



EFEITO DO ENVELHECIMENTO E DA GERAÇÃO DE “WHITENING” NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PVDF

Edwilson Moreira de Barros Junior

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: Célio Albano da Costa Neto
Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro
Outubro de 2017

EFEITO DO ENVELHECIMENTO E DA GERAÇÃO DE “WHITENING” NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PVDF

Edwilson Moreira de Barros Junior

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. Célio Albano da Costa Neto, Ph. D.

Prof. Carlos Magluta, D. Sc.

Eng. Érica Gervasoni Chaves, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
OUTUBRO DE 2017

Barros Junior, Edwilson Moreira de

Efeito do envelhecimento e da geração de “whitening”
no comportamento mecânico do PVDF / Edwilson Moreira de
Barros Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 55 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Célio Albano da Costa Neto

Marysilvia Ferreira da Costa

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

Referências Bibliográficas: p. 44 – 48.

1. *Whitening*. 2. PVDF. 3. Envelhecimento. 4. Petróleo. I.
Costa Neto, Célio Albano da *et al.* II. Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais. III. Título.

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Edwilson Moreira e Maria Regina, a minha irmã Roberta de Barros, por sempre me incentivarem a buscar novos conhecimentos e a minha esposa Suhyanan Fins por seu estímulo aos meus estudos.

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

EFEITO DO ENVELHECIMENTO E DA GERAÇÃO DE “WHITENING” NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PVDF

Edwilson Moreira de Barros Junior

Outubro/2017

Orientadores: Célio Albano da Costa Neto

Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O polifluoreto de vinilideno(PVDF) é um polímero com elevada resistência química e mecânica e, por este motivo, está sendo amplamente utilizado na composição de linhas flexíveis aplicadas na produção de petróleo *offshore*, agindo como uma camada de estanqueidade. A ocorrência de *whitening* é frequentemente observada no PVDF, sendo este caracterizado pela formação de regiões esbranquiçadas e que está associado ao processo de cavitação (formação de microvazios). Este trabalho tem como objetivo o estudo do efeito do envelhecimento em petróleo do PVDF em 30, 90 e 180 dias a 80 °C e da geração de *whitening* que foi gerado através de ensaios de tração por carregamento cíclico. Corpos de prova foram envelhecidos em petróleo antes e após a geração do efeito *whitening* e para fins comparativos um grupo de corpos de prova não sofreu a geração de *whitening*, apenas foram envelhecidos. Para avaliação do comportamento mecânico foram realizados ensaios de tração e para análise da cristalinidade foram utilizadas técnicas de difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia de infravermelho.

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

EFFECT OF AGING AND GENERATION OF WHITENING ON MECHANICAL
BEHAVIOR OF PVDF

Edwilson Moreira de Barros Junior

October/2017

Advisors: Célio Albano da Costa Neto
Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgy and Materials Engineering

The polyvinylidene (PVDF) is a polymer with high chemical and mechanical resistance, for this reason is being largely used in the composition of flexible pipes used in petroleum production offshore, acting as sealing layer. One effect named whitening can appear in the material, being characterized by the formation of whitened regions and is associated with cavitation process (growth of microvoids). This work has the objective of studying the effect of PVDF aging in petroleum during 30, 90 and 180 days at 80 ° C and the generation of whitening that was generated by traction tests by cyclic loading. Test specimens were aged in petroleum before and after the generation of the whitening effect and for comparative purposes a group of specimens did not undergo generation of whitening, just been aged. To evaluate the mechanical behavior, tensile tests were carried out and X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy were used for crystallinity analysis.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 PVDF.....	3
2.1.1 Fases do PVDF	4
2.1.2 Características e aplicações do PVDF	5
2.2 Linhas flexíveis	5
2.2.1 Finalidade das camadas das linhas flexíveis.....	7
2.3 Danos estruturais nas linhas flexíveis	8
2.4 Cavitação/efeito <i>whitening</i>	9
2.5 Tração	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1 Corpos de prova.....	13
3.2 Processo de geração de danos.....	13
3.3 Processo de envelhecimento.....	14
3.4 Geração do efeito <i>whitening</i> por carregamento cíclico.....	15
3.5 Ensaio de tração.....	16
3.6 Caracterização do material.....	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
4.1 Ensaio do material nas condições 1(NET) e 3(ET).....	18
4.2 Ensaio para geração do efeito <i>whitening</i>	22
4.3 Ensaio do material nas condições 2(NECT) e 4(ECT).....	24
4.4 Ensaio do material na condição 5(CET).....	28
4.5 Comparações entre os ensaios de tração.....	31

4.6 Resultados obtidos por DRX.....	34
4.7 Resultados obtidos por DSC.....	38
4.8 Resultados obtidos por FTIR.....	39
5 CONCLUSÕES.....	42
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	43
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
ANEXO 1- Gráficos de tensão x deformação para as condições adotadas.....	49
ANEXO 2: Tabelas de valores de módulo de elasticidade, tensão e deformação no escoamento das condições adotadas.....	54

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química do PVDF.....	3
Figura 2: Esquemático de linhas flexíveis	6
Figura 3: Exemplo típico da estrutura de linha flexível.....	7
Figura 4: Comparação da região de branqueamento conforme a temperatura.....	10
Figura 5: Tubo de PVDF.....	13
Figura 6: Dimensões do corpo de prova segundo a ISO-527 e modelo 1BA, sendo $L=60\text{mm}$, $L_0=25\text{mm}$, $l_1=30\text{mm}$, $l_2=58\text{mm}$, $l_3=75\text{mm}$, $h=2\text{mm}$, $b_1=5\text{mm}$, $b_2=10\text{mm}$ e $r=30\text{mm}$	13
Figura 7: (a) Suporte de vidro para os corpos de prova, (b) Frasco para envelhecimento dos corpos de prova e (c) Banho termostático.	15
Figura 8: (a) Corpo de prova de PVDF não envelhecido, (b) Corpo de prova de PVDF envelhecido 30 dias, (c) Corpo de prova de PVDF envelhecido 90 dias e d) Corpo de prova de PVDF envelhecido 180 dias.....	18
Figura 9: Gráfico de Tensão x Deformação representativo para as condições 1(NET) e 3(ET)	19
Figura 10: Gráfico da média do módulo de elasticidade x tempo de envelhecimento para as condições 1(NET) e 3(ET).....	20
Figura 11: Gráfico da média da tensão no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 1(NET) e 3(ET).....	21
Figura 12: Gráfico da média da deformação no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 1(NET) e 3(ET).....	21
Figura 13: (a) Corpo de prova de PVDF não envelhecido sem <i>whitening</i> , (b) Corpo de prova de PVDF não envelhecido com <i>whitening</i>	23
Figura 14: (a) Corpo de prova de PVDF envelhecido 30 dias e depois gerado <i>whitening</i> , (b) Corpo de prova de PVDF envelhecido 90 dias e depois gerado <i>whitening</i> , (c) Corpo de prova de PVDF envelhecido 180 dias e depois gerado <i>whitening</i>	23

Figura 15: (a) Corpo de prova de PVDF gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 30 dias, (b)Corpo de prova de PVDF gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 90 dias, (c) Corpo de prova de PVDF gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 180 dias.....	24
Figura 16: Gráfico de Tensão x Deformação representativo para as condições 2(NECT) e 4(ECT).....	25
Figura 17: Gráfico da média do módulo de elasticidade x tempo de envelhecimento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).....	32
Figura 18: Gráfico da média da tensão no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 2(NECT) e 4(ECT)	27
Figura 19: Gráfico da média da deformação no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).....	27
Figura 20: Gráfico de Tensão x Deformação representativo para a condição 5(CET)...	28
Figura 21: Gráfico da média do módulo de elasticidade x tempo de envelhecimento para a condição 5(CET)	29
Figura 22: Gráfico da média da tensão no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para a condição 5(CET).....	30
Figura 23: Gráfico da média da deformação no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para a condição 5(CET)	30
Figura 24: Gráfico comparativo da média do módulo de elasticidade versus tempo de envelhecimento.	31
Figura 25: Gráfico comparativo da média da tensão no limite de escoamento versus tempo de envelhecimento.....	33
Figura 26: Gráfico comparativo da média da deformação no limite de escoamento versus tempo de envelhecimento.	34
Figura 27: Difratoograma de Raio-X para o material não envelhecido e envelhecido (30,90 e 180 dias).....	35
Figura 28: Difratoograma de Raio-X para o material não envelhecido e gerado <i>whitening</i> e o material envelhecido (30,90 e 180 dias) e depois gerado <i>whitening</i>	35

Figura 29: Difratoograma de Raio-X para o material gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido (30,90 e 180 dias).....	36
Figura 30: Espectros de FTIR para o material não envelhecido e envelhecido (30,90 e 180 dias).....	39
Figura 31: Espectros de FTIR para o material não envelhecido e gerado <i>whitening</i> e o material envelhecido (30,90 e 180 dias) e depois gerado <i>whitening</i>	40
Figura 32: Espectros de FTIR para o material gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido (30,90 e 180 dias).....	40

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do PVDF 60512.....	4
Tabela 2: Média e desvio padrão do módulo de elasticidade, tensão e deformação no limite de escoamento para as condições 1(NET) e 3(ET).....	20
Tabela 3: Média e desvio padrão do módulo de elasticidade, tensão e deformação no limite de escoamento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).....	26
Tabela 4: Média e desvio padrão do módulo de elasticidade, tensão e deformação no limite de escoamento para a condição 5(CET).....	29
Tabela 5: Resultados das análises de DRX.....	36
Tabela 6: Resultados das análises de DSC.....	38

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma avançada tecnologia na área de produção de petróleo aplicada na construções de plataformas cada vez mais modernas. Atualmente, o grande centro das atenções é a camada pré-sal, que se estende pelas Bacias do Espírito Santo, Campos e Santos e proporcionou um aumento da produção de petróleo de 42 mil barris por dia no ano de 2009, para mais de um milhão de barris por dia em 2016, segundo dados da Petrobras[1].

A camada pré-sal está localizada a sete mil metros de profundidade abaixo da lâmina d'água, o que torna o ambiente para exploração bastante hostil e exige que materiais empregados em equipamentos e acessórios sejam bastante resistentes a grandes variações de pressão e temperatura, assim como a grande movimentação das correntes marítimas[2].

Para produção *offshore* são utilizadas pela Petrobras, as chamadas linhas flexíveis, pois permitem modificações de arranjo submarino sem impactos significativos no cronograma de implantação de projetos *offshore* e possibilitam sua reutilização em outros projetos[2].

Linhas flexíveis são utilizadas para o transporte do petróleo e gás desde o poço até a superfície da plataforma. Estas linhas são formadas por diferentes camadas, sendo uma delas formada por um material polimérico responsável por manter a estanqueidade durante o processo de produção *offshore*. Atualmente, os materiais mais utilizados para essa função são a poliamida 11 e o Poli (fluoreto de vinilideno) (ou PVDF), sendo este último empregado quando as condições de produção ocorrem em temperaturas mais elevadas porque possui uma maior resistência química e mecânica para ser utilizado em condições mais severas.

Ao longo do tempo foi observado que o PVDF pode sofrer o denominado efeito *whitening*, caracterizado pelo aparecimento de uma região esbranquiçada no material, ocasionada pela nucleação de microvazios, conhecido como processo de cavitação[3].

O estudo do efeito *whitening* e sua influência no comportamento mecânico e na cristalinidade do PVDF associado ao envelhecimento do material por contato direto com o petróleo é de extrema importância para se prever o comportamento do PVDF nas linhas flexíveis. Logo, poderiam ser programadas manutenções preventivas para que pudessem ser evitados desastres que causem danos tanto ao homem como ao meio ambiente.

O objetivo deste estudo foi de avaliar o efeito do envelhecimento em petróleo e geração de *whitening* em corpos de prova de PVDF e seus efeitos nas propriedades mecânicas relacionadas aos ensaios de tração e na cristalinidade do material.

Nesta dissertação, foram analisados os efeitos causados pelo *whitening* gerado por carregamento cíclico (tração-tração) e pelo tempo de envelhecimento em petróleo a 80°C, por períodos de 30, 90 e 180 dias. Grupos de corpos de prova de PVDF foram submetidos a cinco condições diferentes conforme listadas abaixo.

- Condição 1: Corpos de prova de PVDF não envelhecidos foram testados em tração. Codificado como NET (Não envelhecido e tracionado).
- Condição 2 :Corpos de prova de PVDF não envelhecidos foram ciclados e depois testados em tração. Codificado como NECT (Não envelhecido, ciclado e tracionado)
- Condição 3: Corpos de prova de PVDF foram envelhecidos por imersão em petróleo e, em seguida, testados em tração. Codificado como ET (envelhecido e tracionado).
- Condição 4: Corpos de prova foram envelhecidos por imersão em petróleo e, em seguida, submetidos a carregamento cíclico com a finalidade de gerar cavidades no material (efeito *whitening*). Subsequentemente, ensaios de tração foram realizados. Codificado como ECT (Envelhecido, ciclado e tracionado).
- Condição 5: Corpos de prova foram submetidos a carregamento cíclico até a obtenção de *whitening* e, em seguida, foram envelhecidos por imersão em petróleo; por fim, ensaiados em tração. Codificado como CET (Ciclado, envelhecido e tracionado).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PVDF

O PVDF é um polímero termoplástico fluorado de estrutura química linear, constituído pela alternância de grupos CH₂ e CF₂ ao longo da sua cadeia principal (Figura 1). Seu peso molecular é da ordem de 10⁵g/mol, correspondendo a 2000 unidades de repetição. Dentre suas propriedades está a elevada resistência química e mecânica[3].

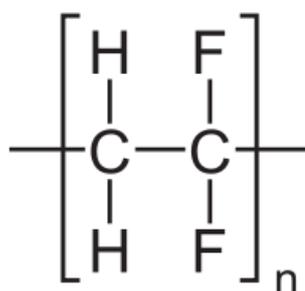


Figura 1: Estrutura química do PVDF.

A cristalização do PVDF forma esferulitos, (estruturas esféricas) constituídas de pilhas de lamelas, alternando-se entre material amorfo e cristalino, que crescem para fora a partir de um centro comum durante a cristalização. Estas lamelas têm tipicamente 0,01 μm de espessura e 0,1 μm de comprimento, dependendo das condições de cristalização[4].

A temperatura de transição vítrea do PVDF é de cerca de -40°C e a temperatura de fusão encontra-se na faixa de 165 a 189°C, sendo que o processamento pode ser realizado por técnicas comuns como extrusão, injeção ou compressão. O grau de cristalinidade desse polímero semicristalino pode variar de 30% a mais que 70% dependendo do método de preparação[5]. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades típicas do PVDF 60512.

Tabela 1: Propriedades do PVDF 60512 (Adaptado de [6]).

Propriedades	Valor	Norma adotada ASTM
Peso específico	1,75-1,80 g/cm ³	D 792
Ponto de fusão	170-174°C	D 3418
Tg	-40°C	D 4065
Tensão de escoamento	36-56 MPa	D 638
Tensão de ruptura	36-59 MPa	D 638
Elongação de ruptura	25-500 %	D 638
Absorção de água	Menor que 0,04%	D 570
Módulo de elasticidade na tração	1000-1400 MPa	D 638

2.1.1 Fases do PVDF

O PVDF apresenta quatro diferentes fases cristalinas que variam conforme as condições de preparação do polímero, sendo elas: alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), que podem ser alteradas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica[7].

A fase α é utilizada quando a finalidade do PVDF é principalmente resistência mecânica e pode ser obtida por cristalização do fundido e posteriormente submetido a um intenso resfriamento. A partir da fase α , podem ser obtidas as outras fases pelo uso de energia térmica, mecânica ou elétrica. Além da mudança de fase, podem ocorrer também mudanças na orientação dos dipolos devido ao campo elétrico externo, dando assim as características do material[7].

A fase β pode ser obtida por estiramento mecânico. As amostras na fase β quando estiradas, apresentam fase orientada em qualquer que seja a temperatura de estiramento, desde que esteja abaixo da temperatura de fusão.

A fase γ é obtida a partir de uma solução de dimetilformamida e dimetilacetamida e possui ponto de fusão maior que das fases α e β . A fase δ é obtida através da fase α , usando um campo elétrico que provoca um dipolo elétrico invertido nas cadeias[8].

2.1.2 Características e aplicações do PVDF

A definição das características de um material polimérico irá depender da sua massa molar, das irregularidades que possam ser encontradas ao longo da cadeia e do tipo de cristalização a qual foi submetido, dependendo do processo de resfriamento adotado.

O PVDF tem uma excelente estabilidade térmica, podendo ser processado em uma temperatura entre 185°C e 260°C sem nenhuma alteração de cor. Pode ser usado de 60°C até 160°C. Acima de 260°C o produto apresenta uma coloração amarela e depois marrom. Somente a partir de 380°C ocorre liberação do fluoreto de hidrogênio por rápida decomposição[9].

O PVDF possui diversas aplicações em diferentes setores da indústria, como por exemplo em revestimentos de fios de computador, cabos, em equipamentos de separação como filtros e membranas, em bombas, válvulas, tanques e trocadores de calor. O PVDF também vem sendo aplicado na indústria farmacêutica e de alimentos em tubulações de água devido ao fato de ser atóxico.

O PVDF tem como principal destaque a aplicação na indústria de extração de petróleo e gás, como camada de estanqueidade das linhas flexíveis. O PVDF foi um substituto da poliamida 11, que sofre degradação quando expostos a ambientes corrosivos e a altas temperaturas (acima de 80°C) [10]. Por atender as necessidades dos ambientes cada vez mais severos de produção *offshore*, como é o caso do cenário atual da camada pré-sal, o PVDF está sendo amplamente empregado neste setor.

2.2 Linhas flexíveis

Linhas flexíveis são tubulações que permitem que o óleo e o gás possam ser transportados desde os poços de petróleo até a superfície de um navio ou plataforma, para vasos de pressão onde ocorre o processo de separação entre o óleo, gás e água. O óleo é acumulado em tanques de carga, o gás é exportado para terra e a água é tratada e retorna ao mar[10].

As linhas flexíveis têm a capacidade de resistir às condições severas encontradas no fundo do mar, como o peso da coluna de água, a corrosão causada pelo gás que pode conter H_2S , CO_2 em estado supercrítico, entre outros, a mudanças de temperatura e pressão e o fluido passando em seu interior. O trecho da linha flexível que é considerada estática, está apoiada no solo marinho, sendo classificada como *flowline*. A parte dinâmica da linha flexível é a que está em uma posição suspensa até a superfície, esta é chamada de *riser*[11].

Na Figura 2, pode ser observado uma configuração que apresenta as linhas flexíveis conectadas aos poços de petróleo e ao navio.

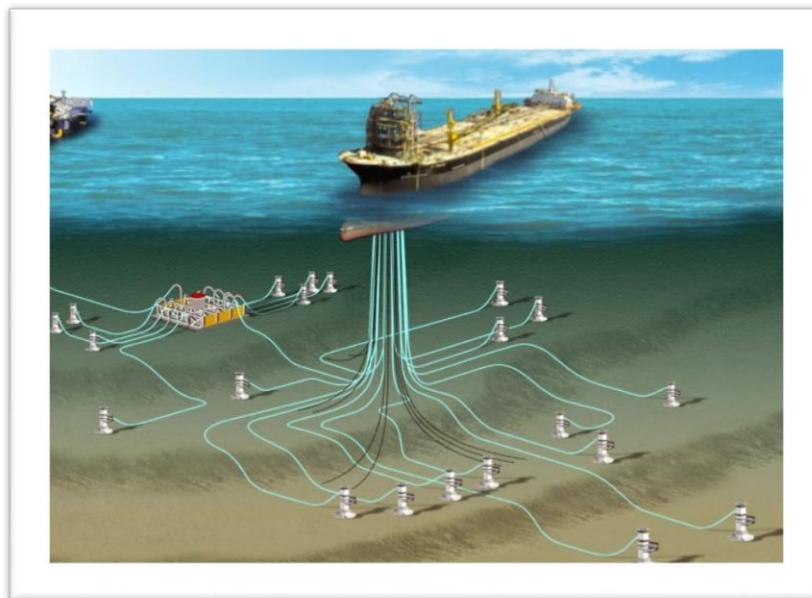


Figura 2: Esquemático de linhas flexíveis[10]

A principal característica construtiva de uma linha flexível é a sua composição em múltiplas camadas, metálicas e poliméricas, montadas alternadamente de forma independente, como pode ser observado na Figura 3.



Figura 3: Exemplo típico da estrutura de linha flexível[12]

2.2.1 Finalidade das camadas das linhas flexíveis

Carcaça - A função principal da carcaça interna é suportar a camada polimérica de pressão e prevenir o colapso do tubo quando houver pressões aplicadas pelo meio externo (colapso). A carcaça interna é fabricada a partir de uma fita de aço inoxidável. O material usualmente utilizado é o aço inoxidável AISI 304L/316L[12].

Barreira de pressão - Esta camada fornece estanqueidade à linha flexível, evitando o vazamento dos fluidos que são transportados no seu interior. É constituída por tubo polimérico sobre a carcaça interna e evita a corrosão das camadas mais externas por contato com o fluido. Os polímeros mais comumente utilizados são a PA-11, PA-12 e PVDF e esta escolha irá depender das condições do ambiente que a linha flexível estiver inserida[12].

Armadura de pressão intertravada – Tem a finalidade de elevar a resistência da linha flexível para suportar a pressão do fluido que está sendo escoado. Normalmente é utilizada também uma outra camada denominada armadura de pressão de segurança, para assegurar uma maior resistência a pressão interna de operação. O material mais convencionalmente utilizado é o aço carbono[12].

Armaduras de tração (externa e interna) - Essas camadas têm como finalidade resistir as cargas axiais e a torção. As armaduras são constituídas por arames de aço que

possuem um elevado teor de carbono que são capazes de resistir aos elevados níveis de tensões nas quais estas camadas podem ser submetidas[12].

Camada ou Capa Externa- Tem a função de resistir aos danos mecânicos e evitar a corrosão e abrasão [12].

Proteção Anti-Abrasiva - Como o próprio nome já diz, é aplicada para proteger contra a abrasão, caso exista a presença de muitos corais na área em que a linha flexível estará localizada [13].

2.3 Danos estruturais nas linhas flexíveis

A integridade das linhas flexíveis é uma questão considerada extremamente importante, pois o rompimento de apenas uma linha pode ocasionar um desastre ambiental de grandes proporções. Ao longo do tempo, as linhas flexíveis começam a sofrer o processo de envelhecimento que pode afetar diretamente a sua estrutura.

De acordo com a experiência adquirida pela Petrobras, as maiores causas de falha de linhas flexíveis são[13]:

- Ruptura dos arames das armaduras de tração por fadiga na região dos conectores.
- Comprometimento da estanqueidade da camada plástica interna devido à degradação da mesma.
- Corrosão da armadura de pressão e da carcaça intertravada.

Como o foco desta dissertação é o PVDF, serão abordados os danos causados na camada plástica interna que é constituída por esse polímero. A camada constituída pelo PVDF, como já dito anteriormente, é responsável pela contenção do fluido transportado no interior da linha flexível. Por este motivo, sofre o desgaste produzido pela exposição aos hidrocarbonetos e variações de temperatura e pressão.

Durante a partida ou parada de unidades operacionais podem ocorrer variações de tensões na camada polimérica das linhas flexíveis. De acordo com SOUSA et. al[14], com a elevação da temperatura ocorre uma redução das tensões máximas que as linhas

flexíveis podem suportar, provocando trincas no material, que poderão atingir a camada polimérica. O contato contínuo do petróleo e do gás nas linhas flexíveis durante a produção *offshore* e o progressivo envelhecimento e deformação da camada plástica interna que é composta pelo PVDF, pode provocar o aparecimento do denominado efeito *whitening* que pode acarretar em perda de suas propriedades e colocar em risco a segurança do homem e do meio ambiente.

2.4 Cavitação /efeito *whitening*

O processo de cavitação é observado durante a deformação em muitos polímeros semicristalinos como é o caso do PVDF. Se as lamelas cristalinas que constituem o polímero são de baixa espessura (pouco resistentes), com um aumento de força é mais fácil ativar mecanismos de deslocamento de deformação plástica de lamelas. Nesse caso, a deformação prossegue sem cavitação[15].

No caso das lamelas cristalinas serem mais espessas (mais resistentes), a barreira para a sua deformação aumenta, favorecendo a movimentação e quebra de lamelas na fase amorfa, dando início a cavitação do material. Logo, os microvazios começam a ser nucleados e ao redor desses, ocorre a relaxação de tensão, ocasionando mudanças de volume e porosidade no material[15].

A temperatura de deformação e a taxa de deformação influenciam na formação de microvazios e estes são gerados em pontos onde se desenvolve um estado local tridimensional de tensão. Inicialmente, os microvazios são orientados perpendicularmente à direção da deformação, contudo, com o alongamento crescente, tornam-se orientados ao longo da direção de deformação[16].

O branqueamento (efeito *whitening*) é um sinal visual da cavitação e é causado pela dispersão da luz nas microcavidades formadas no material[16]. O entendimento desse processo, bem como seu efeito nas propriedades mecânicas de interesse, é de grande importância à aplicação dos polímeros usados na engenharia.

Na maioria das vezes, o efeito *whitening* pode ser observado sem a necessidade de nenhum equipamento especial. Na Figura 4, pode ser observado a formação do efeito

whitening tanto a 20 °C, onde o branqueamento fica mais evidenciado, como em uma temperatura mais baixa (-10°C), onde este efeito fica restrito somente próximo à região onde ocorreu a fratura do material.

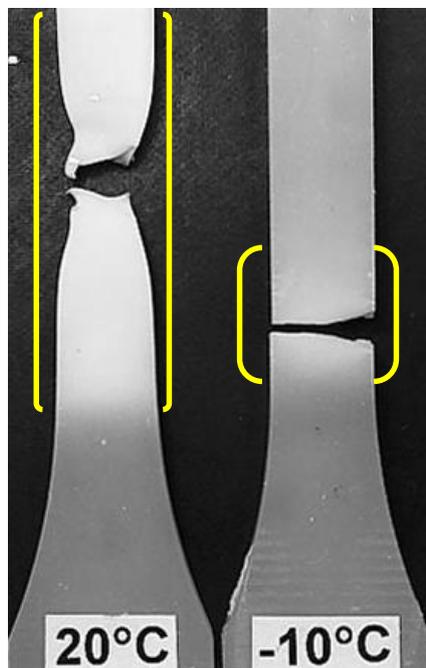


Figura 4: Comparação da região de branqueamento conforme a temperatura. Adaptado de [17]

CASTAGNET[18], BRUSSELLE-DUPEND et al.[19] e QUATRAVAUX et al.[20] realizaram testes de tração em corpos de prova de PVDF e observaram o aparecimento do efeito *whitening*. Os autores associaram esse fenômeno a ocorrência da cavitação, ou seja, nucleação e crescimento de microcavidades, o que resulta em grande mobilidade das cadeias da fase amorfa.

LAURENTINO[21] analisou amostras de PVDF expostas a CO₂ supercrítico em diferentes condições e observou alteração na coloração das amostras, caracterizada por um branqueamento, o qual identificou como efeito *whitening*. Segundo o autor, esse processo pode ter sido causado pelos vazios deixados no interior do material após a saída do CO₂.

MAIA e DE PAOLI [22] utilizaram amostras de polipropileno envelhecidas por exposição à radiação solar e em equipamento de envelhecimento acelerado dotado de uma lâmpada de xenônio. Quando as amostras começaram a embranquecer foi verificada a formação de fissuras superficiais. GALESKI[23] e BOGER et al.[24] não envelheceram

o polipropileno, mas realizaram ensaios de tração e notaram uma região esbranquiçada e posteriormente geração de fissuras no material.

CASTAGNET et al.[25] estudaram a relação entre a taxa de deformação e o processo de cavitação. Quando a taxa de deformação diminuiu, a quantidade total de cavidades criadas foi menor.

KAUSCH et. al[26] e KITAGAWA et al [27] em seus estudos concluíram que a separação entre as lamelas da estrutura cristalina, em polímeros semicristalinos, pode resultar no branqueamento da amostra durante ensaio de tração devido a formação de cavitação ou microvazios na parte amorfa. Perceberam que alguns fatores influenciam neste processo, como por exemplo o tipo de estrutura inicial e as condições de deformação (taxa de deformação, tensão e temperatura). A temperatura elevada favorece a nucleação de microcavidades, gerando maior branqueamento na amostra. Dependendo da taxa de deformação e da tensão aplicada, as cadeias podem apresentar mudanças em sua estrutura, provocada por rotação de moléculas na parte amorfa que causa separação entre as lamelas.

PAWLAK[28] e ADDIEGO et al.[29] discutiram sobre a cavitação em polietileno. Os autores dizem que quando a temperatura de deformação aumenta ou a taxa de tensão diminui, torna favorável o mecanismo de nucleação de microvazios no material. HUMBERT et al.[30] estudaram a dependência da deformação em relação a parte cristalina do polietileno. Os autores dizem que existe uma espessura crítica das estruturas lamelares na qual a cavitação é mais provável de acontecer, que seria acima de 12 nm.

DIJKSTRA et al.[31] analisou a deformação de polipropileno a 50° C e evidenciou que os microvazios aparecem no material quando a mobilidade das cadeias é insuficiente para permitir a deformação lamelar.

2.5 Tração

As cadeias de um material polimérico, quando são submetidas ao processo de carregamento em tração uniaxial tem sua conformação alterada, provocada por rotação de moléculas ou extensão de cadeias. Quando a tensão é removida, uma parte das cadeias que sofreram deformação recuperam sua estrutura inicial imediatamente, sendo que uma parte retorna ao seu estado inicial ao longo do tempo e outra parte pode não retornar.

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos normalmente dependem da taxa de deformação na qual os ensaios são realizados e também são fortemente influenciados pela temperatura.

LAIARINANDRASANA et al.[32] apresentaram em seus trabalhos a existência de uma relação do módulo de elasticidade para o PVDF, em diferentes temperaturas e taxas de deformação, onde o módulo de elasticidade apresenta uma forte dependência com a temperatura e taxas impostas. A tensão máxima para o PVDF, no limite de escoamento, aumenta para temperaturas menores quando ensaiado com a mesma taxa de deformação. Foi proposto um modelo de mecânica de meios porosos capaz de simular a evolução da porosidade a diferentes temperaturas no PVDF.

Em um trabalho publicado por DEMAUIR[33], o autor realizou ensaios de tração em corpos de prova de PVDF virgem e após a geração do efeito *whitening* formado por carregamentos cíclicos em tração com controle de deslocamento de travessão. O autor observou que o módulo de elasticidade dos materiais com *whitening* aumentou em relação ao virgem.

TARAVEL-CONDAT e EPSZTEIN[34] em seus estudos, fizeram a exposição de amostras de PVDF a uma mistura rica em CO₂, com temperaturas até 90°C e pressão entre 400 e 600 bar. Essa exposição foi realizada ao longo de 6 meses e o módulo de elasticidade sob tração foi medido todos os meses. Houve uma redução do módulo de elasticidade do PVDF virgem quando comparado ao exposto a mistura de CO₂. Todavia, entre as amostras expostas ao CO₂, mesmo em pressões variando entre 400 e 600 bar, não houve redução significativa do módulo de elasticidade. O impacto do efeito *whitening* no módulo de elasticidade irá depender da forma como o *whitening* foi gerado no material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de um tubo extrusado fabricado em PVDF comercial (copolímero) utilizado em linhas flexíveis (Figura 5). Este tipo de PVDF não possui adição de plastificantes.



Figura 5: Tubo de PVDF

A usinagem dos corpos de prova foi realizada no sentido horizontal e utilizando dimensões segundo a norma ISO-527 tipo 1BA, conforme a Figura 6. Os corpos de prova foram avaliados visualmente para detecção de possíveis defeitos superficiais (por exemplo, as ranhuras) que podem causar concentradores de tensão e provocar interferências nos resultados a serem obtidos.

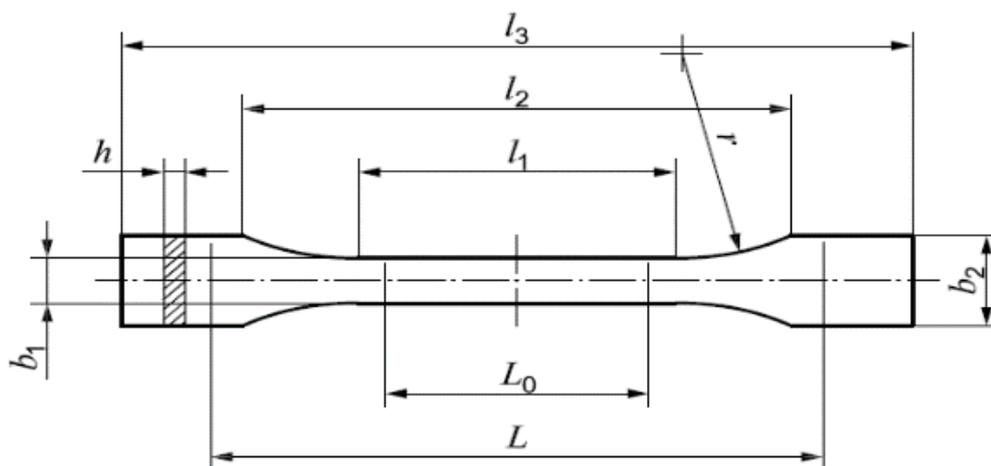


Figura 6: Dimensões do corpo de prova segundo a ISO-527 e modelo 1BA, sendo $L=60\text{mm}$, $L_0=25\text{mm}$, $l_1=30\text{mm}$, $l_2=58\text{mm}$, $l_3=75\text{mm}$, $h=2\text{mm}$, $b_1=5\text{mm}$, $b_2=10\text{mm}$ e $r=30\text{mm}$.

3.2 Processo de geração de danos

A geração de danos no material foi induzida através de imersão do mesmo em petróleo e por ciclagem mecânica. A variação foi basicamente na ordem de acontecimentos, isto é, para um lote de corpos de prova houve primeiro o envelhecimento por imersão e depois por ciclagem; enquanto que para outro houve a inversão desta ordem. Houve também um lote de corpos de prova que sofreu apenas a imersão em petróleo. Ao cabo, todos foram ensaiados em tração.

Um resumo das condições adotadas estão relacionadas a seguir. Para cada condição foram utilizados três corpos de prova.

- Condição 1 - NET (Não envelhecido e tracionado) - Corpos de prova de PVDF não envelhecidos foram testados em tração.
- Condição 2 - NECT (Não envelhecido, ciclado e tracionado) - Corpos de prova de PVDF não envelhecidos foram ciclados e depois testados em tração.
- Condição 3- ET (envelhecido e tracionado) - Corpos de prova de PVDF foram envelhecidos por imersão em petróleo e, em seguida, testados em tração.
- Condição 4- ECT (Envelhecido, ciclado e tracionado) - Corpos de prova foram envelhecidos por imersão em petróleo e, em seguida, submetidos a carregamento cíclico com a finalidade de gerar cavidades no material (efeito *whitening*). Subsequentemente, ensaios de tração foram realizados.
- Condição 5- CET (Ciclado, envelhecido e tracionado) - Corpos de prova foram submetidos a carregamento cíclico até a obtenção de *whitening* e, em seguida, foram envelhecidos por imersão em petróleo; por fim, ensaiados em tração.

3.3 Processo de envelhecimento

Para o processo de envelhecimento do material foi utilizado petróleo bruto cedido pela Petrobras extraído da bacia de campos com grau API 30. Os corpos de prova foram colocados em um suporte para evitar contato entre eles (Figura 7(a)) dentro de um frasco (Figura 7(b)), no qual foi adicionado o petróleo, até que os mesmos ficassem totalmente

submersos. Posteriormente os recipientes foram fechados e colocados em um banho termostático (Figura 7(c)) em uma temperatura de 80°C. Os períodos de envelhecimento dos corpos de prova foram de 30, 90 e 180 dias, de modo a permitir uma melhor comparação da influência do processo de envelhecimento. Este procedimento foi elaborado no laboratório de LPCM/PEMM/UFRJ.



Figura 7: (a) Suporte de vidro para os corpos de prova, (b) Frasco para envelhecimento dos corpos de prova e (c) Banho termostático.

3.4 Geração do efeito *whitening* por carregamento cíclico.

O carregamento cíclico foi realizado utilizando uma máquina Servo Hidráulica MTS Flextest, com carregamentos tração-tração. O corpo de prova foi posicionado nas garras de tal forma que a distância entre elas fosse de 60 mm, aproximadamente. O atuador era deslocado de 1,6 mm, resultando em uma deformação de 2,7%, aproximadamente. A taxa de carregamento aplicada até esta deformação foi de $4,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (cerca de 6 s para atingir 2,7% de deformação). Imediatamente, foi aplicado então um carregamento cíclico com amplitude +0,5/-0,5 mm (variação entre 1,8% e 3,5% de deformação, respectivamente) frequência de 4 Hz em temperatura ambiente. Dentro deste cenário, verificou-se que o tempo de 1 hora levou ao aparecimento de *whitening*, homogeneamente distribuído nos corpos de prova. Este procedimento de geração de *whitening* foi elaborado no LPCM/PEMM/UFRJ.

Para determinação das condições ótimas de geração de *whitening*, reportadas acima, uma série de pré-testes foram realizados, onde o tempo de teste foi a única variável alterada. Ensaios com 15, 25, 35, 45 e 60 minutos foram realizados, sendo o melhor resultado o tempo relativo a 60 minutos, quando o *whitening* estava distribuído de modo uniforme em todo o corpo de prova. Para cada condição de ensaio, três corpos de prova foram testados.

3.5 Ensaios de tração

Tanto o material não envelhecido, como o envelhecido em petróleo e o ciclado foram ensaiados em tração. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ISO-527 em um equipamento universal Instron modelo 5582. A célula de carga utilizada era de 10 kN, a velocidade do travessão foi de 50 mm/min e a deformação foi medida com um sistema AVE (*Advanced Video Extensometer*), cuja base de medida de deformação foi de 25mm.

Curvas de tensão versus deformação foram obtidas através dos ensaios de tração. Para obtenção do módulo de elasticidade foi realizada uma regressão linear com coeficiente de correlação superior a 0,99, até uma deformação de aproximadamente 2%. Para a determinação dos valores de tensão no limite de escoamento foi traçada uma linha reta paralela ao trecho reto das curvas de tensão-deformação até interceptação com a curva.

3.6 Caracterização do material

Para análise da cristalinidade do material, o equipamento utilizado foi o XRD-6000 da SHIMADZU. A fonte de radiação foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542\text{Å}$), corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV. Os difratogramas obtidos foram no intervalo de ângulo de Bragg de $5^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semicontínuo. É possível obter a porcentagem de cristalinidade do material utilizando a equação 1.

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KxI_a} * 100 \quad (1)$$

Sendo, I_c e I_a referentes a intensidade do espalhamento dos picos cristalinos e da parte amorfa, respectivamente. A constante K_x é o fator de proporcionalidade para a cristalinidade do material. O K_x adotado foi igual a 1, pois não existe valor de referência para o PVDF na literatura.

A caracterização térmica do material foi feita em um equipamento DSC (Netsch Q200, software V24.4 Build 116), com faixa de temperatura de 40 °C até 200 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A entalpia de fusão do material foi obtida utilizando a primeira curva de aquecimento. Através da equação 2, é possível obter o grau de cristalinidade do material.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f\#} * 100 \quad (2)$$

Onde % X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_f é a entalpia de fusão e $\Delta H_f\#$ é a entalpia de fusão para o PVDF 100% cristalino. O valor do $\Delta H_f\#$ 100% cristalino do PVDF é 104,6 J/g, conforme encontrado na literatura [35] [36].

Foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho para a identificação de grupos funcionais do PVDF nas diferentes condições de análises abordadas nesta dissertação. Desta forma, é possível verificar se houveram mudanças nas estruturas cristalinas do material quando submetidas ao processo de envelhecimento e geração de *whitening*. Para as análises foram utilizados um espectro 100, resolução 4 cm^{-1} de 32 varreduras, com acessório ATR e operando na região de 4000 a 550 cm^{-1} .

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio do material nas condições 1(NET) e 3(ET).

Para fins comparativos, o material não envelhecido é ilustrado na Figura 8 (a). O aspecto visual do material após exposição ao petróleo nos diferentes períodos adotados nesta dissertação (30, 90 e 180 dias) estão ilustrados na Figura 8(b), (c), (d) respectivamente.



Figura 8:(a) Corpo de prova de PVDF não envelhecido, (b) Corpo de prova de PVDF envelhecido 30 dias, (c) Corpo de prova de PVDF envelhecido 90 dias e (d)Corpo de prova de PVDF envelhecido 180 dias

Para determinação dos efeitos do petróleo a 80° C sobre o PVDF, foram realizados ensaios de tração com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico do material pelas curvas de tensão versus deformação. A partir dessas curvas foi obtido o módulo de elasticidade, tensão e a deformação no limite de escoamento. Os gráficos e tabelas contendo os resultados de todos os corpos de prova utilizados em todas as condições abordadas nesta dissertação, encontram-se nos Anexos 1 e 2.

A Figura 9 mostra o gráfico, onde cada curva representa um corpo de prova do material não envelhecido e de cada período de envelhecimento (30,90 e 180 dias).

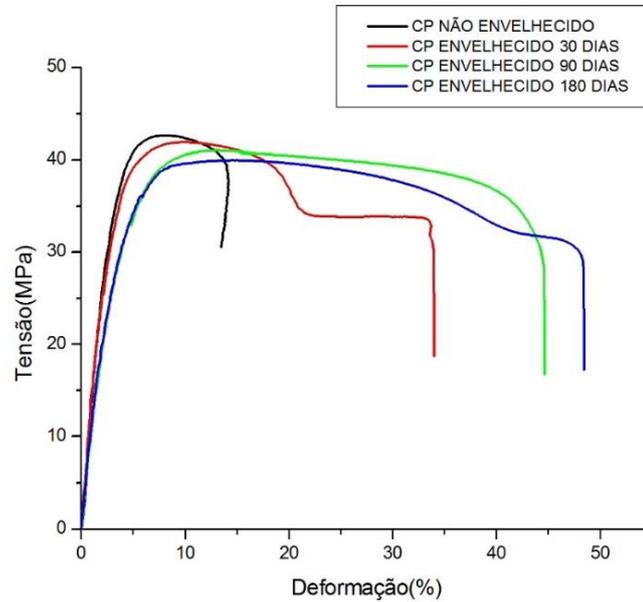


Figura 9: Gráfico de Tensão x Deformação representativo para as condições 1(NET) e 3(ET)

No gráfico pode ser observada uma grande variação na deformação na fratura. OLIVEIRA[38] também observou uma grande diferença na deformação até ruptura dos corpos de prova quando avaliou o comportamento do PVDF envelhecido em petróleo por 30,120 e 320 dias e do material não envelhecido através de ensaios de tração.

A Tabela 2 mostra os valores das médias do módulo de elasticidade, da tensão e da deformação no limite de escoamento e os respectivos desvios padrão para as condições 1(NET) e 3(ET).

Tabela 2: Média e desvio padrão do módulo de elasticidade, tensão e deformação no limite de escoamento para as condições 1(NET) e 3(ET).

PVDF	Média e desvio padrão do módulo de elasticidade(MPa)	Média e desvio padrão da tensão no limite de escoamento (MPa)	Média e desvio padrão da deformação no limite de escoamento (%)
Não envelhecido	1192 ± 58	42,4 ± 0,9	4,2± 0,2
Envelhecido 30 dias	1090 ±27	42,3 ± 1,1	5,0± 0,4
Envelhecido 90 dias	1003 ±7,8	39,7 ± 4,4	5,1± 0,2
Envelhecido 180 dias	693 ±17	39,6 ± 1,6	6,7± 0,2

As figuras 10,11 e 12 representam graficamente os dados da Tabela 2, incluindo barras de erro.

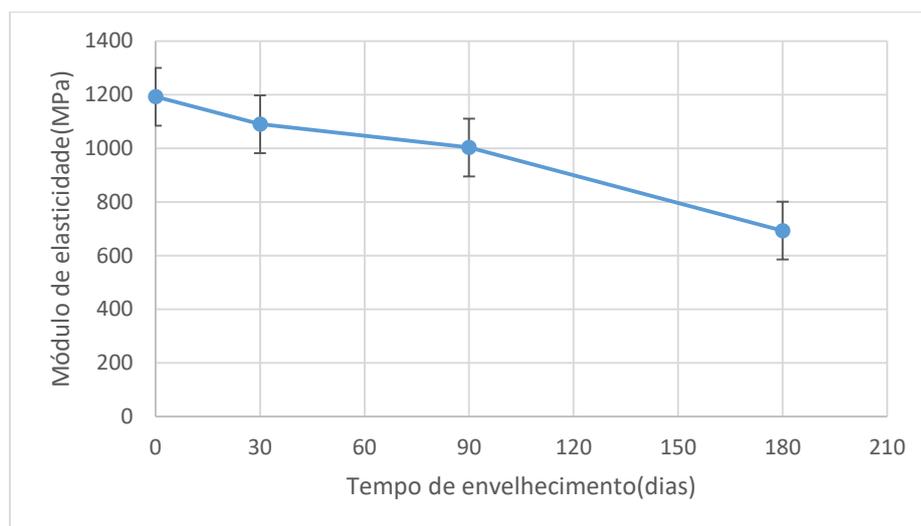


Figura 10: Gráfico da média do módulo de elasticidade x tempo de envelhecimento para as condições 1(NET) e 3(ET).

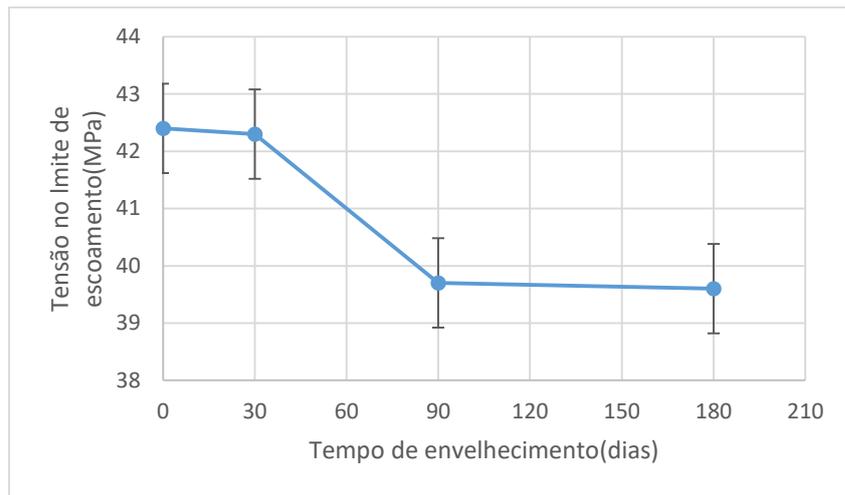


Figura 11: Gráfico da média da tensão no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 1(NET) e 3(ET).

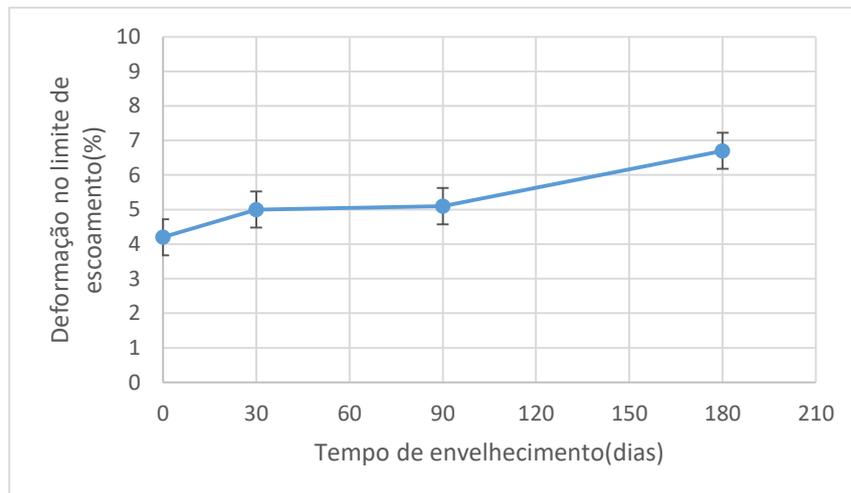


Figura 12: Gráfico da média da deformação no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 1(NET) e 3(ET).

Observa-se na Figura 10 uma diminuição das propriedades mecânicas do PVDF causada pelo contato direto com o petróleo e o tempo de envelhecimento. Houve uma redução significativa do módulo de elasticidade de 41,86% quando comparamos o material não envelhecido (1192 MPa) com o envelhecido 180 dias (693 MPa) e de 15,85% quando comparamos o material não envelhecido com o envelhecido 90 dias (1003 MPa).

Essa redução também foi evidenciada por ABREU[37]. Embora as condições de envelhecimento tenham sido diferentes, pois foi avaliado o comportamento de corpos de prova de PVDF envelhecidos em petróleo por 120 dias a 60 °C sob borbulhamento de CO₂, o autor verificou uma redução de 7,4%, nos valores do módulo de elasticidade

quando comparou o PVDF não envelhecido com o PVDF envelhecido em petróleo. O autor afirma que essa redução encontrada para o material envelhecido pode ser explicada devido ao fato do fluido atuar como agente plastificante reduzindo as forças intermoleculares, as quais atribuem resistência aos materiais. Uma análise de variação da massa da amostra poderia evidenciar os resultados obtidos por ABREU[37].

Nos estudos realizados por OLIVEIRA[38] foi observada uma diminuição do módulo de elasticidade dos corpos de prova de PVDF envelhecidos em petróleo quando comparado ao não envelhecido e o autor concluiu que provavelmente, a redução de resistência pode estar relacionada ao efeito térmico que ocasiona o rearranjo das cadeias na fase amorfa, até atingir um nível energético mais estável e/ou ao efeito plastificante do petróleo.

SANTOS [39] realizou estudos em PVDF envelhecido em petróleo e encontrou uma diminuição do módulo de elasticidade (cerca de 20%), atribuindo essa redução também a ação plastificante do petróleo.

De acordo com a Figura 11, podemos notar uma diminuição da tensão no limite de escoamento conforme aumenta o tempo de envelhecimento. O limite de escoamento está relacionado ao início da deformação plástica, que envolve um intenso deslizamento das cadeias. Com interações moleculares mais enfraquecidas, devido a atuação do petróleo como agente plastificante, provavelmente o deslizamento das cadeias seja mais favorável de acontecer à medida que o tempo de envelhecimento aumenta[40]. Devido a este fator, pode ser explicado o fato de que o limite de escoamento fique menor a medida que aumenta o tempo de contato do petróleo com o PVDF.

Analisando a Figura 12 e a Tabela 2 pode ser observado uma redução dos valores do módulo de elasticidade conforme aumenta a deformação e o tempo de envelhecimento. Portanto, pode ser observado que a redução da rigidez do material facilita uma maior deformação no limite de escoamento.

4.2 Ensaios para geração do efeito *whitening*

Os corpos de prova não envelhecido e envelhecidos 30, 90 e 180 dias foram submetidos a carregamento cíclico com a finalidade de gerar *whitening*. O aparecimento do efeito pôde ser observado a olho nu em alguns pontos do material já com 15 minutos de ensaio, mas com o tempo de aproximadamente 1 hora, que corresponde a $1,4 \times 10^4$

ciclos, o efeito pôde ser visto em todo comprimento útil do corpo de prova como pode ser observado na Figura 13(b), e para fins comparativos foi colocado o corpo de prova não envelhecido sem *whitening* (Figura 13(a)).

Foi gerado *whitening* no corpo de prova não envelhecido, e posteriormente nos corpos de prova previamente envelhecidos nas diferentes condições de tempo (30, 90 e 180 dias), Figura 14((a), (b), (c)).

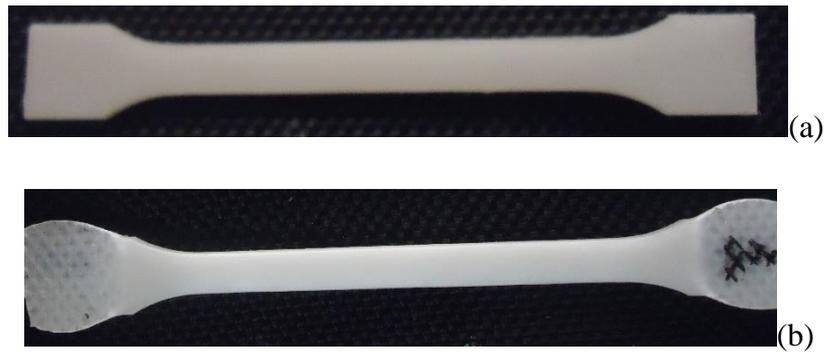


Figura 13: (a) Corpo de prova de PVDF não envelhecido sem *whitening*,
(b) Corpo de prova de PVDF não envelhecido com *whitening*.

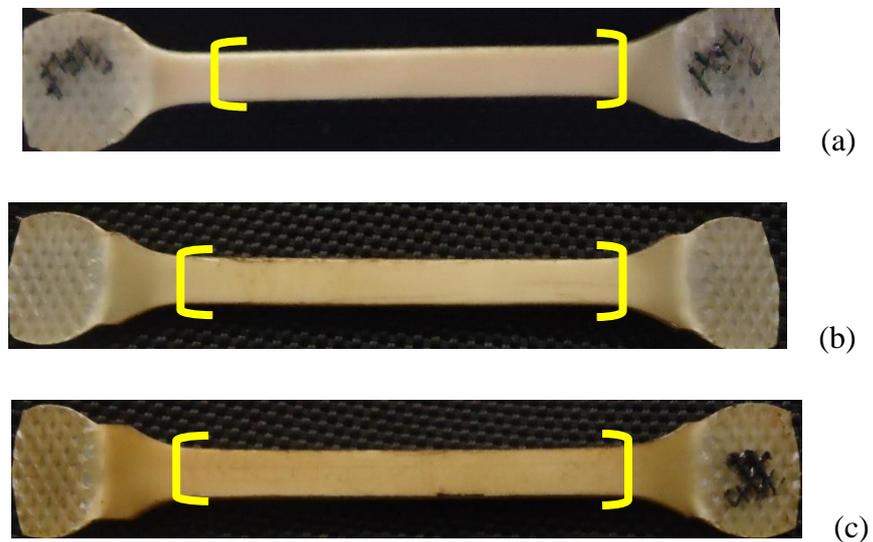


Figura 14: (a) Corpo de prova de PVDF envelhecido 30 dias e depois gerado *whitening*, (b) Corpo de prova de PVDF envelhecido 90 dias e depois gerado *whitening*,
(c) Corpo de prova de PVDF envelhecido 180 dias e depois gerado *whitening*.

Para efeitos de comparação da influência do efeito *whitening* e do envelhecimento em petróleo na cristalinidade e no comportamento mecânico do PVDF, um grupo de corpos foi submetido primeiramente a geração do efeito *whitening* e depois ao processo de envelhecimento. Os corpos de prova após essa dinâmica estão apresentados na Figura 15((a),(b),(c)).

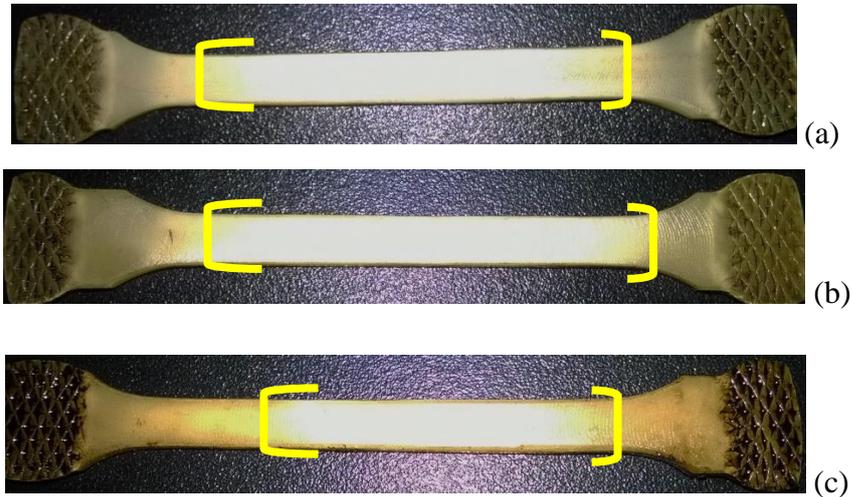


Figura 15: (a) Corpo de prova de PVDF gerado *whitening* e depois envelhecido 30 dias, (b)Corpo de prova de PVDF gerado *whitening* e depois envelhecido 90 dias, (c) Corpo de prova de PVDF gerado *whitening* e depois envelhecido 180 dias.

4.3 Ensaio do material nas condições 2(NECT) e 4(ECT).

Os resultados dos ensaios de tração estão representados na Figura 16, onde cada curva representa um corpo de prova de cada condição. Os gráficos contendo os resultados de todos os corpos de prova encontram-se no Anexo 1.

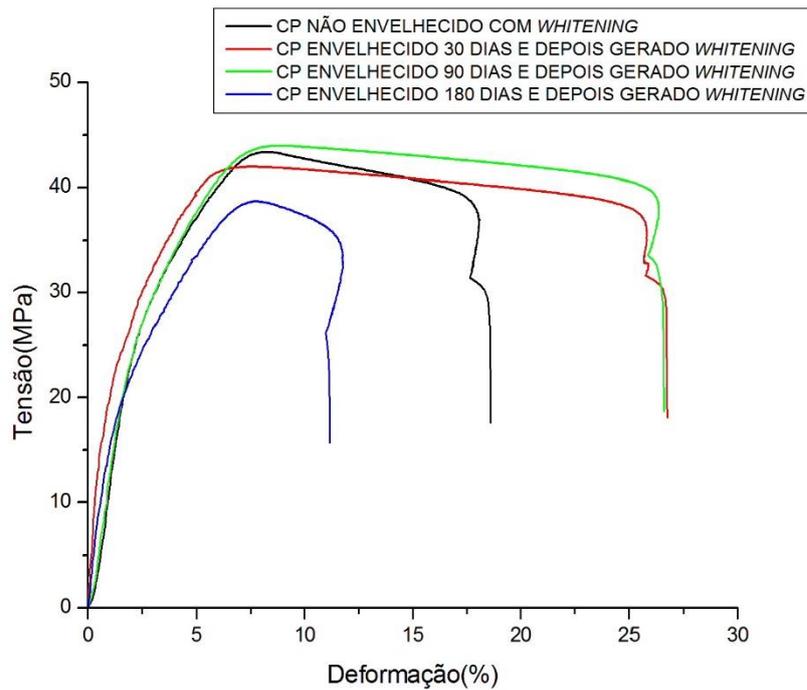


Figura 16: Gráfico de Tensão x Deformação representativo para as condições 2 (NECT) e 4 (ECT)

Como pode ser visto na Figura 16, uma variação no momento da fratura também ocorre na presença do efeito *whitening*. Da mesma forma, essa dispersão foi observada por DEMAUIR[33] nos seus resultados de ensaios de tração em corpos de prova de PVDF que sofreram geração de *whitening*

A Tabela 3 mostra os valores das médias do módulo de elasticidade, da tensão no limite de escoamento e da deformação no escoamento e os respectivos desvios padrão para as condições 2(NECT) e 4(ECT).

Tabela 3: Média e desvio padrão do módulo de elasticidade, tensão e deformação no limite de escoamento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).

PVDF	Média e desvio padrão do módulo de elasticidade(MPa)	Média e desvio padrão da tensão no limite de escoamento (MPa)	Média e desvio padrão da deformação no limite de escoamento (%)
Não envelhecido e gerado <i>whitening</i>	1180± 95	43,4± 0,3	6,1± 0,2
Envelhecido 30 dias e depois gerado <i>whitening</i>	968± 66	43,2± 0,5	7,2± 0,1
Envelhecido 90 dias e depois gerado <i>whitening</i>	754± 76	43,1± 0,7	8,3± 0,8
Envelhecido 180 dias e depois gerado <i>whitening</i>	542± 114	39,2± 0,5	8,4± 0,8

As figuras 17,18 e 19 representam graficamente os dados da Tabela 3, incluindo barras de erro.

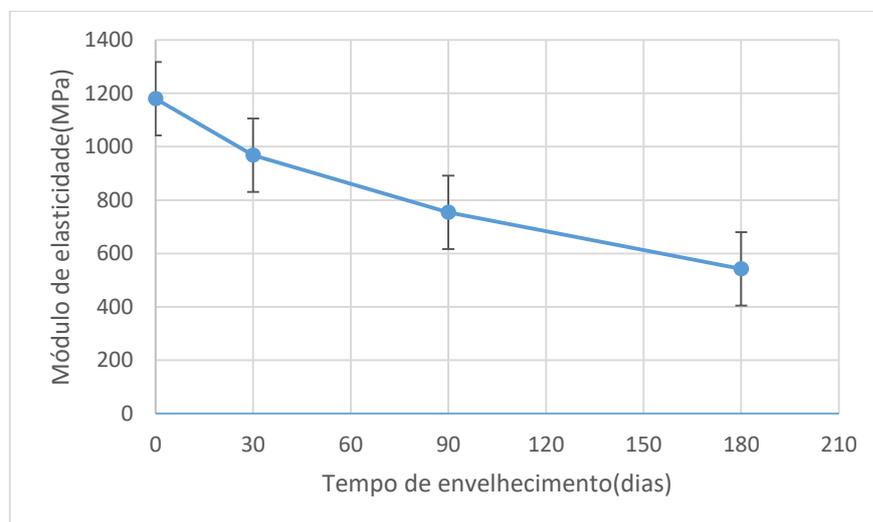


Figura 17: Gráfico da média do módulo de elasticidade x tempo de envelhecimento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).

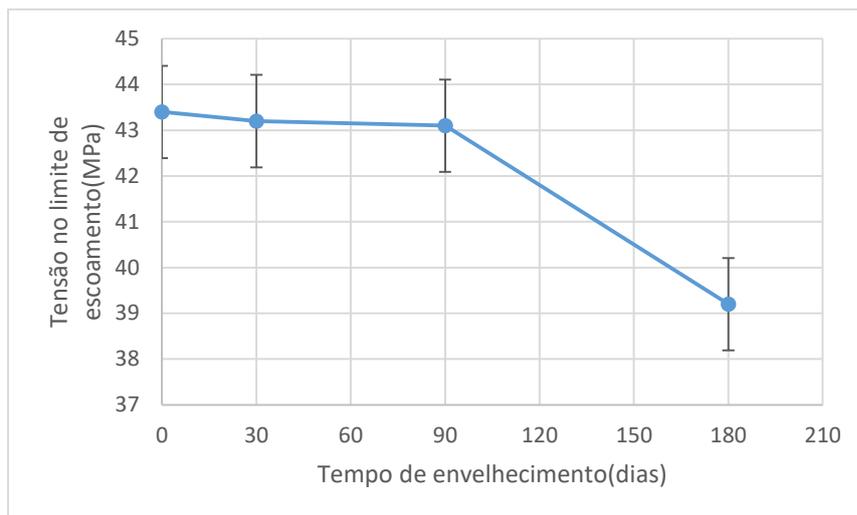


Figura 18: Gráfico da média da tensão no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).

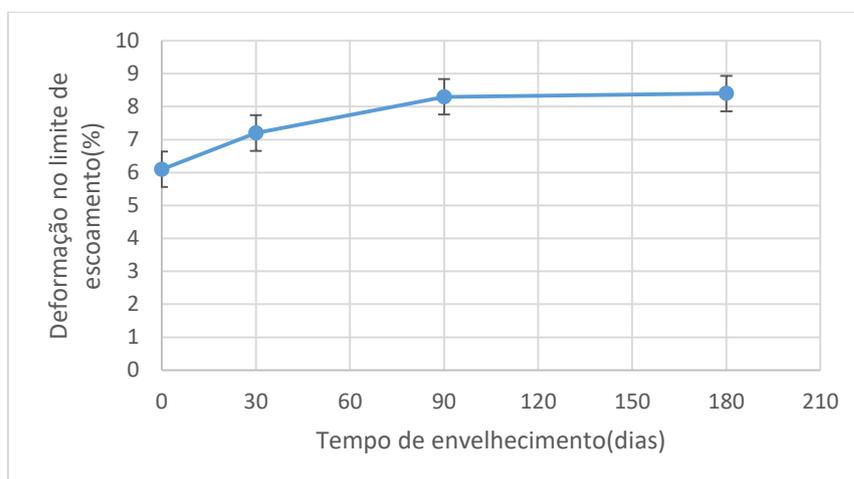


Figura 19: Gráfico da média da deformação no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para as condições 2(NECT) e 4(ECT).

Como pode ser observado na Figura 17, houve uma queda da média do módulo de elasticidade do PVDF envelhecido e depois gerado *whitening* nos diferentes períodos de envelhecimento de 30, 90 e 180 dias. Analisando os dados contidos na Tabela 3, podemos observar que houve uma redução da média do módulo de elasticidade do material. Elaborando um cálculo percentual da mudança, a queda foi de 17,96% (do não envelhecido e gerado *whitening* em relação ao de 30 dias), de 22,10% (30 dias em relação ao de 90 dias) e de 28,11% (90 dias em relação ao 180 dias). Portanto, a combinação de envelhecer o PVDF e depois gerar *whitening* ocasionou uma progressão dos danos conforme aumento do tempo de envelhecimento.

A Figura 18 mostra uma redução da tensão no limite de escoamento do material, sendo a diferença percentual de 9,7% entre o material não envelhecido com *whitening* e o material envelhecido 180 dias e depois gerado *whitening*. A Figura 19 mostra um aumento da deformação no limite de escoamento do material envelhecido e depois gerado *whitening* que demonstra uma redução da rigidez conforme aumenta o tempo de envelhecimento. A redução de propriedades de polímeros através do envelhecimento e geração de *whitening* é citado na literatura, de acordo com BRAESTRUP et al.[41], polímeros são suscetíveis ao envelhecimento, sendo que dependendo do tempo de envelhecimento no qual o material foi submetido, poderá acarretar em perda de propriedades do material. Este efeito combinado com aparecimento de microvazios poderá acentuar os danos causados ao material

4.4 Ensaios do material na condição 5(CET)

Os resultados dos ensaios de tração estão representados na Figura 20, onde o gráfico apresenta um corpo de prova representativo de cada condição.

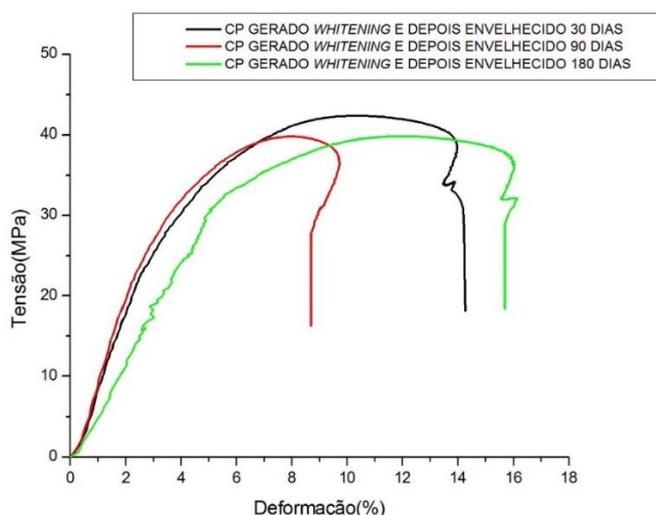


Figura 20: Gráfico de Tensão x Deformação representativo para a condição 5(CET).

A Tabela 4 mostra os valores das médias do módulo de elasticidade, da tensão no limite de escoamento e da deformação no escoamento e os respectivos desvios padrão para a condição 5(CET). Para fins comparativos foi inserido também os valores correspondentes ao material não envelhecido e gerado *whitening*.

Tabela 4: Média e desvio padrão do módulo de elasticidade, tensão e deformação no limite de escoamento para a condição 5(CET).

PVDF	Média e desvio padrão do módulo de elasticidade(MPa)	Média e desvio padrão da tensão no limite de escoamento (MPa)	Média e desvio padrão da deformação no limite de escoamento (%)
Não envelhecido e gerado <i>whitening</i>	1180 ± 95,39	43,4± 0,3	6,1± 0,2
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 30 dias	767± 90	41,3± 2,9	7,7± 0,2
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 90 dias	789± 134	40,1± 2,2	7,8± 0,2
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 180 dias	603± 68	39,3± 1,2	8,0± 0,7

As Figuras 21, 22 e 23 representam graficamente os dados da Tabela 4, incluindo barras de erro, exceto a Figura 23 não possui barra de erros devido à proximidade dos valores.

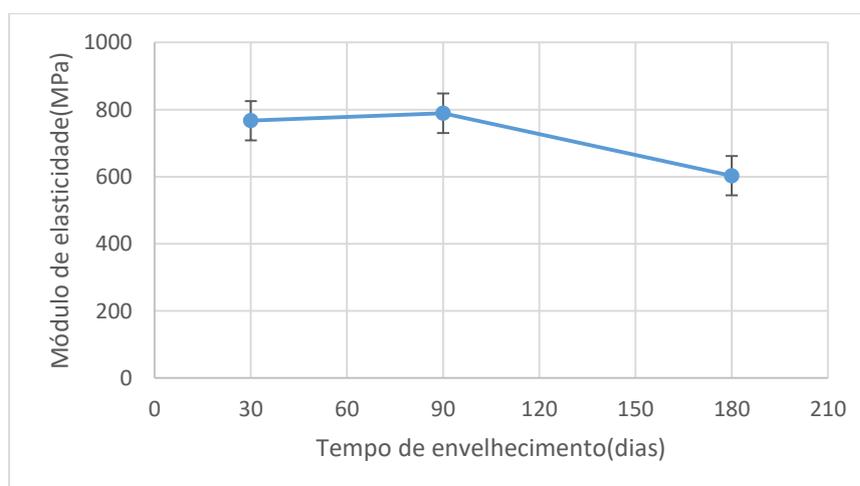


Figura 21: Gráfico da média do módulo de elasticidade x tempo de envelhecimento para a condição 5(CET).

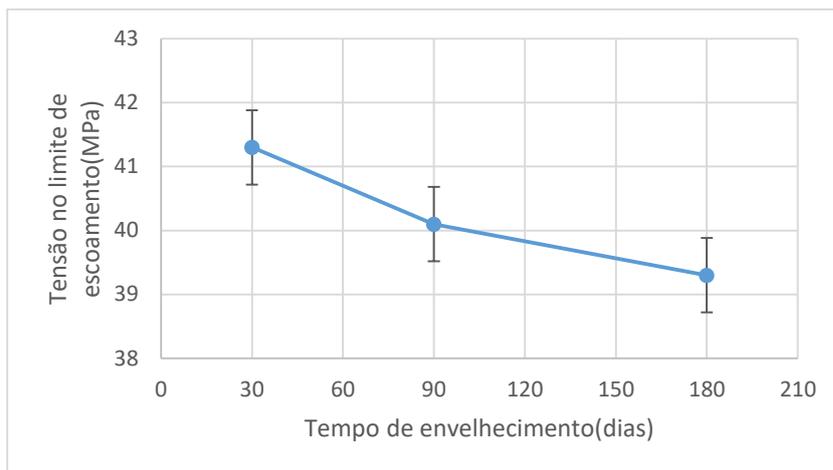


Figura 22: Gráfico da média da tensão no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para a condição 5(CET).

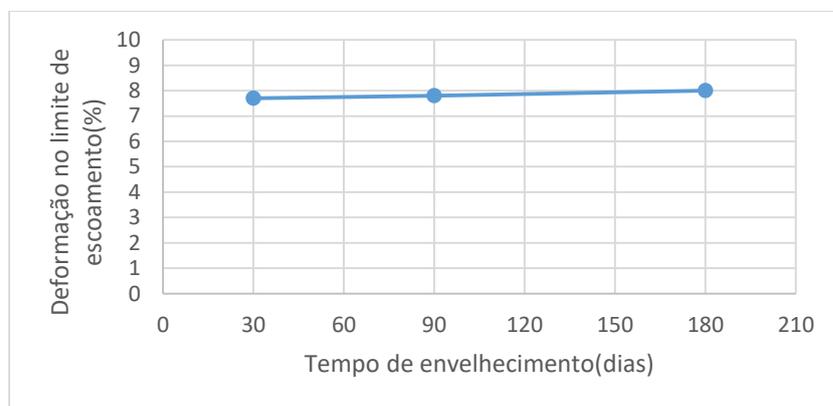


Figura 23: Gráfico da média da deformação no limite de escoamento x tempo de envelhecimento para a condição 5(CET)

Podemos observar pela Tabela 4 e pela Figura 21 que houve pouca variação entre os valores dos módulos de elasticidade do PVDF quando foi gerado *whitening* e depois envelhecido por 30 dias (767 MPa) e por 90 dias (789 MPa). Entretanto, quando o tempo de envelhecimento foi de 180 dias (603 MPa), o módulo de elasticidade apresentou uma queda de 23,57% quando comparado ao material de 90 dias. Logo, o tempo em que o PVDF foi exposto ao petróleo teve uma grande influência na redução da resistência mecânica.

A tensão no limite de escoamento apresentou uma redução conforme pode ser observado na figura 22, evidenciando que mesmo na presença de *whitening*, o petróleo continua atuando como agente plastificante, diminuindo as interações moleculares, conforme aumenta o tempo de envelhecimento[40]. Observando a Figura 23, nota-se

uma pequena elevação da deformação no limite de escoamento, caracterizando uma ligeira queda da rigidez. Estes fatos corroboram que o efeito plastificante do petróleo provoca uma diminuição das propriedades mecânicas do material gerado *whitening* e depois envelhecido.

4.5 Comparações entre os ensaios de tração.

Para facilitar as comparações entre os ensaios de tração foi plotado o gráfico apresentado na Figura 24 que mostra os resultados das médias do módulo de elasticidade de todas as condições adotadas nesta dissertação.

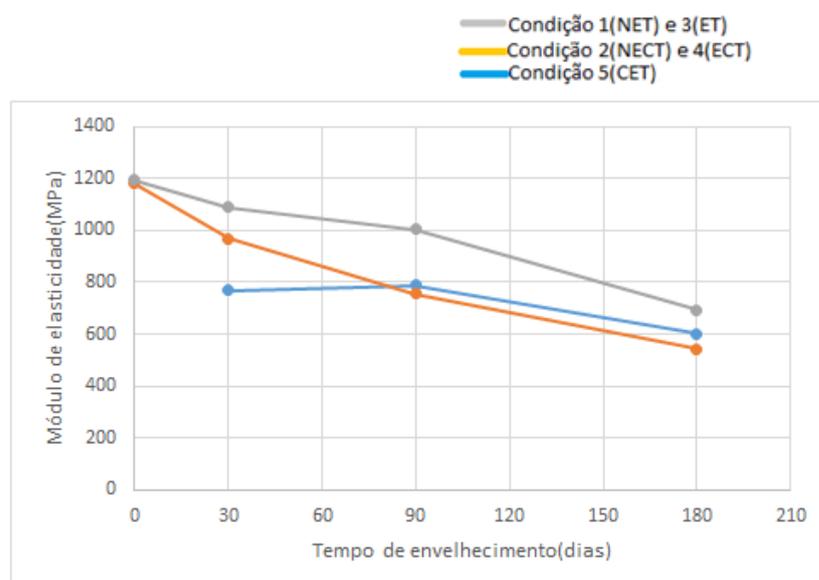


Figura 24: Gráfico comparativo da média do módulo de elasticidade versus tempo de envelhecimento.

Analisando os valores das médias dos módulos de elasticidade do material na condição 1(NET) com a condição 2(NECT) que foi de 1190 MPa e 1182 MPa respectivamente, fica evidenciado que somente a geração de *whitening* praticamente não influencia no módulo de elasticidade do material. Entretanto, quando o *whitening* é combinado com o envelhecimento em petróleo, ocorre um decréscimo dos valores dos módulos de elasticidade. É provável que as microcavidades formadas pelo processo de cavitação e consequentemente o efeito *whitening*, facilitaram a difusão do petróleo na matriz polimérica, causando o enfraquecimento das interações das cadeias, refletindo em menores valores de módulo de elasticidade. Quando comparamos os módulos de

elasticidade dos materiais que foram submetidos ao processo de envelhecimento no período de 30 dias em todas as condições, podemos observar que houve um decréscimo dos valores, sendo o menor valor médio (767 MPa) atribuído ao corpo de prova na condição 5(CET).

Analisando em relação ao período de 90 dias, nota-se que a média do módulo de elasticidade do PVDF na condição 4(ECT) que foi de 754 MPa e do PVDF na condição 5(CET) que foi de 789 MPa, possuem valores bem próximos, com um diferencial de apenas 4,4%. Em relação ao período de 180 dias, a mesma comparação realizada, o material na condição 4(ECT) obteve o valor de 542 MPa e o material na condição 5(CET) apresentou o valor de 603 MPa, o diferencial obtido foi de 10,1%. Portanto, a dinâmica de envelhecer 180 dias e depois gerar *whitening* foi a que resultou em maiores danos a resistência mecânica dos corpos de prova de PVDF.

A Figura 25 mostra os resultados das médias da tensão no limite de escoamento de todas as condições adotadas nesta dissertação. Observando a Figura 25, podemos notar um decréscimo da tensão no limite de escoamento a medida que aumenta o tempo de envelhecimento. A maior queda observada foi no material na condição 4(ECT) no período de 90 dias (43,1 MPa) quando comparado ao material na mesma condição no período de 180 dias (39,2 MPa), com um diferencial de 9,0%.

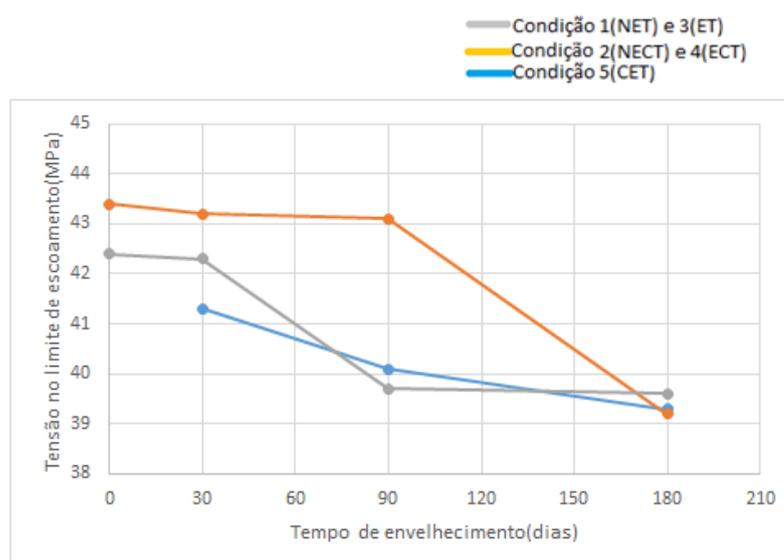


Figura 25: Gráfico comparativo da média da tensão no limite de escoamento versus tempo de envelhecimento.

OLIVEIRA[38] realizou testes de tração em PVDF envelhecido a 80°C e também observou uma redução na tensão no limite de escoamento no material envelhecido. O autor atribuiu este resultado ao efeito térmico que contribuiu para o rearranjo das cadeias na fase amorfa, alcançando um nível energético mais estável. Em um outro estudo realizado por OLIVEIRA[40], o autor também atribuiu a diminuição na tensão no limite de escoamento a redução das interações entre as cadeias poliméricas, pelo fato do petróleo atuar como agente plastificante.

DEMAUIR[33] gerou o efeito *whitening* em corpos de prova de PVDF e depois realizou ensaios de tração, encontrando um aumento na tensão no limite de escoamento quando comparado ao material virgem. O autor explica que este resultado é devido a fricção durante o carregamento cíclico que ocasionou um aquecimento local no corpo de prova. Este fato gerou uma energia suficiente para reorientar as cadeias, deixando-as alinhadas no sentido da força durante os ensaios de tração, ocasionando aumento da tensão no limite de escoamento do material.

Neste trabalho, os corpos de prova também sofreram o processo de carregamento cíclico para geração do *whitening*, porém houve uma redução da tensão no limite de escoamento. Portanto, este fato evidencia que o efeito térmico somado a atuação do petróleo como agente plastificante, ambos citados por OLIVEIRA[38][40], foi maior que o efeito da fricção citado por DEMUIR[33], podendo ser observado na Figura 25 que os menores valores de tensão no limite de escoamento são para os corpos de prova que ficaram com maior tempo de contato com o petróleo.

Na Figura 26 pode ser observado que houve um aumento da deformação conforme progressão do tempo de envelhecimento para todas as condições. Para o PVDF nas condições 1(NET) e 3(ET) foram obtidos os menores percentuais de deformação no limite de escoamento, quando comparado com os resultados dos corpos de prova que sofreram a geração de *whitening*.

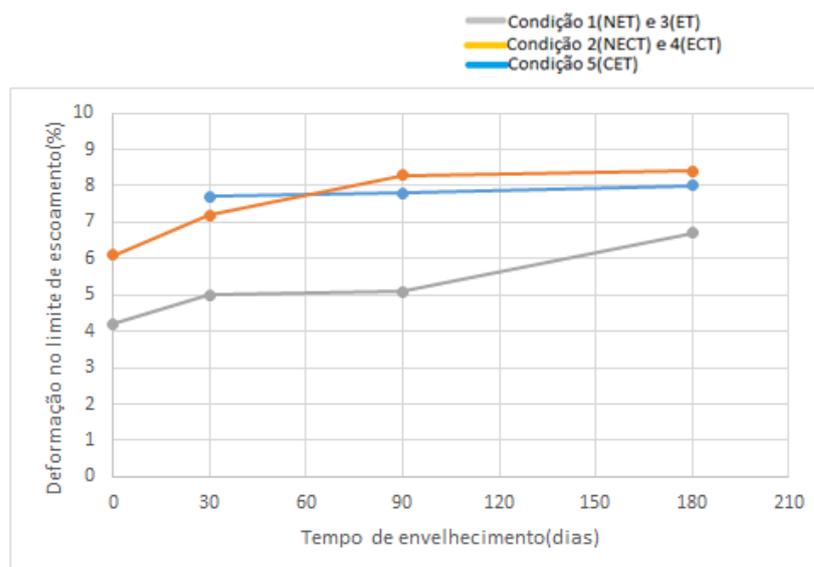


Figura 26: Gráfico comparativo da média da deformação no escoamento versus tempo de envelhecimento.

Nas condições 4(ECT) e 5(CET), onde a diferença é a ordem em que ocorre a geração de *whitening*, os valores de deformação para o tempo de envelhecimento de 90 dias foram de 8,3% e 7,8% respectivamente. O fato de envelhecer inicialmente provocou um grau de deformação ligeiramente maior do que quando o material foi primeiramente ciclado, mostrando pouca influência da ordem em que ocorre a geração de *whitening*.

Comparando o resultado do material na condição 2(NECT) que obteve uma deformação de 6,1% e na condição 5(CET) com o tempo de envelhecimento de 30 dias que foi de 7,7%, o aumento de deformação apresentado foi de 20,77%. Este resultado demonstra que neste caso, o envelhecimento associado ao efeito *whitening* afetou negativamente a rigidez do material.

4.6 Resultados obtidos por DRX.

A análise de DRX permite a avaliação da estrutura do material pela obtenção do grau de cristalinidade da amostra. Através dos dados obtidos pela análise, é possível obter os gráficos apresentados nas Figuras 27, 28 e 29.

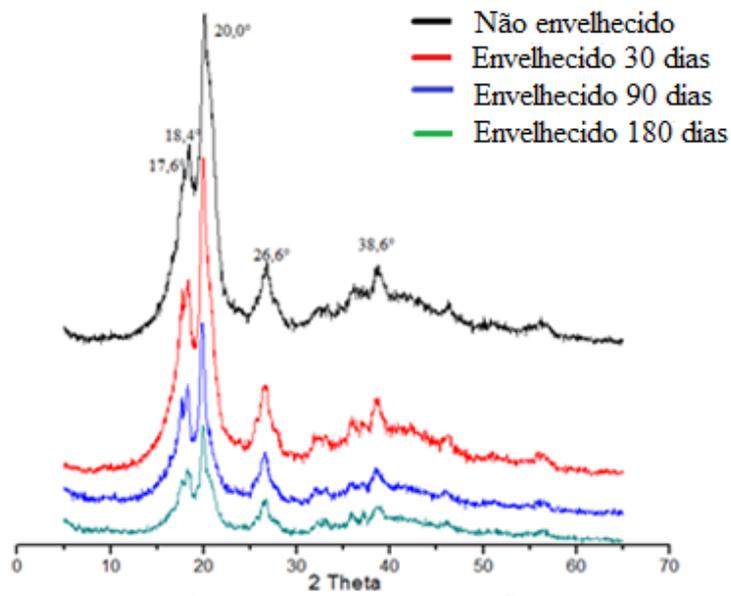


Figura 27: Difratoograma de Raio-X para o material não envelhecido e envelhecido (30, 90 e 180 dias).

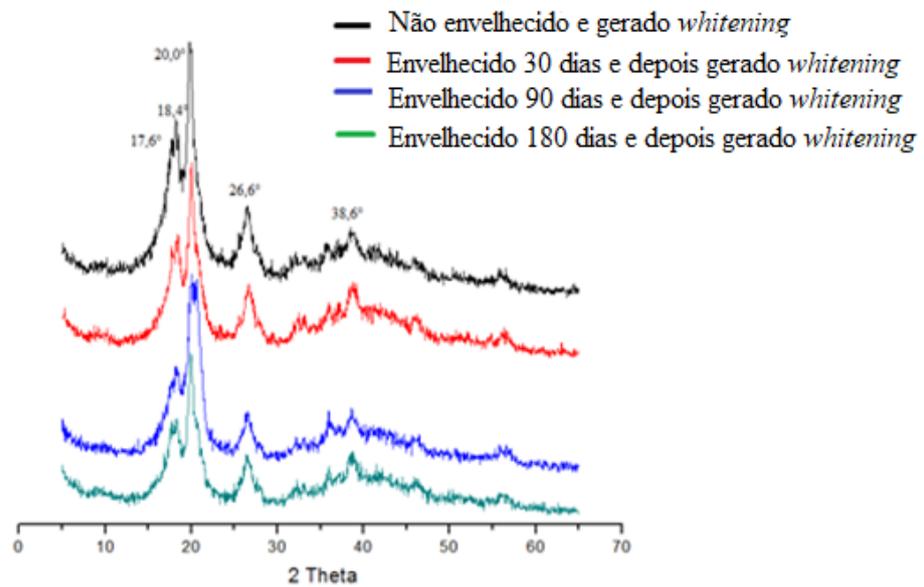


Figura 28: Difratoograma de Raio-X para o material não envelhecido e gerado *whitening* e o material envelhecido (30, 90 e 180 dias) e depois gerado *whitening*.

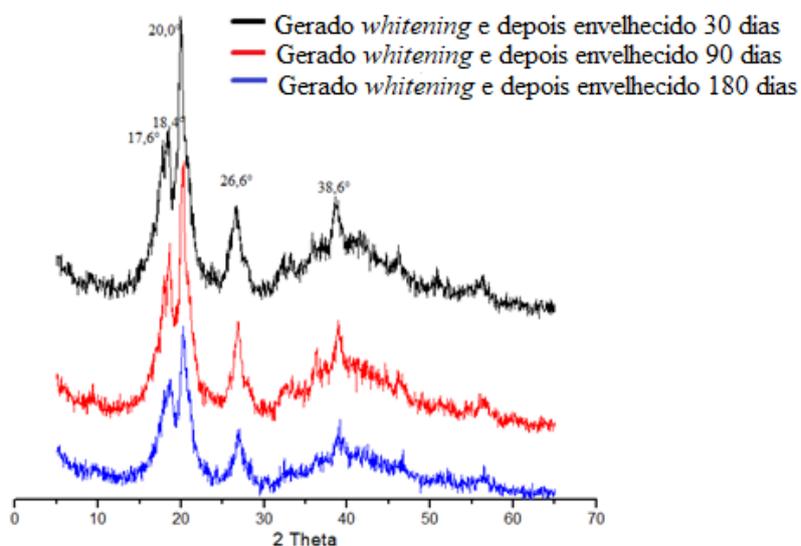


Figura 29: Difratoograma de Raio-X para o material gerado *whitening* e depois envelhecido (30, 90 e 180 dias).

Os picos observados nas Figuras 27, 28 e 29 são característicos do PVDF na fase alfa: 17,6°, 18,4°, 20,0°, 26,6° e 38,6° [42] [43]. Houve uma diminuição de intensidade nos picos, demonstrando que ocorreu redução do grau de cristalinidade das amostras.

Para o cálculo do grau de cristalinidade foi utilizado o programa Origin Pro 8.0, os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados das análises de DRX

Condição do PVDF	Grau de cristalinidade (%)
Não envelhecido	44
Envelhecido 30 dias	42
Envelhecido 90 dias	32
Envelhecido 180 dias	28
Não envelhecido e gerado <i>whitening</i>	30
Envelhecido 30 dias e depois gerado <i>whitening</i>	27

Condição do PVDF	Grau de cristalinidade (%)
Envelhecido 90 dias e depois gerado <i>whitening</i>	25
Envelhecido 180 dias e depois gerado <i>whitening</i>	22
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 30 dias	27
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 90 dias	26
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 180 dias	19

De acordo com DROBNY[44], o grau de cristalinidade do PVDF semicristalino pode variar de 30% a mais que 70% dependendo do método de preparação e da história termomecânica.

Na Tabela 5, nos corpos de prova que sofreram apenas o processo de envelhecimento e no não envelhecido, podemos observar uma queda no grau de cristalinidade conforme aumento o tempo de envelhecimento. Quando comparamos o material não envelhecido (44%) com o envelhecido 180 dias (28%), observamos uma queda relativa de 36,3%, que pode ser considerada bastante significativa.

Podemos observar que também houve um decréscimo no grau de cristalinidade, quando comparamos o não envelhecido e gerado *whitening* e o envelhecido e depois gerado *whitening*. Sendo a queda relativa de 26,7%, quando comparamos o valor obtido para o não envelhecido e gerado *whitening* (30%) e o envelhecido 180 dias e depois gerado *whitening* (22%).

O grau de cristalinidade referente ao material não envelhecido encontrado neste estudo foi de 44%, sendo bem próximo ao valor obtido por LAURENTINO[21] durante as análises de DRX em PVDF, que foi de 43%.

O grau de cristalinidade do PVDF envelhecido 30 dias foi de 42%. Este valor apresenta pouca diferença do valor encontrado por OLIVEIRA[38] nas mesmas condições de envelhecimento do PVDF que foi de aproximadamente 37%.

O menor grau de cristalinidade obtido foi para material gerado *whitening* e depois envelhecido 180 dias que apresentou o valor de 19%. Analisando os valores da Tabela 5, fica evidenciado que tanto o efeito *whitening* quanto o envelhecimento em petróleo atuam como agentes responsáveis pela redução do grau de cristalinidade do PVDF.

4.7 Resultados obtidos por DSC.

Análises de DSC foram realizadas nos corpos de provas e as entalpias de fusão do material foram obtidas. A partir destes dados, é possível obter o grau de cristalinidade da amostra, que estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados das análises de DSC

Condição do PVDF	ΔH_f (j/g)	Xc (%)
Não envelhecido	31,4	30,0
Envelhecido 30 dias	30,4	29,1
Envelhecido 90 dias	34,3	32,8
Envelhecido 180 dias	33,1	31,6
Não envelhecido e gerado <i>whitening</i>	33,5	32,0
Envelhecido 30 dias e depois gerado <i>whitening</i>	32,6	31,1
Envelhecido 90 dias e depois gerado <i>whitening</i>	31,9	30,5
Envelhecido 180 dias e depois gerado <i>whitening</i>	29,2	28,0
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 30 dias	35,9	34,3
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 90 dias	32,5	31,0
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 180 dias	28,7	27,4

O material gerado *whitening* e depois envelhecido 180 dias foi o que obteve menor grau de cristalinidade (27,4%), assim como no resultado da análise de DRX, onde o menor valor encontrado (19%) foi para o material na mesma condição. Os outros resultados

obtidos por DSC não seguem a mesma tendência dos resultados obtidos por DRX, Isto é justificável pelo fato da análise por DSC incluir não só a energia necessária para a fusão da região cristalina do polímero, mas também da região de interface cristalino-amorfa.

De acordo com GREGORIO et al. [45], na interface entre a região cristalina e amorfa, a ligação entre as cadeias são mais fracas quando comparadas a fase cristalina, logo, a energia necessária para destruir a ordem das cadeias é menor do que na fase cristalina. Na análise por DRX, os picos referentes às difrações dependem das distâncias interplanares, bem características do cristal e, portanto, só ocorrem na região cristalina. GREGORIO et al.[45] acredita ser menos confiável a análise por DSC, por incluir regiões de interface.

4.8 Resultados obtidos por FTIR.

As Figuras 30, 31 e 32 mostram os espectros no infravermelho. Através das bandas de absorção é possível verificar se ocorreu mudanças de fase na conformação cristalina do material.

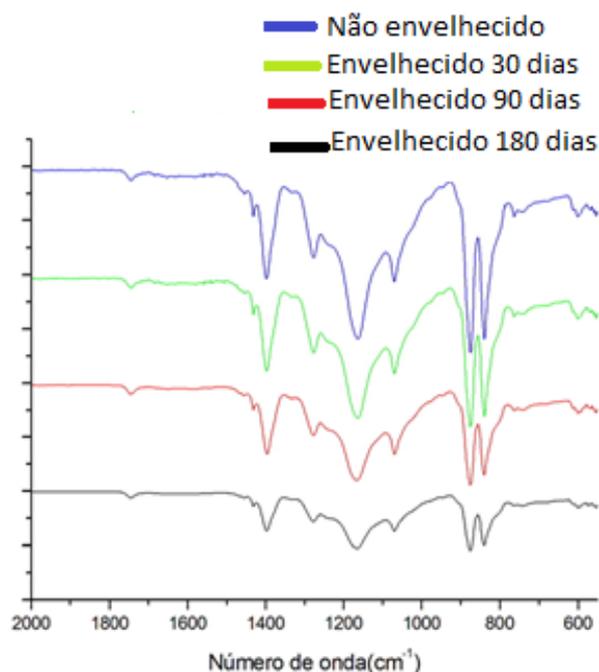


Figura 30: Espectros de FTIR para o material não envelhecido e envelhecido (30, 90 e 180 dias).

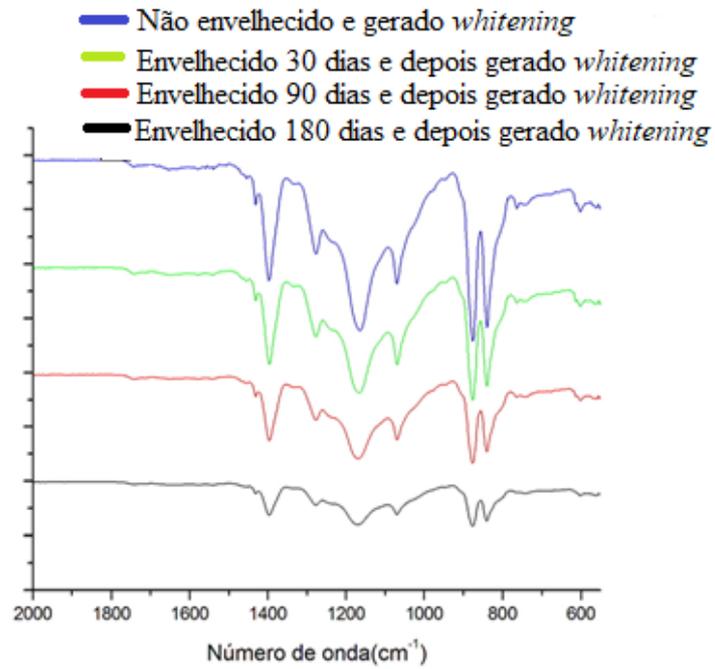


Figura 31: Espectros de FTIR para o material não envelhecido e gerado *whitening* e o material envelhecido (30, 90 e 180 dias) e depois gerado *whitening*.

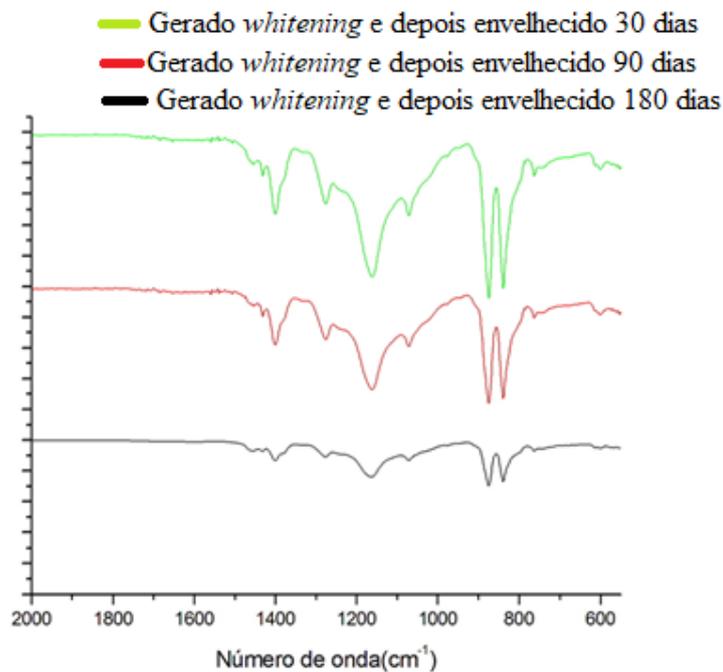


Figura 32: Espectros de FTIR para o material gerado *whitening* e depois envelhecido (30, 90 e 180 dias).

Pela análise dos gráficos obtidos, pode ser observado que não houve mudanças na absorção do espectro de infravermelho. É possível notar que o material apresenta as bandas de absorção características da fase cristalina beta: 1400, 1064 e 870 cm^{-1} e da fase alfa: 855 e 1182 cm^{-1} [46] [47].

Portanto, o efeito *whitening* e o processo de envelhecimento do material em petróleo a 80°C não influenciaram na conformação cristalina do material, mantendo a conformação de fase alfa e beta do PVDF de acordo com os resultados das análises de FTIR nas diferentes condições abordadas nesta dissertação.

Os mesmos resultados foram encontrados por ABREU[37] que analisou a estrutura do PVDF que foi envelhecido em petróleo por 4 meses e sofreu ensaios de fadiga formando microvazios e conseqüentemente geração de *whitening*. Foi verificado pela análise de FTIR que o material apresentou conformação tanto de fase alfa como de fase beta, sem alteração de conformação quando comparado ao material não envelhecido.

OLIVEIRA[38] utilizou a técnica de FTIR para analisar a estrutura química de amostras de PVDF envelhecido em petróleo em diferentes períodos de tempo, o autor também observou que não houve modificações pronunciadas na estrutura química dos materiais, mantendo a conformação de fase alfa e algumas bandas típicas do PVDF de fase beta, que segundo o autor pode estar presente em menores proporções.

5 CONCLUSÕES

O tempo de envelhecimento influenciou na redução do módulo de elasticidade do PVDF. Foi evidenciado que o efeito *whitening* isoladamente praticamente não influenciou no módulo de elasticidade do material. Entretanto, a associação do processo de envelhecimento com a geração de *whitening* ocasionou uma progressão de danos a resistência mecânica do PVDF, não importando em qual ordem a geração de *whitening* aconteceu, se antes ou após o envelhecimento. Neste estudo, a combinação de envelhecer o PVDF por 180 dias e depois gerar *whitening* foi a que resultou em uma maior queda da resistência mecânica dos corpos de prova.

O valor de tensão no limite de escoamento diminuiu conforme o tempo de exposição ao petróleo no material com ou sem *whitening*, enquanto que a deformação no escoamento aumentou. Estes fatos corroboram que ocorreu a redução de rigidez do material para todas as condições abordadas.

As análises de DRX mostraram que houve uma diminuição da parte cristalina do PVDF quando submetido ao envelhecimento e também quando este foi combinado a geração de *whitening*. Os resultados mostraram que o efeito *whitening* é mais atuante em relação a diminuição da porção cristalina do PVDF, quando o corpo de prova sofre a geração de *whitening* e posteriormente é envelhecido por 180 dias.

A técnica de DSC, apesar de mostrar pouca variação no grau de cristalinidade dos corpos de prova, confirmou que quando gerado o *whitening* no PVDF e depois envelhecido 180 dias, o mesmo apresenta uma redução significativa da parte cristalina.

Nas análises de FTIR foram encontradas bandas típicas do PVDF na fase alfa e beta e não houve modificações na conformação cristalina do material, permanecendo a conformação de fase alfa e beta. Entretanto nas análises de DRX foi identificada somente bandas típicas do PVDF da fase alfa.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudo do PVDF envelhecido em diferentes condições de tempo e temperatura.

Analisar o comportamento do PVDF envelhecido com diferentes condições de carregamento cíclico.

Verificar a proporção de microvazios no PVDF envelhecido gerado pelo efeito *whitening* através de análise de densidade do material.

Analisar a dinâmica da fratura do PVDF quando submetido ao envelhecimento e a geração do efeito *whitening*.

Avaliar a composição do material envelhecido e envelhecido com *whitening* para verificar possíveis frações de óleo absorvido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <https://www.petrobras.com.br>. Acessado em Jul/2016
- [2] Sousa, R. História do Petróleo no Brasil. Equipe brasil escola. Disponível em:<http://www.brasilecola.com/brasil/historia-do-petroleo-no-brasil.htm>. Acesso em: 25 Jun. 2016.
- [3] Brandrup, J.; Immergut, E.H. Polymer Handbook. New York: J. Wiley, pp. 407-411, 1999.
- [4] Gregorio, R R.et al. Miscibility and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)/ Poly[(vinylidene fluoride)-ran-trifluorethylene] Blends Journal of Applied Polymer Science. v. 85, pp. 1362-1369, 2002.
- [5] Canevarolo, Sebastião Vicente, Ciência dos polímeros. 1º edição. São Paulo. Artliber, 2002.
- [6] <https://www.solvay.com>. Acessado em Set/2016.
- [7] Gregorio, R.; Cestari, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride) pp. 859-860, 1994.
- [8] 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", Phisica B, v 404 pp. 1746-1751 2009.
- [9] Callister William D., Materials Science and engineering an introduction. 7ºedição. New York. John Wiley an Sons, 2007.
- [10] <https://pt.scribd.com//Introducao-a-Engenharia-Submarina>. Acessado em: Jul/2016.
- [11] Carneval, R. O.; Marinho, M.G.; Santos, J.M., 2006, "Flexible Line Inspection". European Conference on Nondestructive Testing, poster 106, Berlin, Alemanha, 25-29.
- [12] Silva L. M., 2010, "Análise da camada interna de um tubo flexível submetido à carregamentos externos", Dissertação de Mestrado, UFF. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- [13] <https://www.agenciapetrobras.com.br/Informativo>. Acessado em Set/2016.
- [14] Sousa, J. R. M.; Ellwanger, G. B.; Lima, E. C. P., 2008, "Estudo da distribuição de tensões nas armaduras de pressão de linhas flexíveis pressurizadas". In: Proceedings of the Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, CIL-0219, Maceió-AL, Novembro.
- [15] Argon A. The physics of deformation and fracture of polymers. Cambridge, New York: Cambridge University Press, p. 511, 2003.
- [16] Seguela R. Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization. E-Polymers, pp.382, 2007
- [17] 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.
- [18] S. Castagnet, Y. Deburck. Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer. 448, Materials Science and Engineering, pp. 56 - 66, 2007.
- [19] N. Brusselle-Dupend, E. Rosenberg, J. Adrien, "Characterization of cavitation development while tensile testing PVDF using 3D X-ray microtomography" in: Materials Science and Engineering A 530, pp.36-50, 2011.
- [20] Quatravaux T, Elkoun S, G'Sell C, Cangemi L, Meimon Y. Experimental characterization of the volume strain of poly(vinylidene fluoride) in the region of homogeneous plastic deformation. J Polym Sci B: Polym Phys, pp.2516–22, 2002.
- [21] Laurentino D.A., 2014 "Avaliação mecânica do polifluoreto de vinilideno (PVDF) exposto ao dióxido de carbono supercrítico: efeito da temperatura, pressão e histórico fraturográfico". Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [22] Maia, D. R. J., De Paoli, M. A. – "Embranquecimento do polipropileno contendo TiO₂", pp 209-210, 2000.

- [23] Galeski A. Plastic deformation of crystalline polymers: the role of cavitation and crystal plasticity. *Macromolecules*, pp.9688–97,2005.
- [24] Boger A, Heise B, Troll C, Marti O, Rieger B. Orientation of the alpha and gamma modification of elastic polypropylene at uniaxial stretching. *Eur Polym*, pp.3573–86, 2007.
- [25] Castagnet S, Gacougnolle JL, Dang P. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained alpha polyvinylidene fluoride (PVDF). *Mater Science Eng A*, pp.152–9,2000.
- [26] Kausch, H.H., Prummer, C.J.G. “The role of individual chains in polymer deformation.” *Polymer*, v. 35, pp. 3848-3857,1994.
- [27] Kitawaga, M., Onoda, T., Mituzani, K. J. “Stress-strain behaviour at finite strains for various strain paths in polyethylene”. *Journal of Mater. Sci.* v.27.
- [28] Pawlak A. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polymer*, pp 50-55,2007.
- [29] Addiego F, Dahoun A, G’Sell C, Hiver JM, Godard O. Effect of microstructure on crazing onset in polyethylene under tension. *Polym Eng*. 2009.
- [30] Humbert S, Lame O, Chenal JM, Rochas C, Vigier G. New insight on initiation of cavitation in semicrystalline polymers: in-situ SAXS measurements. *Macromolecules*, pp.7212–21, 2010.
- [31] Dijkstra PTS, Van Dijk DJ, Huetink J. A microscopy study of the transition from yielding to crazing in polypropylene. *Polym Eng Sci*, pp,152–60,2002.
- [32] Laiarinandrasana L, Besson J, Lafarge M, Hochstetter G. Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: experiments and numerical modelling. *Int J Plast* 2009.
- [33] Demaur, M., 2014, “Geração do efeito *whitening* em polifluoreto de vinilideno(PVDF) sob carregamento cíclico”. Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- [34] Taravel-Condatt, T Epsztein The Use of Flexible Pipe for CO₂ Enhanced Oil Recovery Applications. Rio de Janeiro, Brazil: s.n., 2012. 31st International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering.
- [35] 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.
- [36] A. Salimi, A.A. Yousefi, DS “FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films”, Polym. Test., v. 22, pp. 699-704,2003.
- [37] Abreu, F., G., 2012, "Análise de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico", Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [38] Oliveira G., L., 2014"Quimiomecânica de PVDF: indentação instrumentada e carregamento cíclico”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [39] Santos M. S., 2008, “Avaliação do PVDF como material para aplicação na indústria do petróleo”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [40] Oliveira G., L., 2010 “Estudo das propriedades de PVDF envelhecido e não envelhecido em petróleo”, Painel PEMM, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [41] Braestrup, M. W., Andersen, J. B., Andersen, L. W., et al., 2005, Design and Installation of Marine Pipelines, 1 ed., Blackwell Science Ltda.
- [42] 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, n. 10, pp. 4998-5002,1978.
- [43] Inoue, M., Tada, Y., Suganuma, K., et al., "Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures", Polymer Degradation and Stability, v. 92, pp. 1833-1840,2007.

[44] Drobny, J.G., 2006, Fluoroplastics, Rapra Technology Limited, v. 16.

[45] 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.

[46] A. Salimi, A.A. Yousefi, “FTIR studies of phase crystal formation in stretched PVDF films”, *Polym. Test.*, v. 22, pp. 699-704, 2003.

[47] Yun Peng, Peiyi Wu, “A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process”, *Polymer*, v. 45, pp. 5295–5299, 2004.

ANEXO 1: Gráficos de tensão x deformação para as condições adotadas.

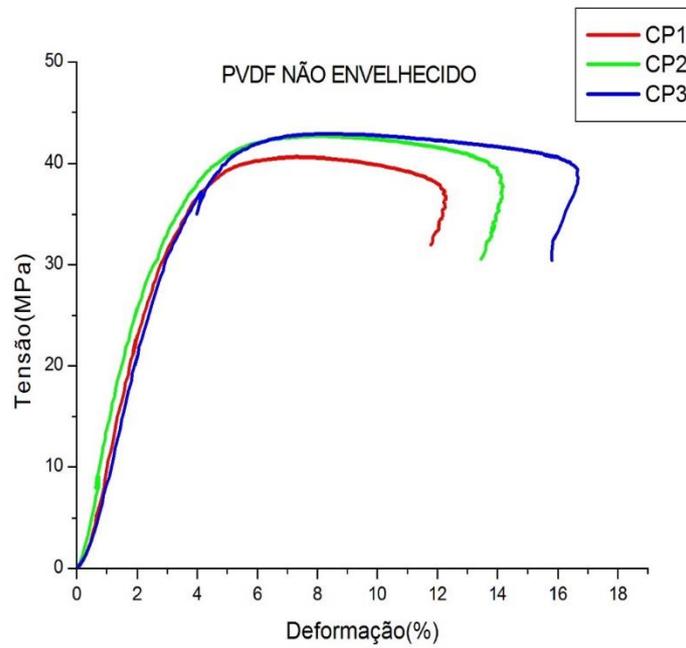


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF não envelhecido.

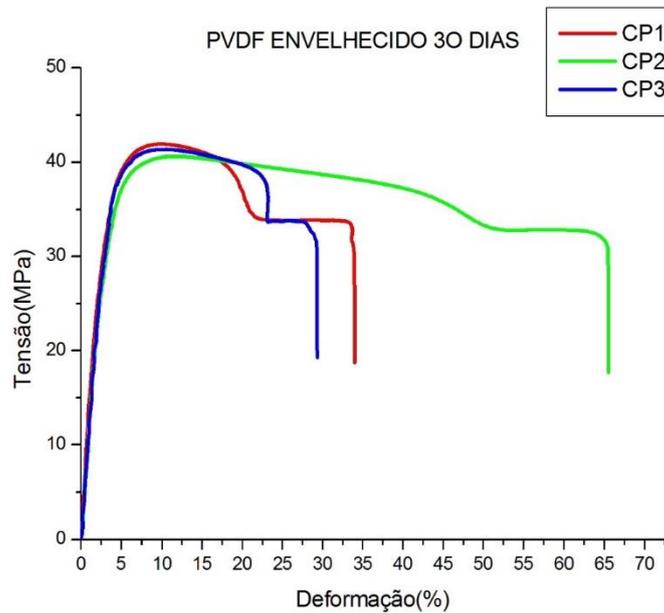


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF envelhecido 30 dias.

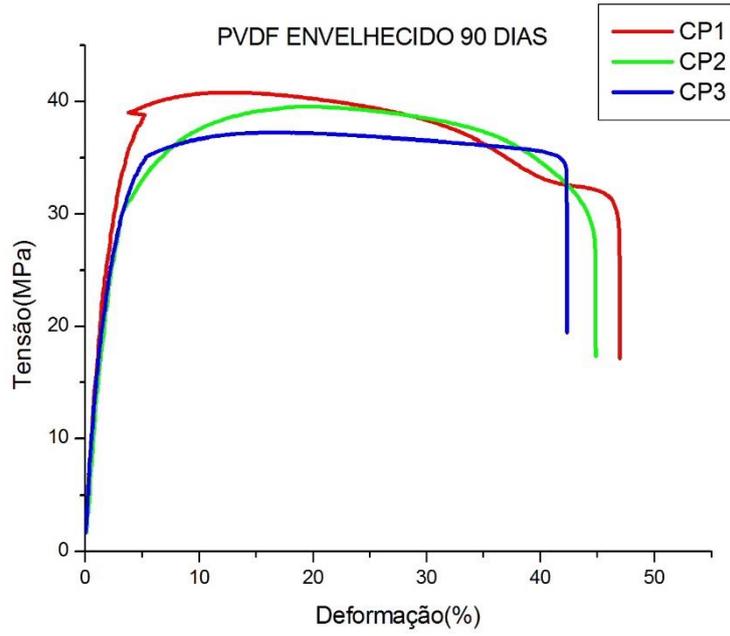


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF envelhecido 90 dias.

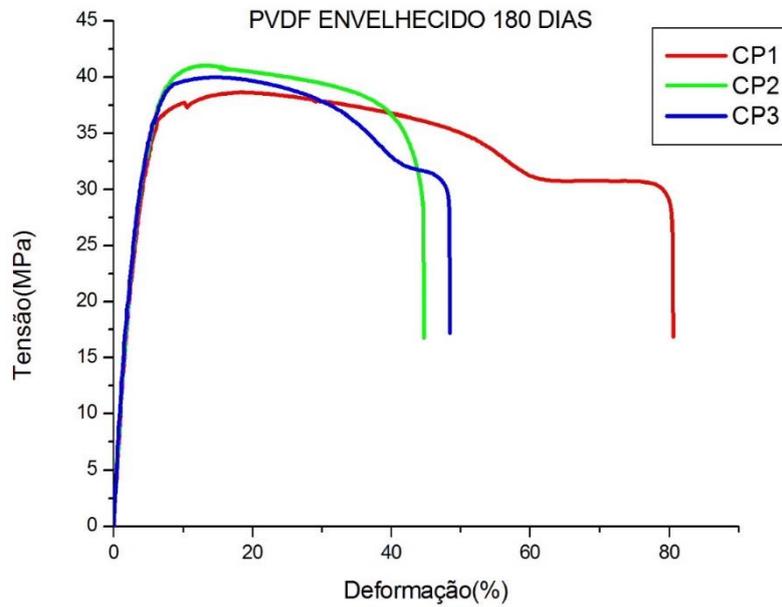


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF envelhecido 180 dias.

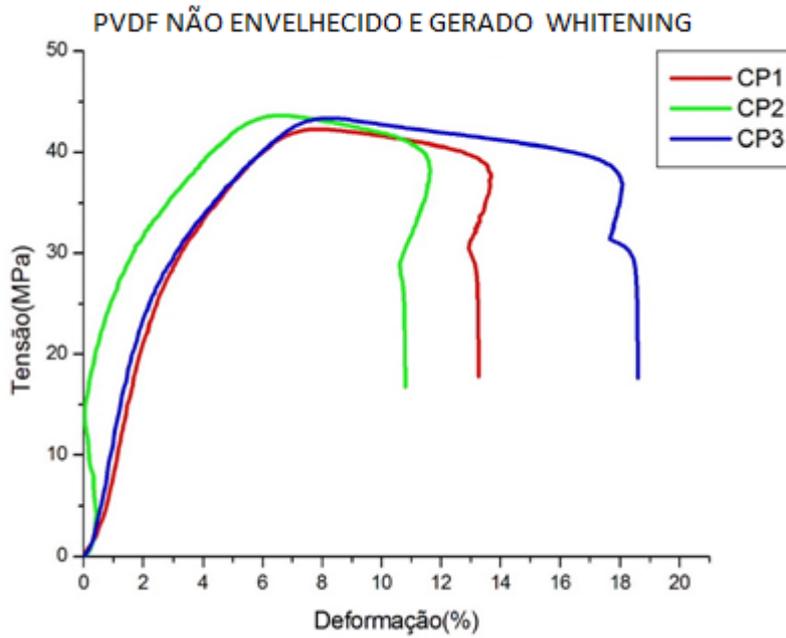


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF não envelhecido e gerado *whitening*.

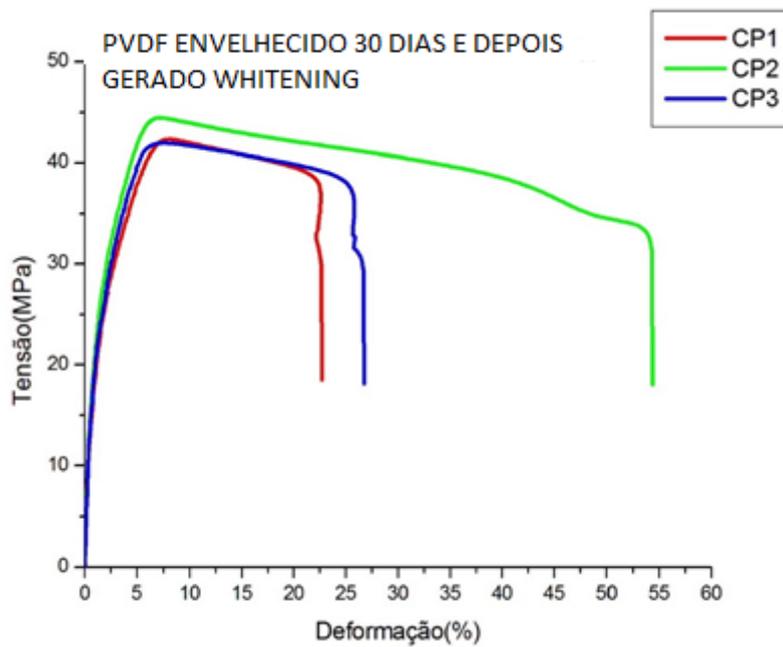


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF envelhecido 30 dias e depois gerado *whitening*.

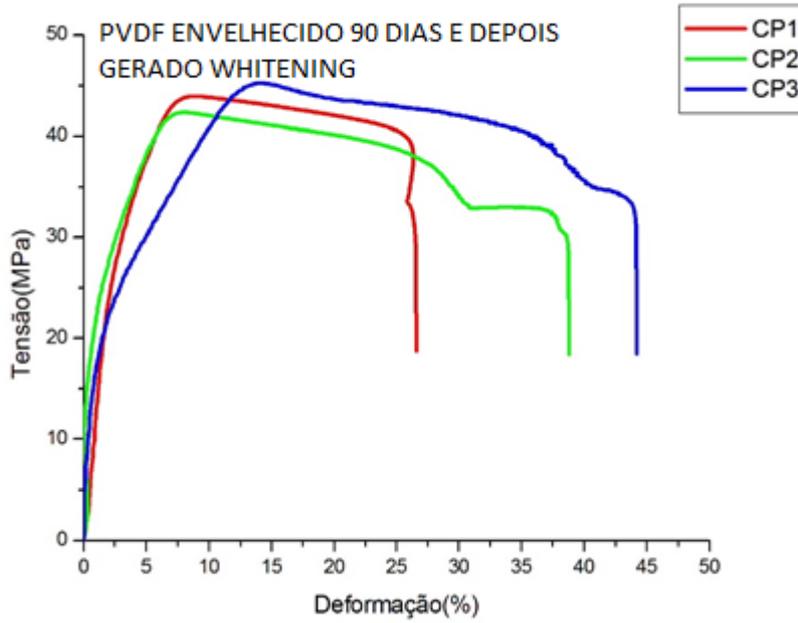


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF envelhecido 90 dias e depois gerado *whitening*.

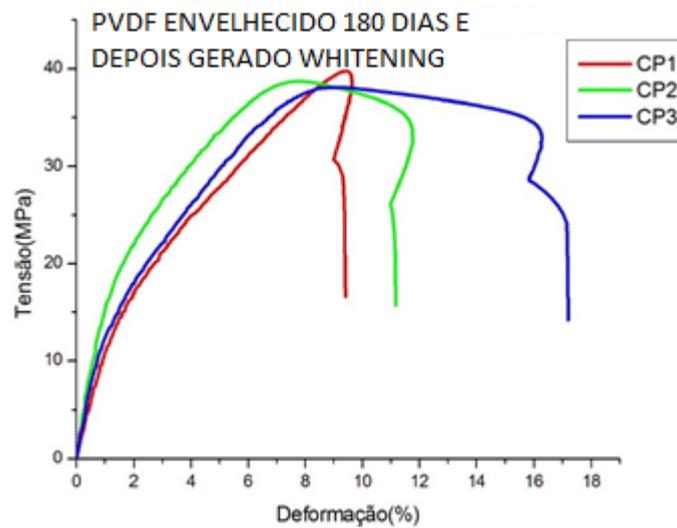


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF envelhecido 180 dias e depois gerado *whitening*.

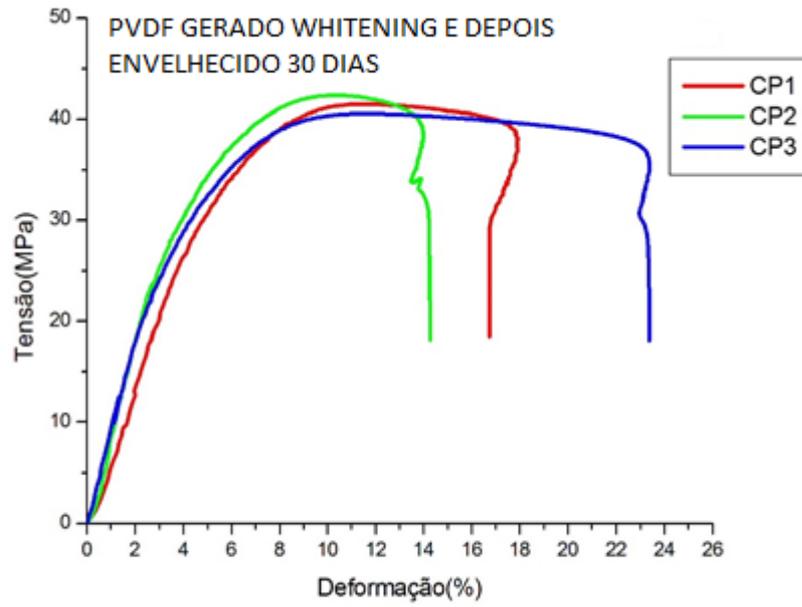


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF gerado *whitening* e depois envelhecido 30 dias.

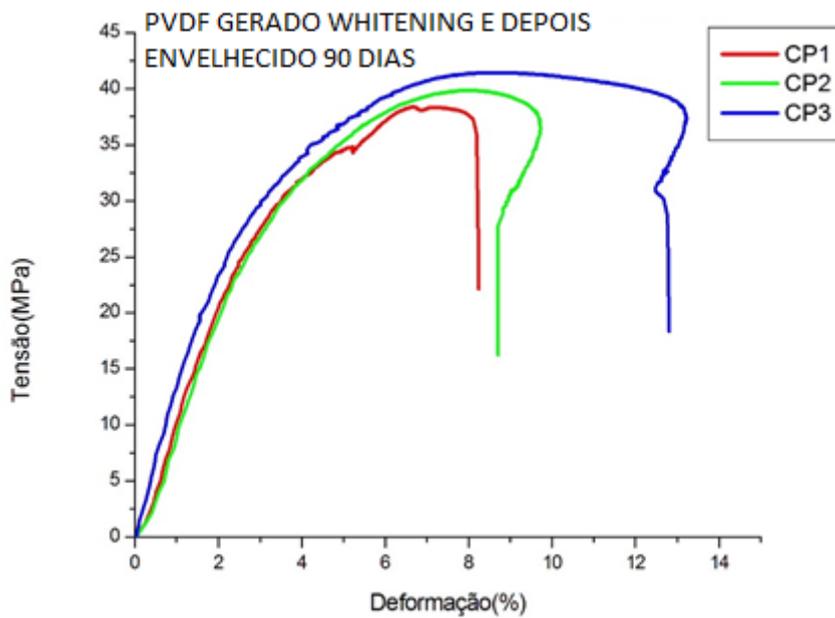


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF gerado *whitening* e depois envelhecido 90 dias.

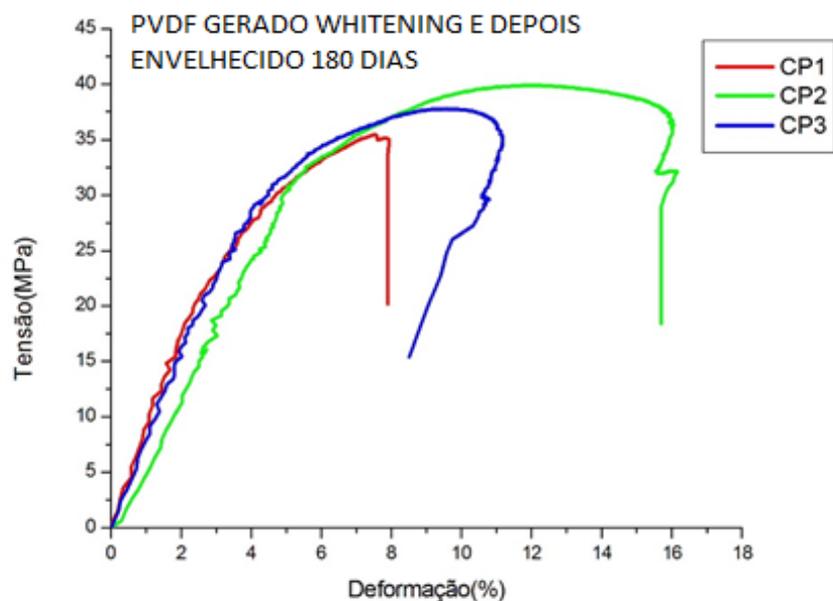


Gráfico de Tensão x Deformação para o PVDF gerado *whitening* e depois envelhecido 180 dias.

ANEXO 2: Tabelas de valores de módulo de elasticidade, tensão e deformação no escoamento das condições adotadas.

Condição do PVDF	Módulo de elasticidade(MPa)			Tensão no limite de escoamento(MPa)			Deformação no escoamento (%)		
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
Não envelhecido	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	1259	1141	1176	41,3	42,8	42,9	4,3	3,9	4,3
Envelhecido 30 dias	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	1053	1114	1103	42,7	40,9	42,9	5,3	5,2	4,5
Envelhecido 90 dias	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	1012	998	999	37,8	37,9	43,2	5,3	5,1	5,0
Envelhecido 180 dias	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	692	711	677	37,8	40,9	39,9	6,9	6,5	6,6

Condição do PVDF	Módulo de elasticidade(MPa)			Tensão no limite de escoamento(MPa)			Deformação no escoamento (%)		
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
Não envelhecido com <i>whitening</i>	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	1090	1170	1280	43,5	43,6	43,2	4,3	3,9	4,3
Envelhecido 30 dias e depois gerado <i>whitening</i>	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	956	908	1040	43,1	43,7	42,8	5,3	5,2	4,5
Envelhecido 90 dias e depois gerado <i>whitening</i>	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	837	738	687	43,4	42,3	43,6	5,3	5,1	5,0
Envelhecido 180 dias e depois gerado <i>whitening</i>	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	619	596	411	39,6	39,3	38,9	6,9	6,5	6,6

Condição do PVDF	Módulo de elasticidade(MPa)			Tensão no limite de escoamento(MPa)			Deformação no escoamento (%)		
	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 30 dias	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	690	867	744	39,3	44,6	39,8	8,0	7,8	7,6
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 90 dias	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	721	702	944	38,0	40,0	42,5	7,7	7,8	8,0
Gerado <i>whitening</i> e depois envelhecido 180 dias	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3	CP1	CP2	CP3
	528	662	619	37,7	39,9	39,8	7,4	8,6	7,9