



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

AVALIAÇÃO DO PVDF ENVELHECIDO EM ETANOL COMBUSTÍVEL: DIFUSÃO, CRISTALINIDADE E PROPRIEDADES TÉRMICAS DINÂMICO-MECÂNICAS

Agmar J. J. Silva^{1*} (D), Marysilvia F. Costa²

1, 2 - Universidade Federal do Rio de Janeiro - (UFRJ/COPPE), Rio de Janeiro - RJ, agmar@metalmat.ufrj.br

Resumo: Este trabalho discutiu inicialmente o efeito da absorção de etanol combustível pelo poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) envelhecido a 60°C através de ensaios de variação de massa. A cinética de absorção de etanol a 60°C pelo PVDF mostrou um caráter Fickiano. Na segunda etapa, as propriedades térmicas dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) do PVDF foram avaliadas através de ensaios de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). A estrutura química dos materiais foi analisada por difração de Raios-X (DRX) e foram verificados incrementos no grau de cristalinidade com o tempo de envelhecimento. No entanto, os resultados de DMTA mostraram uma tendência de redução do módulo de armazenamento (E') do PVDF envelhecido, a qual foi associada à difusão do etanol e ao inchamento do PVDF, o que gerou um efeito plastificante dominante e levou à redução de sua rigidez estrutural.

Palavras-chave: PVDF, difusão, módulo de armazenamento, cristalinidade, etanol

Evaluation of Ethanol Aged PVDF: Diffusion, crystallinity and dynamic mechanical thermal properties

Abstract: This work discuss firstly the effect of the ethanol fuel absorption by PVDF at 60°C through mass variation tests. A Fickian character was observed for the ethanol absorption kinetics of the aged PVDF at 60°C. In the second step, the dynamic mechanical thermal properties (E' , E'' and $\tan \delta$) of the PVDF were evaluated through dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The chemical structure of the materials was analyzed by X-ray diffraction analysis (XRD), and significant changes in the degree of crystallinity were verified after the aging. However, DMTA results showed a reduction in the storage modulus (E') of the aged PVDF, which was associated to diffusion of ethanol and swelling of the PVDF, which generated a prevailing plasticizing effect and led to reduction of its structural stiffness.

Keywords: PVDF, diffusion, storage modulus, crystallinity, ethanol

Introdução

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um termoplástico semicristalino de engenharia, que pertence ao grupo dos polímeros vinílicos fluorados e se destaca por suas propriedades térmicas e mecânicas relevantes e resistência química satisfatória a muitos produtos químicos mesmo em temperaturas elevadas (até 150°C) [1, 2]. O PVDF atualmente tem seu uso consolidado na área de petróleo e gás (material de barreira de pressão ou camada de estanqueidade de linhas flexíveis). Não obstante seu emprego na área petrolífera, o PVDF também tem grande aplicação nas indústrias químicas e de sensores, na fabricação de válvulas, membranas, bombas, dutos comuns ou multicamadas e no revestimento de dutos metálicos e tanques de armazenamento, entre outras [1-4]. Especificadamente no setor de biocombustíveis (como o etanol), transporta-se atualmente via dutos e caminhões tanques grandes quantidades desse fluido para abastecimento nacional. Além disso, o armazenamento intermediário através do uso de tanques é de suma importância para o escoamento e logística do setor. Como a maioria destas estruturas de transporte/armazenamento são fabricados em materiais metálicos (ligas de aço carbono), há uma preocupação com os processos corrosivos que podem ser desencadeados a longo prazo, o que levaria à contaminação do etanol [5].

Neste cenário, muito se estuda sobre o uso de materiais poliméricos na fabricação de dutos poliméricos rígidos, dutos compósitos de matriz polimérica, ou no reparo de dutos metálicos degradados [6-7]. No entanto, durante a exposição do material polimérico ao fluido transportado e/ou armazenado nas condições de operação, o etanol combustível entra em contato direto com as camadas de polímero, podendo migrar por difusão e gerar um efeito degradativo sobre as propriedades mecânicas e estruturais a partir da superfície dos materiais. O efeito resultante é dependente de fatores como o tipo de processo difusional, temperatura, pressão e tempo, podendo levar à degradação e falha dos materiais poliméricos nos casos mais severos [1, 6-9].

Dessa forma, este trabalho buscou estudar a interação do etanol hidratado (etanol combustível comercial brasileiro) com o PVDF para avaliar o risco de aplicação deste material na fabricação de peças pequenas, recobrimentos de tanques ou reparos de dutos (*liners*) para etanol. Para isso, primeiramente verificou-se o comportamento da difusão do etanol a 60°C no PVDF, tendo por base a descrição fenomenológica da Lei de Fick. Essa análise consistiu na realização de ensaios de variação de massa seguidos da determinação da característica do transporte através da construção de curvas de $\ln (m_t/m_\infty)$ versus $\ln t$. A segunda parte dos estudos avaliou o efeito do etanol a 60°C sobre a cristalinidade do material (análises de DRX), e sobre as propriedades térmicas dinâmico-mecânicas (módulos de armazenamento - E' e de perda - E'' , e a temperatura de transição vítrea, T_g) provenientes de ensaios de DMTA. Além disso, a energia de ativação da transição vítrea (E_a , KJ/mol) foi determinada utilizando-se a Equação de Arrhenius aplicada aos dados de DMTA.

Experimental

O PVDF Solef® 6010 com especificação de índice de fluidez 2 g/10 min (ASTM D1238, 2,16 kg/230°C) e densidade 1,78 g/cm³ foi adquirido da fabricante Solvay Solexis na forma de *pellets*. Esse material foi moldado por compressão a quente (220°C/5 min/6 toneladas), levando a obtenção do PVDF em forma de placas planas.

Para os testes de variação de massa e avaliação da difusão, lotes de cinco amostras de PVDF (26 x 26 x 3 mm) foram imersos em etanol combustível utilizando-se reatores específicos e banho termostático a 60°C para o envelhecimento dos materiais. A variação percentual em peso ($\Delta M\%$) do PVDF envelhecido em função do tempo foi feita através do emprego da Eq. 1, de acordo com a norma ASTM 570-10, onde M_f = massa (em g) da amostra úmida num tempo t , e M_i = massa (em g) da amostra seca.

$$\Delta M\% = (M_f - M_i)/(M_i) * 100\% \quad (1)$$

A partir dos valores de $\Delta M\%$ calculados, a curva experimental de absorção de fluido foi traçada. Plotou-se também o gráfico de $\ln (M_t/M_\infty)$ versus $\ln t$, segundo a Eq. 2, onde M_t é o mesmo já descrito, M_∞ é massa da saturação (equilíbrio), e os parâmetros K e n são constantes do ajuste linear. Crank (1994) descreveu que a taxa difusional Fickiana descreve este ajuste, onde $n = 1/2$ representa o sistema perfeitamente Fickiano. Para sistemas não-Fickianos, $n \in (1/2, 1)$.

$$\ln (M_t/M_\infty) = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

A análise de difração de Raios-X foi realizada em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu (fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) com 2θ variando de 2 a 70°. O grau de cristalinidade (X_c , %) foi calculado pela relação entre as áreas cristalinas e os halos amorfos dos difratogramas, seguindo protocolos já estabelecidos na literatura [10].

Os ensaios de DMTA foram feitos em um equipamento Netzsch (modelo 242C), no modo de flexão a três pontos e utilizando-se amostras de dimensões (60 x 10 x 3 mm). Os parâmetros empregados

nos ensaios foram: varredura de temperatura de -80°C a 120°C , taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e frequências oscilatórias de 1, 2,5, 5, e 10 Hz, sob atmosfera de N_2 . Os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') e a transição vítrea (T_g) foram lidos diretamente nas curvas de DMTA. Já a energia de ativação (E_a) foi obtida pelo método de *Arrhenius* a partir de gráficos de $\log f(\text{Hz})$ versus $1/T(\text{K}^{-1})$ [11].

Resultados e Discussão

A Fig. 1a mostra a variação de massa média do PVDF envelhecido pelos tempos de 2 até 180 dias. Observou-se que a variação foi positiva e apresentou um ganho máximo de cerca 1,2% até a saturação, a qual ocorreu em torno de 90 dias de imersão. A partir desse tempo a quantidade de fluido absorvido foi praticamente a mesma até o tempo máximo estudado (180 dias). A característica da curva de absorção de etanol pelo PVDF (Fig.1b) foi determinada por ajuste de regressão linear conforme a Eq. 2. Este ajuste foi construído tendo por base os valores médios de ganho de massa da Fig. 1a e considerando-se o tempo de saturação de $t = 90$ dias, correspondente a uma massa percentual de saturação de $M_{\infty} = 1,21 \pm 0,01\%$. O valor encontrado para a constante n foi de $0,896 \pm 0,055$, indicando que o processo de absorção de etanol a 60°C pelo PVDF pode ser considerado Fickiano. O valor de ganho de massa verificado na saturação demonstra uma afinidade química baixa entre o fluido e o polímero avaliado, apesar de haver uma relativa semelhança de polaridade entre os mesmos.

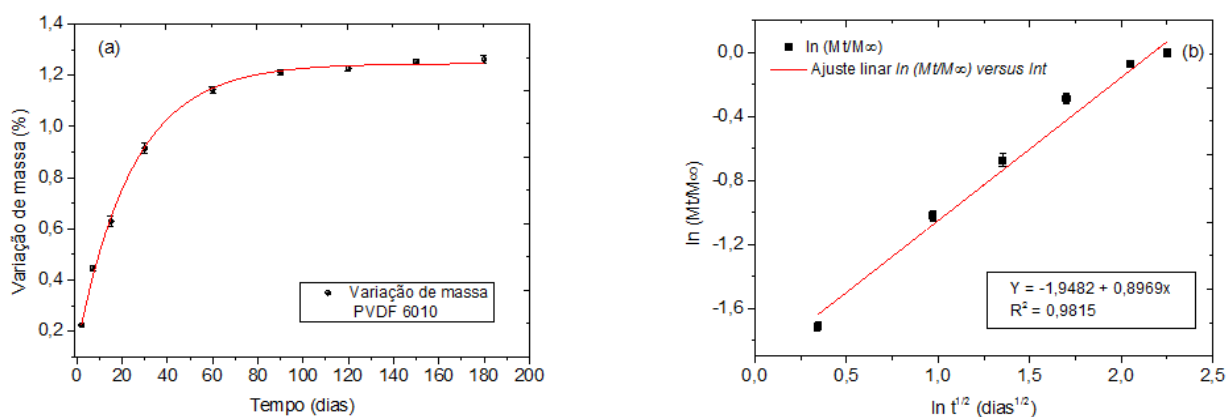


Figura 1 - Curva de variação mássica do PVDF envelhecido em etanol a 60°C durante os tempos de 2 a 180 dias (a). Ajuste linear do gráfico de $\ln(Mt/M_{\infty})$ versus $\ln t$ para determinação da constante n (b).

Os resultados de difração de Raios-X podem ser vistos nos difratogramas da Fig. 2, e os respectivos graus de cristalinidade obtidos estão apresentados na Tabela 1. Os picos de difração representados pelos ângulos de 2θ igual a 17,7, 18,2, 20,4 e 20,6 se referem à difração nos planos (100), (020), (110) e (021), respectivamente, e indicam a predominância de fase α no material [2,4]. Apesar das mudanças nos difratogramas terem sido sutis (Fig. 1), os resultados da Tabela 1 mostraram que o PVDF teve seu grau de cristalinidade ligeiramente aumentado em função do envelhecimento no etanol a 60°C . Os valores médios de X_c foram comparados pelo teste de *Fisher LSD*, tendo sido cumpridas as etapas prévias de triagem de *outliers* e verificação de normalidade dos resíduos e homocedasticidade das variâncias. As análises foram feitas ao nível de confiança de $\alpha = 95\%$, e os resultados indicaram de fato um aumento significativo de X_c para as amostras de PVDF envelhecidas por 3 e 6 meses, comparativamente ao material não envelhecido. Tal fato sugere que a temperatura empregada no envelhecimento (60°C), apesar de não ter levado a nenhuma mudança na estrutura cristalina do material (Fig. 2), surtiu efeito sobre X_c para as amostras envelhecidas por tempos maiores (3 e 6 meses), sugerindo um processo de *annealing* do PVDF em função do tempo de envelhecimento.

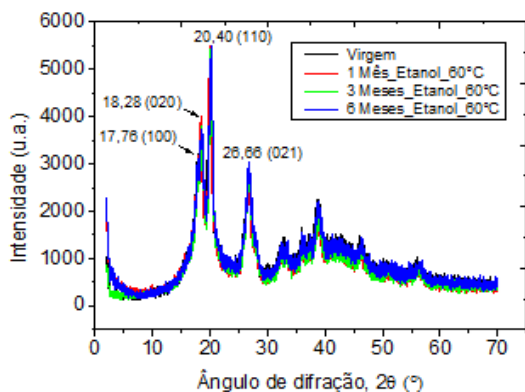


Tabela 1 – Valores dos graus de cristalinidade (X_c) das amostras de PVDF não envelhecidas e envelhecidas em etanol combustível a 60°C.

Material	X_c
PVDF virgem	41,51 ± 0,97 (2,34)
PVDF envelhecido 1 mês (60°C)	41,85 ± 0,45 (1,07)
PVDF envelhecido 3 meses (60°C)	42,94 ± 0,59 (1,37)
PVDF envelhecido 6 meses (60°C)	43,72 ± 0,17 (0,39)

Figura 2 - Difratogramas do PVDF não envelhecido e envelhecido durante 1, 3 e 6 meses em etanol a 60°C.

O comportamento dinâmico-mecânico do PVDF não envelhecido e envelhecido em etanol a 60°C pode ser visto na Fig. 3. Apesar de ter ocorrido um aumento de X_c em função do envelhecimento (Tabela 1), esse aumento não impactou em alterações em E' para o material envelhecido. Os incrementos de X_c foram pequenos e seu efeito sobre E' foi, provavelmente, compensado pelo efeito da difusão e aumento de volume livre (inchamento). Dessa forma, verificou-se, ao contrário do esperado, uma redução de 16,7% de E' após 1 mês de envelhecimento (o valor médio de E' passou de 1981,08 ± 13,46 para 1650,13 ± 53,14 MPa, a 1 Hz e 23°C), indicando que o PVDF de fato tornou-se menos rígido com a difusão do etanol para as cadeias poliméricas, o qual exerceu um efeito plastificante sobre a estrutura do material na região de temperatura a partir de 0°C. Corroborando esse resultado, observa-se um aumento da largura à meia altura do pico relativo a transição vítrea para o PVDF envelhecido (aumento do *damping* mecânico, ou seja, a relação E''/E' cresce), o que se relaciona com a presença do etanol. Esse etanol causa um efeito de inibição à movimentação de cadeias na região da T_g devido às suas ligações de hidrogênio com o PVDF, alargando a distribuição do pico. No entanto, o mesmo etanol provoca um aumento da flexibilização do material para temperaturas acima da região da T_g , reduzindo o valor de E' e também de E'' devido a maior conversão de energia mecânica em calor, indicando que a influência do fluido estaria condicionada também ao estado energético das cadeias poliméricas.

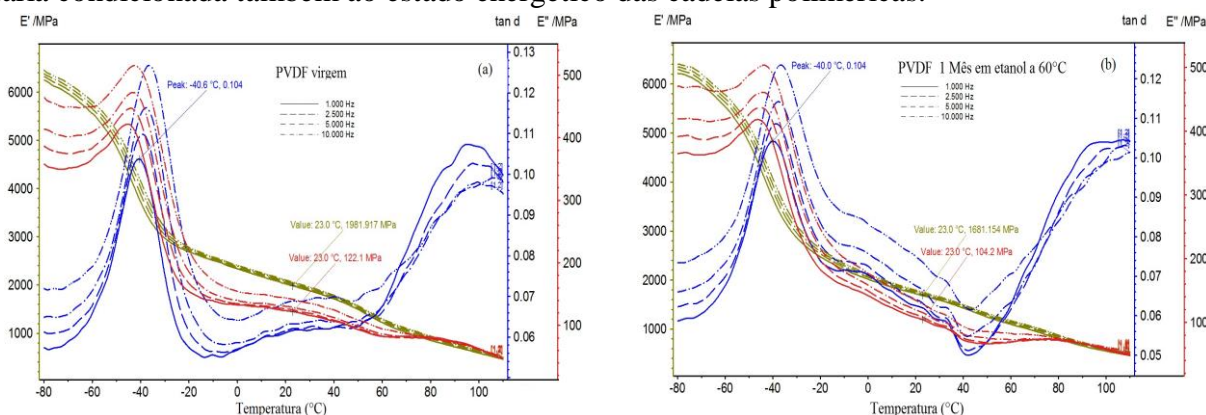


Figura 3 - Propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) do PVDF antes e após exposição em etanol.

A T_g a 1 Hz obtida da curva de $\tan \delta$ do PVDF virgem foi de $-40,5 \pm 0,26^\circ\text{C}$, sendo este valor coerente com a literatura [2, 12]. Após 1 mês de envelhecimento no etanol a 60°C este valor foi de $-39,9 \pm 0,25^\circ\text{C}$. Apesar do incremento na T_g , estes valores foram estatisticamente iguais de acordo com testes de *Fisher LSD* a 5% de significância. Assim, com o objetivo de conhecer melhor a maneira como o etanol absorvido pelo PVDF atuou em suas cadeias poliméricas, a E_a da T_g foi determinada. Conforme mostra a Tabela 2, houve um aumento significativo na E_a do material envelhecido por 1 mês no etanol a 60°C, comparativamente ao material virgem. Esse aumento foi

confirmado pelo teste de *Fisher LSD* da Tabela 3 e isso revela uma maior sensibilidade da E_a comparativamente à T_g quanto à presença do fluido na fase amorfa. Este etanol absorvido pode realizar ligações de hidrogênio consigo mesmo e com os átomos de flúor do PVDF, elevando dessa forma a energia de ativação da transição vítrea, a qual passou de cerca de 113 KJ/mol (PVDF virgem) para cerca de 133 KJ/mol (PVDF após 1 mês de envelhecimento no etanol a 60°C). Os valores de E_a obtidos são comparáveis com a energia de ativação do PVDF calculada por Freire (2007) [12]. Testes para maiores tempos de envelhecimento também estão sendo conduzidos para complementar o entendimento dos fenômenos elucidados.

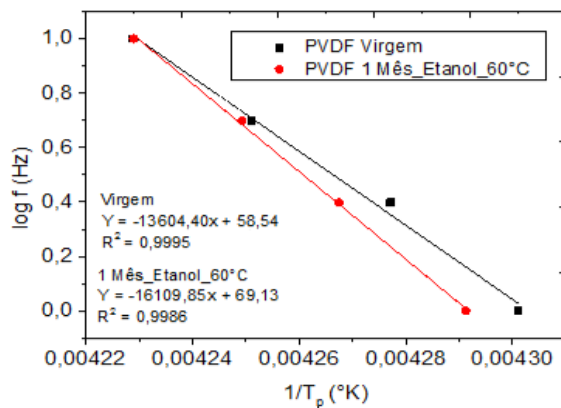


Tabela 2 – Valores de E_a relativos à transição vítrea do PVDF com e sem envelhecimento em etanol a 60°C.

Material	Energia de ativação da T_g (KJ/mol)
PVDF virgem	113,42 ± 9,60 (8,46)
PVDF envelhecido 1 mês a 60°C	133,58 ± 2,66 (1,99)

Tabela 3 – Teste de *Fisher LSD* para a variável energia de ativação (E_a) da T_g do PVDF envelhecido.

Cell No.	Grupo		
		{1}	{2}
1	PVDF virgem	113,42	0,024834
2	PVDF 1 Mês Etanol	0,024834	

Figura 3 – Determinação dos valores de energia de ativação na T_g para o PVDF não envelhecido e envelhecido durante 1 mês em etanol combustível a 60°C.

Conclusões

Os resultados das caracterizações indicaram que o PVDF absorveu etanol segundo uma cinética Fickiana. O ganho de massa verificado foi baixo e seu valor atingiu apenas 1,21 ± 0,01% na saturação. Houve um aumento de X_c em função do tempo de envelhecimento, porém, a estrutura cristalina do material foi preservada. Apesar do aumento de X_c ter sido estatisticamente significativo, isso não impactou sobre E' , o qual teve seu valor reduzido em 16,7% após o envelhecimento por 1 mês no etanol a 60°C. Essa redução foi atribuída ao inchamento e ao efeito plastificante que o etanol exerceu sobre o PVDF, o que diminui a sua rigidez molecular.

Agradecimentos

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. Alchikh, C. Fond, Y. Frère, H. Pelletier, *J. Mater. Sci.*, 2010, 45, 2311.
2. S. Castagnet, J. L. Gacougnolle, P. Dang, *Mater. Sci. Eng., A*, 2000, 276, 152.
3. J. F. V. Mano, A. M., S. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, *et al.*, *Mater. Sci. Eng., A*, 2004, 370, 336.
4. S. Lanceros-Mendez, A. G. Rolo, J. G. Rocha, *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 122, 87.
5. A. R. Moreira, Z. Panossian, G. M. Bragagnolo, *et al.*, *Alcoolbrás*, 2010, 128, 42 (2010).
6. M. S. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 2008.
7. R. M. Bakeer, L. K. Guice, V. F. Sever, *et al.*, *Tunn. Undergr. Sp. Technol.*, 2005, 20, 452.
8. M. A. De Paoli in *Degradação e estabilização de polímeros*, Ed.; Artliber, São Paulo, 2009, 1-286.
9. J. J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Ed.; Clarendon Press, Oxford, 1975, 44-68.
10. S. V. Canevarolo Jr. in *Técnicas de caracterização de polímeros*, Ed.; Artliber, São Paulo, 2009, 1-448.
11. M. E. Leyva, G. O. Barra, B. G. Soares, *Polim.: Cienc. Tecnol.*, 2003, 12, 197.
12. E. Freire, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2007.