dos corpos de prova.

3.2 Metodologia, geração e caracterização de *whitening*

Todos os procedimentos a seguir foram realizados nos diferentes corpos de prova confeccionados: com resfriamento intermediário e sem resfriamento intermediário para o copolímero de PVDF/PE. Esses dois grupos tiveram corpos de prova na forma virgem, e com *whitening* gerado por ciclagem para futuras comparações.

3.3 Análise visual do processamento e ensaio de tração

Para os corpos de prova recém confeccionados, houve a necessidade de uma inspeção visual para identificar imperfeições, como bolhas no interior do corpo de prova, rebarbas e concentradores de tensão. Os materiais que apresentaram qualquer tipo de defeito foram rejeitados e descartados. Após a inspeção visual, foram selecionados 3 amostras de cada grupo de corpos de prova para testes de tração. Esses testes serão de grande importância, para confirmar se o processamento realizado resultou em corpos de prova com propriedades mecânicas compatíveis com a literatura. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638, em uma máquina universal *Instron* modelo 5582 com videoextensômetro utilizando uma célula de carga de 10 kN e velocidade de travessão de 50mm/min disponível no Laboratório de Polímeros da COPPE/UFRJ.

3.4 Ensaios mecânicos para gerar *whitening*

A geração do efeito *whitening* foi realizada através de carregamentos cíclicos em tração. Os ensaios foram realizados em uma Servo Hidráulica MTS Flextest (TM) 60, com o controle de deslocamento (Figura 27). No início, o material foi carregado até um deslocamento de travessão de 3,5 mm em aproximadamente 10 s. Em seguida teve início o carregamento cíclico com amplitude de +0,5/-0,5 mm, frequência de 4 Hz e temperatura de 23 °C. Essas condições foram escolhidas com base nos ensaios prévios de tração, de forma a manter o corpo de prova dentro do regime elástico. Os resultados de força por número de ciclos foram armazenados para diferentes tempos de ensaios 1, 12 e 24 horas que correspondem respectivamente a $1,4 \times 10^4$, $17,2 \times 10^4$ e $34,5 \times 10^4$ ciclos.

Após geração do *whitening*, ensaios de tração foram novamente conduzidos nas mesmas condições já citadas para futuras comparações.



Figura 27: Foto da Servo Hidráulica MTS Flextest (TM) 60.

3.5 Análise visual da geração do *whitening*.

Durante os testes de ciclagem foi observado em quanto tempo de ensaio haveria a primeira incidência de *whitening* nos corpos de prova, e como seria o comportamento do efeito *whitening* em relação ao tempo de ciclagem. Para compreender essa relação, um experimento para avaliação visual da geração de *whitening* foi desenvolvido. Os ensaios foram realizados para diferentes tempos de ciclagem, 1, 12 e 24 horas que correspondem respectivamente a $1,4 \times 10^4$, $17,2 \times 10^4$ e $34,5 \times 10^4$ ciclos e os resultados de força por número de ciclos foram armazenados para cada condição. Os experimentos foram realizados utilizando corpos de prova individuais para cada condição e para cada instante mencionado tirou-se fotografias em luz difusa e em luz ambiente para futuras comparações.

Para preparação do ambiente com luz difusa, foi utilizado um sistema com o mesmo princípio de funcionamento de um retroprojetor. Foram utilizadas três lâmpadas Bivolt Led Fix com 30 LED's de alto intensidade com potência de 2Watts e folhas de papel Multi ofício com gramatura de 75 g/m^2 .

3.6 Teste de tração após *whiteninhg*

Os testes de tração após geração do *whitening* foram conduzidos da mesma forma que o utilizado após confecção dos corpos de prova. A velocidade de travessão foi de 50 mm/min e a deformação também foi medida por videoextensômetro. Essa deformação foi calculada através de uma leitura ótica coletando dados de alongação a partir de dois pontos inicialmente marcados do corpo de prova com auxílio de uma caneta especial.

Foram adquiridos dados de Módulo de Young e limite de resistência ao escoamento para os materiais virgens e com *whitening* para as duas condições de resfriamento. Para o cálculo de módulo de Young foi realizado uma regressão linear com os dados das curvas até uma deformação de 2%, obtendo valores de coeficiente de correlação R^2 acima de 0,999.

Todos os dados foram tratados por métodos estatísticos como média, variância e desvio padrão de acordo com as Equações 1, 2 e 3 respectivamente.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} (X_1 + X_2 + \dots + X_n) = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{n} \quad (1)$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (2)$$

$$S = \sqrt{S^2} \quad (3)$$

3.7 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica é muito utilizada para estudos cristalográficos em materiais, ela consiste no espalhamento coerente de radiação-X por estruturas organizadas (cristais). Assim, é possível determinar o arranjo e o percentual de cristalinidade presente na amostra [15].

Os ensaios foram realizados em um equipamento XRD-6000 da SHIMADZU, disponível no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de $2^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo. Com as curvas obtidas por esta técnica determinou-se o grau de cristalinidade (X_c) do polímero analisado através da Equação 4, desenvolvida por OLIVEIRA *at al.* (2006) [40] adaptada de RULAND (1961). [41].

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \quad (4)$$

onde I_c e I_a são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa respectivamente e k é a constante de proporcionalidade característica para cada polímero. O valor de k utilizado neste estudo foi igual a 1, pois até o presente momento não foi possível encontrar um valor de referência na literatura para o PVDF.

Foram realizadas análises no difratômetro de corpos de prova com e sem a formação de *whitening*, para fins de comparação.

3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de caracterização DSC permite obter várias propriedades de um material polimérico, como temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e a temperatura de transição vítrea, T_g . Todas essas propriedades são obtidas diretamente pelas curvas de aquecimento e resfriamento. Para determinação do grau de cristalinidade das amostras a partir das curvas de DSC faz-se uso da Equação 5 [42].

$$\% \text{ de cristalinidade } X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f \text{ 100\% cristalino}} \times 100 \quad (5)$$

onde " ΔH_f " é a variação de entalpia de fusão da amostra de porcentagem de cristalinidade desconhecida, e " ΔH_f 100% cristalino" é a variação de entalpia de fusão da amostra considerada 100% cristalina. O valor do ΔH_f 100% cristalino do PVDF é 104,6 J/g, como reportado na literatura [42], [43].

As análises de DCS foram realizadas em um DSC (Q200 V24.4 Build 116) com faixa de temperatura de -80 °C até 200 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min disponível no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A aplicação desse procedimento tem como objetivo avaliar como será a estrutura da superfície do material com e sem *whitening*. A metodologia adotada foi através da fratura frágil, onde os corpos de prova foram resfriados com nitrogênio líquido e logo após fraturados. Para facilitar o rompimento completo da região foi feito um entalhe com disco 0,15 mm de espessura nos corpos de prova antes do resfriamento com nitrogênio líquido. Após a fratura, o material passa por um processo de metalização, que é o recobrimento da amostra com uma fina camada de ouro. Após a metalização, as imagens com aumento de 5.000 e 10.000 vezes, foram obtidas através de um feixe de elétrons que varre a superfície das amostras a 20 kV. As análises de MEV foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM-6460LV, disponível no Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise, PEMM/UFRJ.

3.10 Microdureza instrumentada

A microdureza instrumentada é uma técnica muito utilizada para analisar as propriedades mecânicas de materiais que sofreram modificações na superfície, revestimentos e filmes finos.

A técnica consiste em fazer penetrar um indentador, que no nosso caso será do tipo Berkovich, no material, medindo a profundidade ou deslocamento do indentador, durante um ciclo completo de carregamento (P) e descarregamento (h). As principais

informações adquiridas são a microdureza e o módulo de elasticidade. Ambos podem ser obtidos em pequenos volumes da amostra, como por exemplo em filmes finos, polímeros, revestimentos e materiais com superfícies modificadas por tratamentos químicos, físicos e térmicos. Além disso, a medida da variação da penetração em função do tempo através de condições de carga constante permite também estudar propriedades mecânicas dependentes do tempo [44].

Na Figura 28, é possível observar como é formado um gráfico para análise do módulo de elasticidade e microdureza a partir da curva de carregamento-descarregamento.

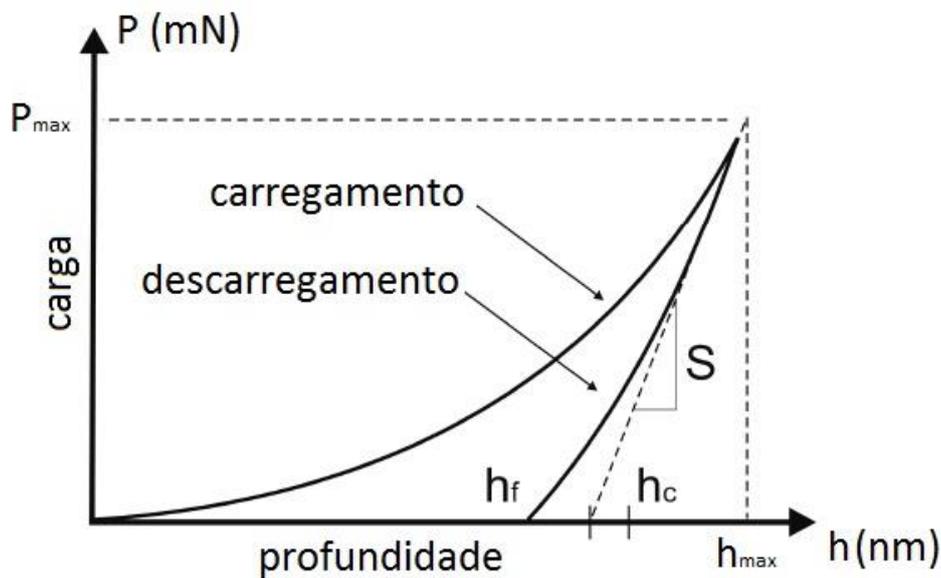


Figura 28: Carga aplicada em função da profundidade de penetração. Adaptado de [44].

onde, h_{\max} é a profundidade de penetração máxima, h_c é a profundidade de contato, h_f é a profundidade final, P_{\max} é a carga máxima e S é a rigidez elástica. Também é possível observar a recuperação elástica do material característica da curva de descarregamento.

De acordo com OLIVER e PHARR (2003), a microdureza (H_t) é estimada através da Equação 6.

$$H_t = \frac{P_{\max}}{A} \quad (6)$$

onde A é a área da região indentada.

O módulo de elasticidade reduzido (E_r) é determinado através da curva de descarregamento e também depende de A e S, porém há mais uma constante chamada β , que seu valor depende da geometria do indentador utilizado. A Equação 7 representa a determinação de E_r .

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \times S}{2 \beta \sqrt{A}} \quad (7)$$

O módulo elástico (E_{it}) do material em teste é calculado a partir do módulo reduzido, pela Equação (8).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{it}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (8)$$

onde ν é a razão de Poisson da amostra, ν_i é a razão de Poisson do indentador e E_i o módulo elástico do indentador.

Os ensaios de microdureza instrumentada foram realizados numa máquina Microindentation Tester, da CSM Instruments, disponível no Laboratório de Polímeros do PEMM/UFRJ (Figura 29).

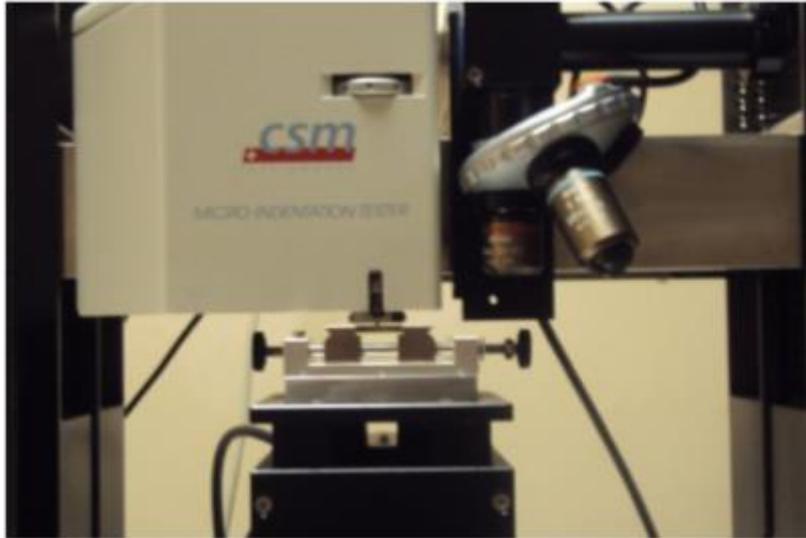


Figura 29: Sistema para realização das análises de microdureza por microindentação

3.11 Análise dinâmico mecânica (DMA).

A análise dinâmico mecânica (DMA) é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros. Esta técnica permite determinar e estudar o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos. Uma de suas principais funções é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e o módulo de elasticidade. Outras informações importantes também podem ser adquiridas, como por exemplo, a resistência ao impacto, tenacidade, amortecimento, rigidez, dentre outras [15].

Essas propriedades mecânicas são correlacionadas com as informações obtidas durante o ensaio, através das curvas geradas de módulo de perda ou de dissipação na forma de calor (E''), módulo elástico ou de armazenamento (E') e do amortecimento mecânico ou atrito interno $\tan \delta = (E''/E')$ [15].

Na realização de ensaios de DMA, é importante saber que o comportamento mecânico dos polímeros varia em função da temperatura, tempo de aplicação do esforço, tipo e intensidade da carga aplicada, da taxa de aquecimento e da frequência de aplicação do esforço, devido a isso, os ensaios foram realizados com frequência de oscilação de 1 Hz, faixa de varredura de temperatura de -100 a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ em uma atmosfera inerte de nitrogênio.

Os ensaios de análise dinâmico mecânica foram feitas em um aparelho de DMA da Netzsch, modelo DMA 242C NETZSCH (LabPol/PEMM/COPPE/UFRJ), pelo modo de flexão a três pontos, objetivando analisar as características viscoelásticas do PVDF.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através da geração e caracterização do efeito *whitening*. Os dados obtidos para o material virgem e após fadiga com geração de *whitening* foram apresentados e discutidos juntos para cada tópico, de forma a facilitar a comparação destacada nos textos.

4.1 Geração de *whitening* por fadiga (carregamento cíclico).

Como uma das possibilidades de gerar o efeito *whitening*, o PVDF foi exposto à fadiga. O carregamento cíclico foi analisado, e observou-se que mesmo fazendo uso do controle de deslocamento, o material sofre relaxação de tensão. A força exercida no corpo de prova cai em relação ao tempo para o mesmo deslocamento realizado, isto pode ser observado na Figura 30. Esse comportamento em fadiga está de acordo com a literatura [24], [37] e [38].

As curvas apresentadas na Figura 30 são representativas do todo, pois o comportamento de todas as amostras fadigadas foi semelhante. As curvas demonstram os pontos de máximo e mínimo de força em relação ao número de ciclos em fadiga. No início do carregamento cíclico, a cada ciclo o material sofre relaxação de tensão e a força mensurada é menor, chegando até um valor estabilizado caracterizando o limite de fadiga. No nosso caso, o máximo gerou um valor médio em torno de 750 N e mínimo de 200 N.

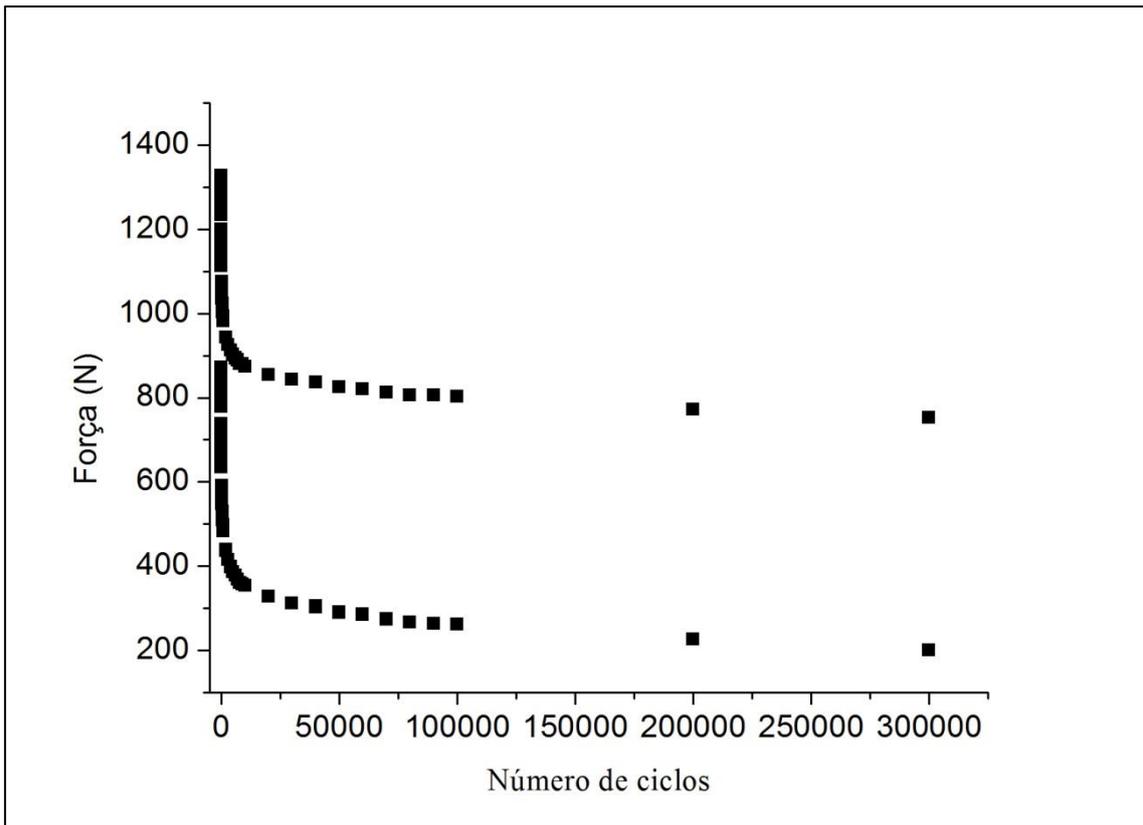


Figura 30: Curva representativa do comportamento do PVDF em fadiga.

Em nenhuma das amostras houve necessidade de atingir uma falha por fratura, pois os materiais já apresentavam *whitening* com apenas 1 hora de experimento. Isto foi possível depois de uma análise visual da geração do efeito *whitening* que será apresentada e discutida no próximo tópico.

4.1 Análise visual da geração de *whitening*

Durante os ensaios de geração de *whitening*, alguns aspectos importantes foram observados. O principal aspecto é o resfriamento em etapas durante o processamento e como ele pode influenciar na geração do *whitening*. Outro fator importante é o número de ciclos de carregamento, ou seja, como o avanço do *whitening* se dá no tempo.

O efeito *whitening*, como dito anteriormente, é um branqueamento gerado no material devido a esforços mecânicos ou até mesmo durante seu processamento, porém é muito difícil realizar um mapeamento que identifique a evolução deste efeito

naturalmente em luz ambiente. Identificar diferentes tonalidades de branco a olho nu é praticamente inviável, sendo assim, foi necessário à elaboração de um aparato experimental que utiliza a luz difusa para identificar a intensidade do *whitening*. A luz difusa consiste em uma luz suave, que não possui nem a intensidade nem o brilho da luz direta. Ela está espalhada e vem de todas as direções. É mais suave e não provoca sombras fortes. É uma luz dispersa e esta dispersão é o que provoca a difusão e a suavidade do feixe de luz [45].

Na incidência da luz difusa no polímero com *whitening*, a coloração muda. O branco dá lugar a uma coloração escurecida, a qual a tonalidade aumenta com o aumento da intensidade do efeito *whitening*.

A análise visual da geração de *whitening* foi realizada em CPs com resfriamento intermediário e sem resfriamento intermediário para diferentes tempos de ciclagem. A ciclagem foi realizada durante 1 hora, 12 horas e 24 horas.

Nas Figuras 31 e 32, foi utilizada uma luz difusa. Como dito anteriormente, através dessa técnica foi possível observar o efeito *whitening*, mesmo quando o efeito não é visível a olho nu. Lembrando que quando a luz difusa incide no corpo de prova, ela sofre uma refração devido a presença de micro vazios no material, deixando-o com uma aparência escurecida, indicado por colchetes. Nessas fotos, é possível notar a evolução do *whitening* em relação ao tempo de ciclagem. Quanto mais tempo o material é fadigado mais micro vazios são gerados e maior é a coloração característica do *whitening*.

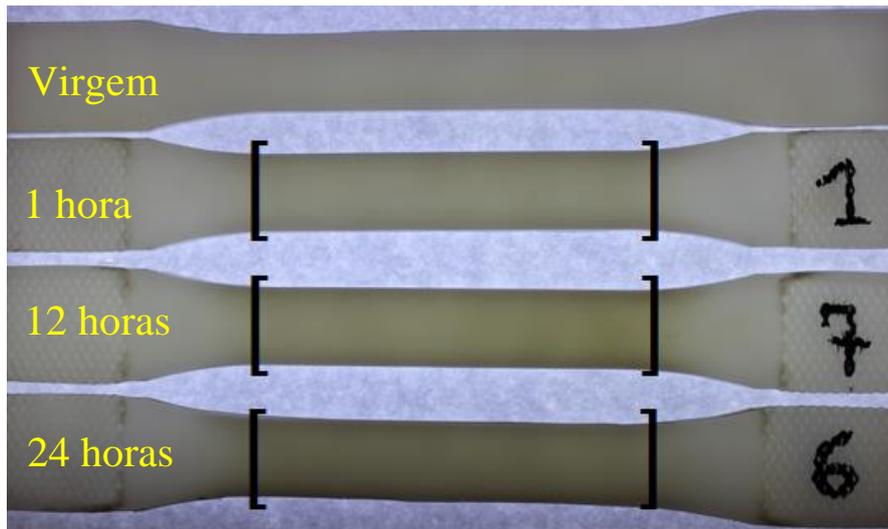


Figura 31: Mapeamento dos corpos de prova processados com resfriamento intermediário, apresentando corpos de prova virgem e fadigado com 1, 12 e 24 horas, respectivamente.



Figura 32: Mapeamento dos corpos de prova processados sem resfriamento intermediário, apresentando corpos de prova virgem e fadigado com 1, 12 e 24 horas, respectivamente.

Importantes informações foram obtidas com o uso da luz difusa. Com a técnica utilizada, foi observado que a intensidade do *whitening* em corpos de prova sem resfriamento intermediário foi maior do que os corpos de prova com resfriamento

intermediário. Neste último, a formação de *whitening* foi observada com 1 hora de experimento correspondendo a 14393 ciclos e só foi possível ser observado a olho nu no experimento de 24 horas com 345432 ciclos. Já nos CPs que não passaram pela etapa intermediária de resfriamento, observou-se formação de *whitening* já com 30 minutos de ensaio e com 7197 ciclos, podendo ser observado a olho nu em apenas 1 hora. Essa observação sugere que o processamento do PVDF pode influenciar seu desempenho em serviço.

Para exemplificar a coloração esbranquiçada gerada no PVDF com 24 horas de ensaio, um corpo de prova representativo das duas condições de resfriamento foi escolhido e está demonstrado na Figura 33. A foto foi tirada a luz ambiente comparando o corpo de prova virgem com o corpo de prova com *whitening*, destacando o branqueamento por colchetes vermelhos.

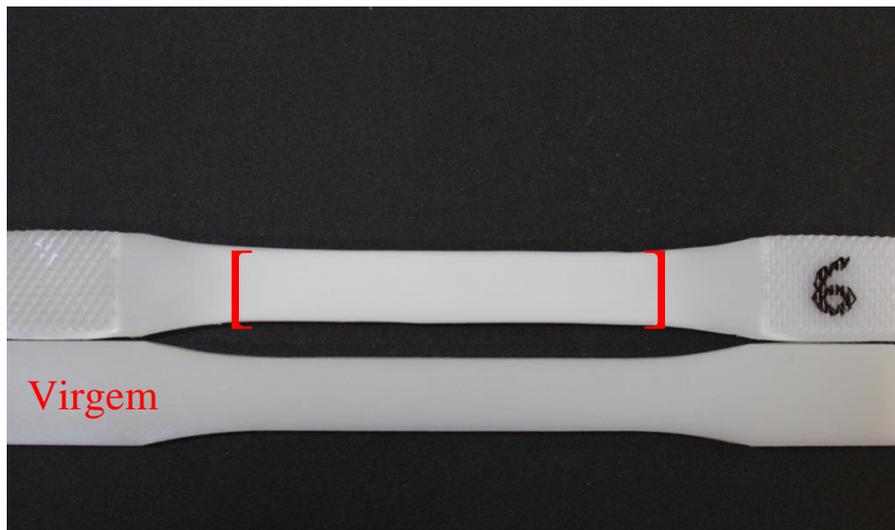


Figura 33: *Whitening* em corpo de prova fadigado com 24 horas, visto a olho nu comparado com CP virgem.

4.2 Resultados do ensaio de tração.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados com o propósito de se avaliar o comportamento mecânico do PVDF virgem e após fadiga de 24 horas para as duas condições de resfriamento. Para isso, foram ensaiados 3 corpos de prova de cada

condição e com os resultados obtidos foram levantadas as curvas de tensão versus deformação para os materiais nas diferentes situações testadas.

Nas Figuras 34 a 35, são demonstrados os resultados do ensaio de tração antes da geração de *whitening* para os dois diferentes processamentos de corpos de prova.

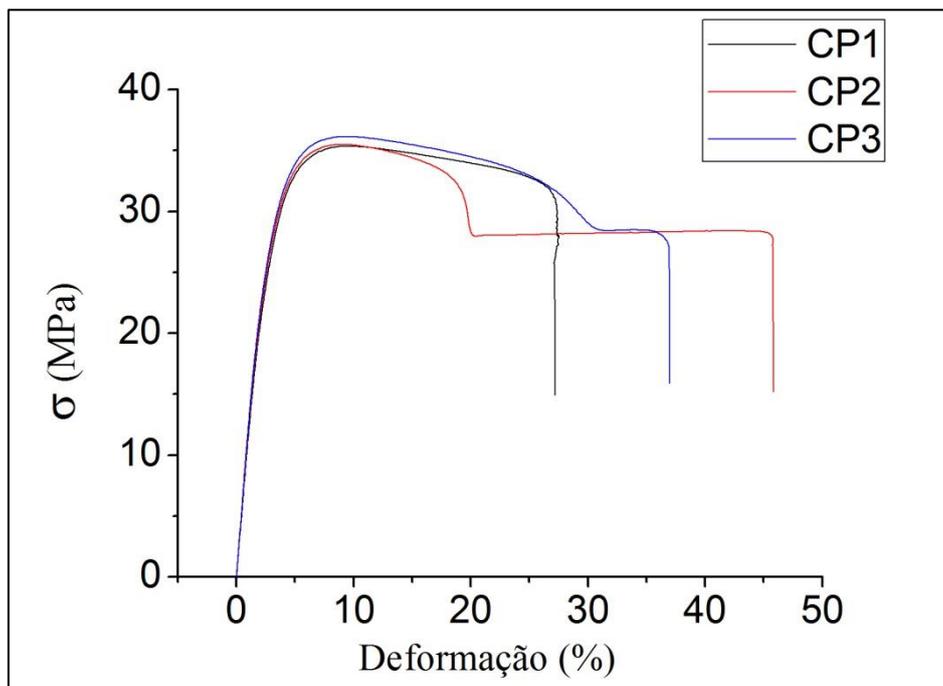


Figura 34: Gráfico de Tensão x Deformação para corpo de prova virgem e com resfriamento.

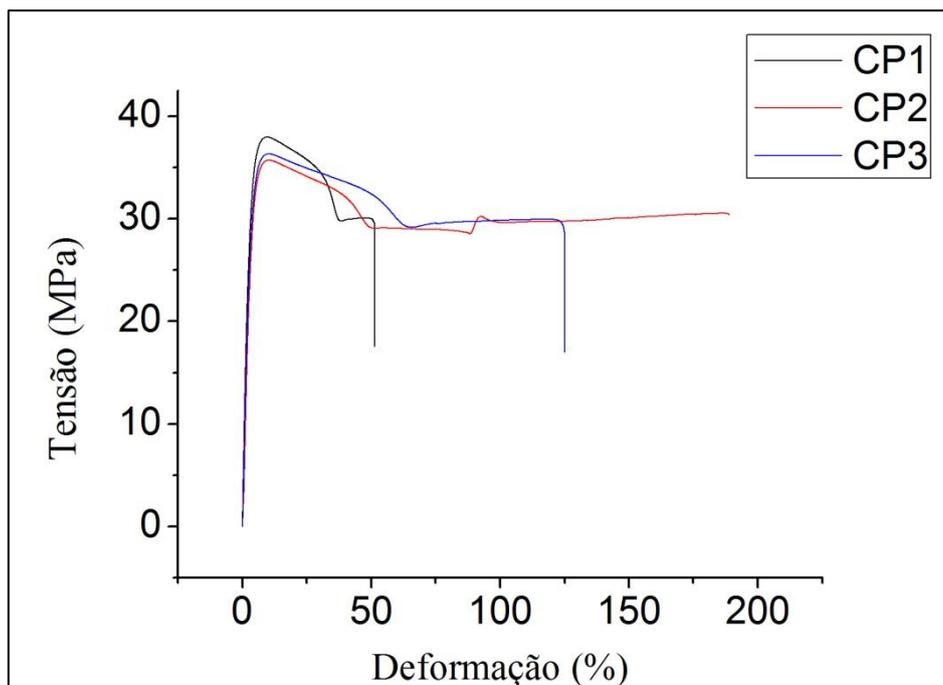


Figura 35: Gráfico de Tensão x Deformação para CP virgem e sem resfriamento.

O comportamento registrado pela Figura 34, como a dispersão gerada no momento de fratura, de acordo com a literatura, é normal para o PVDF [24]. Durante o teste de tração, as cadeias do PVDF sofrem um alinhamento que levam ao aparecimento de um branqueamento de forma homogênea. Esse branqueamento se intensifica próximo à região de formação do pescoço e se mantém até a ruptura do material. Esse branqueamento também foi mencionado nos trabalhos de LAIARINANDRASANA *et al* [26], que estudaram o comportamento do PVDF em tração em diferentes temperaturas, o autor cita esse branqueamento como causa do aumento da porosidade no PVDF. Cabe ressaltar que esse branqueamento é diferente do *whitening* gerado por fadiga, pois ocorre após a deformação plástica.

Os gráficos da Figura 35 são para o PVDF sem resfriamento. O comportamento é parecido, porém com alterações na região do pescoço e uma maior deformação até o momento de ruptura. De acordo com o fabricante, a deformação em tração está na faixa de (20 – 100%) para corpos de prova que utilizam o resfriamento intermediário no seu processamento. Sendo assim, o resfriamento pode afetar além do *whitening*, a deformação do material em tração.

Nas Figuras 36 e 37 estão demonstrados os resultados do ensaio de tração para as amostras de PVDF depois da geração do efeito *whitening*. E na Figura 38, foi gerado um gráfico com todas as condições estudadas até uma deformação de 20 % de forma a realizar comparações das propriedades mecânicas, como módulo de Young e Limite de escoamento do material.

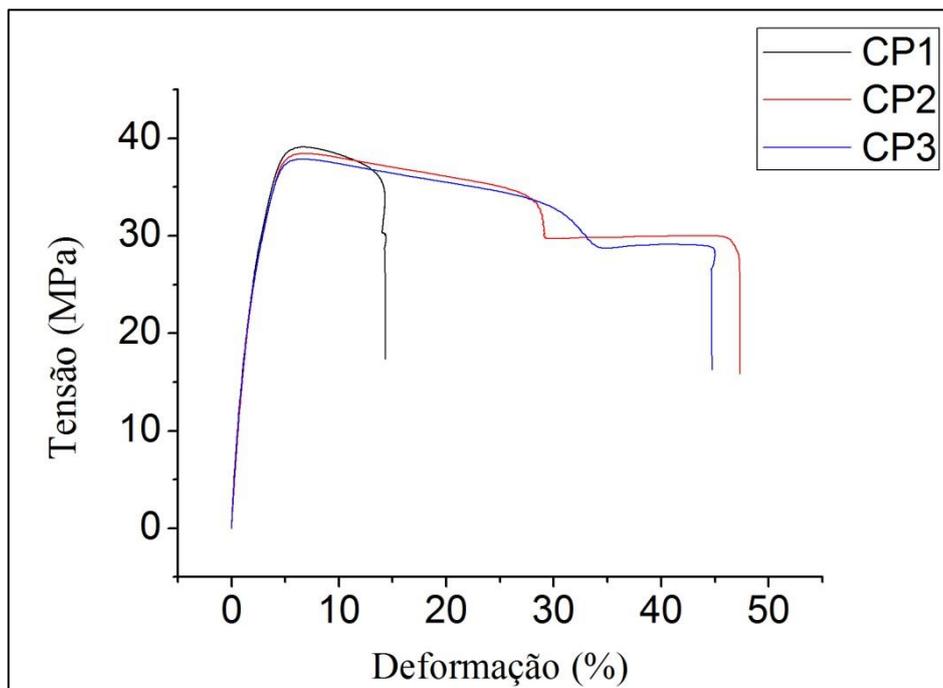


Figura 36: Gráfico de Tensão x Deformação para CP com *whitening* e com resfriamento.

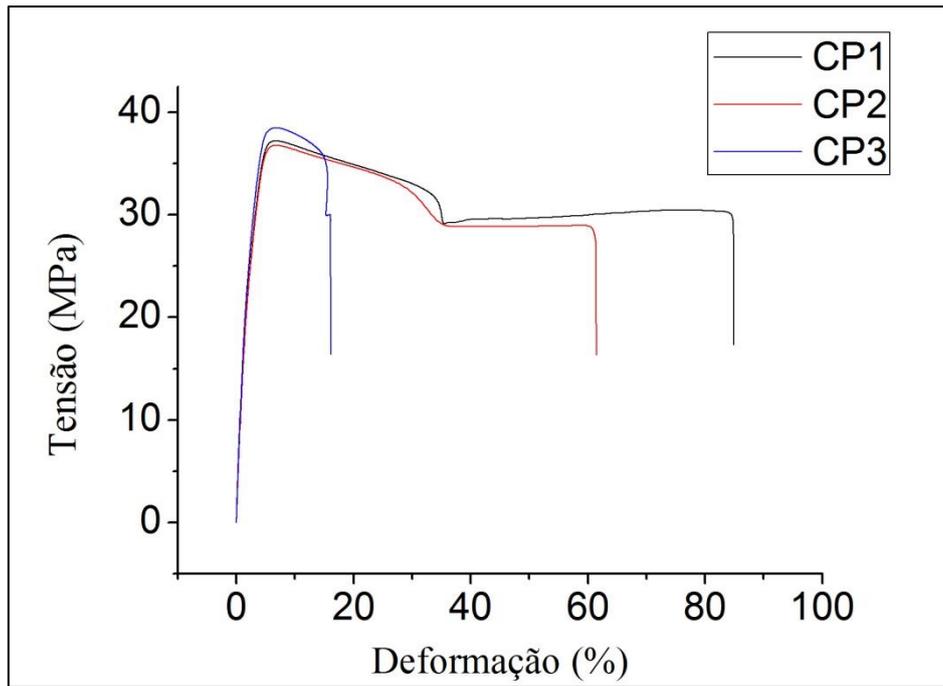


Figura 37: Gráfico de Tensão x Deformação para CP com *whitening* e sem resfriamento.

Em relação às Figuras 36 e 37, um comportamento semelhante ao material virgem foi encontrado, com uma grande dispersão no momento de fratura e maior deformação gerada no material sem resfriamento intermediário. Porém houve alterações no módulo de Young e do limite de escoamento, que será mais bem detalhado na Tabela 5.

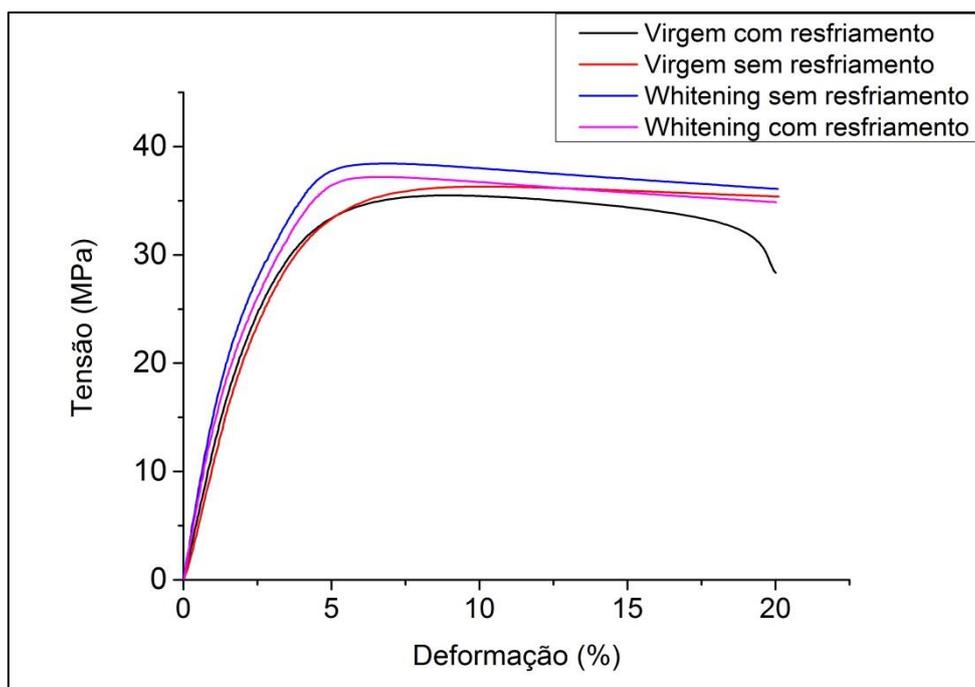


Figura 38: Gráficos de tensão x deformação para todas as amostras com deslocamento truncado em 20%

Tabela 5: Valores de módulo de Young e limite de escoamento para todas as condições.

Material	Módulo de Young (GPa)	Limite de escoamento (MPa)
CPs virgens e com resfriamento intermediário	$1,24 \pm 0,03$	$35,66 \pm 0,12$
CPs virgens e sem resfriamento intermediário	$1,17 \pm 0,15$	$37,13 \pm 0,72$
CPs com <i>whitening</i> e com resfriamento intermediário	$1,85 \pm 0,15$	$38,46 \pm 0,51$
CPs com <i>whitening</i> e sem resfriamento intermediário	$1,58 \pm 0,09$	$37,47 \pm 0,73$

Analisando os gráficos e os valores fornecidos, é notório o aumento do módulo de Young do PVDF quando comparado o material após *whitening* com o virgem. Para explicar esse aumento das propriedades mecânicas, deve-se voltar ao ensaio de fadiga e analisar o que está ocorrendo com a microestrutura do material em carregamento

cíclico. Durante ciclagem, o material está sofrendo fricção devido à oscilação, isso faz com que o material sofra um efeito de aquecimento local. Com esse aquecimento localizado, pode-se afetar a microestrutura do material, uma vez que esta é sensível à temperatura por ser um material viscoelástico. O PVDF possui cerca de 40 % de estrutura cristalina e 60 % de parte amorfa. Durante fadiga a parte amorfa sente mais o efeito da fricção e temperatura, e essa energia gerada é suficiente para reorientar as cadeias. Após o ensaio de fadiga o material é submetido novamente ao ensaio de tração, porém agora a região amorfa está mais orientada no sentido da força exercida em tração e assim é como se tivéssemos trabalhando com fibras esticadas. Devido a esse fenômeno o material após fadiga, com controle de deslocamento, tem o módulo de Young e o limite de escoamento aumentados em relação ao virgem.

4.3 Resultados do DRX

A fim de verificar qual seria o efeito da geração de *whitening* por carregamento cíclico sobre a estrutura do material, foi realizado ensaios de difração de raios-X. Através desta técnica foi possível determinar o arranjo e o percentual de cristalinidade presente na amostra [15].

Durante os primeiros resultados obtidos por DRX, não foi possível observar alteração nos gráficos e na cristalinidade no PVDF, e os gráficos ficavam totalmente sobrepostos. Após alguns testes, uma metodologia de análise foi feita para ver se era possível obter alguma diferença. As Figuras 39 e 40 mostram o início e o final da posição da amostra, com diversos ensaios intermediários realizados. A amostra foi rotacionada em diversos ângulos em relação ao feixe de raios-x, e observou-se que quando a amostra foi posicionada com a orientação das cadeias na mesma direção dos feixes de raios-X (Figura 40), houve um aumento do tamanho e das intensidades dos picos cristalinos do PVDF, mostrando uma diferença na cristalinidade.



Figura 39: Posição inicial da amostra utilizada nos ensaios de DRX

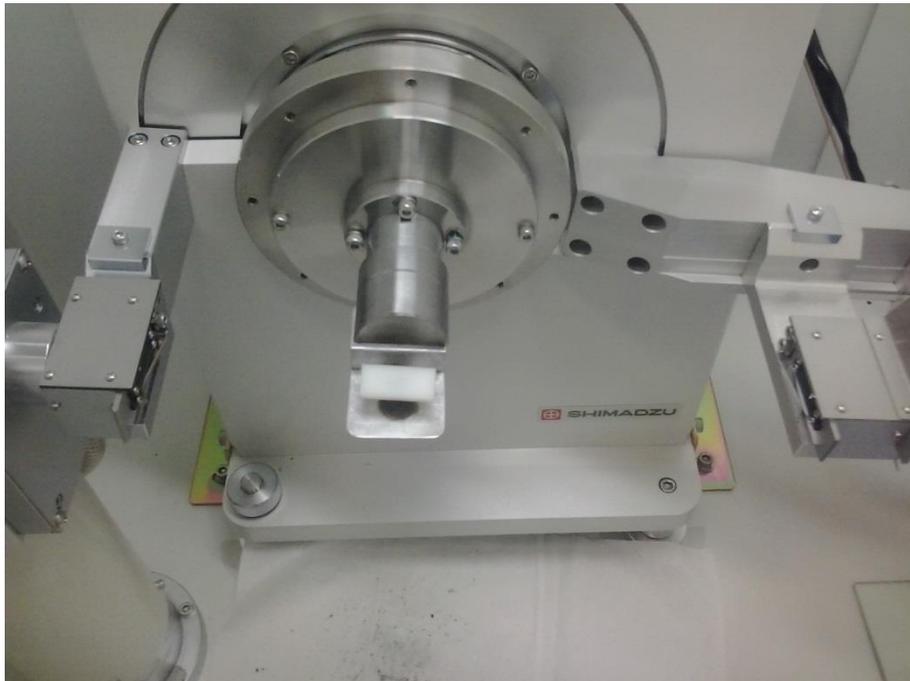


Figura 40: Posição final da amostra utilizada no ensaio de DRX

De acordo com a Figura 39, os resultados obtidos com essa posição assim como os ensaios intermediários não foram possíveis identificar variações na cristalinidade. As

Figura 41 e 42 mostram como as curvas ficaram sobrepostas para o material virgem e com *whitening* para as duas condições de resfriamento.

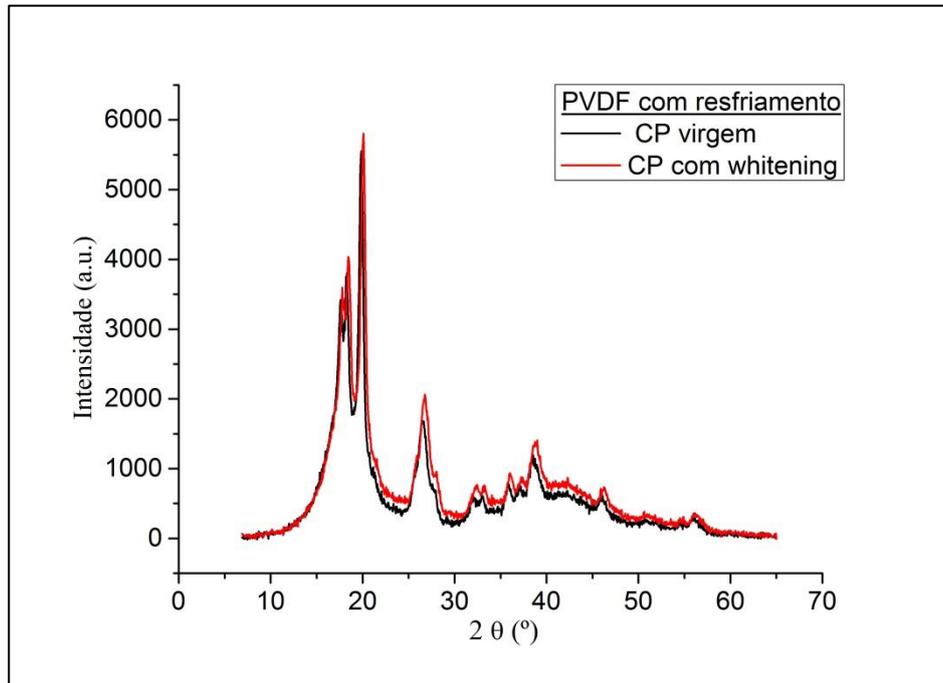


Figura 41: Espectros de difração de Raios-X para o material com resfriamento antes e após ciclagem.

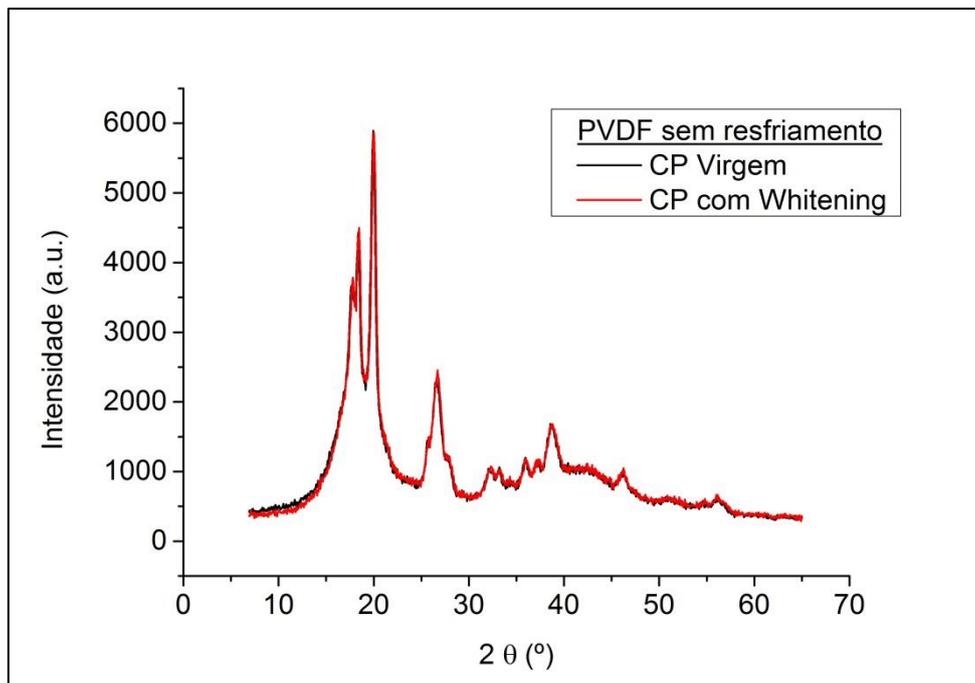


Figura 42: Espectros de difração de Raios-X para o material sem resfriamento antes e após ciclagem.

Na Figura 43 estão demonstrados os espectros de difração de Raios-X para os corpos de prova com resfriamento intermediário e, na Figura 44, para os corpos de prova sem resfriamento intermediário na posição estabelecida pela Figura 40. Todos os espectros de difração de raios-X estão semelhantes ao encontrados na literatura [46], [47], [48] e [49].

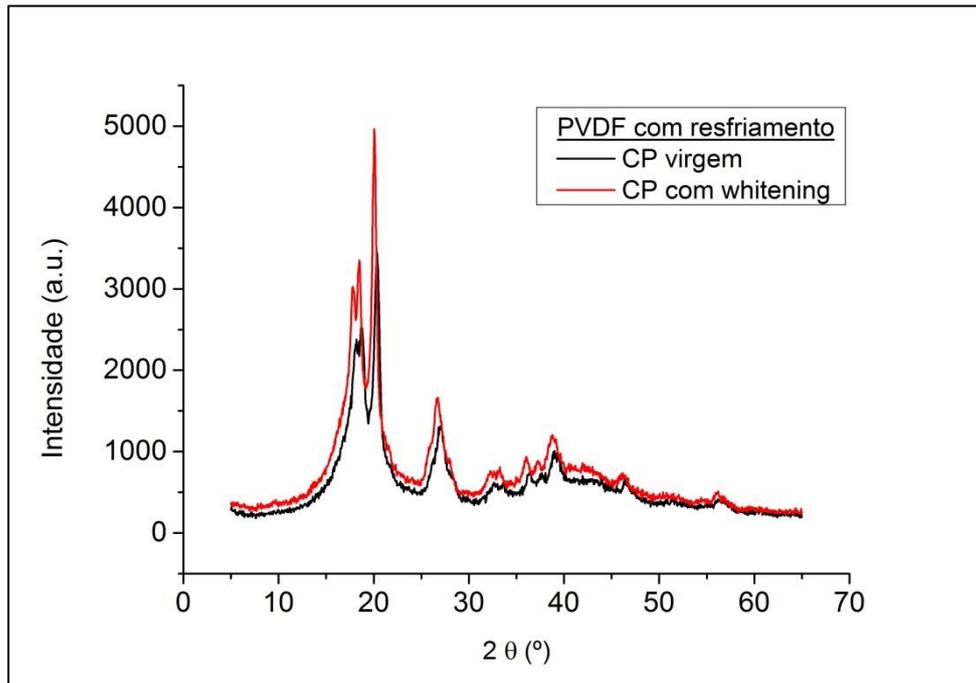


Figura 43: Espectros de difração de Raios-X para o material com resfriamento antes e após ciclagem.

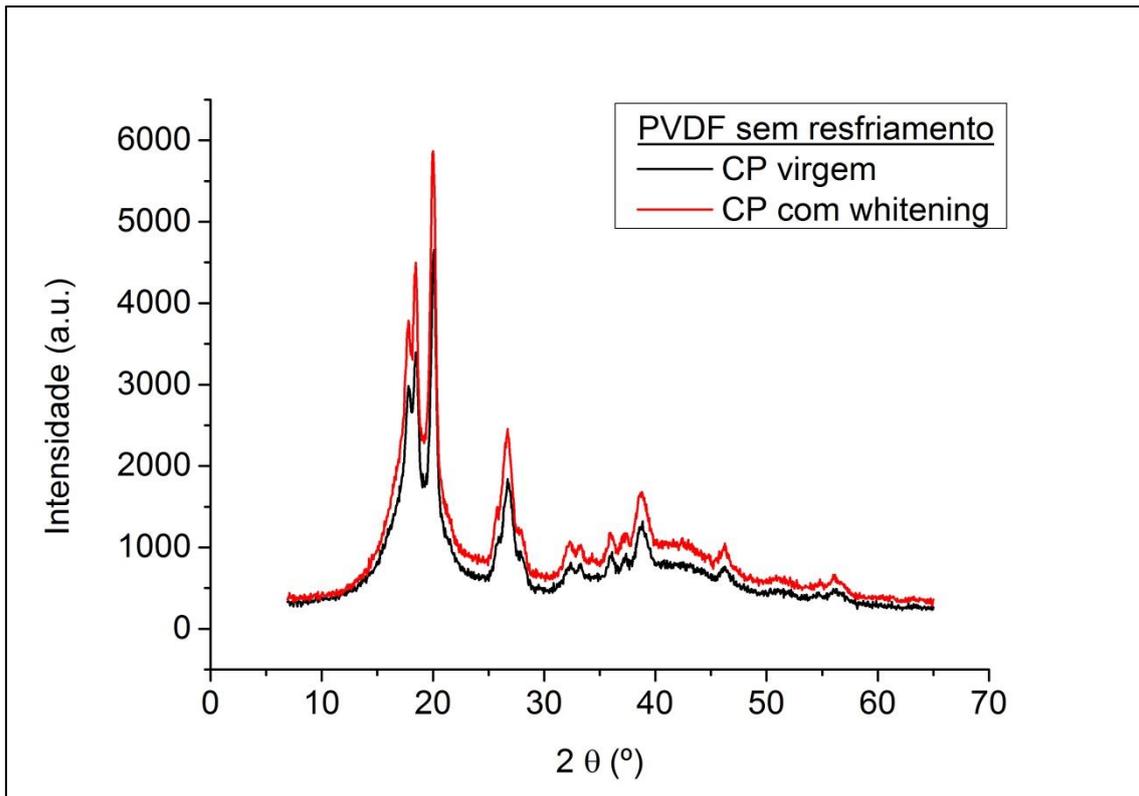


Figura 44: Espectros de difração de Raios-X para o material sem resfriamento antes e após ciclagem.

De acordo com os espectros de difração de Raios-X apresentados, é possível observar um aumento de cristalinidade nos dois diferentes grupos de PVDF, e esse aumento está representado pela curva vermelha dos corpos de prova com *whitening* em ambos os gráficos. Para os materiais com resfriamento intermediário, o material com *whitening* apresentou um aumento de 19,5 % em relação ao grau de cristalinidade do material virgem. Para os materiais sem resfriamento intermediário, o material com *whitening* apresentou um aumento de 17,8 % em relação ao grau de cristalinidade do material virgem. As maiores alterações de intensidade estão localizadas nos três primeiros picos que representam os planos cristalinos (100), (020) e (110) respectivamente, seguidas de leves alterações nos demais planos. Esses planos cristalinos representados são característicos do PVDF de fase α [46], [47], [48] e [49]. Outra importante comparação pode ser feita na Figura 45, comparando os dois diferentes corpos de prova com *whitening*.

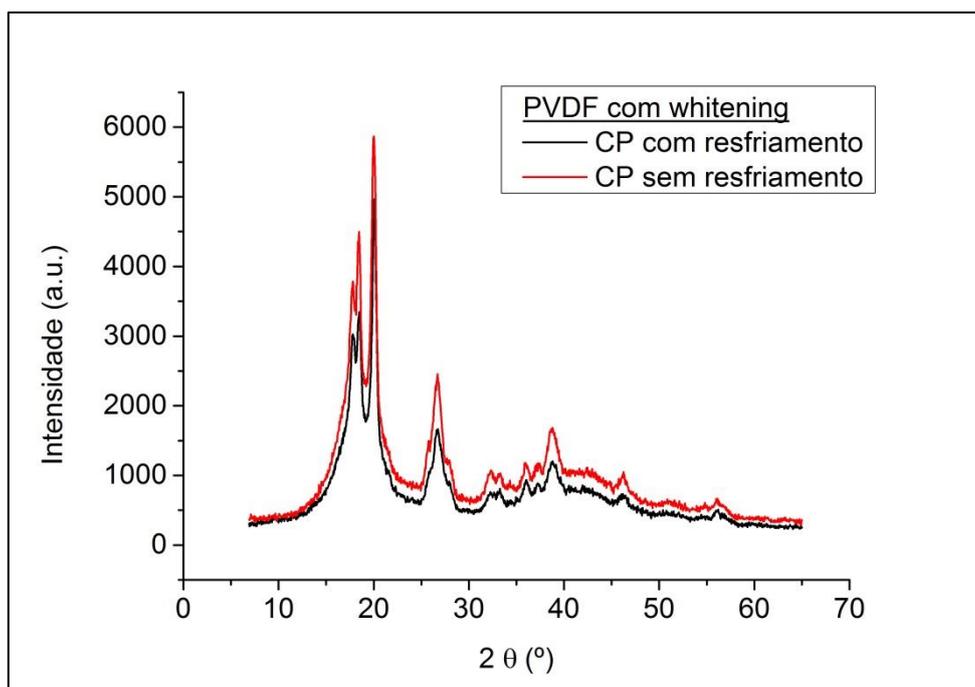


Figura 45: Comparação dos espectros de difração de Raios-X dos materiais com *whitening*

Através dos espectros de difração da Figura 45, podemos fazer uma comparação do PVDF com *whitening* em seus dois diferentes sistemas de resfriamento durante o processamento. O corpo de prova sem resfriamento intermediário, representado pela curva vermelha, apresentou um aumento de cristalinidade em relação ao corpo de prova com resfriamento intermediário de 8,16 %. A diferença de intensidade nos primeiros picos cristalinos chegou a 1000. De forma a elucidar melhor o valor de grau de cristalinidade obtido individualmente para cada amostra através da Equação 4, foi construída a Tabela 6 para fins de comparação.

Tabela 6: Valores de grau de cristalinidade obtidos por DRX.

Material	%Xc (DRX)
PVDF com resfriamento virgem	41
PVDF sem resfriamento virgem	45
PVDF com resfriamento e com <i>whitening</i>	49
PVDF sem resfriamento e com <i>whitening</i>	53

De acordo com a Tabela 6, todos os corpos de prova com *whitening* tiveram aumento de cristalinidade em relação aos corpos de prova virgens. E o PVDF sem resfriamento e com *whitening* obteve o maior grau de cristalinidade dentre todas as amostras. Esse resultado já era esperado, pois o material sem resfriamento intermediário sofreu um resfriamento lento passando por todas as fases de cristalização, formando assim maior quantidade de cristais. Já o material com resfriamento intermediário teve um resfriamento rápido até 80 °C e após resfriamento lento até 23 °C, assim o tempo de geração dos cristais foi reduzido visto que a temperatura de cristalização média do PVDF está em torno de 145°C (resultado obtido através do Anexo 1 que está de acordo com o fabricante).

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar as possíveis alterações sofridas pelo material após geração do *whitening*, todas as superfícies de fratura foram analisadas por MEV. Os corpos de prova foram resfriados com nitrogênio líquido e logo após fraturados. Para facilitar o rompimento completo da região foi feito um entalhe com disco 0,15 mm de espessura nos corpos de prova antes do resfriamento com nitrogênio líquido.

As Figuras 46, 47, 48 e 49 demonstram como é a superfície de fratura das amostras virgens com e sem resfriamento para um zoom de x5.000 e x10.000. Com o auxílio do nitrogênio líquido, o PVDF foi resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), com isso a fratura necessariamente ocorreu de forma frágil. De acordo com as imagens obtidas na seção transversal, na região do entalhe, é possível observar através da marcação de setas vermelhas, a localização de partículas de polietileno (PE), devido as amostras serem um copolímero de PVDF/PE. Há também a presença de vazios possivelmente deixados pela saída dos PE devido à fratura da superfície em análise. Essas partículas de PE estão bem fixadas na matriz de PVDF sem apresentar danos na interface.

ABREU [24], também apresentou resultados da morfologia de fratura para o copolímero de PVDF/PE virgem nas mesmas condições utilizadas por este estudo. O autor somente obteve imagens com pequeno zoom de x25 e x100, nestes casos não foi

possível observar a presença do polietileno dentro do PVDF. Porém o autor confirma que o material foi fraturado de forma frágil, sem haver nenhuma deformação plástica.

LAIARINANDRASANA *et al.*[50] analisaram o comportamento da fratura do PVDF antes e após a temperatura de transição vítrea. Os autores observaram a transição de uma fratura dúctil para frágil antes e após a Tg. O material fraturado antes da Tg apresentou as mesmas características de morfologia de fratura do material virgem utilizado neste estudo.

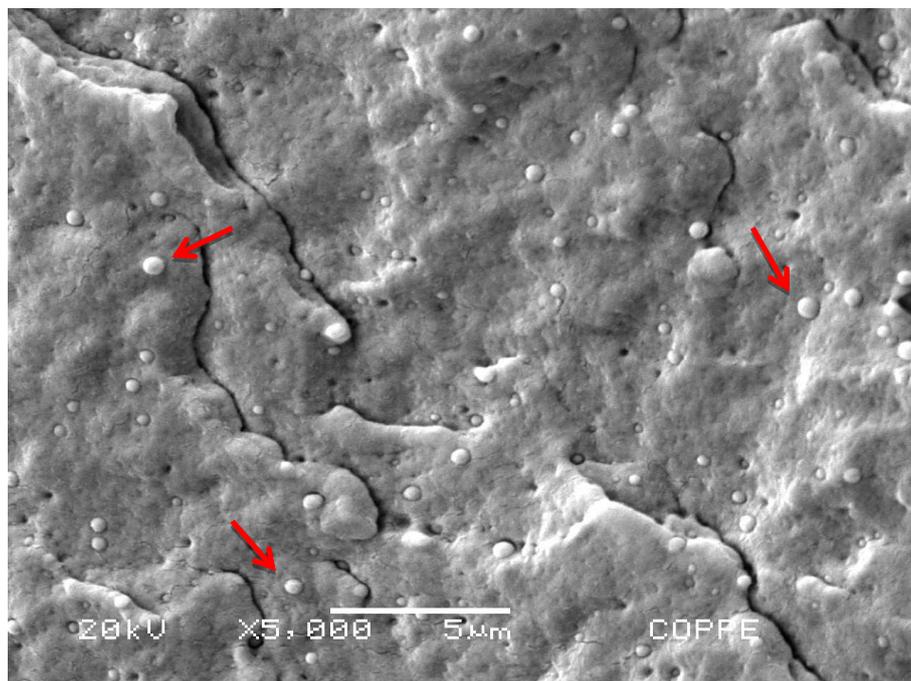


Figura 46: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e com resfriamento – x 5.000.

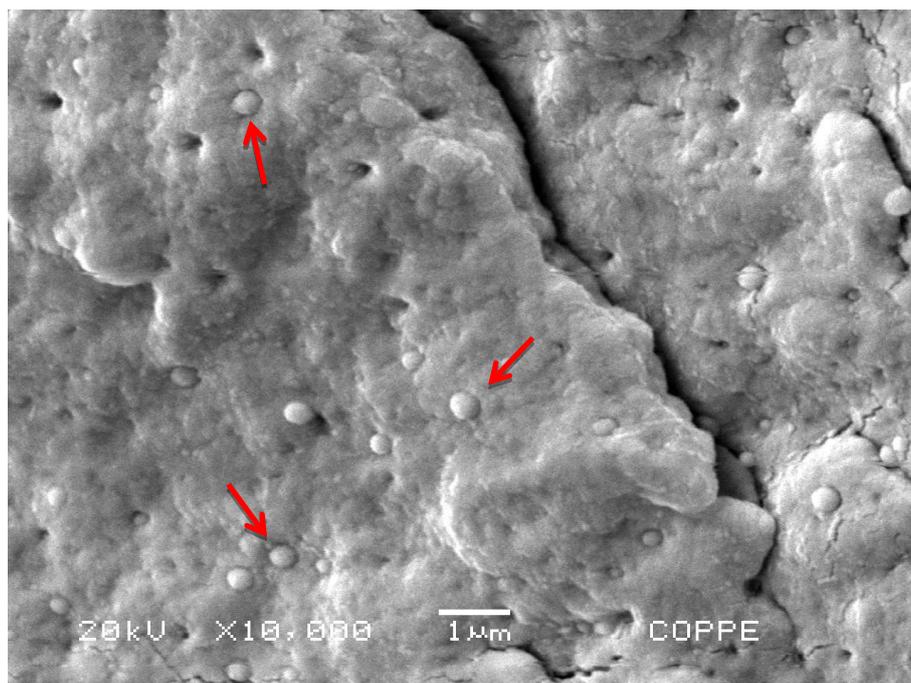


Figura 47: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e com resfriamento – x 10.000.

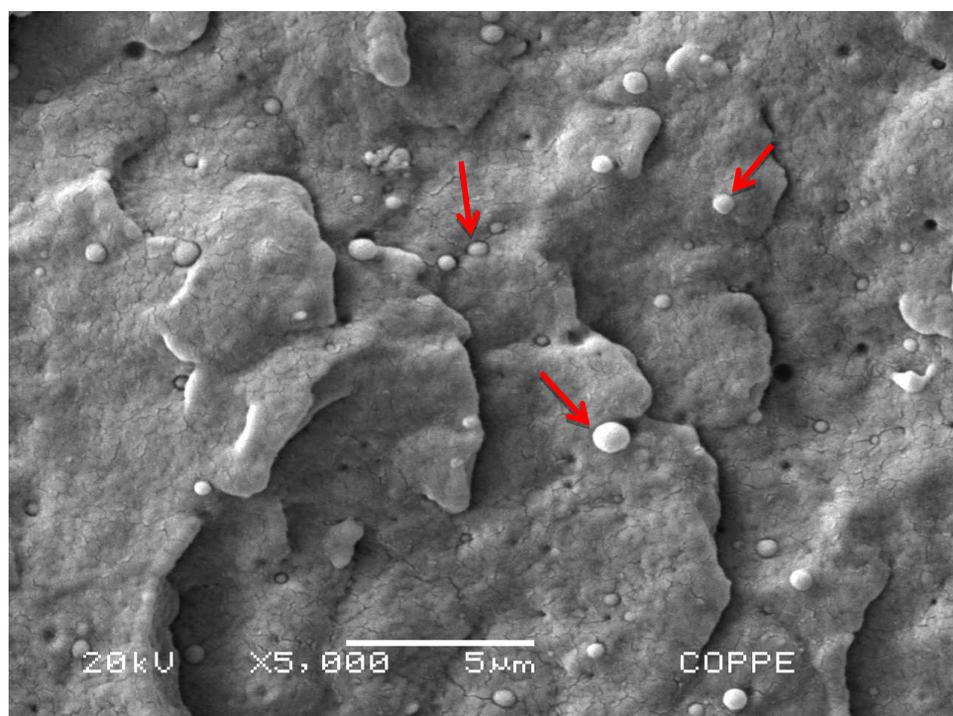


Figura 48: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e sem resfriamento – x 5.000.

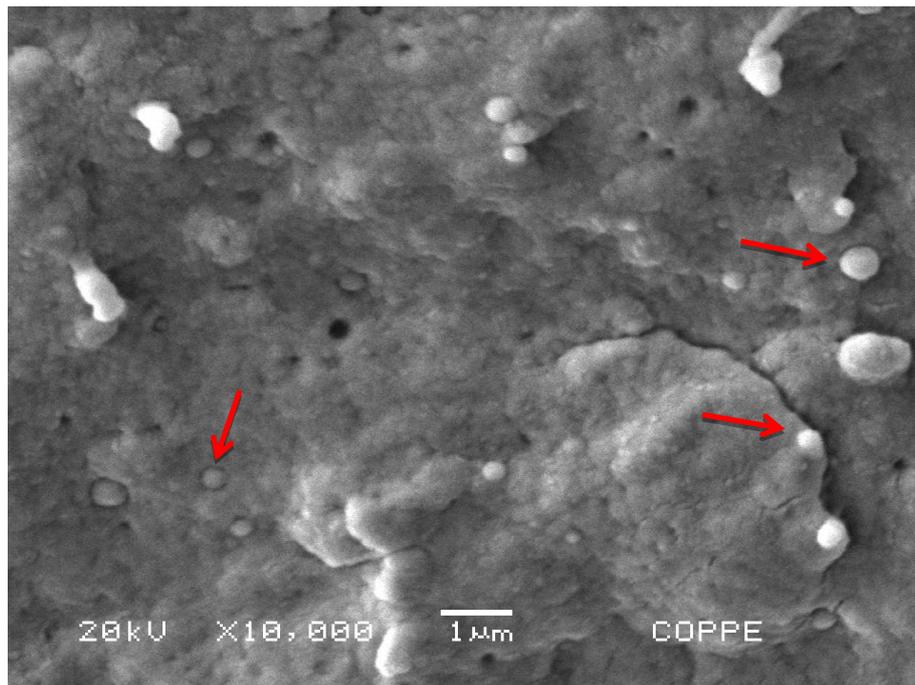


Figura 49: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF virgem e sem resfriamento – x 10.000.

Nas Fotos 50, 51, 52 e 53 estão ilustradas as mesmas amostras após fadiga com 345432 ciclos e 24 horas. Essas amostras já apresentam *whitening* e serão analisadas para comparações com o material virgem.

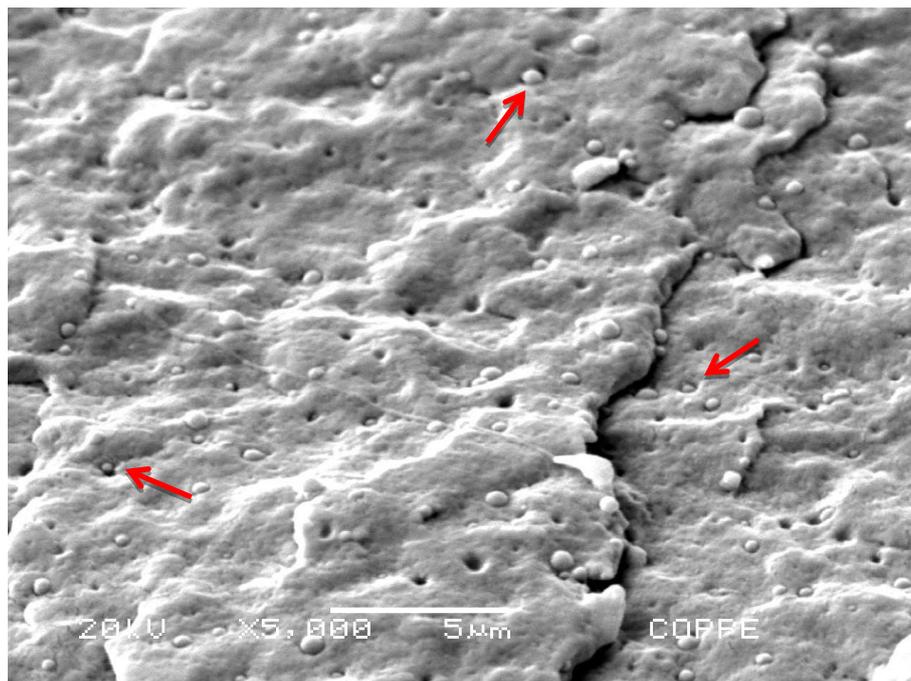


Figura 50: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com *whitening* e com resfriamento – x 5.000.

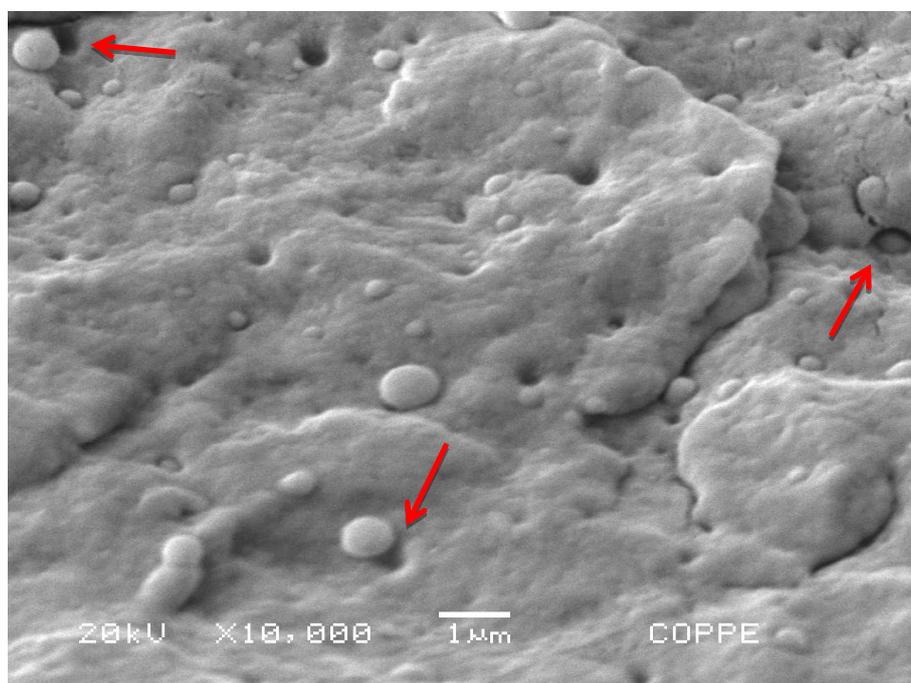


Figura 51: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com *whitening* e com resfriamento – x 10.000.

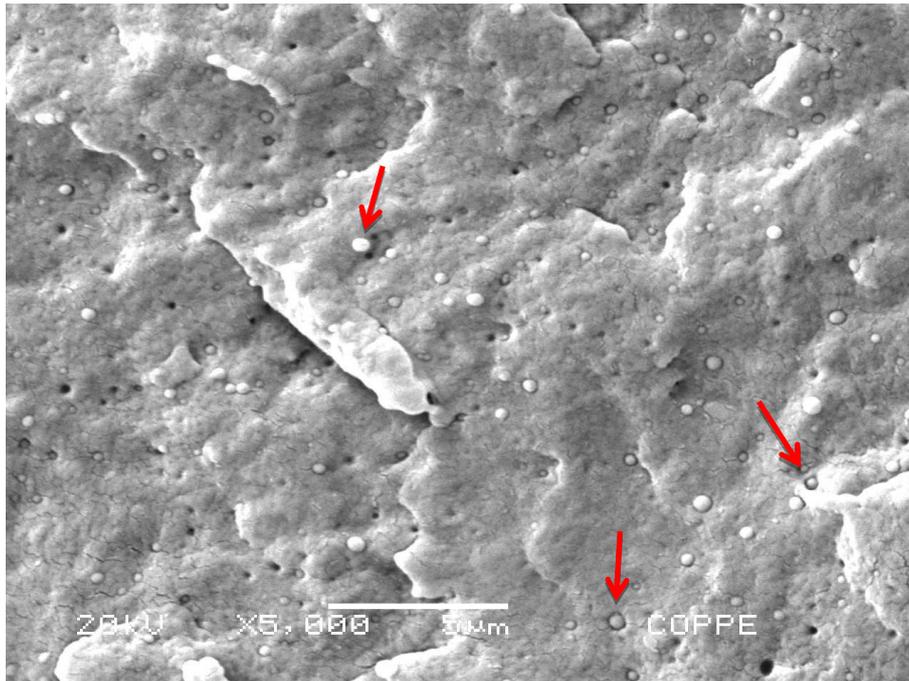


Figura 52: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com *whitening* e sem resfriamento – x 5.000.

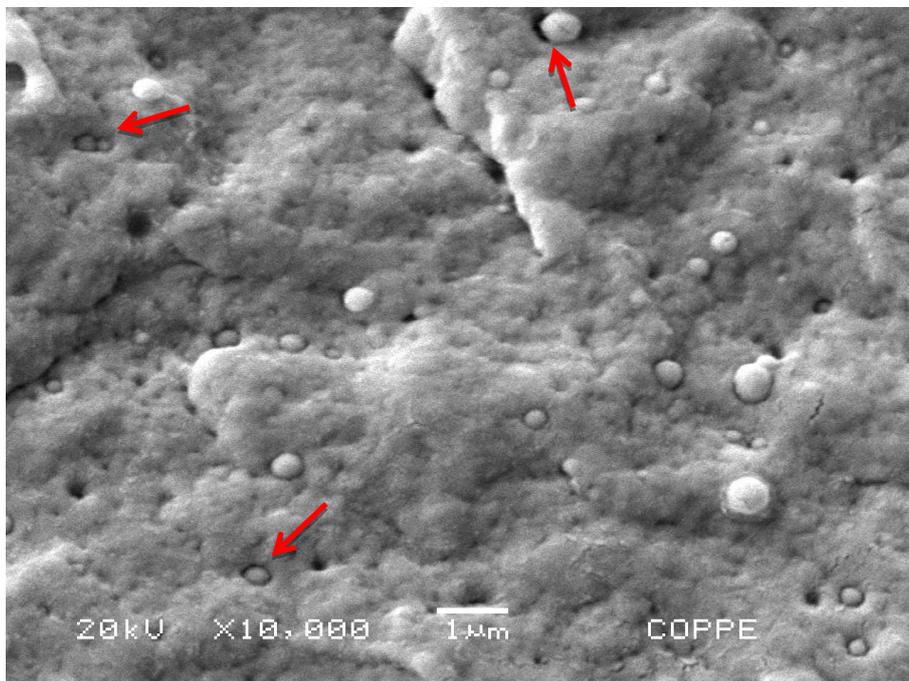


Figura 53: Imagem de MEV obtidas para superfície de fratura do PVDF com *whitening* e sem resfriamento – x 10.000.

De acordo com as Figuras 50, 51, 52 e 53, é possível observar, principalmente comparando as figuras com zoom de x10.000, a formação de microvazios no entorno das partículas de PE indicadas pelas setas vermelhas. Isto pode estar ocorrendo devido a uma provável deformação plástica localizada na interface PVDF/PE. Essa deformação pode ser devido ao polietileno estar provavelmente localizado na fase amorfa do material. E como já dito anteriormente, a fase amorfa durante fadiga é mais sensível a aumento de temperatura localizada devido à fricção gerada pela frequência de oscilação. Assim, as cadeias da fase amorfa possuem maior facilidade de locomoção, e essa locomoção pode deslocar o PE, sendo uma das possíveis causas do espaço gerado na interfase PVDF/PE. Não podemos afirmar definitivamente que essa seja a causa do branqueamento gerado nos corpos de prova com *whitening*, porém é possível localizar um aumento dessas microcavidades devido ao carregamento cíclico com controle de deslocamento.

4.5 Resultados do DSC

Os ensaios realizados no DSC foram utilizados com o objetivo de determinar se houve ou não diferença no grau de cristalinidade do PVDF/PE virgem e com *whitening* após 24 horas sob carregamento cíclico. Para isso, as principais informações obtidas através dos gráficos de DSC (Anexo 1), como temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_f), foram analisadas [15]. Estes dados foram calculados diretamente do software do próprio equipamento usado na realização das análises e com uso da Equação 5, foi possível determinar o grau de cristalinidade para todas as amostras (Tabela 7).

Todos os gráficos obtidos do DSC, como dito no parágrafo anterior se encontram no Anexo 1 deste documento, e estão de acordo com os dados encontrados na literatura [24], [51] e [52].

Tabela 7: Resultados dos ensaios de DSC

Material	ΔH_f (j/g)	Temperatura de fusão (°C)	% Xc
PVDF com resfriamento virgem	28,2	170,9	26
PVDF sem resfriamento virgem	27,9	169,9	26
PVDF com resfriamento e com <i>whitening</i>	30,1	169,0	29
PVDF sem resfriamento e com <i>whitening</i>	31,3	169,8	30

De acordo com os resultados obtidos por DSC, observa-se que houve um aumento do grau de cristalinidade das amostras com *whitening* em relação ao material virgem. Aparentemente um aumento geral de 3 a 4% pode ser considerado pequeno, mas o aumento relativo é bastante considerável quando falamos de cristalinidade. Para a amostra com resfriamento e com *whitening* o aumento relativo à amostra do PVDF com resfriamento virgem foi de 11,5 %. Para a amostra sem resfriamento e com *whitening* o aumento relativo à amostra do PVDF sem resfriamento virgem foi de 13,8 %. A temperatura de fusão praticamente se manteve igual para todas as amostras, porém houve diferenças no ΔH_f , resultando na diferença de cristalinidade.

Sabendo que a determinação da entalpia de fusão através da técnica do DSC é bastante eficiente e está diretamente relacionada com a cristalinidade dos polímeros, o estudo do comportamento do grau de cristalinidade para as amostras de PVDF/PE é muito confiável. Esta análise serviu para complementar o estudo da cristalinidade realizado também pela técnica de difração de raios-X, no item 4.3. Dessa forma, cruzando as informações das duas técnicas, confirma-se o aumento de cristalinidade do material após carregamento cíclico com controle de deslocamento.

4.6 Microindentação Instrumentada.

Os testes de microindentação com indentador piramidal Berkovich foram realizados de forma automática com no mínimo 12 indentações (segundo uma distribuição de pontos quadrada já existente no interior do software). A microdureza foi

estimada segundo OLIVER e PHARR (2003) e a distribuição dos pontos, assim como a marcação deixada pelo indentedor, pode ser observada na Figura 54 e 55.

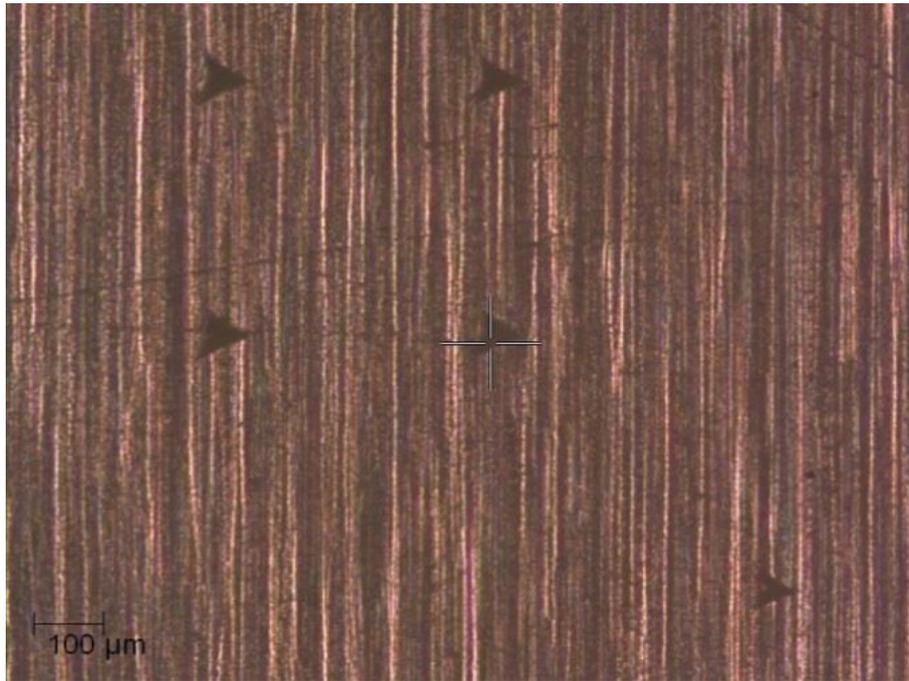


Figura 54: Disposição dos postos de indentação.

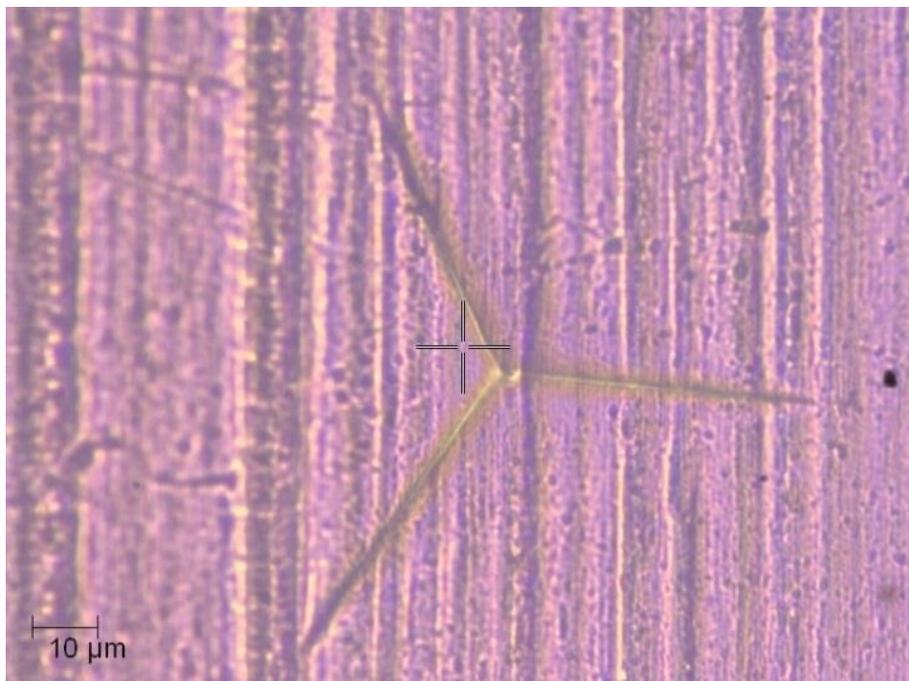


Figura 55: Marcação da superfície do PVDF com o indentedor Berkovich

Os principais valores obtidos pela microindentação, como módulo de elasticidade (Eit) dureza do material (Hb) e profundidade máxima de indentação (h_{max}), são apresentados na Tabela 8 [31] e [44]. Para uma melhor comparação, as curvas médias de indentação para cada condição proposta são apresentadas nas Figuras 56, 57 e 58.

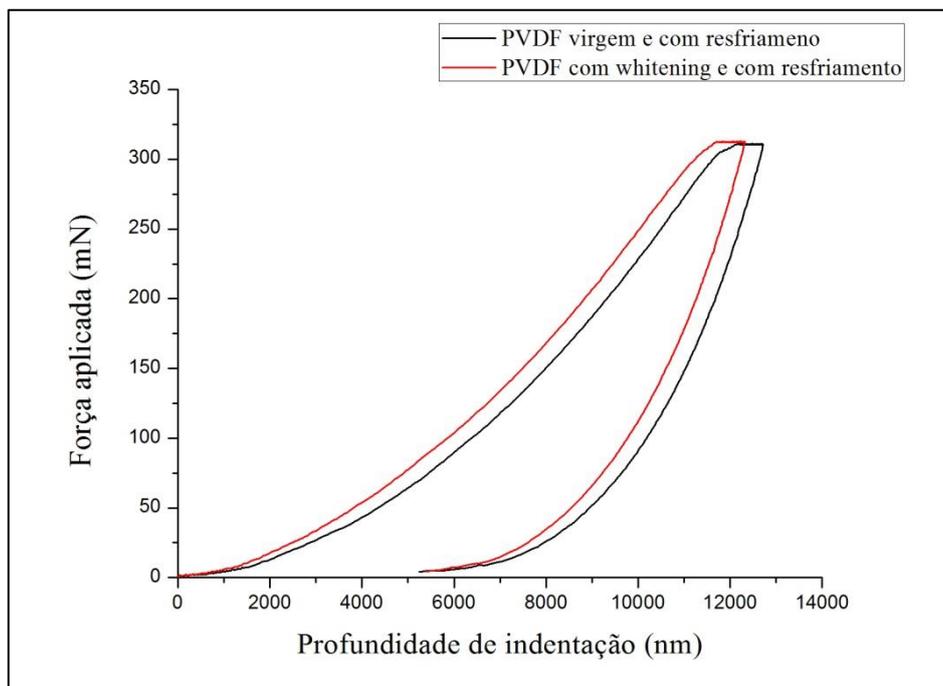


Figura 56: Gráfico de indentação para o PVDF com resfriamento

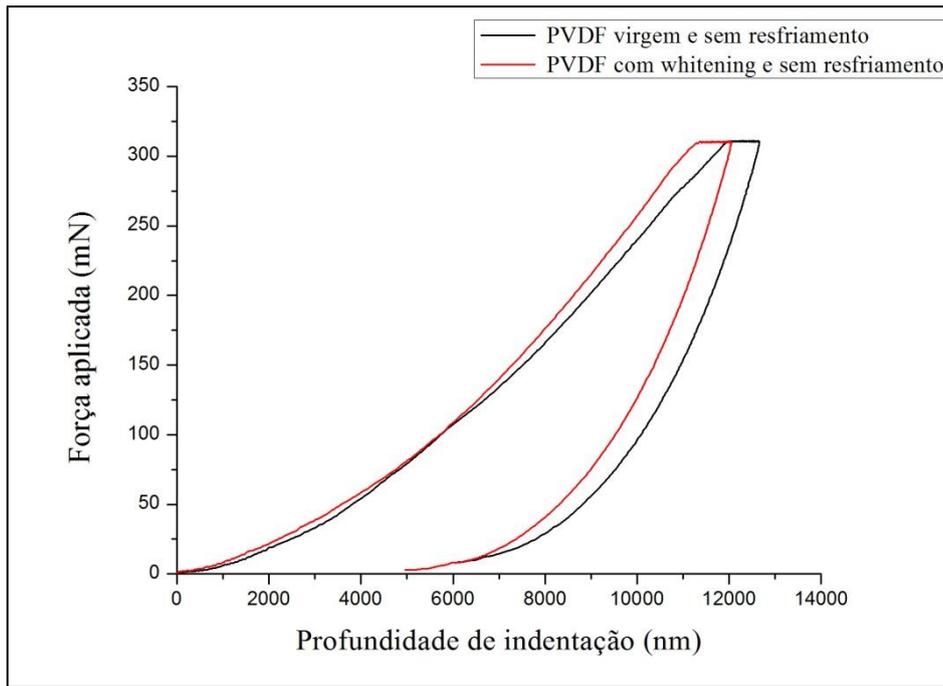


Figura 57: Gráfico de indentação para o PVDF sem resfriamento

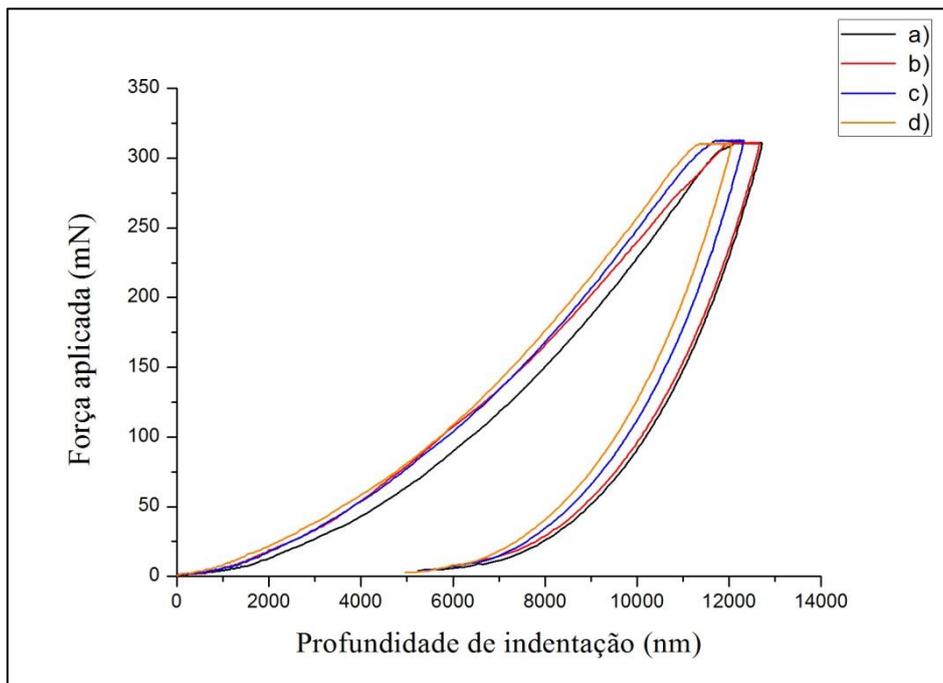


Figura 58: Curva de indentação; a) CP virgem com resfriamento; b) CP virgem sem resfriamento; c) CP com *whitening* e com resfriamento; d) CP com *whitening* e sem resfriamento.

Tabela 8: Valores obtidos através da microindentação instrumentada.

Material	Eit (GPa)	Hb (Mpa)	h _{max} (nm)
PVDF com resfriamento virgem	1,51 ± 0,02	110,22 ± 4,04	12715,61 ± 23,71
PVDF sem resfriamento virgem	1,52 ± 0,02	111,78 ± 4,56	12656,82 ± 25,92
PVDF com resfriamento e com <i>whitening</i>	1,60 ± 0,02	120,00 ± 4.92	12315,41 ± 17,47
PVDF sem resfriamento e com <i>whitening</i>	1,62 ± 0,02	125,45 ± 4.32	12048,15 ± 21,74

Através dos resultados obtidos observa-se um aumento de módulo de elasticidade, da dureza no material e diminuição da profundidade atingida pelo indentador para os materiais com *whitening*. Essa tendência pode ser observada nos gráficos das Figuras 56, 57 e 58 através das curvas dos materiais com *whitening*, visto que elas sempre estão mais a esquerda, o que significa que o polímero possui mais resistência a força aplicada pelo indentador.

Os ensaios de microindentação instrumentada serviram também para complementar o estudo da cristalinidade realizado pela técnica de difração de raios-X e com os resultados de tração, o qual também teve um aumento de módulo de Young nas amostras com *whitening*. Cabe realçar que as técnicas de microindentação instrumentada e ensaios de tração são diferentes apesar de apresentarem uma tendência dos resultados parecida. Na microindentação instrumentada foi obtido o módulo de elasticidade comprimindo o material, já em tração utiliza-se outro estado de tensão. Por este motivo, os valores de módulo de elasticidade não são iguais.

4.7 Resultados de DMA

Os ensaios de DMA foram aplicados para o PVDF nas condições do material virgem, com *whitening* e sem *whitening* para as duas condições de processamento, com resfriamento intermediário e sem resfriamento intermediário. Os resultados obtidos através das curvas de módulo dinâmico de armazenamento ou módulo de elasticidade e as curvas de tan δ podem ser observados através das Figuras 59, 60, 61 e 62.

ABREU [24] também realizou ensaios de DMA para o copolímero de PVDF/PE virgem e com resfriamento intermediário, o mesmo utilizado neste trabalho, e encontrou módulo de elasticidade e $\tan \delta$ de 1465 MPa e $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Seus resultados estão próximos aos obtidos neste trabalho.

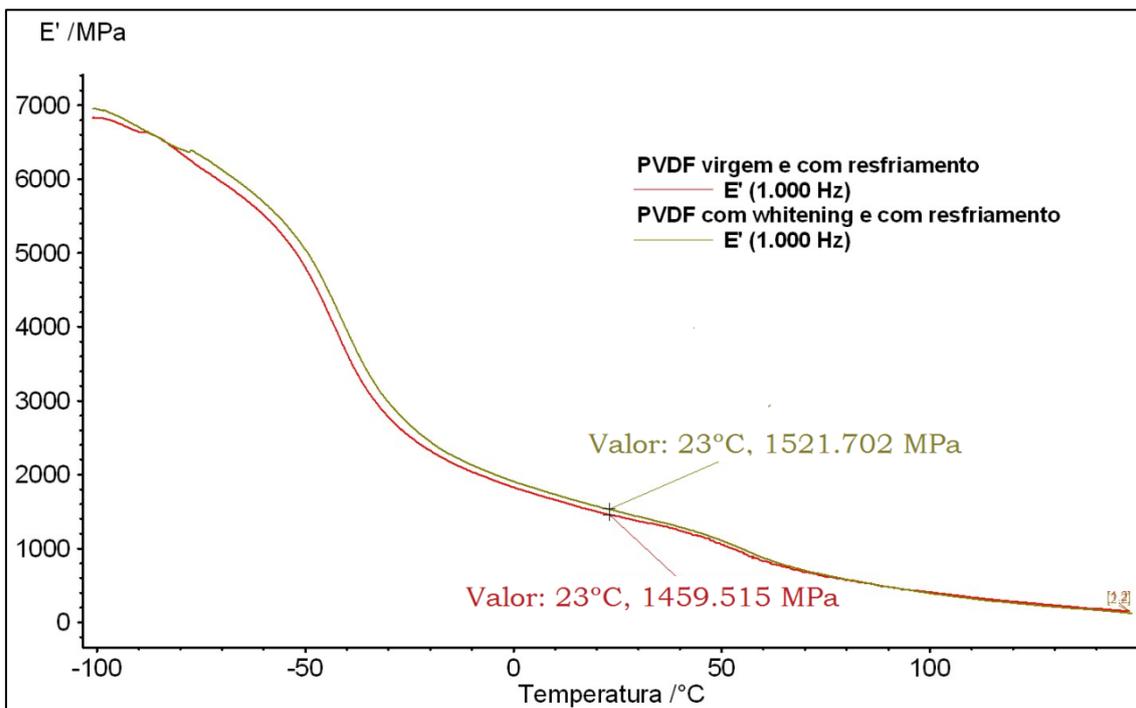


Figura 59: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento (E') para as amostras de PVDF com resfriamento

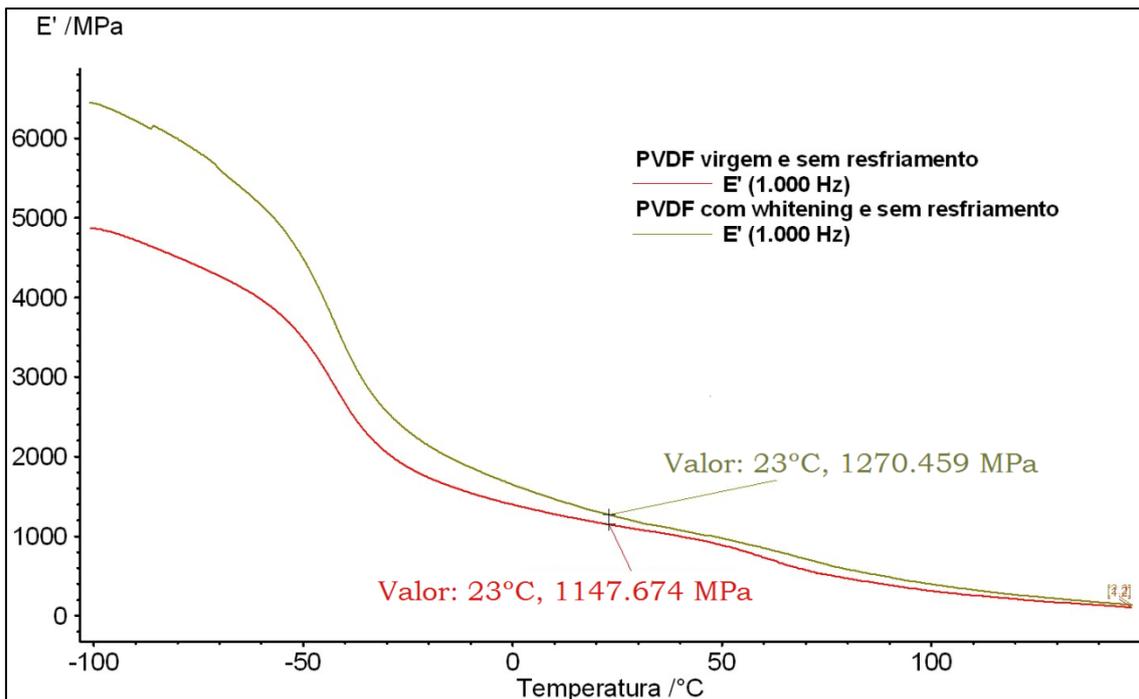


Figura 60: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento (E') para as amostras de PVDF sem resfriamento

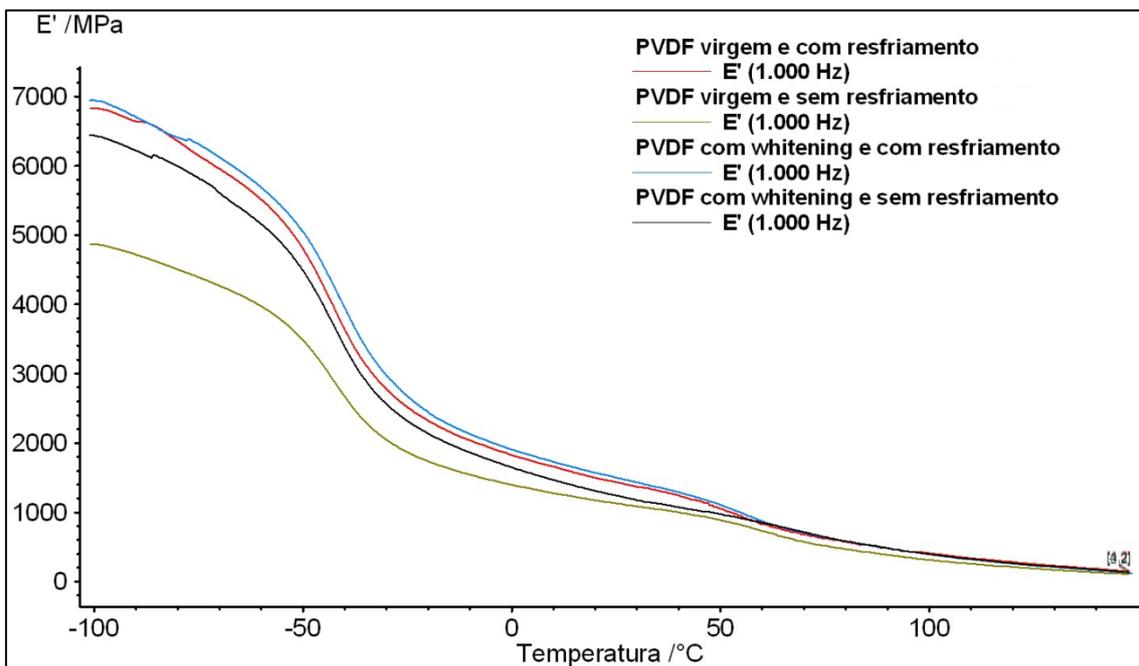


Figura 61: Comportamento do módulo dinâmico de armazenamento (E') para todas as amostras de PVDF.

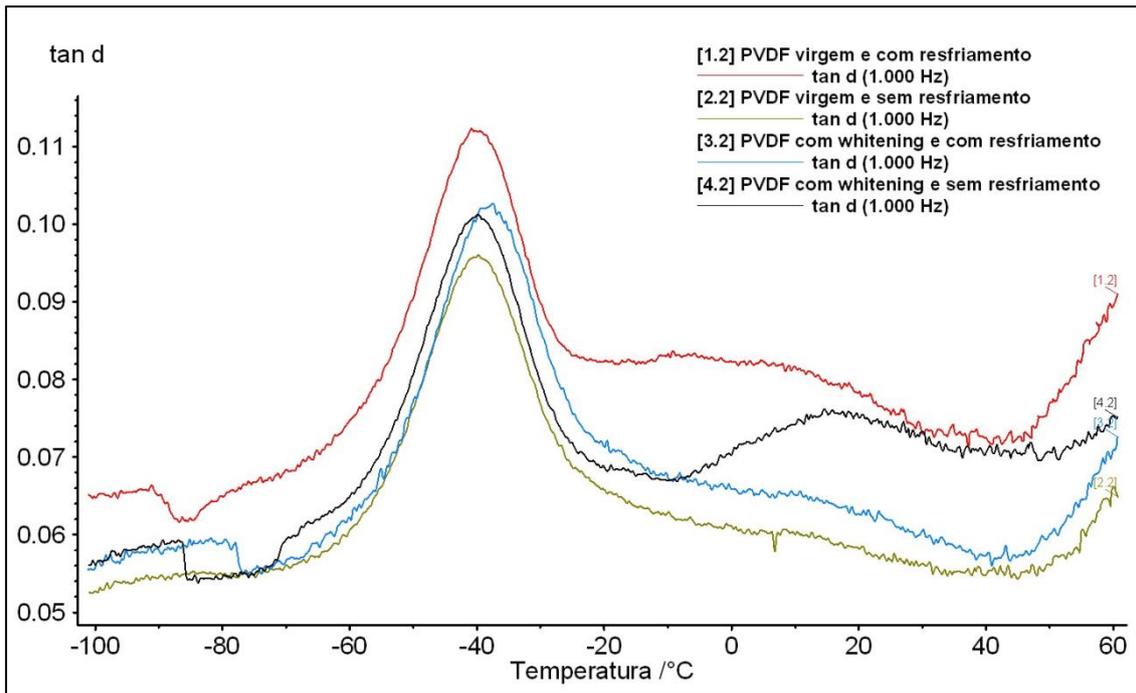


Figura 62: Comportamento da tangente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) de todas as amostras.

Os resultados dos módulos de elasticidade foram todos obtidos para temperatura ambiente de 23 °C e o ponto de máximo da curva $\tan \delta$ em função da temperatura fornece a temperatura de transição vítrea (T_g) da amostra. De forma a elucidar melhor os dados a Tabela 9 demonstra os valores obtidos por DMA.

Tabela 9: Resultados de DMA.

Material	E' (MPa) a 23° C	$\tan \delta$	T_g (°C)
PVDF com resfriamento virgem	1459,5	0,112	-40,8
PVDF sem resfriamento virgem	1147,7	0,096	-39,8
PVDF com resfriamento e com <i>whitening</i>	1521,7	0,103	-37,5
PVDF sem resfriamento e com <i>whitening</i>	1270,5	0,101	-39,8

Através dos resultados obtidos por DMA, nota-se um aumento de módulo de elasticidade nas amostras de PVDF com *whitening*. Os corpos de prova com *whitening* e com resfriamento apresentaram um aumento relativo à amostra virgem com resfriamento de 4,26 %. E os corpos de prova com *whitening* e sem resfriamento

apresentaram um aumento relativo à amostra virgem sem resfriamento de 10,70 %. A temperatura de transição vítrea das amostras sem resfriamento se mantiveram iguais, porém houve uma variação de 3,3°C nas amostras de PVDF com resfriamento. Essa variação pode ser considerada normal, pois o fabricante afirma que a Tg do material está entorno de -39 °C podendo sofrer pequenas variações.

Os dados obtidos para módulo de elasticidade corroboram com os dados anteriormente discutidos nos ensaios de tração e indentação instrumentada, em que o aumento de módulo está relacionado com o aumento da cristalinidade do material. É evidente que há um aumento de resistência dos materiais após fadiga e geração de *whitening*, porém diferente das demais técnicas o material com *whitening* e sem resfriamento não obteve o maior módulo de elasticidade dentre todas as amostra. Uma possível explicação para esse tipo de comportamento é o estado de tensão nos ensaios de flexão a três pontos que é diferente do estado de tensão em tração que é diferente do estado de tensão em compressão, todavia não pode ser assumido como um fato definitivo, o qual requer um estudo mais detalhado para confirmação.

5 CONCLUSÃO

Com todos os dados e discussões fornecidos neste estudo é possível realizar algumas conclusões:

- O PVDF sem resfriamento intermediário sofre o efeito *whitening* mais rapidamente que o PVDF com resfriamento intermediário, porém ambos geraram *whitening* por processo mecânico.
- O avanço do efeito *whitening* por carregamento cíclico pode ser observado por luz difusa através do escurecimento da área útil do material, sendo possível a visualização a olho nu com 24 horas de ciclagem.
- Durante fadiga foi constatado que o material sofre um aquecimento localizado devido à fricção gerada pela frequência de oscilação. Esse aquecimento gera energia suficiente para reorientar as cadeias da fase amorfa do PVDF no sentido do carregamento e assim, aumentar a resistência do material.
- Em relação ao grau de cristalinidade, foi observado um aumento da cristalinidade dos materiais com *whitening*, sendo o maior deles o PVDF com *whitening* e sem resfriamento, por diferentes técnicas utilizadas como DRX e DSC.
- O módulo de elasticidade dos materiais com *whitening* também aumentou em relação ao virgem, isto foi observado nos ensaios de tração, microindentação instrumentada e DMA. A maioria dos resultados aponta para o material com *whitening* e sem resfriamento como maior módulo de elasticidade dentre todas as amostras, porém de diferente modo o ensaio de DMA diz que o maior módulo de elasticidade está no material com *whitening* e com resfriamento. Estudos mais detalhados precisam ser elaborados para compreender esse comportamento. Outras propriedades mecânicas também sofreram aumento como a microdureza por Microindentação instrumentada e limite de escoamento em tração.

- Por meio dos ensaios de MEV, as estruturas fraturadas de maneira frágil foram analisadas e pôde-se observar que as partículas de polietileno das amostras virgens eram bem fixadas na matriz de PVDF, porém após geração de *whitening*, houve a evidência da geração de microvazios na interface PVDF/PE.
- Os presentes resultados indicam que o aparecimento de *whitening* não prejudicaria o comportamento mecânico do material. No entanto, esta possível geração de microvazios no material pode prejudicar seu desempenho na camada de estanqueidade em condições de operação, onde ainda há a presença de gases que podem se acumular nessas cavidades, tornando o *whitening* uma fonte potencial de problemas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Analisar o comportamento do PVDF em relação à geração do efeito *whitening* sob carregamento cíclico em outras temperaturas.

Desenvolver um estudo sobre a influência do resfriamento intermediário durante o processamento do PVDF nas suas propriedades mecânicas, podendo ser realizado seu processamento com diferentes formas de resfriamento.

Utilizar técnicas mais avançadas para a caracterização do material, como por exemplo, o raio-X de baixo ângulo, segundo alguns autores esta é a técnica ideal para quantificar a geração de microvazios no interior do PVDF e analisar sua cristalinidade.

Avaliar o porquê da diferença de módulo de elasticidade em relação às amostras com e sem resfriamento por diferentes estados de tensão, flexão a três pontos, tração e compressão.

Realizar a metodologia de geração do efeito *whitening* deste estudo em situações mais próximas das condições de operação das indústrias de petróleo. Como um exemplo, utilizar corpos de prova de PVDF envelhecido em Petróleo com diferentes tempos de envelhecimento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/petroleo-gas-natural-e-derivados/petroleo-e-derivados>. Acesso em outubro de 2012.
- [2] <http://novaquimica.wordpress.com/2008/08/05/a-historia-do-petroleo-no-brasil-2/>. Acessado em outubro de 2012.
- [3] <http://blog.iranivilela.net/2010/05/sistema-submarino-de-producao.html> Acessado em outubro de 2012.
- [4] Thomas, J. E. “*Fundamentos de Engenharia de Petróleo*”. 2ª edição. Editora Interciência, 2004.
- [5] <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/pre-sal>. Acessado em dezembro de 2013.
- [6] <http://bomambiente.com/forum/showthread.php?353-Pr%E9-Sal-Petr%F3leo>. Acessado em outubro de 2012
- [7] <http://www.delmarus.com/site154.php>. Acessado em outubro de 2012.
- [8] RP-2RD, A., “Design of *Risers* for Floating Production Systems (FPSs) and Tension-Leg Platforms (TLPs)”, 1998, American Petroleum Institute, Washington, USA.
- [9] Sobrinho, L. L., 2009, “*Desenvolvimento de tubos compósitos visando aplicação como Risers*”. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [10] American Petroleum Institute. *Recommended Practice for Flexible Pipe (API Recommended 17B)*. Washington D.C. : ILI, 2002.
- [11] *Specification for Unbonded Flexible Pipe (API Specification 17J)*. Washington D.C. : Techstreet, 1999.

- [12] Fukada E. History e recent Progress in Piezoelectric Polymers. “*IEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*”, vol. 47, 2000.
- [13] Silva, A., B., 2009, “*Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli(fluoreto de vinilideno)*”, Dissertação de Mestrado, UFSCar São Paulo, SP, Brasil.
- [14] Esterly. D. M., 2002, " *Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties*". Masters of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- [15] Canevarolo JR, S.V., “*Ciência doa polimeros*”, 2ª Edição, São Paulo, Artiber, 2006.
- [16] http://www.ucm.es/info/investig/divulgacion/Crecimiento_cristales_naturaleza2.htm, acessado em novembro de 2012.
- [17] <http://www.desvendandopolimeros.com.br/p/estrutura-dos-polimeros.html>, acessado em novembro de 2012.
- [18] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-281997000100010&script=sci_arttext, acessado em fevereiro de 2013.
- [19] Gregorio R. J., Borges D. S., “*Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)*”, *Polymer*, v. 49 pp. 4009–4016, 2008.
- [20] Imamura, R.; Silva, A. B.; Gregório Filho, R. “ *$\gamma \rightarrow \beta$ phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching*”, *26 Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, p. 3242-3246, 2008.

- [21] Belouadah R., Kendil D., Bousbiat E., Guyomar D., Guiffard B., " *Electrical properties of two-dimensional thin films of the ferroelectric material Polyvinylidene Fluoride as a function of electric field*", *Physica B*, v 404 pp. 1746-1751, 2009.
- [22] <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=328b9fb21348415e913d2640da71458d&c kck=1>, acessado em novembro de 2012.
- [23] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638, 2010.
- [24] Abreu, F., G., 2012, "*Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico*", Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [25] Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., "*Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)*", In: *Materials Science and Engineering 276*, pp. 152–159, 2000.
- [26] Laiarinandrasana L., Besson J., Lafarge M., Hochstetter G., "*Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modeling*", In: *International Journal of Plasticity 25*, pp. 1301–1324, 2009.
- [27] <http://www.plasttotal.com.br/pvdf.asp>, acessado em novembro de 2012.
- [28] http://www.agru.at/files/purad_ue_P.pdf, acessado em novembro de 2012.
- [29] <http://www.engvalves.com/itemfiles/fluoropolymer.pdf>, acessado novembro de 2012.
- [30] N. Brusselle-Dupend, E. Rosenberg, J. Adrien, "*Characterization of cavitation development while tensile testing PVF2 using 3D X-ray microtomography*" in: *Materials Science and Engineering A 530*, pp.36–50, 2011.

- [31] T. Koch and S. Seidler, “*Correlations Between Indentation Hardness and Yield Stress in Thermoplastic Polymers*”, *Strain – An international Journal for Experimental Mechanics*, Vol. 45, Issue 1, pp. 26-33, 2009.
- [32] Liu Y., Kennard C. H. L., Truss R. W., Calos N. J., “*Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene*”, Elsevier Science Ltd, *Polymer* Vol. 38 N° 11, pp. 2797 – 2805, 1997.
- [33] Liu X., Guo M., Wey W., “*Stress-Whitening of High-Impact Poly(propylene): Characterization and Analysis*”, *Macromol. Symp.* Vol. 312, pp. 130-138, 2012.
- [34] S. Castagnet, S. Girault, J.L. Gacougnolle, P. Dang., “*Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies*”, Elsevier Science Ltd, *Polymer* 41, pp. 7523 - 7530, 2000.
- [35] S. Castagnet, Y. Deburck., “*Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer*”, *Materials Science and Engineering A* 448, pp. 56 - 66, 2007.
- [36] X. Zhang, K. Schneider, G. Liu, J. Chen, K. Brüning, D. Wang, M. Stamm., “*Deformation-mediated superstructures and cavitation of poly(L-lactide): In-situ small-angle X-ray scattering study*”, Elsevier Science Ltd, *Polymer* 53, pp. 648 - 656, 2012.
- [37] Courtney, Thomas H.,” *Mechanical Behavior of materials*”. Edition 1, Publisher McGraw-Hill Education, 1990.
- [38] Al-Abduljabbar, A., Melve, B., Dodds, N.,Gibson, A.G. “*Investigation of low temperature effects on fatigue behavior of PVDF*”. In: *Engineering Failure Analysis* 14 (8 SPEC. ISS.), pp. 1594-1604, 2007.
- [39] Frioui, N., Bezazi, A., Remillat, C., Scarpa, F., Gomez, J., “*Viscoelastic and compression fatigue properties of closed cell pvdf foam*”. *Mechanics of Materials* 42 (2), pp.189–195, 2010.

- [40] Oliveira L.M., Araújo E.S., Guedes S.M.L., “*Gamma Irradiation Effects on Poly(hydroxybutyrate)*”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 2157-2162, 2006.
- [41] Ruland, W. “*X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering*”. *Acta Crystallographic*. V.14, p.1180-1185, 1961.
- [42] Busick D. N., Spontak R. J., Balik C. M., “*Effects of graphite content on the morphology and barrier properties of poly(vinylidene fluoride) composites*”. *Polymer* 40, pp. 6023–6029, 1999.
- [43] A. Salimi, A.A. Yousefi, “*FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films*”, *Polym. Test.*, v. 22, pp. 699-704, 2003.
- [44] Oliver, W.C., Pharr, G.M., “*An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*”. *Journal of Materials Research*. Vol. 7, N°6, pp. 1564-1583, 1992.
- [45] http://www.ehow.com.br/luz-difusa-sobre_65245/, acessado em novembro de 2013.
- [46] Mohammadi B., Yousefi A. A., Bellah S. M., “*Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films*” *Polym. Test.*, v. 26, pp. 42-50, 2007.
- [47] I.S. Elashmawi, “*Effect of LiCl filler on the structure and morphology of PVDF films*”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 107, pp 96-100, 2008.
- [48] Davis G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C., “*Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)*”, *Journal Applied Physics*, v. 49, pp. 4998-5002, 1978

[49] Monteiro, E.E.C, Soares, B.G., Lucas, L.F., “*Caracterização de Polímeros. Determinação do Peso Molecular e Análises Térmicas*”. Rio de Janeiro, RJ, Editora E-paper Serviços Editoriais, 2001.

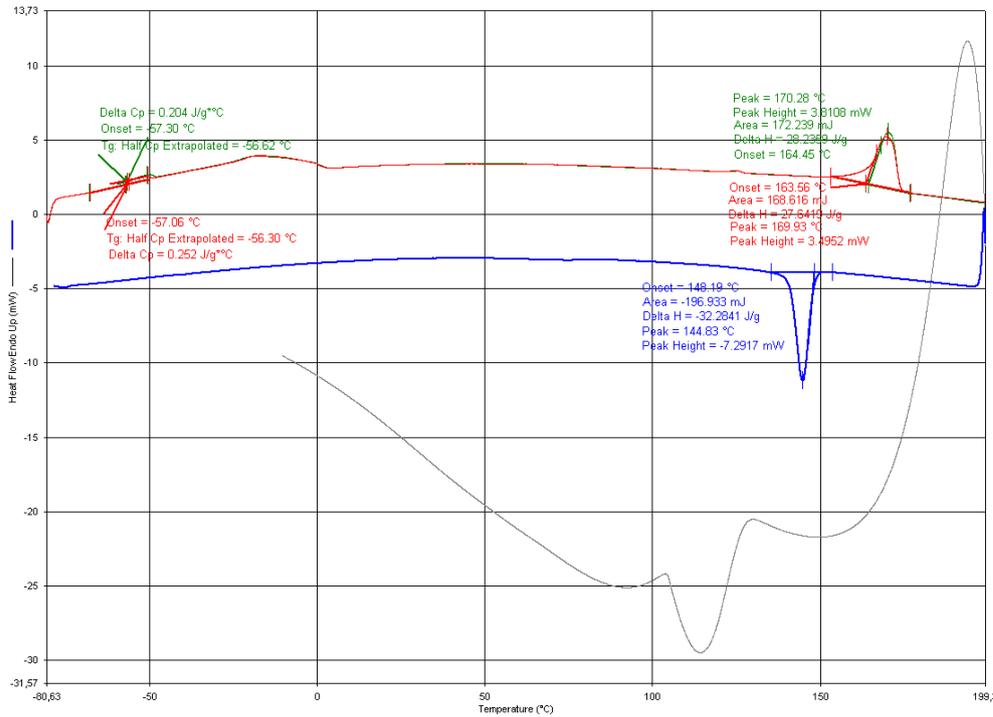
[50] Laiarinandrasana L., Lafarge M., Hochstetter G., “*Accounting for porosity, time and temperature dependency in fracture mechanics concepts on polyvinylidene fluoride material*”, In: *Engineering Fracture Mechanics* 76, pp. 2766–2779, 2009.

[51] Badr-Eddine El Mohajir, Nicole Heymans, “*Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments*”, *Polymer*, v. 42 pp. 5661-5667, 2001.

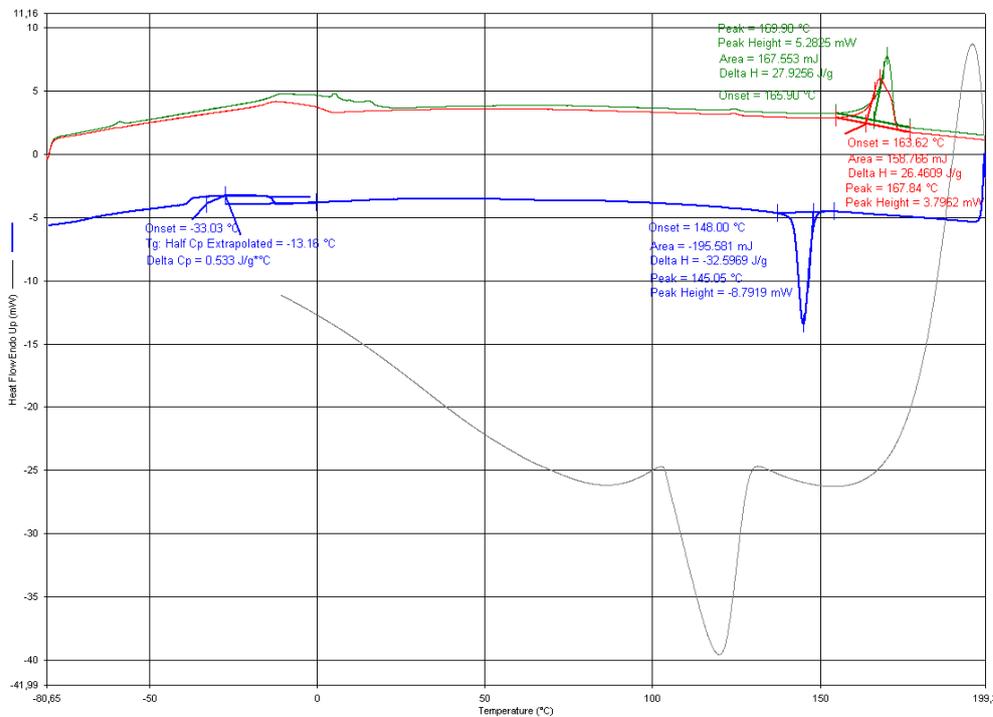
[52] Guney, H. Y., “*Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly(vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100 oC and at 2MHz ultrasonic frequency*”. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 43, pp. 2862-2873, (2005).

Anexo 1: Gráficos de DSC para todas as amostras.

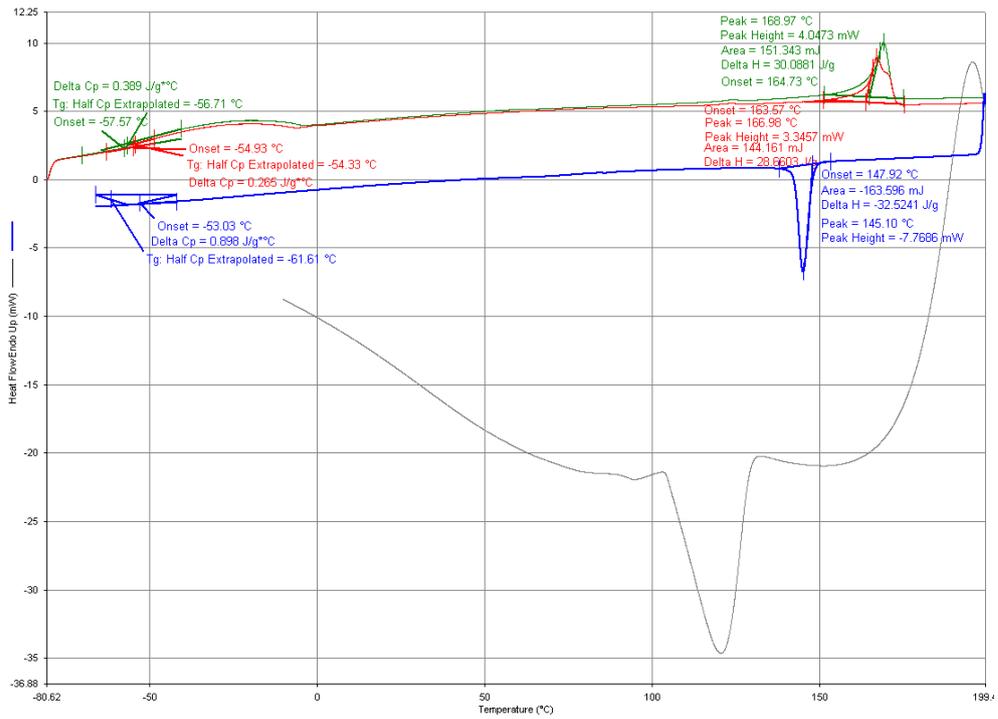
- PVDF com resfriamento virgem



- PVDF sem resfriamento virgem



- PVDF com resfriamento e com *whitening*.



- PVDF sem resfriamento e com *whitening*.

