

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

CARLOS HENRIQUE ROMOALDO

AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE RESÍDUOS DE
POLI(TETRAFLUOROETILENO-CO-PERFLUOROPROPIL VINIL ÉTER) PFA

Farroupilha, dezembro

2020

CARLOS HENRIQUE ROMOALDO

**AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE RESÍDUOS DE
POLI(TETRAFLUOROETILENO-CO-PERFLUOROPROPIL VINIL ÉTER) PFA**

Dissertação/Qualificação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: polímeros avançados

Orientador: Profa. Dra. Eveline Bischoff

Coorientador: Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

Farroupilha, dezembro

2020

CARLOS HENRIQUE ROMOALDO

**AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE RESÍDUOS DE
POLI(TETRAFLUOROETILENO-CO-PERFLUOROPROPIL VINIL ÉTER) PFA**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold - UFRGS

Prof.Dr. Douglas Alexandre Simon - IFRS

Profa. Dra. Fernanda Trindade Gonzalez Dias - IFRS

Orientador: Profa. Dra. Eveline Bischoff - IFRS

Coorientador: Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti - IFRS

Apresentado em: 09, de dezembro de 2020.

Local da defesa: online

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dra. Eveline Bischoff Dr. Edson Francisquetti pela orientação, coorientação, e acompanhamento na realização deste trabalho.

Aos meus familiares, colegas e amigos em especial Rafael Domingos Dalagnol, por todo o apoio e contribuição durante este período.

À empresa Mantova Indústria de Tubos Plásticos pela disponibilidade dos materiais e do seu laboratório interno para a realização dos ensaios, bem como a oportunidade de realização da pesquisa, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Federal (Campus Farroupilha) por disponibilizar o Laboratório de Caracterização de Materiais para a realização dos ensaios.

“Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, um menino colocado à frente de fenômenos naturais que impressionam como se de um conto de fadas se tratassem!”

Marie Curie

RESUMO

O poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) (PFA) é um fluoropolímero que possui uma extensa área de aplicação, abrangendo desde a indústria médica e aeroespacial, até a indústria de utensílios domésticos. Com isso, grandes volumes de resíduos são gerados durante o seu processamento, e a sua reincorporação ao processo produtivo torna-se necessária não só pelo apelo ambiental, mas também pelo econômico. O objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade da reincorporação de resíduos de PFA, gerados pelo processo de extrusão, ao PFA virgem (PFAv). Os resultados obtidos apontaram que a reincorporação de até 10% de PFA reprocessado (10PFAR) mostrou-se adequada para a produção de tubos extrusados. Nesta amostra as propriedades térmicas e químicas mostraram-se estáveis, além de não serem observadas diferenças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas, em comparação com a amostra de PFA virgem. Além disso, teores superiores a 50% de PFA reprocessado apresentaram redução na tensão máxima e deformação na ruptura, além de aumento no módulo elástico e na dureza. As amostras apresentaram mudanças de cor, sendo que, estas são mais evidentes conforme aumentou-se a quantidade de PFA reprocessado.

Palavras-chave: poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter), PFA, fluoropolímeros, PFA reciclado, reciclagem de fluoropolímeros.

ABSTRACT

Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) (PFA) is fluoropolymer that has an extensive application area, ranging from medical and aerospace industry, to household utensils. As a result, large volumes of waste (or residues) are generated during its processing, and its reincorporation is necessary not only because of the environmental appeal, but also because of its economic value. The objective of this study is to evaluate the viability of reincorporation of PFA's residues, generated by the extrusion process, in to neat PFA (PFAv). The results showed that the reincorporation of up to 10% of reprocessed PFA (10PFAr) proved to be adequate to produce extruded tubes. In this sample, the thermal and chemical properties appeared to be stable, in addition it has not been found significant differences in the mechanical properties evaluated in comparison with the neat PFA sample. Besides that, higher concentration of PFAr (>50%) promoted a reduction in tensile strength and elongation at break, in addition an increase in elastic modulus and hardness. The samples showed a yellowing effect, which was more evident with the increase of the PFAr content.

Keywords: poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether), PFA, fluoropolymers, recycled PFA, recycling of fluoropolymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A evolução dos fluoropolímeros (EBNESAJJAD, 2013).....	19
Figura 2 - Diferença da estrutura química do a) polietileno e do b) PTFE (EBNESAJJAD, 2016).....	20
Figura 3 - Diferença da estrutura química do a) PVDF e do b) policlorotrifluoroetileno (EBNESAJJAD, 2016).....	21
Figura 4 - Diferença da estrutura química do a) FEP e do b) PFA (EBNESAJJAD, 2016; DROBNY, 2017).....	22
Figura 5 – Síntese do PFA (TENG, 2012).....	23
Figura 6 – Estrutura tridimensional do PFA (MCKEEN, 2015).....	24
Figura 7 – Temperatura máxima de trabalho de fluoropolímeros comerciais (DROBNY, 2008).....	27
Figura 8 – Alongamento e módulo de flexão para fluoropolímeros comerciais (DROBNY, 2008).....	28
Figura 9 – Extrusora utilizada no processo de extrusão de polímeros (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).....	31
Figura 10 – Rosca de extrusão (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).	31
Figura 11 – Esboço matriz tipo “aranha” (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).	32
Figura 12 - Apresentação esquemática do mecanismo de degradação do PFA (HOSSAIN <i>et al.</i> , 2014).	33
Figura 13 – Consumo mundial por tipo de fluoropolímeros em 2019 (AMÉDURI, 2020).	36
Figura 14 – Taxa de crescimento do mercado de PFA por região no mundo entre 2019-2024 (INTELLIGENCE, 2019).	36
Figura 15 - Fluxograma de preparação das amostras.....	40
Figura 16 – Partículas de PFA processado resultantes do processo de moagem. ...	41
Figura 17 – Partículas das misturas de PFAr peletizadas.....	41
Figura 18 – Máquina de teste de ruptura durante ensaio com a amostra de PFAv...	45
Figura 19 – Resultados de produção apresentados em tempo real na linha de extrusão.....	49
Figura 20 – Espectro de FTIR das amostras de PFA.....	51
Figura 22 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento.....	53
Figura 23 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento.....	55

Figura 24 – Termograma de TGA.	58
Figura 25 – Termograma de TGA da amostra de PFAr com pontos pretos no seu interior.	59
Figura 26 – Resultados da análise de cor da amostra 10PFAr.	64
Figura 27 – Amostras analisadas no ensaio colorimétrico.	64
Figura 28 – Resultados do processamento com PFAv.	65
Figura 29 – Curva Pressão de ruptura versus temperatura.	67
Figura 30 – Comparativo geral de propriedades térmicas e mecânicas.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais monômeros utilizados na síntese de fluoropolímeros comerciais (DROBNY, 2008).....	18
Tabela 2 - Valores típicos de índice de refração de diferentes fluoropolímeros (DROBNY, 2008).....	28
Tabela 3 - Composição química de ligas metálicas utilizadas em equipamentos para a fabricação de fluoropolímeros(GLADCHENKO <i>et al.</i> , 1997; OLIVARES <i>et al.</i> , 2015; PARIDA e MAITY, 2018; WARLIMONT, 2018; BAL <i>et al.</i> , 2019; POLOVOV <i>et al.</i> , 2019).....	32
Tabela 4 – Exemplos de aplicações de fluoropolímeros(EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).....	36
Tabela 5 – Composição e identificação das amostras avaliadas.	41
Tabela 6 - Relação das frequências de absorção de IR das amostras (LEGEAY <i>et al.</i> , 1998; GALANTE <i>et al.</i> , 2010; HOSSAIN <i>et al.</i> , 2014; SIDEBOTTOM <i>et al.</i> , 2018).	51
Tabela 7 – Resultados de DSC.....	53
Tabela 8 – Resultados das temperaturas de degradação das amostras.	57
Tabela 9 - Resultados do ensaio de tração.....	59
Tabela 10 – Resultados de dureza.....	61
Tabela 11 – Resultados da análise comparativa de cor.....	61
Tabela 12 – Resultados dos índices de C_p e C_{pk} durante o processamento.....	64
Tabela 13 – Resultados do teste de tensão de arqueamento.	65
Tabela 14 – Resultados após 24 horas de exposição.....	67
Tabela 15 – Resultados após duas semanas de exposição.	68
Tabela 16 – Resultados após quatro semanas de exposição.	68

LISTA DE ABREVIATURAS

PTFE	–	Poli(tetrafluoroetileno)
TFE	–	Tetrafluoroetileno
FEP	–	Poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno)
PFA	–	Poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter)
PVDF	–	Poli(fluoreto de vinilideno)
PPVE	–	Perfluoropropil vinil éter
HFP	–	Hexafluoropropileno
ECTFE	–	Etileno clorotrifluoroetileno
ETFE	–	Etileno tetrafluoroetileno
MFA	–	Poli(tetrafluoroetileno-co-perfluorometil vinil éter)
HCl	–	Ácido clorídrico
C	–	Carbono
F	–	Flúor
C-F	–	Ligação química entre carbono e flúor
H	–	Hidrogênio
CAGR	–	Taxa de Crescimento Anual Composta
FDA	–	<i>Food and Drug Administration</i>
PFAr	–	PFA reprocessado
PFAv	–	PFA virgem
FTIR	–	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
EDS	–	Microanálise por energia dispersiva
DSC	–	Calorimetria exploratória diferencial
TGA	–	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	16
1.1.1	Objetivo geral	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	FLUOROPOLÍMEROS	17
2.1.1	Poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) – PFA	21
2.2	PROPRIEDADES DOS FLUOROPOLÍMEROS	23
2.2.1	Resistência química e estabilidade térmica	23
2.2.2	Propriedades mecânicas	26
2.2.3	Propriedades ópticas	28
2.3	PROCESSAMENTO POR FUSÃO.....	28
2.4	RECICLAGEM E A SUSTENTABILIDADE.....	33
2.5	O MERCADO DE FLUOROPOLÍMEROS	34
2.6	APLICAÇÕES.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS	38
3.1.1	Preparo das amostras	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO	41
3.2.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	41
3.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	42
3.2.3	Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.2.4	Tensão vs Deformação	42
3.2.5	Dureza	43
3.2.6	Tensão de arqueamento	43
3.2.7	Teste de imersão	44
3.2.8	Análise colorimétrica	45
3.2.9	Avaliação de processamento	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	49
4.2	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	51
4.3	ENSAIO DE TRAÇÃO	58
4.4	ENSAIO DE DUREZA	60

4.5	ANÁLISE COLORIMÉTRICA	61
4.6	PROCESSAMENTO.....	63
4.7	TENSÃO DE ARQUEAMENTO.....	65
4.8	TESTE DE IMERSÃO	66
4.9	COMPARATIVO GERAL.....	69
5	CONCLUSÃO	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
7	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os fluoropolímeros representam uma família de polímeros com propriedades diferenciadas quanto às propriedades químicas, térmicas e mecânicas (HOUGHAM *et al.*, 1999; DROBNY, 2008). Estas propriedades são decorrentes da sua estrutura química, que possui basicamente os elementos flúor e carbono. A ligação entre o carbono e o flúor resulta aos fluoropolímeros uma excelente resistência química, mesmo em produtos químicos agressivos, e elevada temperatura de fusão, além de repelência a água, propriedades anticorrosivas, entre outras (MUNEKATA, 1988; DROBNY, 2017).

Alguns fluoropolímeros possuem também outros elementos químicos na sua estrutura, como cloro, no caso do poli(clorotrifluoroetileno), ou hidrogênio, como no poli(fluoreto de vinilideno) (EBNESAJJAD, 2016). Estes elementos presentes na estrutura são decorrentes de monômeros parcialmente fluorados que podem ser utilizados durante a sua síntese (TENG, 2012). Nos fluoropolímeros que possuem apenas os elementos flúor e carbono presentes na sua estrutura, como por exemplo, o poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), os monômeros utilizados são totalmente fluorados (EBNESAJJAD, 2016).

Como resultado da síntese, os fluoropolímeros podem ser homopolímeros ou copolímeros, possuindo uma estrutura semicristalina ou amorfa, linear ou ramificada, resultando em polímeros que apresentam-se desde rígidos até elastoméricos (DROBNY, 2020). O poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropilvini éter) (PFA) é um exemplo de copolímero fluorado (EBNESAJJAD, 2016; DROBNY, 2017).

O PFA classifica-se como um fluoropolímero termoplástico que possui uma excelente inércia química, sendo assim, são poucas as substâncias possíveis de interação, como metais alcalinos em estado fundido e gás fluorídrico em altas temperaturas (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD, 2013). Ele também possui uma excelente estabilidade térmica, sendo 260 °C sua temperatura máxima de trabalho. Em relação às propriedades mecânicas, exibe baixa rigidez e dureza média de 56 – 60 Shore D (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Em função destas propriedades, os fluoropolímeros podem ser utilizados em diversas aplicações, abrangendo desde a indústria médica e aeroespacial, até a indústria de utensílios domésticos (DROBNY, 2008). O PTFE, em 2019, foi o

fluoropolímero mais consumido mundialmente (AMÉDURI, 2020), sendo que, a demanda destes polímeros cresce anualmente (DROBANY, 2017). No caso do PFA, a estimativa é de um crescimento com uma CAGR (taxa de crescimento anual composta) de 5% entre 2019-2024 (INTELLIGENCE, 2019).

O PFA, por ser um termoplástico, pode ser processado por fusão utilizando-se processos convencionais como injeção e extrusão (DROBANY, 2017). No entanto, em virtude de sua natureza corrosiva, os ferramentais utilizados devem ser preparados para processar este polímero, visto que altas temperaturas (entre 390 e 450 °C) e altas taxas de cisalhamento são necessárias (DROBANY, 2020).

A Mantova Indústria de Tubos Plásticos Ltda (Caxias do Sul, Rio Grande do Sul), empresa onde este estudo foi realizado, possui uma linha de extrusão para fluoropolímeros. Nesta linha são extrusados o poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP) e o PFA, desde o ano de 2008. Ao longo dos anos, este processamento gerou uma quantidade de resíduos de PFA, que estão alocados no estoque de matéria-prima, sendo resultantes de perdas em processo de fabricação de tubos flexíveis. Em função disso, a reincorporação desses resíduos ao PFA virgem torna-se necessária não só em função do apelo ecológico, mas também por uma questão financeira, visto que o valor de compra para esta matéria-prima por quilo é de R\$ 220,00.

Embora os fluoropolímeros possuam excelentes propriedades, se destacando entre os polímeros conhecidos atualmente, há pouca literatura disponível acerca da reutilização dos resíduos gerados no processamento e o efeito sobre as propriedades. Realizando uma busca com o termo “*fluoropolymers*” na base de dados Scopus, observa-se que no período entre 2015 – 2021 apenas 1.329 documentos foram encontrados (SCOPUS, 2021a). Restringindo a busca para “*fluoropolymers*” e “*recycling*” o número de documentos encontrados se reduz a 14, sendo que a literatura resume a reciclagem de fluoropolímeros processáveis por fusão como sendo semelhante a outros polímeros termoplásticos (SCOPUS, 2021b).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é viabilizar a reincorporação de resíduos de PFA, oriundos de perdas no processo de extrusão de tubos flexíveis, ao PFA virgem. Além de contribuir cientificamente com os estudos de fluoropolímeros, buscando o entendimento das propriedades térmicas, físico-químicas e mecânicas dos materiais híbridos processados.

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

A empresa Mantova atua no setor de transformação de polímeros, através do processo de extrusão, fabricando tubos flexíveis de PFA. Este processamento gera resíduos, que podem ser provenientes do *setup* da máquina ou de produtos caracterizados como não conforme. Atualmente a empresa possui cerca de três toneladas e meia desses resíduos de PFA no seu estoque, tornando necessário o reaproveitamento desses resíduos no processo produtivo.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade da reincorporação de resíduos de PFA, gerados pelo processo de extrusão de tubos flexíveis, ao polímero PFA virgem como matéria-prima para novos processamentos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar amostras contendo diferentes teores de incorporação de PFA reprocessado com o PFA virgem;
- Avaliar as propriedades físico-químicas das amostras;
- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas das amostras;
- Avaliar a diferença de cor das amostras;
- Avaliar o processamento das amostras contendo até 20% de resíduos de PFA na sua composição;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos tubos produzidos a partir de amostras contendo até 20% de resíduos na sua estrutura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FLUOROPOLÍMEROS

Embora a descoberta do primeiro fluoropolímero, o poli(tetrafluoretileno) ou simplesmente PTFE, tenha sido um grande salto frente a ciência dos materiais, ela é descrita como um exemplo de acaso ou um acidente de sorte (MASSEY, 2004; EBNESAJJAD, 2013; DROBNY, 2017). Em meados de 1938, Roy Plunkett que trabalhava na DuPont Company no desenvolvimento de novos gases refrigerantes fluorados mais seguros, não inflamáveis e atóxicos, reagiu tetrafluoroetileno (TFE) com ácido clorídrico (HCl) (HOUGHAM *et al.*, 1999; MASSEY, 2004; EBNESAJJAD, 2016). Plunkett observou uma substância branca e escorregadia, que fundia apenas em temperaturas superiores a 340 °C, e quando fundia um gel transparente, que não fluía, era observado. Logo após a sua descoberta o mundo foi envolvido pela Segunda Guerra Mundial, e como os recursos eram escassos, os estudos desta substância foram deixados de lado. Com o fim da guerra, a Dupont retomou estes estudos e posteriormente esta substância foi registrada como PTFE (HOUGHAM *et al.*, 1999; EBNESAJJAD, 2013; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Nos anos seguintes, a busca por fluoropolímeros que permitissem um processamento mais fácil levou a descoberta do poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP) e posteriormente ao poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter)(PFA) (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD, 2013). A Figura 1 mostra a evolução dos fluoropolímeros ao longo do tempo (EBNESAJJAD, 2013).

Os fluoropolímeros são classificados como polímeros de alto desempenho em virtude de suas propriedades únicas. Tais características devem-se à forte ligação covalente existente entre os elementos flúor, elemento de maior eletronegatividade, e carbono (MUNEKATA, 1988; DROBNY, 2008). Quanto maior é a quantidade de flúor presente no monômero de origem, maior torna-se a resistência a solventes comuns ou até mesmo produtos químicos agressivos, efeito antichama e fotoestabilidade (HOUGHAM *et al.*, 1999; DROBNY, 2017).

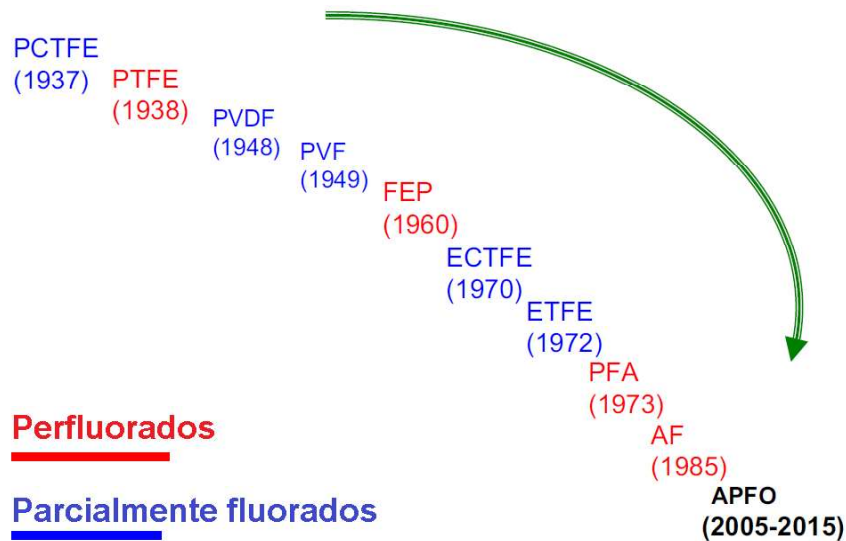


Figura 1 – A evolução dos fluoropolímeros (EBNESAJJAD, 2013).

A alta energia da ligação carbono-flúor (116 kcal/mol) (DROBNY, 2008) atribui a estes polímeros uma maior estabilidade térmica. Outra propriedade importante dos fluoropolímeros é a sua baixa ou muitas vezes quase nula atividade toxicológica, possibilitando o seu uso em implantes cirúrgicos (BROWN e DATTELBAUM, 2005).

Os monômeros utilizados na síntese de fluoropolímeros podem ser parcial ou totalmente fluorados, a Tabela 1 apresenta os principais monômeros utilizados na síntese de fluoropolímeros, sendo que os mais utilizados comercialmente são: o tetrafluoroetileno; o fluoreto de vinilideno e o clorotrifluoroetileno (DROBNY, 2008).

Dessa forma, os fluoropolímeros podem ser divididos em duas classes: os perfluorados e os parcialmente fluorados (TENG, 2012). Nos perfluorados, fazendo uma analogia a estrutura do polietileno, todos os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de flúor, tal como o poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), conforme pode ser observado na Figura 2 (EBNESAJJAD, 2016).

Já os parcialmente fluorados, possuem também átomos de hidrogênio, resultantes da estrutura dos seus respectivos monômeros, como por exemplo, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Figura 3a). Em alguns casos específicos também podem ser encontrados monômeros com elementos adicionais, resultando em fluoropolímeros como o poli(clorotrifluoroetileno) (Figura 3b) (EBNESAJJAD, 2016). Eles possuem propriedades distintas das apresentadas pelos perfluorados, como menor estabilidade térmica o que pode levar a uma degradação térmica significativa se expostos a elevadas temperaturas durante um alto período de tempo no processamento (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Tabela 1 - Principais monômeros utilizados na síntese de fluoropolímeros comerciais (DROBANY, 2008).

Componente	Fórmula química
Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Tetrafluoroetileno	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Clorotrifluoroetileno	$\text{CF}_2=\text{CClF}$
Fluoreto de vinilideno	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
Fluoreto de vinila	$\text{CFH}=\text{CH}_2$
Propileno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
Hexafluoropropileno	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$
Perfluorometil vinil éter	$\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$
Perfluoropropil vinil éter	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

Outra forma de classificar os fluoropolímeros é em homopolímeros e copolímeros, sendo que os homopolímeros contêm 99% ou mais, em massa, de um monômero e 1% ou menos, em massa, de outro monômero. Já os copolímeros contêm mais de 1%, em massa, de um ou mais comonômeros. Essa possibilidade de alteração na estrutura química do monômero permite a produção de fluoropolímeros com características de extrema rigidez a elásticas (AMEDURI, 2009). São exemplos de comonômeros: perfluorometil vinil éter; perfluoropropil vinil éter; e hexafluoropropileno (DROBANY, 2008; EBNESAJJAD, 2013). Alguns dos comonômeros podem conter uma pequena quantidade de outros elementos que não carbono ou flúor (DROBANY, 2017).

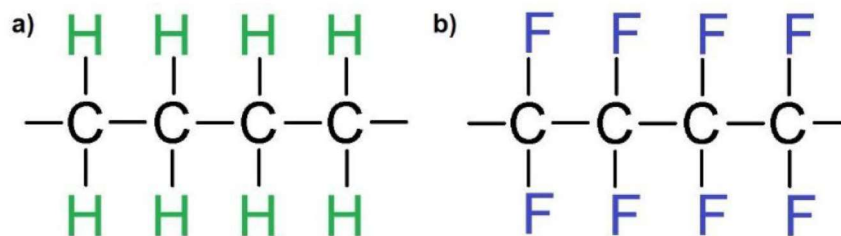


Figura 2 - Diferença da estrutura química do a) polietileno e do b) PTFE (EBNESAJJAD, 2016).

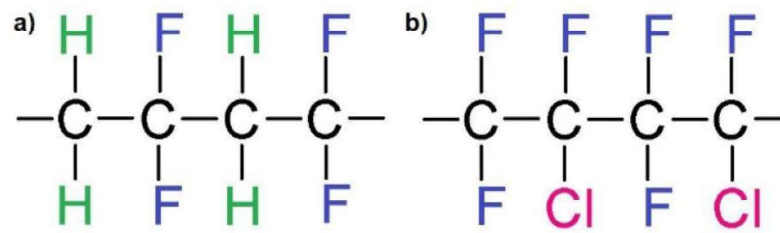


Figura 3 - Diferença da estrutura química do a) PVDF e do b) policlorotrifluoroetileno (EBNESAJJAD, 2016).

Os produtos resultantes podem ser cristalinos ou amorfos, lineares ou ramificados, e variam de resinas rígidas a elastômeros com propriedades únicas (DROBNY, 2017; DROBNY, 2020). Os homopolímeros apresentam morfologia altamente cristalina, e são caracterizados como polímeros insolúveis ou pouco solúveis em solventes orgânicos convencionais (AMEDURI, 2009), além de conferir altas temperaturas de fusão o que dificulta o seu processamento por extrusão e injeção. Em função de tais características, o desenvolvimento de copolímeros cresceu rapidamente, uma vez que a inserção de grupos laterais (volumosos), responsáveis por ocasionarem desordem entre as cadeias, possibilitou a redução no teor de cristalinidade presente no homopolímero, possibilitando o uso de técnicas de processamento convencionais a estes polímeros (EBNESAJJAD, 2000; AMEDURI e BOUTEVIN, 2004).

Como principal fluoropolímero homopolímero destaca-se o PTFE, o qual é largamente aplicado em revestimentos antiaderentes, isolamento elétrico de fios e cabos e peças técnicas, como anéis de vedação em sistemas automotivos (GALANTE *et al.*, 2010; EBNESAJJAD, 2016). Sua estrutura é altamente linear (BROWN e DATTELBAUM, 2005), sem a presença de ramificações, podendo apresentar teores de cristalinidade entre 89 e 98% (TENG, 2012). Apesar da forte ligação existente entre os elementos carbono e flúor, o PTFE é apolar e, portanto, apenas apresenta interações fracas do tipo van der Waals entre suas cadeias. Dessa forma, para que este polímero apresente propriedades mecânicas adequadas, é necessário uma elevada massa molar entre 10^6 e 10^7 g.mol⁻¹ (EBNESAJJAD, 2000). Conseqüentemente, a viscosidade conferida ao PTFE encontra-se em torno de 10^{10} a 10^{12} cP a 380 °C, sendo muito superior ao recomendado para métodos de transformação no estado fundido (EBNESAJJAD, 2000; STRABELLI *et al.*, 2014).

A introdução da não linearidade, presença de oxigênio ou cloro na estrutura, resulta em uma variedade de propriedades morfológicas como cristalinidade,

transparência, e também resistência química (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). Como exemplos de copolímeros perfluorados podem ser citados o FEP (Figura 4a) e o PFA (Figura 4b), ambos apresentam ramificação no comonômero, mas para o PFA existe ainda a presença do átomo de oxigênio (EBNESAJJAD, 2016; DROBNY, 2017).

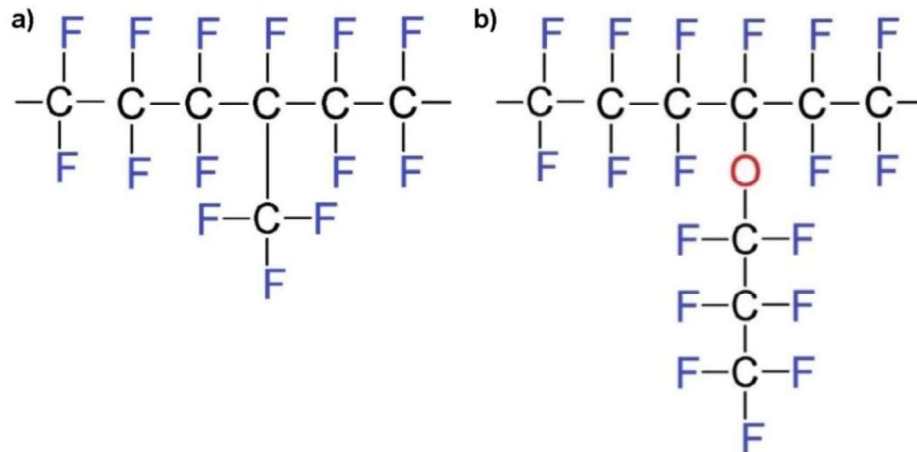


Figura 4 - Diferença da estrutura química do a) FEP e do b) PFA (EBNESAJJAD, 2016; DROBNY, 2017).

2.1.1 Poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) – PFA

O poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter), ou PFA, é um copolímero constituído predominantemente por uma cadeia principal de tetrafluoroetileno e cadeias laterais de éter propílico. Ele foi desenvolvido pela Dupont no início da década de 1970, sendo utilizado inicialmente como material de revestimento devido a sua excelente propriedade de resistência química (TENG, 2012; DROBNY, 2017; GILMORE *et al.*, 2019).

O PFA é sintetizado através da polimerização por radicais livres, obtida a partir da reação de adição entre tetrafluoroetileno (TFE) e perfluoropropil vinil éter (PPVE) em meios aquosos ou não aquosos (DARGAVILLE *et al.*, 2001; HOUGHAM *et al.*, 2006; DROBNY, 2008; MIRANDA *et al.*, 2016; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017; GILMORE *et al.*, 2019). A Figura 5 apresenta a reação da síntese do PFA (TENG, 2012).

Na copolimerização aquosa (polimerização em emulsão), que possui condições reacionais semelhantes às da polimerização de PTFE, são utilizados iniciadores a base de peróxidos inorgânicos como o persulfato de amônio, e também agentes

emulsificantes como perfluorooctanoato de amônia (SCHEIRS, 1997; DROBNY, 2008; DROBNY, 2017; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). Em meio não aquoso, adicionam-se peróxidos de acila fluorados que não são solúveis no meio, e também podem ser adicionados agentes de transferência de cadeia para controlar a massa molar do polímero (SCHEIRS, 1997; DROBNY, 2008).

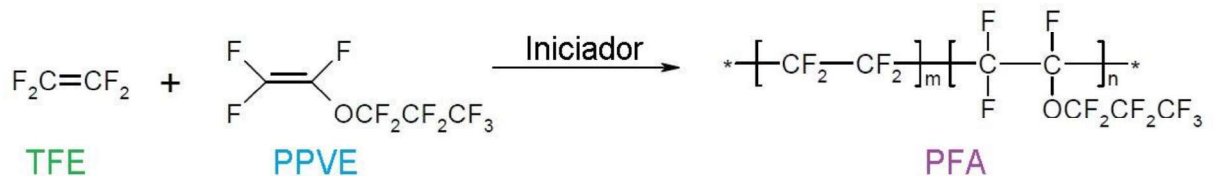


Figura 5 – Síntese do PFA (TENG, 2012).

O polímero resultante é separado do meio e transformado em pellets para a extrusão e moldagem por injeção ou em pós finos para prensagem (DROBNY, 2008; MCKEEN, 2017). As unidades de PPVE trazem um benefício significativo para o PFA, pois a presença dos grupos laterais volumosos reduz a cristalinidade e facilita o processamento do polímero (DARGAVILLE *et al.*, 2001). A representação tridimensional do PFA pode ser visualizada na Figura 6, sendo possível observar em (a) e (b) o grupamento lateral volumoso, responsável pela redução da cristalinidade (MCKEEN, 2015).

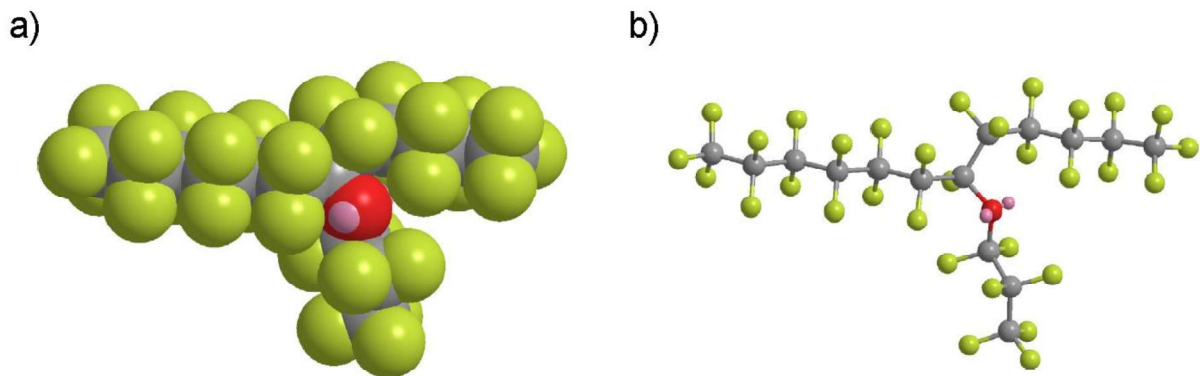


Figura 6 – Estrutura tridimensional do PFA (MCKEEN, 2015).

Como resultado, o PFA possui uma menor temperatura de fusão, cerca de 305 - 310 °C, menor viscosidade e melhor processabilidade quando comparado com o PTFE (MCKEEN, 2015; GILMORE *et al.*, 2019). O PFA exibe uma transição de primeira ordem em -5 °C, diferente do PTFE que possui duas, uma em 19 °C e outra em 30 °C. As resinas de PFA possuem densidade entre o intervalo de 2,12 a 2,17

g.cm^{-1} , que diminui quando a taxa de resfriamento do polímero fundido é aumentada (EBNESAJJAD, 2013).

2.2 PROPRIEDADES DOS FLUOROPOLÍMEROS

A ligação carbono-flúor é uma das mais fortes encontradas na natureza, apresentando uma energia de ligação de $116 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (DROBNY, 2008), o que reflete diretamente nas propriedades únicas apresentadas pelos fluoropolímeros (HOUGHAM *et al.*, 1999; EBNESAJJAD, 2013).

2.2.1 Resistência química e estabilidade térmica

Para os fluoropolímeros, a inércia química e a estabilidade térmica estão intimamente relacionadas com a força e natureza das ligações químicas presentes (HOUGHAM *et al.*, 1999). A resistência química destes polímeros surge da sua estrutura molecular, neles uma “bainha” impermeável de átomos de flúor é disposta ao redor da cadeia de ligações carbono-carbono (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

A forte ligação existente entre os átomos de carbono e flúor ocorre devido a densidade eletrônica da ligação covalente se localizar exatamente no eixo entre os dois átomos. Como carbono e flúor se encontram no mesmo período na tabela periódica, os seus orbitais atômicos (p para o F e sp^3 para o C), possuem energias muito semelhantes o que, conseqüentemente, promove uma eficiente sobreposição entre eles gerando orbitais moleculares ligantes e anti-ligante, onde estão concentrados os pares de elétrons da ligação (NAKAJIMA, 2001).

O PTFE possui alta resistência química quando expostos a produtos químicos fortes, como ácidos concentrados. Nos fluoropolímeros que possuem outras ligações químicas além de C-F, como o PFA e FEP, estas propriedades podem variar conforme a sua estrutura, resultando em diferentes estabilidades (HOUGHAM *et al.*, 1999; DROBNY, 2008).

Perfluoropolímeros como o PFA e o FEP, são os termoplásticos que possuem maior resistência química, já que poucas são as substâncias capazes de interagir com eles. Metais alcalinos (em estado fundido), gás fluorídrico em alta pressão e

temperatura (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD, 2013), compostos halogenados que possuem flúor, como trifluoreto de cloro (ClF_3), trifluoreto de bromo (BrF_3) e difluoreto de oxigênio (OF_2) são exemplos de substâncias que podem reagir com estes fluoropolímeros (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). Eles possuem altas temperaturas de trabalho, sendo 260 °C para o PFA (MASSEY, 2004; EBNESAJJAD, 2013; AMÉDURI, 2020), porém nestas condições eles reagem com produtos que possuem 80% de sódio ou hidróxido de potássio e lentos ataques oxidativos podem ocorrer na presença de ácido nítrico 70%, em temperatura de 250 °C e sob pressão (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). A Figura 7 apresenta os valores de temperatura máxima de trabalho para os principais fluoropolímeros comerciais conforme UL-746B (*Underwriters Laboratories*).

Sugere-se testar os efeitos destes reagentes sob a temperatura de aplicação específica para determinar a limitação de cada fluoropolímero. É importante ressaltar também que a absorção de fluoropolímeros pode resultar da porosidade excessiva que os artigos produzidos podem apresentar. Por exemplo, uma amostra de PTFE com bolhas resultantes a expansão de vapores nos poros da superfície apresentará uma menor resistência química do que uma que não apresenta bolhas (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

A estabilidade térmica dos fluoropolímeros também está relacionada com a estrutura molecular e varia conforme as ligações químicas presentes. Os fluoropolímeros totalmente fluorados são mais estáveis termicamente que os parcialmente fluorados, e esta estabilidade geralmente aumenta com o teor de flúor presente na estrutura. A temperatura média de fusão cristalina (T_m) do PFA é 305 °C, podendo variar de acordo com o teor de perfluoropropil vinil éter presente. O PFA é um dos fluoropolímeros com maior temperatura de fusão, estando abaixo apenas da temperatura de fusão do PTFE (330 °C) (EBNESAJJAD, 2013; DROBNY, 2017).

As altas temperaturas de fusão associadas aos fluoropolímeros podem ser compreendidas ao se analisar os parâmetros termodinâmicos envolvidos nesse fenômeno de primeira ordem: entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), apresentados na equação (1).

$$T_m = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta S_{\text{fusão}}} \quad (1)$$

Nesta condição, há um equilíbrio entre o estado líquido fundido e o estado

sólido, sendo que os valores de entalpia e entropia são controlados pela estrutura química do polímero, a qual define regularidade estrutural, flexibilidade de ligação, capacidade de empacotamento e atração entre cadeias (SPERLING, 2005).

Sendo assim, um alto valor de entalpia ocorre em decorrência da forte ligação existente entre os átomos de carbono e flúor, conforme discutido anteriormente. Em contrapartida, a grande capacidade de empacotamento das cadeias é responsável por um baixo valor de entropia. Apesar das interações químicas entre estes polímeros serem fracas (Van der Waals), o tipo predominante são as interações dipolo-dipolo em virtude da ligação C-F ser altamente polarizada (alta diferença de eletronegatividade). Somado a isso, o raio atômico do flúor sendo pequeno em relação ao do carbono, permite um melhor encaixe entre as cadeias poliméricas dentro do cristal. Consequentemente, há uma maior organização do sistema o que resulta em uma maior temperatura de fusão, visto que as interações intermoleculares não dependem só do tipo de força de ligação, mas também da distância entre as cadeias (HOUGHAM *et al.*, 1999; DROBNY, 2008).

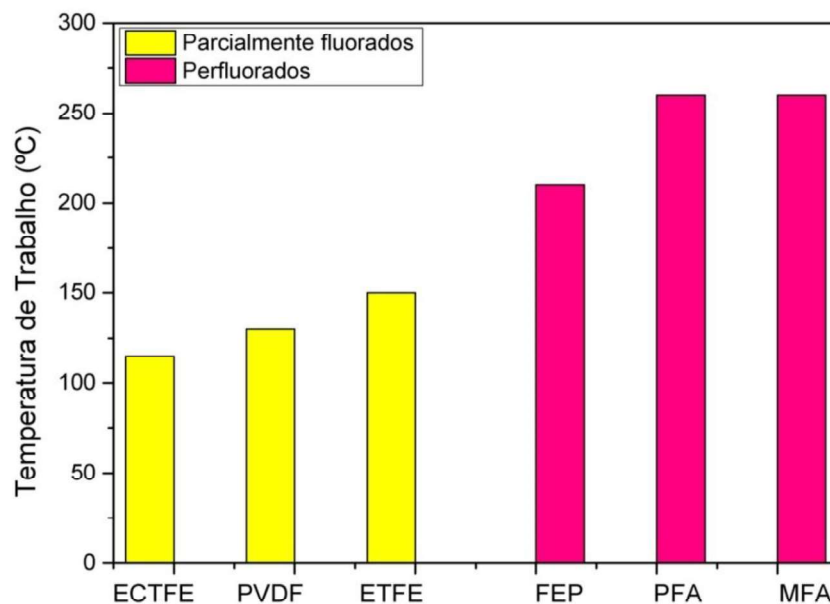


Figura 7 – Temperatura máxima de trabalho de fluoropolímeros comerciais (DROBNY, 2008).

2.2.2 Propriedades mecânicas

Os fluoropolímeros apresentam propriedades mecânicas distintas em função da sua estrutura molecular (HOUGHAM *et al.*, 1999; DROBNY, 2008). Aqueles que

possuem hidrogênio geralmente apresentam cerca de 1,5 e 2 vezes mais resistência e rigidez, respectivamente, que os totalmente fluorados. O PVDF possui o maior módulo de flexão entre os fluoropolímeros comerciais, o qual pode ser reduzido através da copolimerização com hexafluoropropileno (HFP), em quantidades inferiores a 15%. Estes copolímeros de módulo inferior possuem uma maior resistência ao impacto e alongamento (SEILER, 1997; DROBANY, 2008). Os valores de alongamento, de acordo com a ASTM D638 (*American Society for Testing and Materials*), dos principais fluoropolímeros comerciais são apresentados na Figura 8a.

O poli(etileno clorotrifluoroetileno) (ECTFE) e o poli(etileno tetrafluoroetileno) (ETFE) também possuem módulos elevados devido às forças atrativas entre as suas cadeias. Já os polímeros PTFE, FEP e PFA exibem valores menores de rigidez, em razão de suas menores forças de atração intermoleculares (SCHEIRS, 1997; DROBANY, 2008). Os valores de módulo de flexão, de acordo com a ASTM D790 são mostrados na Figura 8b.

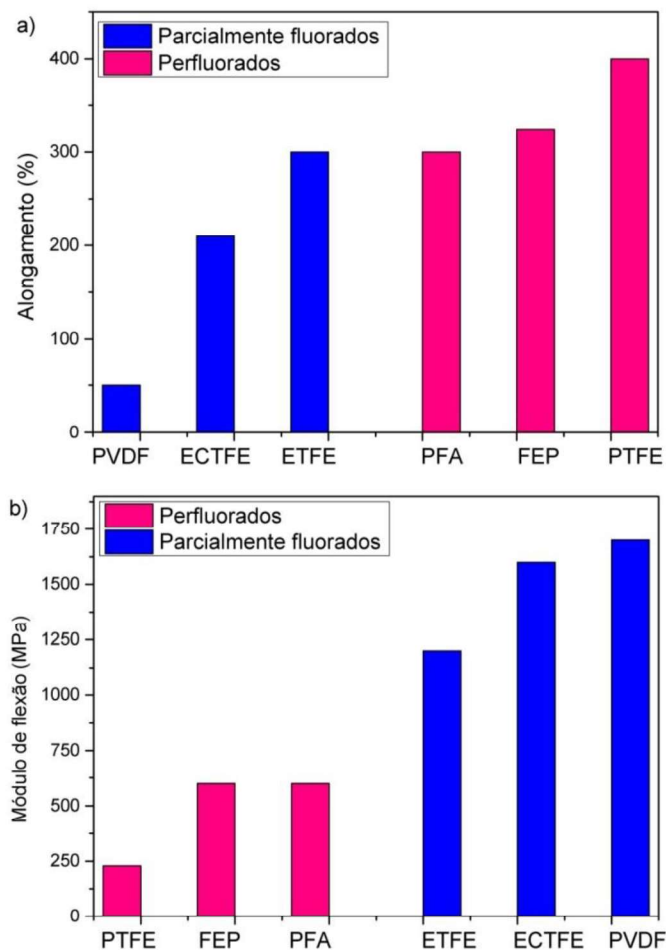


Figura 8 – Alongamento e módulo de flexão para fluoropolímeros comerciais (DROBANY, 2008).

Nos fluoropolímeros, o aumento do teor de flúor resulta em uma redução da dureza, ou seja, os perfluorados são mais macios (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). O PFA possui uma dureza média de 56 Shore D, o PVDF possui dureza entre 74 e 80 Shore D, o ETFE e o ECTFE possuem dureza média de 67 e 75 Shore D, respectivamente (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). As propriedades mecânicas bem como a dureza dos polímeros são reduzidas com o aumento da temperatura, e este comportamento também acontece nos fluoropolímeros. Para aumentar a dureza podem ser adicionadas cargas, o que conseqüentemente acarreta em redução na fluência, assim como na resistência à fadiga por torção e flexão (EBNESAJJAD, 2013).

2.2.3 Propriedades ópticas

Normalmente filmes de fluoropolímeros exibem alta transmitância no UV-visível (espectroscopia no ultravioleta visível) e em regiões do infravermelho. Esta propriedade é dependente do grau de cristalinidade e morfologia do cristal no polímero. Apesar de alguns fluoropolímeros serem processáveis através de fusão, alguns deles como o PFA e o FEP podem possuir cristalinidade alta, entre 50 e 70%, o que influencia diretamente nas suas propriedades ópticas (DROBNY, 2020).

Filmes de FEP transmitem mais radiação UV-visível e infravermelho do que vidro, sendo que o índice de refração deste fluoropolímero está na faixa de 1,341 à 1,347. O filme de PFA com 0,025 mm de espessura por exemplo, transmite mais de 90% da luz visível (comprimento de onda de 400 a 700 nm). Filmes de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluorometil vinil éter) – MFA, com espessura de 0,2 mm apresentam alta transmitância na região do UV-visível. Os índices de refração do PFA e do MFA estão próximos de 1,3 (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). A Tabela 2 mostra os índices de refração para alguns fluoropolímeros comerciais.

Tabela 2 - Valores típicos de índice de refração de diferentes fluoropolímeros (DROBNY, 2008).

Fluoropolímero (filme de 100 µm)	Índice de refração
PFA	1,340 - 1,346
FEP	1,342
ETFE	1,395
PVDF	1,410 - 1,420

2.3 PROCESSAMENTO POR FUSÃO

Conforme mencionado na seção 2.1, homopolímeros fluorados como o PTFE possuem uma estrutura linear, sem ramificações e altamente cristalina, que resulta em um polímero com elevada viscosidade (BROWN e DATTELBAUM, 2005; PATIL e SADAPHALE, 2018; PUTS *et al.*, 2019). Em função disso, os métodos de processamento por fusão não são recomendados (EBNESAJJAD, 2000; STRABELLI *et al.*, 2014). O PTFE é processado a partir do pó, que é a forma que este material é polimerizado, através do processo de prensagem (EBNESAJJAD, 2016; SCIUTI *et al.*, 2017). Em seguida este pó passa pelo processo de sinterização, acima da temperatura de fusão, com temperaturas de 380 a 400 °C (STRABELLI *et al.*, 2014) e, em alguns casos, as peças passam por uma operação de usinagem para obter a tolerância dimensional final (JAGTAP e MANDAVE, 2015).

A necessidade de fluoropolímeros termoplásticos que, ao contrário do PTFE, sejam fabricados por processos de fusão convencionais, como injeção e extrusão, levou ao desenvolvimento de copolímeros fluorados como FEP, PVDF, PFA, entre outros (DROBNY, 2017). Estes materiais requerem altas temperaturas de processamento devido a sua alta temperatura de fusão, sendo realizado em temperaturas acima de 390 °C e com cisalhamento relativamente alto. Os *grades* de PFA para extrusão possuem altos índices de fluidez (IF), ou seja, possuem baixas massas molares (DROBNY, 2020).

O processo de extrusão é um dos mais utilizados para a fabricação de peças a partir de fluoropolímeros, sendo um processo contínuo de duas dimensões, sendo que os principais produtos produzidos através deste processo de transformação são

filmes, chapas, perfis e tubulações (EBNESAJJAD, 2016). Neste processo a função da extrusora é fundir e homogeneizar os polímeros e empurrá-los através de uma matriz sob uma vazão constante. A Figura 9 apresenta um esboço da extrusora utilizada neste processo (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Os fluoropolímeros são geralmente processados através de extrusoras com uma única rosca, que tem três funções: alimentar (transportando o material sólido); comprimir (fundindo e homogeneizando o material); e dosar (bombeando o material fundido) (DROBNY, 2017; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). A Figura 10 mostra as zonas encontradas em uma típica rosca de extrusão (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

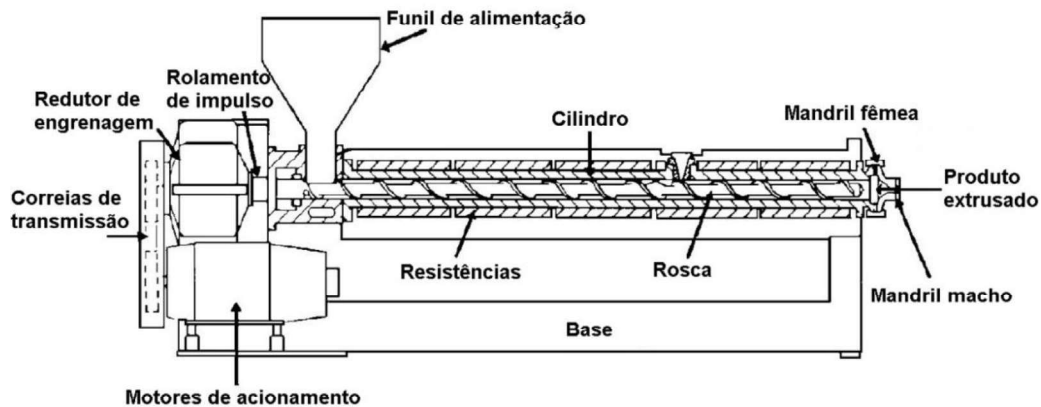


Figura 9 – Extrusora utilizada no processo de extrusão de polímeros (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

A fabricação de tubos em fluoropolímeros como o PFA pode ser realizada, como qualquer outro polímero, através do processo de extrusão. Para a extrusão de perfis tubulares as matrizes consistem basicamente em um anel que molda o diâmetro externo do tubo, e um mandril que molda o diâmetro interno. A grande dificuldade está em apoiar o mandril no anel precisamente sem comprometer o produto, sendo assim, geralmente utiliza-se um sistema tipo “aranha”, apesar do surgimento de linhas de solda no produto final. Os diâmetros internos e externos podem ser calibrados por pressão de ar interna, que entra através de um orifício de uma das pernas da “aranha”, ou através de calibração externa, utilizando-se um tanque de calibração a vácuo (DROBNY, 2017; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). A Figura 11 apresenta um esboço da matriz tipo “aranha” utilizada na fabricação de tubos.

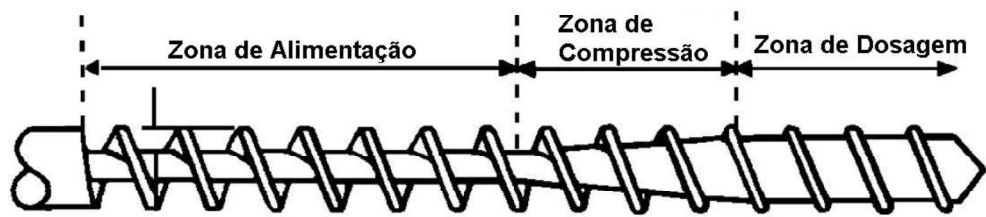


Figura 10 – Rosca de extrusão (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Como os produtos gerados através da degradação de fluoropolímeros fundidos são altamente corrosivos, pois liberam compostos como o ácido fluorídrico, torna-se imprescindível que as superfícies da máquina, que entram em contato com o polímero, sejam fabricadas com ligas metálicas que possuam uma maior resistência a corrosão (DROBNY, 2020). Estas ligas devem possuir baixo teor de ferro, o que as torna mais caras, sendo as mais recomendadas: Hastelloy C4 e Hastelloy C-276; Duranickel 301; Monel 625; Reilloy e Bernex C240 (EBNESAJJAD, 2015). A composição destas ligas é descrita na Tabela 3.

Embora os fluoropolímeros sejam termicamente estáveis, eles podem degradar durante o processamento em função da alta taxa de cisalhamento, exposição a temperaturas elevadas, presença de oxigênio ou aditivos (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017; DROBNY, 2020). A degradação térmica em fluoropolímeros geralmente resulta em descoloração e bolhas (DROBNY, 2017).

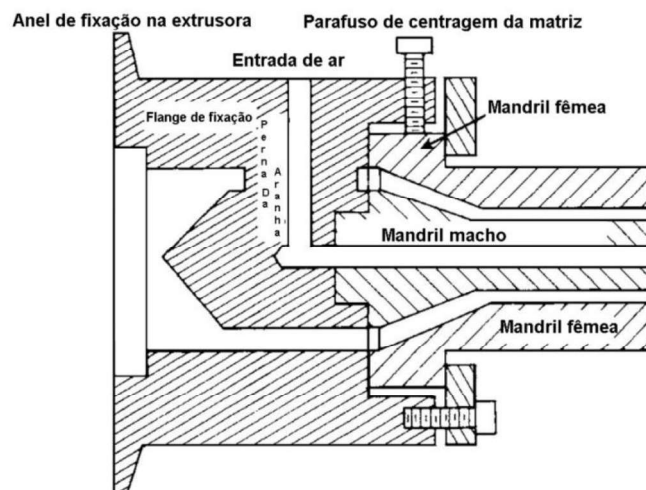


Figura 11 – Esboço matriz tipo “aranha” (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

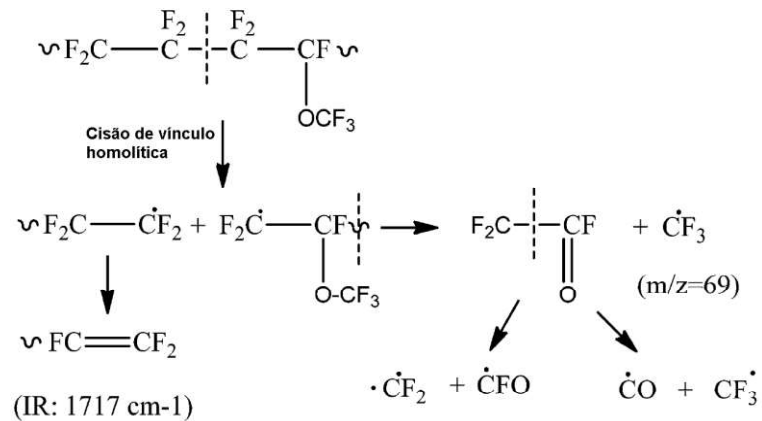


Figura 12 - Apresentação esquemática do mecanismo de degradação do PFA (HOSSAIN *et al.*, 2014).

Os produtos da decomposição dos fluoropolímeros podem ser: fluoroalcenos; produtos de oxidação e partículas de baixo peso molecular (DROBNY, 2008). O mecanismo de degradação do PFA pode ser visualizado na Figura 12, em que ocorre cisão homolítica das ligações C-C e conseqüentemente, a geração de radicais livres que levam a quebra de outras ligações (HOSSAIN *et al.*, 2014).

A liberação destes produtos de decomposição é nociva aos seres humanos sendo necessária a tomada de medidas de segurança durante o seu processamento. Tais medidas incluem ventilação (através de sistema de exaustão), limpeza de derramamentos, manutenção e limpeza adequada de equipamentos, além de equipamentos de proteção individual como luvas, óculos e máscaras. Um método eficaz para o processamento destes polímeros é manter um local específico, sinalizado, com pouca circulação de pessoas e com um sistema de exaustão adequado (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD, 2013; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Tabela 3 - Composição química de ligas metálicas utilizadas em equipamentos para a fabricação de fluoropolímeros (GLADCHENKO *et al.*, 1997; OLIVARES *et al.*, 2015; PARIDA e MAITY, 2018; WARLIMONT, 2018; BAL *et al.*, 2019; POLOVOV *et al.*, 2019).

Liga metálica	Composição química (em % de massa)								
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe	Outros
Hasltelloy C4	0,003	0,02	-	0	<0,016	16,12	67,6	0,84	Ti,Mo
Hasltelloy C-276	0,043	0,22	0,006	0,001	0,19	16,82	72,98	9,07	W, Co,V
Duranickel 301	0,3	0,5	-	0,01	1	-	93	0,6	Al,Ti
Reiloy C 300	0,35	1	-	-	-	7,5	34	15	-
Monel 600	2	2	0,015	-	5	-	63	2,5	Al Cu
Brenex C240	0,35	1	-	-	-	7,5	34	15	B

2.4 RECICLAGEM E A SUSTENTABILIDADE

Os fluoropolímeros estão cada vez mais presentes no nosso dia a dia, tanto em aplicações domésticas, quanto em aplicações industriais. O seu processamento, como de qualquer matéria-prima gera resíduos, e é extremamente importante que este processo seja sustentável, garantindo que os resíduos sejam coletados e destinados corretamente. A reutilização de fluoropolímeros provenientes do processamento é uma maneira de garantir a sustentabilidade do processo, com uma preocupação de ponto de vista ambiental e econômico visto o elevado custo destes polímeros (DROBNY, 2008; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017; DROBNY, 2020).

O processo de reciclagem garante que os resíduos sejam coletados em toda a cadeia produtiva, e após seu reprocessamento, fiquem disponíveis para serem utilizados em outras aplicações. A reciclagem de fluoropolímeros envolve processos de re-extrusão, limpeza e filtração destes polímeros, o que requer cuidado, pois muitas vezes estas operações sujeitam o material a temperaturas superiores a sua temperatura de fusão, podendo levar a processos de degradação (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Assim como o processamento, o método para a reutilização dos resíduos gerados é diferente para cada fluoropolímero. No caso do PTFE, por exemplo, devido a sua elevada viscosidade, o reprocessamento e mistura com material virgem é

extremamente difícil (DROBNY, 2017). A maioria dos resíduos de PTFE, principalmente rejeitos do processo de usinagem, são reprocessados utilizando radiação, até 400 kGy, em um processo de feixe de elétrons, para reduzir a massa molar e obtenção de micro partículas (DROBNY, 2008).

Os fluoropolímeros processados por fusão, como é o caso do PFA, podem ser reprocessados de maneira semelhante a outros termoplásticos. Este reprocessamento inicia-se através de processos de filtração e limpeza, garantindo a qualidade dos resíduos sem a presença de elementos contaminantes que podem ser gerados durante o processamento, e uma posterior re-extrusão deste material. Assim como o PTFE, nos fluoropolímeros termoplásticos deve-se manter bastante cuidado com as temperaturas de reprocessamento, pois o principal impacto é a degradação destes materiais, reduzindo o peso molecular o que afeta uma série de propriedades no produto final (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). A degradação térmica geralmente causa mudanças na cor, como amarelamento, e surgimento de bolhas na superfície do produto final (DROBNY, 2008).

2.5 O MERCADO DE FLUOROPOLÍMEROS

O desenvolvimento de novos polímeros vem sendo significativamente menor nas últimas décadas (DROBNY, 2017). Os fluoropolímeros, principalmente aqueles processáveis por fusão, estão entre os materiais modernos desenvolvidos mais recentemente. A Figura 13 mostra o consumo mundial por tipo de fluoropolímeros em 2019, ficando evidente a participação majoritária do PTFE (AMÉDURI, 2020), sendo a China o maior produtor e consumidor deste fluoropolímero neste período, e a estimativa é de que o consumo chinês continue crescendo durante os próximos anos (MARKIT, 2019).

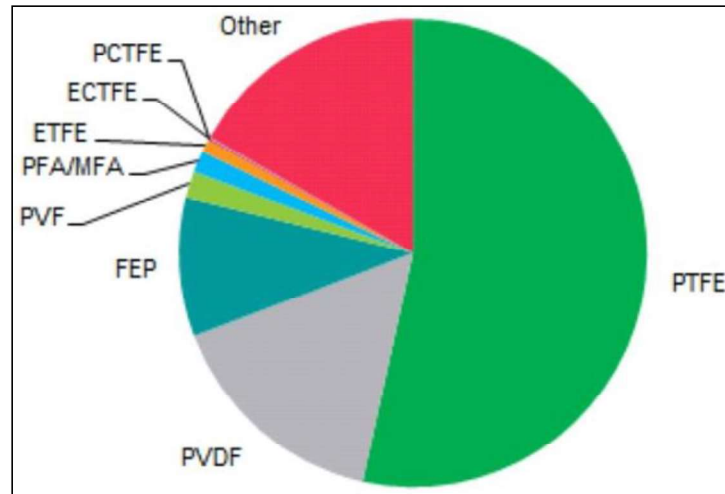


Figura 13 – Consumo mundial por tipo de fluoropolímeros em 2019 (AMÉDURI, 2020).

Observa-se ainda que a demanda mundial de fluoropolímeros vem crescendo a uma taxa média anual de 4,7% (DROBNEY, 2017) em virtude do desenvolvimento de novas tecnologias que necessitam de polímeros com propriedades diferenciadas, tais como: dispositivos médicos, revestimentos de medicamentos, células fotovoltaicas, células de combustíveis, revestimentos antirreflexos e superfícies superhidrofóbicas (CHO *et al.*, 2009; DROBNEY, 2020).

Para o PFA a estimativa é um crescimento com uma CAGR (Taxa de Crescimento Anual Composta) de 5% entre o período de 2019-2024. A crescente demanda de PFA de alta pureza em aplicações críticas de tubulação deve ser um dos principais fatores que impulsionam este crescimento. A região Ásia Pacífico possivelmente dominará o mercado global de PFA durante este período (INTELLIGENCE, 2019). A Figura 14 apresenta a taxa de crescimento do mercado de PFA por região no período de 2019-24. O mercado global de PFA é competitivo e majoritariamente consolidado por natureza, possuindo cinco principais fornecedores: *The Chemours Company, AGC Inc., Solvay, Daikin Industries Ltd., e Mitsubishi Chemicals (Intelligence 2019)*.

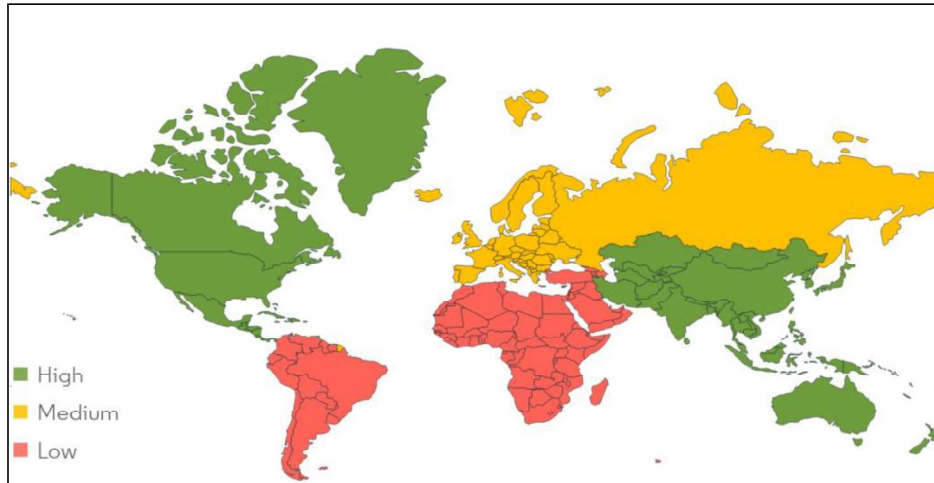


Figura 14 – Taxa de crescimento do mercado de PFA por região no mundo entre 2019-2024 (INTELLIGENCE, 2019).

2.6 APLICAÇÕES

O avanço tecnológico exige que os materiais ofereçam um excelente balanço de propriedades, neste contexto as aplicações onde polímeros de alto desempenho, como os fluoropolímeros são utilizados cresceram consideravelmente nos últimos anos (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017; DROBNY, 2020). As aplicações destes polímeros, em geral, abrangem todas as áreas da vida humana, desde usos domésticos como revestimentos antiaderentes (superfícies de painéis e eletrodomésticos) até indústrias médicas e aeroespaciais. Algumas aplicações de fluoropolímeros são apresentadas na Tabela 4 (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

O emprego de fluoropolímeros sempre explora o conjunto de suas propriedades, o que os diferenciam de outros materiais. Na indústria de processamento químico, por exemplo, eles são selecionados em função da sua resistência química e baixo coeficiente de atrito (MIRANDA *et al.*, 2016; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017; GILMORE *et al.*, 2019). Neste contexto os fluoropolímeros podem servir como revestimento interno em tubulações de aço, oferecendo baixa manutenção e maior durabilidade do conjunto, além de ajudar a evitar a contaminação de produtos (LOTZ, 2013; EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). Já a indústria náutica utiliza estes polímeros em forros de proteção para tanques de combustíveis de petróleo, a fim de evitar a corrosão em aço, e como revestimentos antiaderentes (GILMORE *et al.*, 2019).

As propriedades elétricas tornam os fluoropolímeros uma solução valiosa em

aplicações eletrônicas (INAGAKI *et al.*, 2002), na comunicação de dados, por exemplo, o PFA e o FEP são utilizados em isolamento elétrico de altas temperaturas e em componentes que requerem uma vida útil longa. O PFA com alto nível de pureza é utilizado na indústria de semicondutores onde ocorre o uso de produtos químicos agressivos (EBNESAJJAD, 2013; DROBNY, 2017).

Os fluoropolímeros também são muito utilizados na indústria de processamento de alimentos através de tubulações e conexões, e também como materiais de revestimentos de outros dispositivos utilizados neste processamento (EBNESAJJAD, 2013; DROBNY, 2020). Alguns *grades* de PFA são aprovados pela FDA (*Food and Drug Administration*), agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, para utilização em dispositivos médicos como adesivos cirúrgicos e enxertos cardiovasculares, dentre outras aplicações (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Tabela 4 – Exemplos de aplicações de fluoropolímeros(EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017).

Indústria	Propriedades	Aplicações
Processamento Químico	Resistência química Boas propriedades mecânicas Estabilidade térmica Propriedades criogênicas	Juntas, revestimentos de vasos, revestimentos de válvulas e tubos, tubos, revestimentos
Elétrica e Comunicação	Alta resistividade de superfície Alta tensão de ruptura dielétrica Resistência à chama Estabilidade térmica	Isolamento de fios e cabos, conectores
Automotiva	Baixo coeficiente de atrito Boas propriedades mecânicas Propriedades criogênicas Resistência química	Vedantes e anéis em direção hidráulica automotiva, transmissão e ar-condicionado
Utensílios Domésticos	Estabilidade térmica Baixa energia superficial Resistência química	Revestimentos de utensílios de cozinha
Médica	Baixa energia superficial Excelentes propriedades mecânicas Resistência química	Enxertos cardiovasculares, remendos cardíacos e substituição de ligamentos
Construção Civil	Excelente resistência às intempéries Resistência à chama Baixa energia superficial	Tecido de fibra de vidro revestido para telhados de estádios e aeroportos
Fabricação de Semicondutores	Resistência química Pureza Não derramamento Estabilidade térmica	Superfícies de processo Caixa transportadora de lâminas semicondutoras Tubulação, válvulas, bombas e acessórios

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O material deste estudo foi o poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) (PFA) *grade* 340X, fornecido pela Chemours, empresa do grupo Dupont, em formato de pellets, com índice de fluidez de $10,06 \text{ g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ e temperatura de fusão entre $302 - 310 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resíduos utilizados neste trabalho são oriundos de perdas gerados no processo de extrusão de tubos onde este *grade* de PFA é utilizado. Estes resíduos permanecem disponíveis no estoque de matéria-prima da empresa Mantova, onde são identificados através de lote e data de moagem. Os resíduos possuem um índice de fluidez de $11,01 \pm 0,1 \text{ g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ e temperatura de fusão de $310 \text{ }^\circ\text{C}$ (VICENZI, 2015).

3.1.1 Preparo das amostras

Inicialmente, os resíduos gerados na obtenção dos tubos foram triturados em moinho de facas Primotécnica (modelo P1001), utilizando peneira de diâmetro de cinco milímetros. A Figura 15 apresenta o fluxograma de preparo das amostras, confecção dos corpos de prova e caracterizações realizadas.

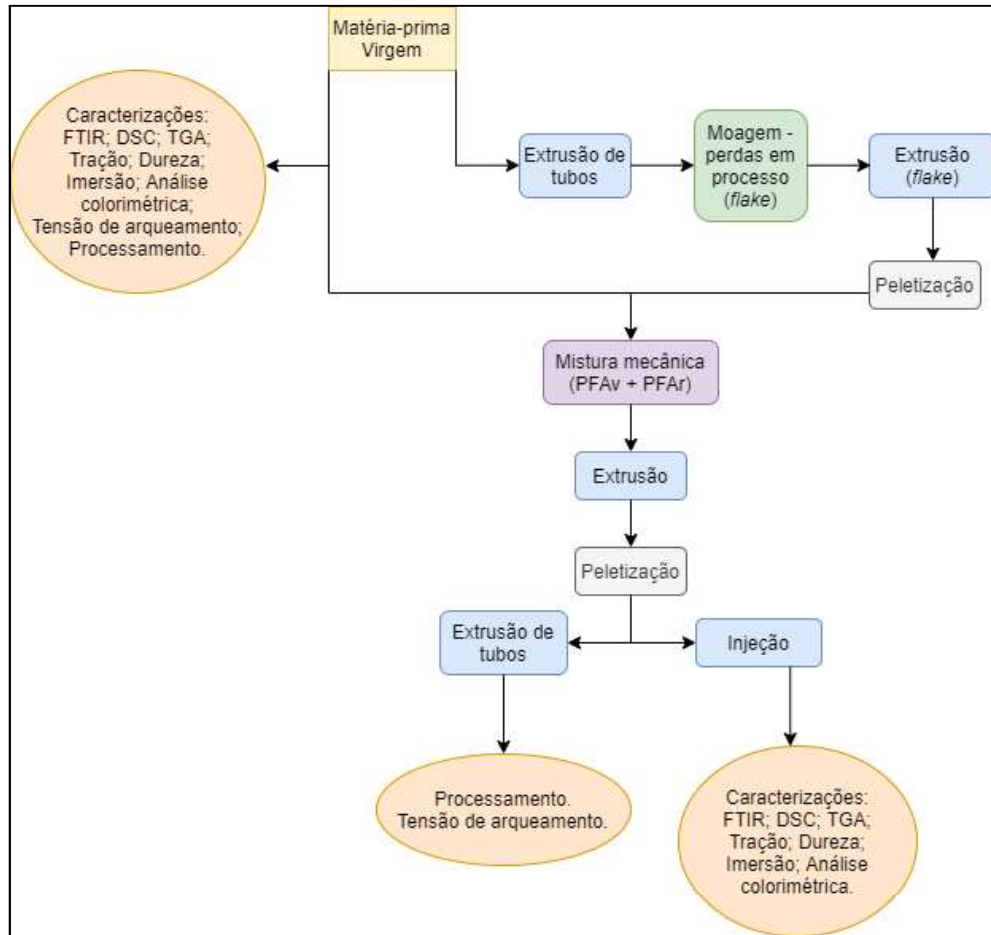


Figura 15 - Fluxograma de preparação das amostras.

Como os resíduos resultantes desta primeira moagem apresentaram uma geometria irregular (Figura 16), não foi possível utilizá-los diretamente no reprocessamento para fabricação de tubos. Dessa forma, uma etapa de extrusão adicional foi necessária, onde somente estes resíduos foram processados em formato de fio. Em razão da geometria irregular foi necessário forçar a alimentação do material pelo funil da extrusora, visto que não ocorria o seu deslizamento por ação da gravidade. Posteriormente, o fio obtido foi granulado em um peletizador (SEIBT) para confecção de pellets (Figura 17).



Figura 16 – Partículas de PFA processado resultantes do processo de moagem.

Os resíduos de PFAr peletizados foram misturados mecanicamente ao PFA virgem, conforme composição mostrada na Tabela 5, e na sequência processados em extrusora monorosca de marca Miotto, com diâmetro de rosca de 45 mm e razão entre comprimento e diâmetro (L/D) de 25. As temperaturas utilizadas foram de 374 °C para a zona de alimentação, 390 °C para a zona de compressão e 403 °C para a zona de dosagem. Os perfis de temperaturas no cabeçote da extrusora foram 415 °C para a zona de entrada e 407 °C para a zona de saída. A extrusora utilizada fica localizada no setor de produção de tubos fluorados da empresa Mantova Indústria de Tubos Plásticos Ltda.



Figura 17 – Partículas das misturas de PFAr peletizadas.

Posteriormente, as amostras preparadas foram granuladas em um peletizador (SEIBT). Para as análises térmicas, mecânicas, testes de imersão em soluções e infravermelho, utilizaram-se corpos de prova injetados, conforme o modelo 1BA da norma ISO 527-1 (2012), os quais foram preparados utilizando-se uma injetora de bancada com perfil de temperatura de 450 a 480 °C e temperatura do molde de 200 °C. Para a análise de processamento e teste de força de arqueamento os materiais foram extrusados na mesma extrusora de tubos fluorados da Mantova, com perfil de temperatura de 400 até 450 °C.

Tabela 5 – Composição e identificação das amostras avaliadas.

Amostras	Composição (m% / m%)	
	PFAv	PFAr
PFAv	100	0
5PFAr	95	5
10PFAr	90	10
15PFAr	85	15
20PFAr	80	20
25PFAr	75	25
50PFAr	50	50
75PFAr	25	75
PFAr	0	100

3.2 CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As alterações na estrutura química do PFA ocasionadas pela adição de diferentes proporções de material reprocessado foram analisadas por espectroscopia de infravermelho no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal do Rio Grande do Sul – Campus Farroupilha, utilizando-se o equipamento PerkinElmer (*modelo* Spectrum 400), com 32 scans e resolução de 2 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹.

3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento PerkinElmer (modelo DSC 6000). As amostras, em torno de 9 mg, foram aquecidas de -20 a 360 °C em uma taxa de 10 °C.min⁻¹, permanecendo durante 1 minuto em 360 °C, e após, foram resfriadas a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas no primeiro ciclo de resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

A partir dos resultados de DSC, determinou-se o índice de cristalinidade aparente (X_c) dos polímeros PFA virgem e PFA processado a partir da Equação 2.

$$X_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H^{\circ}m} \right) \times 100 \quad (2)$$

Sendo: ΔH_m a entalpia de fusão experimental do polímero e $\Delta H^{\circ}m$ o calor de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade. O valor de $\Delta H^{\circ}m$ considerado para o PFA é de 67 J.g⁻¹(EXTRAND e MONSON, 2006; MONSON *et al.*, 2009).

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada em um equipamento PerkinElmer (modelo TGA 4000), com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C sob atmosfera de nitrogênio. A massa das amostras foi de aproximadamente 11 mg.

3.2.4 Tensão vs Deformação

Os testes de tensão versus deformação foram realizados utilizando-se uma Máquina de Ensaio Universal, marca EMIC (modelo DL 3000). Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D3307-16 (INTERNATIONAL, 2019) em uma velocidade de 100 mm.min⁻¹, célula de carga de 500 kgf e um extensômetro com comprimento inicial de 25 mm. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada amostra nos ensaios, para os quais foram analisados os parâmetros de tensão máxima, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

3.2.5 Dureza

A determinação da dureza (escala Shore D) foi realizada no Laboratório da Qualidade localizado na empresa Mantova segundo a norma ASTM D2240-15 (INTERNATIONAL, 2015). Para a realização do teste utilizou-se um durômetro Shore D (Woltest, 0-100 Shore D), sendo as leituras coletadas após 1 segundo de penetração da ponteira do durômetro na amostra. A análise foi realizada em 5 pontos diferentes, com distância mínima de 6 mm, sendo considerado o valor médio aritmético para cada amostra. Antes da realização dos testes, as amostras permaneceram durante 48 horas em temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 10 % e considerou-se uma espessura mínima de 6 mm para cada corpo de prova testado.

3.2.6 Tensão de arqueamento

Segundo a norma DIN 73378-96 (V., 1996b), a tensão de arqueamento é a tensão sustentada durante a operação contínua sem falha da tubulação quando exposta a um fluido (que pode ser óleo mineral ou óleo de silicone ou água) sob tensão estática, a uma temperatura de 23 °C e deve ser calculada conforme a Equação 3.

$$\sigma_{ve} = \frac{p_b \times d_m}{20s} \quad (3)$$

Onde:

σ_{ve} = tensão de arqueamento em N.mm⁻²;

p_b = pressão de ruptura em bar;

d_m = diâmetro externo menos a espessura de parede do tubo;

s = espessura da parede do tubo.

O teste de tensão de arqueamento, utilizando-se 300 mm de tubo, foi conduzido no laboratório interno da empresa Mantova, em temperatura ambiente controlada de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de 50 ± 10 %. Em todas as amostras a pressão foi elevada de forma contínua até a ruptura.

Conforme abordado na seção 2.2.2, a temperatura máxima de operação indicada para o PFA é de 260 °C. Com isso, os tubos de PFA da Mantova são indicados para a faixa de temperaturas de trabalho de -40 até 260 °C. O teste de

tensão de arqueamento teve como objetivo avaliar as amostras nesta faixa de temperatura, sendo realizados em triplicata nas temperaturas de -40, 23, 120 e 260 °C. Para a temperatura de 23 °C foi utilizada a máquina de teste de ruptura (Figura 18). O fluido utilizado foi água, sendo que para a temperatura de -40°C foi utilizado a câmara de congelamento e os testes em 120 e 260 °C foram realizados em estufa de ar circulante, nestes dois casos o fluido utilizado foi gás nitrogênio.



Figura 18 – Máquina de teste de ruptura durante ensaio com a amostra de PFAv.

O estudo do processamento e dos testes de imersão foi realizado apenas para as amostras com até 20% de PFA reprocessado, pois de acordo com a norma DIN 74324-1 (V., 1996a), adotada pela empresa Mantova, para a extrusão de tubos poliméricos considera-se esta como quantidade máxima de material reprocessado, desde que os resíduos sejam provenientes do mesmo processo produtivo.

3.2.7 Teste de imersão

A avaliação do efeito da incorporação do PFAr ao PFAv, em relação a resistência química, foi realizada através de ensaios de imersão em produtos químicos líquidos. O ensaio foi realizado conforme a norma ISO 175:2010 (STANDARDIZATION, 2010). O ensaio foi conduzido a 23 ± 2 °C, com corpos de prova submersos em duas soluções químicas: solução de ácido sulfúrico concentrado (98 % p/p); solução de hipoclorido de sódio (teor de cloro ativo de 2 a 2,5% p/p). Estas soluções foram escolhidas por serem as mais utilizadas como fluidos em tubos de PFA.

Após os períodos de 24 horas, 2 e 4 semanas de imersão; 5 corpos de prova foram testados com relação a resistência à tração em que avaliou-se a variação percentual com relação as amostras que não foram imersas nas soluções, com base na norma ASTM D3137-81 (D3137-81, 2018).

A Equação 4 apresenta o cálculo de variação percentual da resistência à tração.

$$\% \text{ resistência à tração} = \left[\frac{(T - T_0)}{T_0} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde:

T_0 = resistência à tração antes da exposição;

T = resistência à tração após a exposição.

3.2.8 Análise colorimétrica

A análise de cor foi utilizada para avaliar o amarelamento observado nas amostras contendo PFAr. Esta análise foi realizada com base na norma ASTM D2244:16 (INTERNATIONAL, 2016), no espaço de cores CIElab (*Commission Internationale de l'Eclairage*), utilizando um colorímetro Delta Color (modelo Colorium 1). Neste ensaio obteve-se as coordenadas $L^*a^*b^*$, onde: L^* é a luminosidade; a^* é a coordenada vermelho/verde e b^* é a coordenada amarelo/azul. O cálculo da diferença total da cor de cada amostra em relação ao padrão (amostra PFAv) é realizado conforme a Equação 5.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (5)$$

Onde:

ΔL = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro);

Δa = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde);

Δb = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul);

ΔE = diferença total de cor.

3.2.9 Avaliação de processamento

O processo de transformação de termoplásticos utilizado pela empresa onde este trabalho foi realizado é o processo de extrusão. Para os fluoropolímeros a empresa possui um setor específico onde é realizado o processamento de dois tipos de polímeros fluorados, o PFA e o FEP, na fabricação de tubos flexíveis com diâmetro externo de 3 até 16 mm.

Na mantova todos os tubos possuem as suas características dimensionais 100 % analisadas, sendo que o diâmetro externo é inspecionado através de medidores ópticos. Neles, sensores eletrônicos constituídos por elementos fotossensíveis dispostos em linha, medem a sombra que o tubo projeta ao passar por eles. Para a espessura de parede são utilizados sensores ultrassônicos dispostos a cada 60° do diâmetro do tubo. Já o diâmetro interno é calculado pela diferença entre os valores do diâmetro externo e a espessura da parede.

Para avaliar o desempenho do processo, melhorar a qualidade do produto, reduzir custos de não qualidade e aumentar a lucratividade, é utilizado o controle estatístico de processo (CEP) em todo o sistema produtivo da empresa.

O conceito CEP é baseado no fato de que para controlar um processo é necessário compreender o seu comportamento ao longo do tempo (MONTGOMERY, 2020). Este controle monitora as condições do processo através de coleta de dados e é aplicado para melhoria da qualidade nas linhas de produção de indústrias (CHEN *et al.*, 2014). Com isso, foram desenvolvidos estudos de capacidade do processo, através de índices, que possuem o objetivo de definir a capacidade do processo ao atender as especificações definidas pelos clientes. Os principais índices são C_p (capabilidade considerando variação do processo) e C_{pk} (capabilidade para médias não centralizadas) (MONTGOMERY, 2020).

C_p tem como objetivo comparar a tolerância especificada com a variação do processo, se o processo estiver sob controle este índice representará a capacidade real do processo, mas se o processo estiver fora de controle, o C_p não é representativo. Ou seja, o C_p é baseado na medida de dispersão obtida entre valores de um mesmo subgrupo. Em processos onde existe média não centralizada, utiliza-se o índice C_{pk} onde os valores são os mínimos calculados, considerando a distância entre a média e os limites de especificação para os desvios padrão (MONTGOMERY, 2020).

As equações 6 e 7 apresentam o cálculo dos índices C_p e C_{pk} , respectivamente.

$$C_p = \frac{LSE - LIE}{6\delta_w} \quad (6)$$

$$C_{pk} = \min \left[\frac{LSE - \bar{X}}{3\delta_w} \right]; \left[\frac{\bar{X} - LIE}{3\delta_w} \right] \quad (7)$$

Onde:

LSE = limite superior de especificação;

LIE = limite inferior de especificação;

δ_w = desvio padrão dentro dos grupos;

δ_o = desvio padrão natural do processo.

Conforme definido pelo Grupo de Ações da Indústria Automotiva (AIAG – *Automotive Industry Action Group*) para um processo ser considerado estável estes índices devem ter como resultado valores maiores que 1,33. Para itens utilizados na indústria automotiva, características que são consideradas críticas no produto são aceitáveis apenas valores acima de 1,67. Na prática, para a produção de tubos, um resultado de 1,33 representa, estatisticamente, que 6.210 metros estariam não conformes em um total de um milhão de metros produzidos, ou seja, 99,379% seriam considerados conformes. Já os índices acima de 1,67, representam, estatisticamente, que 233 metros estariam não conformes em um total de um milhão de metros produzidos, ou 99,976% seriam considerados conformes.

Na Mantova, como os de tubos fluorados não possuem aplicações com características críticas, os índices devem ficar acima de 1,33 para que o processo seja considerado aceitável. Os resultados destes índices são informados em tempo real através de uma tela (Figura 19), permitindo que o operador tome decisões de ajustes do processo durante a produção, e de descarte de produtos não conformes.



Figura 19 – Resultados de produção apresentados em tempo real na linha de extrusão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de FTIR das amostras de PFA (Figura 20) apresentam as mesmas bandas de absorção (Tabela 6), evidenciando que suas estruturas químicas são semelhantes. As bandas de maior intensidade observadas em 1208 e 1145 cm^{-1} são associadas a ligações dos grupos CF_2 e CF_3 (LEGEAY *et al.*, 1998; GALANTE *et al.*, 2010; HIRSCHBERG *et al.*, 2018; SIDEBOTTOM *et al.*, 2018) enquanto que o pico em 990 cm^{-1} é atribuído ao grupamento éter ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) e ao grupamento terminal CF_3 (LEGEAY *et al.*, 1998; SAIDI-AMROUN *et al.*, 2018).

A largura das bandas características em 1250 – 1150 cm^{-1} indicam que a estrutura é predominantemente amorfa (LEGEAY *et al.*, 1998). Analogamente, analisando a região ente 650 – 500 cm^{-1} é possível observar bandas em aproximadamente 640 cm^{-1} que são características da fase cristalina (devido aos grupos CF_2 e CF_3) (LEGEAY *et al.*, 1998; HOSSAIN *et al.*, 2014), mostrando que o material também possui uma fase cristalina.

Analisando a região entre 3000 – 2750 cm^{-1} nas amostras contendo PFA reprocessado é possível observar bandas fracas em 2930 e 2850 cm^{-1} , principalmente na amostra contendo 100% PFAr. Estas bandas podem ser relacionadas a vibrações de alongamento simétricas e assimétricas de grupos $-\text{CH}_2$ indicando uma mistura de produtos de degradação (HOSSAIN *et al.*, 2014; GONZÁLEZ-PÉREZ e LUGAO, 2017). O PFA não possui hidrogênio na sua estrutura, o surgimento destes picos pode ser decorrente de uma possível reação com a umidade atmosférica. Hossain e coautores (HOSSAIN *et al.*, 2014) observaram este mesmo efeito em amostras de ETFE durante irradiação acima de 3×10^{12} íons cm^{-2} . Gilbert e colaboradores (LEGEAY *et al.*, 1998) também observaram estas bandas fracas em espectros de PFA, porém sem discuti-las.

Na amostra PFAr também é possível observar uma banda em 1645 cm^{-1} (Figura 20), a qual pode estar relacionada a vibrações de alongamento de terminais duplos que se ligam formando grupos $-\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (GALANTE *et al.*, 2010; HOSSAIN *et al.*, 2014), evidenciando os produtos de degradação abordados na seção 2.3. Bandas

nesta mesma região também foram observadas por Cameron (PARRISH, 2017) em amostras de PFA *grade* 450HP.

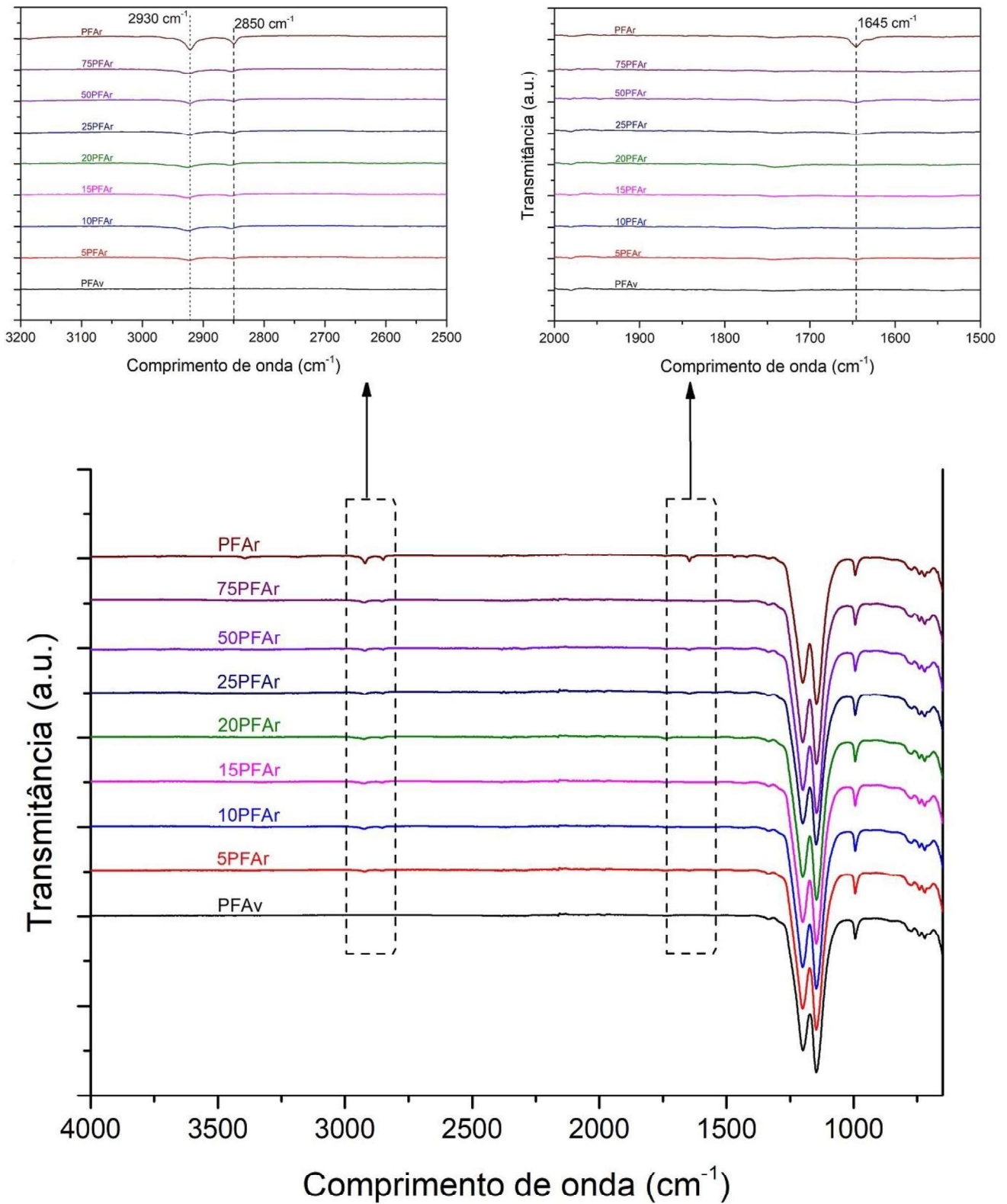


Figura 20 – Espectro de FTIR das amostras de PFA.

Tabela 6 - Relação das frequências de absorção de IR das amostras (LEGEAY *et al.*, 1998; GALANTE *et al.*, 2010; HOSSAIN *et al.*, 2014; SIDEBOTTOM *et al.*, 2018).

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2930 - 2850	CH (hidrocarbonetos)
1645	CF ₂ =CF ₂
1200 - 1100	CF ₂ e CF ₃
980	C-O-C
650 - 500	CF ₂ e CF ₃ (fase cristalina)

4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As curvas referentes as análises de DSC e os valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e o grau de cristalinidade (X_c) das amostras de PFA são apresentados nas Figuras 21 e 22 e na Tabela 7, respectivamente.

De acordo com o trabalho realizado por Starkweather Jr (STARKWEATHER JR, 1986), o PFA apresenta temperaturas de transições vítreas (T_g), nos *grades* de PFA contendo entre 6 e 24 átomos de carbono por mol, na faixa entre -70 °C e -124 °C, faixa na qual os experimentos deste trabalho não foram submetidos. O autor mostra ainda que as temperaturas das transições não apresentaram nenhuma diferença significativa em relação ao comprimento de cadeia.

Todas as amostras apresentaram dois picos endotérmicos (Figura 22) com valores de aproximadamente 309 e 315 °C. Fujimori e colaboradores (FUJIMORI *et al.*, 2007) realizaram análises no Teflon® grade 440HP-J, e obtiveram no segundo aquecimento de DSC, valores de T_m entre 309 e 314 °C e ΔH_m de 27,3 J.g⁻¹. Endo e colaboradores (ENDO *et al.*, 2000) também observaram 2 picos endotérmicos acima de 300 °C ao estudar blendas de PTFE/PFA. Os valores encontrados para as demais misturas também encontram-se nestas faixas de temperatura.

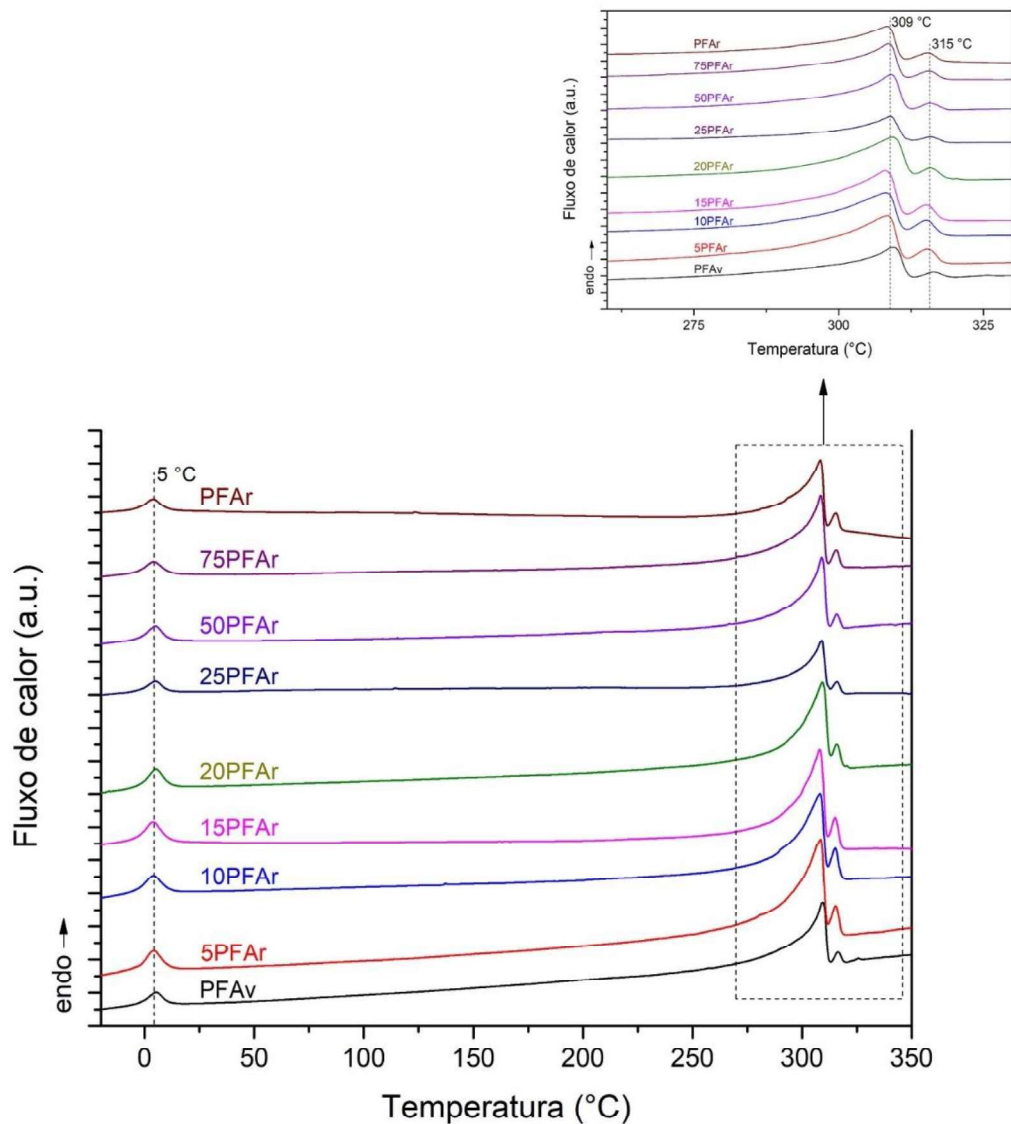


Figura 21 – Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento.

A ocorrência de dupla fusão ocorre em vários polímeros e, segundo a literatura, pode ser entendida através de dois mecanismos (ZENG *et al.*, 2008; SEROV *et al.*, 2012). O primeiro relaciona as diferentes estruturas existentes no polímero em temperatura ambiente, resultando em diferentes temperaturas de fusão, e sendo responsáveis por picos de fusão individuais. O segundo mecanismo assume que apenas uma estrutura existente no polímero é responsável pelo pico de fusão, e estruturas responsáveis pelo pico de fusão adicional são resultantes da dinâmica de fusão complexa, sendo ocorrência de vários processos de rearranjo macromolecular, como processos de fusão-recristalização-fusão (PAN *et al.*, 2007; ZENG *et al.*, 2008; SEROV *et al.*, 2012).

Para o PFA, sugere-se que este fenômeno de dupla fusão está relacionado

com a dinâmica complexa de fusão, onde estes picos podem ser atribuídos a duas diferentes morfologias, permitindo rearranjos macromoleculares, durante o resfriamento ou aquecimento. A dupla fusão em fluoropolímeros foi evidenciada por outros autores. Serov e coautores (SEROV *et al.*, 2012) estudaram a dupla fusão em PTFE γ -irradiados, e atribuíram os dois picos de fusão a duas diferentes morfologias de cristalitos existentes no PTFE irradiado.

O segundo aquecimento mostra também outra transição de primeira ordem, de menor intensidade, em aproximadamente 5 °C. Esta transição foi observada por outros autores como Pucciariello (PUCCIARIELLO, 1994), sendo descrita como uma transição cristal-cristal, ao analisar o comportamento térmico de uma amostra de PFA com 2% (mol) do comonômero éter propilvinílico. Esta transição pode estar relacionada a uma maior mobilidade molecular da cadeia lateral do PFA, em função do oxigênio presente na estrutura, o qual permite um rearranjo no cristal na região de transição entre o cristal e a fase amorfa durante o aquecimento ou resfriamento.

Tabela 7 – Resultados de DSC.

Amostra	Resfriamento		2º aquecimento					
	Tc (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	Tm 1 (°C)	Tm 2 (°C)	$\Delta H_m 1$ (J.g ⁻¹)	$\Delta H_m 2$ (J.g ⁻¹)	Xc1 (%)	Xc2 (%)
PFAv	283	23,9	309	316	23,1	0,8	34,5	1,2
5PFAr	282	24,6	308	315	24,8	2	37	3
10PFAr	280	25,5	308	315	25,5	2,2	38	3,3
15PFAr	281	28,3	309	315	28,2	2,3	42,1	3,4
20PFAr	283	30,2	309	315	29,3	2,8	43,7	4,2
25PFAr	283	30,1	309	316	29,8	2,9	44,5	4,3
50PFAr	283	30,5	309	316	30,8	3,2	46	4,8
75PFAr	283	32,4	308	315	34,8	3,6	51,9	5,4
PFAr	283	35,1	308	315	36,8	3,8	54,9	5,7

Os resultados observados na Tabela 7 indicam que a incorporação de PFA reprocessado em misturas com PFA virgem ocasionaram um aumento no grau de cristalinidade, entalpia de fusão e entalpia de cristalização, possivelmente em função da degradação por cisão de cadeias, que aumentam a mobilidade e a facilidade de cristalização durante o resfriamento após o processamento. Esta cisão das cadeias ocorre possivelmente através de dois mecanismos de degradação: i) quebra das ligações C-C da cadeia principal, conforme abordado na seção 2.3 (Figura 12) e ii)

quebra da ligação C-O, sendo a mais fraca presente no monômero. A partir da quebra dessa ligação tem-se a perda da ramificação o que possibilita uma maior aproximação das cadeias. Estes resultados corroboram com os observados na análise de FTIR, em que as amostras contendo PFAr mostraram bandas de degradação, principalmente na amostra contendo 100% de PFAr.

Outros autores também observaram este mesmo fenômeno em fluoropolímeros, Strabelli e coautores (STRABELLI *et al.*, 2014), observaram que para o PTFE, a cisão de cadeias promove aumento na mobilidade. Já Monson e colaboradores (MONSON *et al.*, 2009), observaram que esse efeito é semelhante em fluoropolímeros termoplásticos como no PFA e no FEP. A literatura mostra que o PTFE apresenta menos transições que o PFA, porém algumas são muito próximas. Entretanto, as transições nos alcanos são de natureza diferente no PTFE. Uma das possibilidades é que as moléculas dos fluoralcenos do PFA giram como um todo, ao invés de por segmentos, como possivelmente ocorre no PTFE (STARKWEATHER JR, 1986; SCHEIRS, 1997; EBNESAJJAD, 2000). Com relação a temperatura de cristalização (Tabela 7) todas as amostras apresentaram o valor de 283 °C, independente da adição de PFA reprocessado ao virgem, conforme observado na Figura 22.

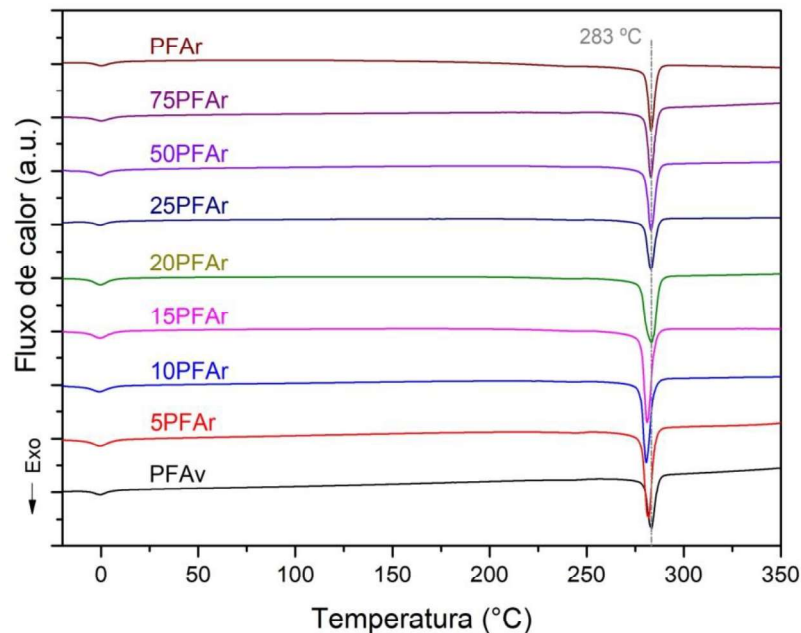


Figura 22 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento.

As curvas de degradação térmica, os valores de temperatura inicial (T_i), final (T_f) para as amostras de PFA são apresentadas na Figura 23 e Tabela 8, respectivamente.

Para todas as amostras foi observada apenas uma perda de massa com início em torno de 540 °C. Cardona e coautores (CARDONA *et al.*, 2001) também observaram para o PFA um termograma inalterado até uma temperatura de inflexão de aproximadamente 550 °C, quando se iniciou uma única degradação térmica. Um comportamento similar ao do PFA virgem foi observado por Geraldês e colaboradores (GERALDES *et al.*, 2009) e Zen e coautores (ZENG *et al.*, 2008), que também encontraram apenas uma perda de massa em aproximadamente 524 °C. Esta perda de massa está relacionada a decomposição térmica da cadeia do fluoropolímero pela quebra das ligações C-C e C-O, conforme já discutido anteriormente.

Para todas as amostras os termogramas permaneceram inalterados até a temperatura de início desta única etapa de degradação térmica, mostrando que a incorporação da matéria-prima reprocessada não altera a estabilidade térmica do PFA.

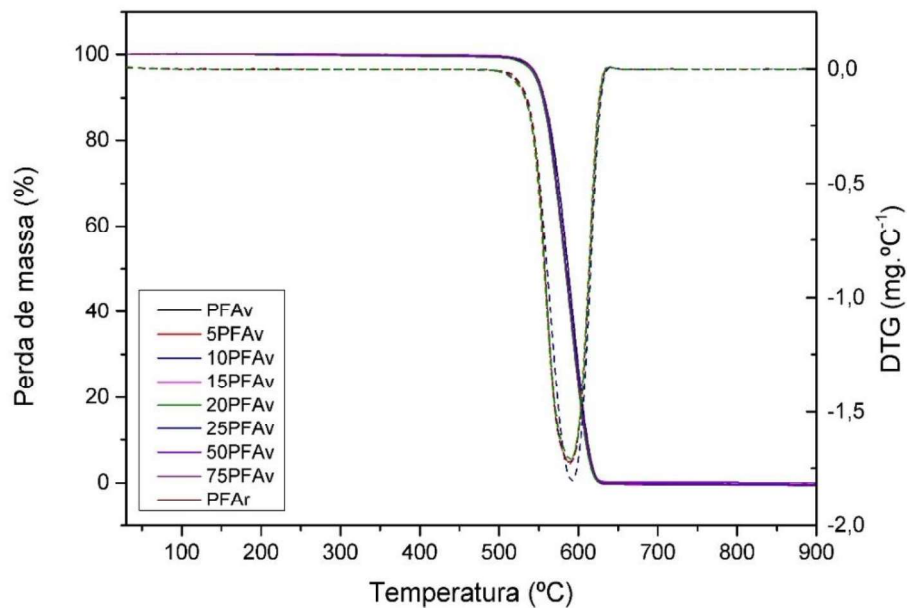


Figura 23 – Termograma de TGA.

Tabela 8 – Resultados das temperaturas de degradação das amostras.

Amostra	Ti (°C)	Tf (°C)
PFAv	491	644
5PFAr	487	647
10PFAr	487	647
15PFAr	486	644
20PFAr	486	645
25PFAr	485	644
50PFAr	485	645
75PFAr	485	644
PFAr	484	644

Para algumas amostras de material reprocessado foram observadas (a olho nu) pontos pretos no interior dos pellets. Sendo assim, com o intuito de investigar a origem destes pontos pretos a análise termogravimétrica foi realizada até a temperatura de 900 °C. Nesta temperatura, o teor de resíduo encontrado foi de 1,67 %, conforme pode ser observado na Figura 24. A presença destes resíduos pode estar relacionada à corrosão dos equipamentos de processamento, conforme apontado por Vicenzi (VICENZI, 2015) através de micro análise por energia dispersiva. Neste trabalho, na região dos pontos pretos, o autor verificou a presença de elementos adicionais ao carbono e flúor, tais como: silício; vanádio; cromo; oxigênio e uma predominância de ferro. A presença do ferro, oxigênio e vanádio dá indícios de que, no sistema apresentado, houve contaminação metálica. A presença destes átomos metálicos, em conjunto com o oxigênio, foi atribuído á produto gerados a partir da corrosão dos componentes dos equipamentos do processamento, tais como –COF e –CH₂OH (DROBNY, 2008), mencionados anteriormente. A formação de hidrocarbonetos coincide com o que foi observado neste trabalho, nas análises de FTIR nas amostras contento PFA reprocessado.

Sendo assim, conforme abordado na seção 2.3, equipamentos que entram em contato com fluoropolímeros, durante o processamento, devem ser fabricados de ligas resistentes a corrosão. Algumas ligas metálicas que possuem altos teores de níquel são recomendadas para este tipo de aplicação.

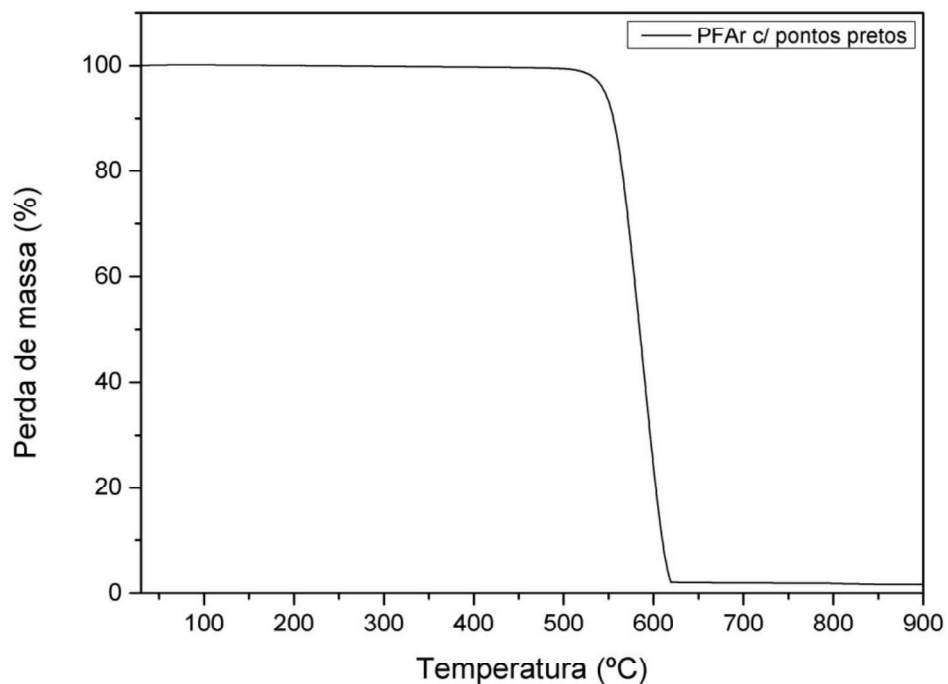


Figura 24 – Termograma de TGA da amostra de PFAr com pontos pretos no seu interior.

Dessa forma, a fim de eliminar a corrosão dos equipamentos, optou-se pela substituição dos equipamentos da extrusora (cilindro, rosca e matrizes), por equipamentos fabricados a partir da liga Hastelloy C4, que possui aproximadamente 67% de níquel na sua composição. Após esta substituição não foram mais observados pontos de corrosão nos produtos, porém o PFA reprocessado utilizado neste estudo foi coletado antes desta alteração o que explica os produtos de corrosão observados.

4.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Tabela 9 apresenta os valores de deformação na ruptura, módulo elástico e tensão máxima. Durante o ensaio de resistência à tração, as amostras apresentaram comportamentos muito similares com deformação homogênea dos corpos de prova e resistência no desenvolvimento de uma região de estrangulamento, ou seja, o corpo de prova afinou de maneira uniforme semelhante ao observado por Dias (DIAS, 2011) com amostras de PTFE.

Em relação a tensão máxima, observa-se que nas amostras contendo até 25% de PFAr não ocorreram mudanças significativas. No entanto, a medida que maiores concentrações de PFAr são adicionados (50, 75 e 100%) nota-se uma redução nesta

propriedade. Este resultado pode estar relacionado com a degradação termomecânica do PFA durante o processamento, no qual altas taxas de cisalhamento e altas temperaturas são necessárias. Tais condições geram cisões das cadeias poliméricas, as quais resultam em menor emaranhamento e conseqüentemente a uma diminuição da resistência á tração (NORIMAN e ISMAIL, 2011).

Outro fator que também pode ocasionar redução das propriedades mecânicas é a degradação termo-oxidativa, que resulta em alterações químicas e físicas na estrutura polimérica devido à exposição a condições específicas durante a via util do produto (VILAPLANA e KARLSSON, 2008; NORIMAN e ISMAIL, 2011). Este tipo de degradação também gera cisões de cadeias, resultando em grupos finais reativos corroborando com as bandas observadas na análise de FTIR (DROBNEY, 2008).

Em relação a deformação na ruptura foram observadas pequenas alterações para as amostras contendo até 75% de PFAR, sendo que a variação mais significativa, ou seja, uma queda de aproximadamente 50% foi observada para a amostra PFAR quando comparada a amostra PFAV.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de tração.

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PFAV	19,8 ± 0,6	322,1 ± 11,5	498,0 ± 5,1
5PFAR	19,3 ± 0,1	290,4 ± 10,5	457,0 ± 9,5
10PFAR	20,5 ± 0,9	382,3 ± 0,7	466,5 ± 17,6
15PFAR	19,4 ± 0,7	354,3 ± 15,7	491,5 ± 0,7
20PFAR	19,4 ± 1,2	319,6 ± 0,2	488,0 ± 4,2
25PFAR	20,5 ± 0,6	337,5 ± 8,3	445,0 ± 15,5
50PFAR	18,0 ± 0,6	521,7 ± 29,7	446,5 ± 7,7
75PFAR	16,4 ± 0,8	538,6 ± 13,8	457,0 ± 18,3
PFAR	14,8 ± 0,5	541,4 ± 15,3	261,4 ± 1,4

Uma menor deformação na ruptura está normalmente associada a um aumento do módulo de elasticidade do material, ou seja, ele torna-se mais rígido e conseqüentemente, mais frágil (FERNANDES e DOMINGUES, 2007). Dessa forma, assim como foi observado nos resultados de tensão máxima, as amostras contendo até 25% de PFA reprocessado não apresentaram mudanças significativas nos

resultados de módulo elástico. Contudo, um aumento para as amostras contendo 50, 75 e 100% de PFAr foi observado evidenciando que o aumento da cristalinidade, observado na análise de DSC, alteram as propriedades mecânicas durante a deformação.

Outros estudos mostram que as propriedades elásticas do PTFE reprocessado são menores, devido à redução do peso molecular (ARKLES, 1973), em temperatura ambiente, as resinas reprocessadas possuem menor resistência a tração e a deformação que as virgens, sendo que a diferença de propriedades cresce conforme aumenta a temperatura (ARKLES, 1973; EBNESAJJAD e LISHINSKY, 1999). Ainda, o PTFE reprocessado possui 25% a mais de vazios que o virgem e devido a essa elevada porosidade sua resistência dielétrica é inferior, ou seja, o uso deste material reprocessado é limitado em função do seu desempenho inferior para algumas aplicações (DROBNY, 2017).

Alterações nas propriedades mecânicas, no estudo da reciclabilidade de outras matrizes poliméricas já foram apontadas por diversos autores. Beatriz e coautores (FERNANDES e DOMINGUES, 2007) observaram uma redução na deformação na ruptura e um aumento no módulo elástico, pela reincorporação de polipropileno aplicado a indústria automotiva. Charles e colaboradores (SIGNORET *et al.*, 2020) estudaram o impacto do envelhecimento e reprocessamento de ABS e HIPS, e observaram que ambos os polímeros tornaram-se mais frágeis após o reprocessamento. No entanto, o ABS apresentou apenas redução na resistência ao impacto, enquanto que o HIPS apresentou aumento no módulo elástico e diminuição na tensão máxima e deformação na ruptura.

4.4 ENSAIO DE DUREZA

Os resultados do teste de dureza são apresentados na Tabela 10. Comparando-se as amostras de PFAv e de PFAr é possível observar um aumento de aproximadamente 7% na dureza. É possível correlacionar estes resultados com os de cristalinidade observados nas análises de DSC (Tabela 7), assim como, com os resultados de deformação na ruptura apresentados no ensaio de tração (Tabela 9). O aumento no teor de cristalinidade está associado com a diminuição no espaçamento existente entre as cadeias do polímero e conseqüentemente, em sua mobilidade o

que leva a uma menor deformação quando da aplicação de uma força. Song e colaboradores (SONG *et al.*, 2016), ao estudar a influência da cristalinidade nas propriedades mecânicas do PTFE, também observaram esta mesma tendência, em que aumentos na densidade, módulo elástico e dureza foram obtidos com o aumento da cristalinidade.

Tabela 10 – Resultados de dureza.

Amostra	Dureza (shore D)
PFAv	60,8 ± 0,4
5PFAr	60,6 ± 0,5
10PFAr	61,2 ± 0,8
15PFAr	61,8 ± 0,4
20PFAr	62,8 ± 0,8
25PFAr	63,0 ± 0,7
50PFAr	63,8 ± 0,8
75PFAr	63,8 ± 0,5
PFAr	65,0 ± 0,7

4.5 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Os resultados da análise de cor comparativa entre o PFAv e as amostras contendo PFAr são apresentados na Tabela 11. A Figura 25 apresenta o resultado expresso no gráfico CIElab para a amostra 10PFAr.

Observa-se que todas as amostras apresentaram um aumento do Δb de $7 \pm 0,5$ em relação ao padrão, este valor está relacionado ao amarelamento observado nas amostras contendo PFAr. Este amarelamento é visível a olho nu, conforme pode ser observado na Figura 26.

Os valores de ΔL diminuem com o aumento da adição de PFAr, ou seja, a reincorporação do material reciclado promove o escurecimento das amostras. Da mesma forma, ΔE também aumenta conforme aumenta-se a quantidade de PFAr, mostrando que a diferença total de cor aumenta em relação a amostra padrão (PFAv). Estes resultados condizem com o observados nas análises térmicas e de infravermelho, visto que, para fluoropolímeros, degradações térmicas que ocorrem

durante o processamento causam mudanças de cor, como descoloração (DROBANY, 2008).

Tabela 11 – Resultados da análise comparativa de cor.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
5PFAr	$-0,3 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,03$	$6,9 \pm 0,02$	$8,1 \pm 0,03$
10PFAr	$-6,4 \pm 0,01$	$-0,6 \pm 0,11$	$7,3 \pm 0,05$	$10,3 \pm 0,01$
15PFAr	$-7,9 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,02$	$10,7 \pm 0,03$
20PFAr	$-7,8 \pm 0,10$	$-0,5 \pm 0,04$	$7,1 \pm 0,01$	$10,6 \pm 0,10$
25PFAr	$-9,5 \pm 0,12$	$-0,7 \pm 0,05$	$6,5 \pm 0,01$	$10,9 \pm 0,04$
50PFAr	$-15,1 \pm 0,01$	$-1,0 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,01$	$15,1 \pm 0,01$
75PFAr	$-21,1 \pm 0,05$	$-2,0 \pm 0,04$	$6,8 \pm 0,02$	$19,1 \pm 0,02$
PFAr	$-21,4 \pm 0,04$	$-2,2 \pm 0,03$	$7,2 \pm 0,01$	$19,4 \pm 0,02$

Outros autores também evidenciaram mudanças de cor em outros fluoropolímeros em função de degradações térmicas. Verner e coautores (VENNER *et al.*, 2019) investigaram a origem da descoloração de PTFE sinterizados em autoclave e observaram que a descoloração é causada por degradações térmicas que geram decomposição dos grupos terminais carboxílicos em temperaturas elevadas.

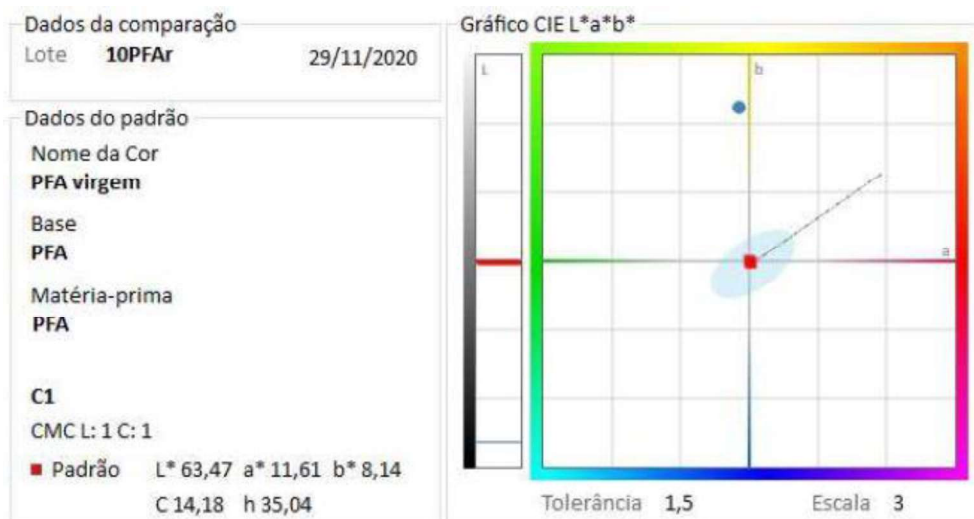


Figura 25 – Resultados da análise de cor da amostra 10PFAr.

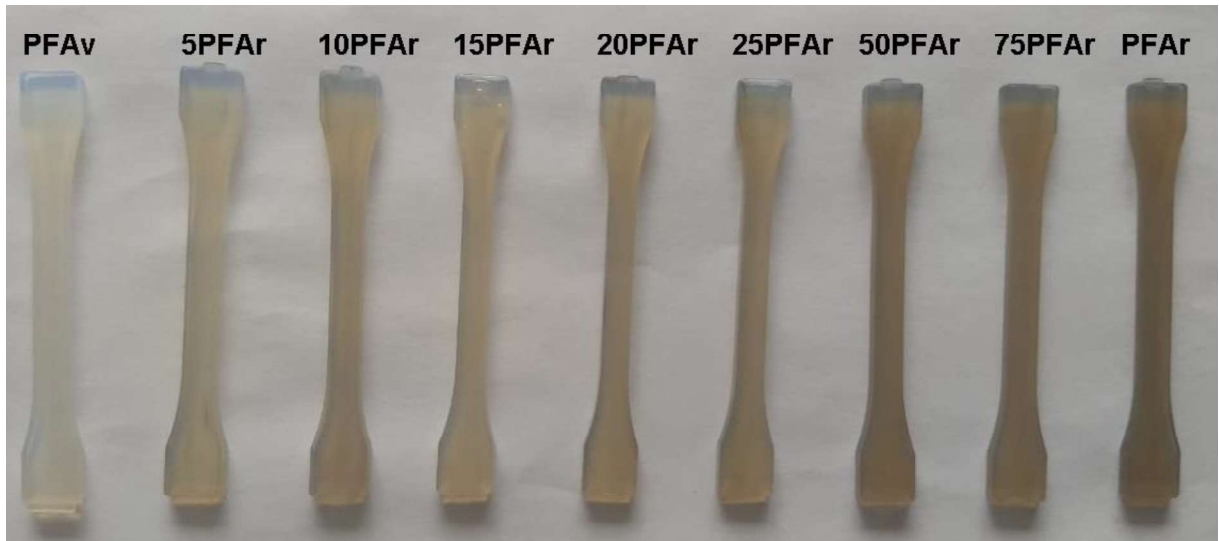


Figura 26 – Amostras analisadas no ensaio colorimétrico.

4.6 PROCESSAMENTO

Para a avaliação da estabilidade do processo de extrusão, quando da reincorporação da matéria-prima processada, optou-se pela produção de um tubo com 6 mm de diâmetro externo, 4 mm de diâmetro interno e, conseqüentemente, 1 mm de espessura de parede. Esta geometria de tubulação (6x1 mm) é uma das mais comercializadas em tubos fluorados pela empresa onde este estudo foi realizado.

Como comentado anteriormente, esta análise apenas foi realizada nas amostras contendo PFA virgem, 5, 10, 15 e 20% de PFA reprocessado. Como exemplo, a Figura 27 mostra a estabilidade dimensional da tubulação ao longo do processamento para a amostra PFAv, enquanto que os resultados dos índices de C_p e C_{pk} do processamento para todas as amostras estão apresentados na Tabela 12.

Para as amostras contendo até 10% de PFA reprocessado, apesar dos índices de processamento variarem entre si, todos se encontram bem acima do limite mínimo (1,33) especificado pela empresa para tubos fluorados.



Figura 27 – Resultados do processamento com PFAv.

Já para as amostras contendo 15 e 20% de PFAr, os índices de processamento não apresentaram uma estabilidade mínima necessária em relação a característica de espessura de parede e diâmetro interno, resultando em valores de C_p e C_{pk} inferiores ao especificado para aprovação dos tubos. Isto possivelmente ocorreu pois, em quantidades maiores de PFA reprocessado, as degradações termo-mecânicas e termo-oxidativas são mais significativas, ocasionando mudanças nas características morfológicas, propriedades reológicas (viscosidade) e térmicas (temperaturas de processamento) (VILAPLANA e KARLSSON, 2008), que acabam influenciando negativamente no processamento.

Tabela 12 – Resultados dos índices de C_p e C_{pk} durante o processamento

Amostra	Espessura da parede		Diâmetro externo		Diâmetro interno	
	C_p	C_{pk}	C_p	C_{pk}	C_p	C_{pk}
PFAv	3,86	2,68	10,68	4,62	3,6	3,52
5PFAr	4,72	4,69	14,17	4,93	4,75	3,23
10PFAr	6,06	5,24	12,75	4,57	5,31	2,9
15PFAr	0,52	0,33	6,12	1,26	0,52	0,12
20PFAr	0,77	0,49	8,67	0,87	0,75	0,15

4.7 TENSÃO DE ARQUEAMENTO

Os tubos extrusados foram avaliados por meio do ensaio de tensão de arqueamento, comumente chamado de teste de ruptura. A Tabela 13 apresenta a média dos resultados de tensão de arqueamento e pressão de ruptura e a Figura 28 apresenta a curva pressão de ruptura *versus* temperatura.

Tabela 13 – Resultados do teste de tensão de arqueamento.

Amostra	Temperatura (°C)	Pressão de ruptura (bar)	Tensão de arqueamento (MPa)
PFAv	-40	77,6 ± 0,9	19,4 ± 0,2
	23	68,3 ± 0,8	17,0 ± 0,2
	120	28,6 ± 0,2	7,0 ± 0,1
	260	9,6 ± 0,2	2,4 ± 0,1
5PFAr	-40	76,9 ± 1,4	19,2 ± 0,2
	23	70,4 ± 1,7	17,6 ± 0,4
	120	28,1 ± 0,5	7,0 ± 0,1
	260	10,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1
10PFAr	-40	75,3 ± 1,4	18,8 ± 0,3
	23	67,2 ± 0,4	16,8 ± 0,1
	120	27,7 ± 0,1	6,9 ± 0,1
	260	9,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1
15PFAr	-40	75,0 ± 0,1	18,7 ± 0,3
	23	67,3 ± 0,7	16,6 ± 0,1
	120	26,8 ± 0,5	6,7 ± 0,1
	260	9,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1
20PFAr	-40	66,7 ± 0,4	16,6 ± 0,1
	23	55,1 ± 1,1	13,7 ± 0,2
	120	24,4 ± 0,1	6,1 ± 0,1
	260	9,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1

Comparando-se a amostra de PFAv com as amostras que contém até 15% de PFA reprocessado observa-se que não há diferença significativa de resistência a

pressão e tensão de arqueamento. Já para a amostra contendo 20 % de PFA reprocessado é possível observar uma queda da pressão de ruptura e consequentemente, da tensão de arqueamento na faixa de temperatura até 120 °C. Esta diminuição pode estar relacionada a geometria da tubulação, a qual não apresentou estabilidade mínima necessária em relação a característica de espessura de parede e diâmetro interno, conforme discutido anteriormente. Na temperatura de 260 °C os resultados mantiveram-se próximos independente da adição do material reprocessado.

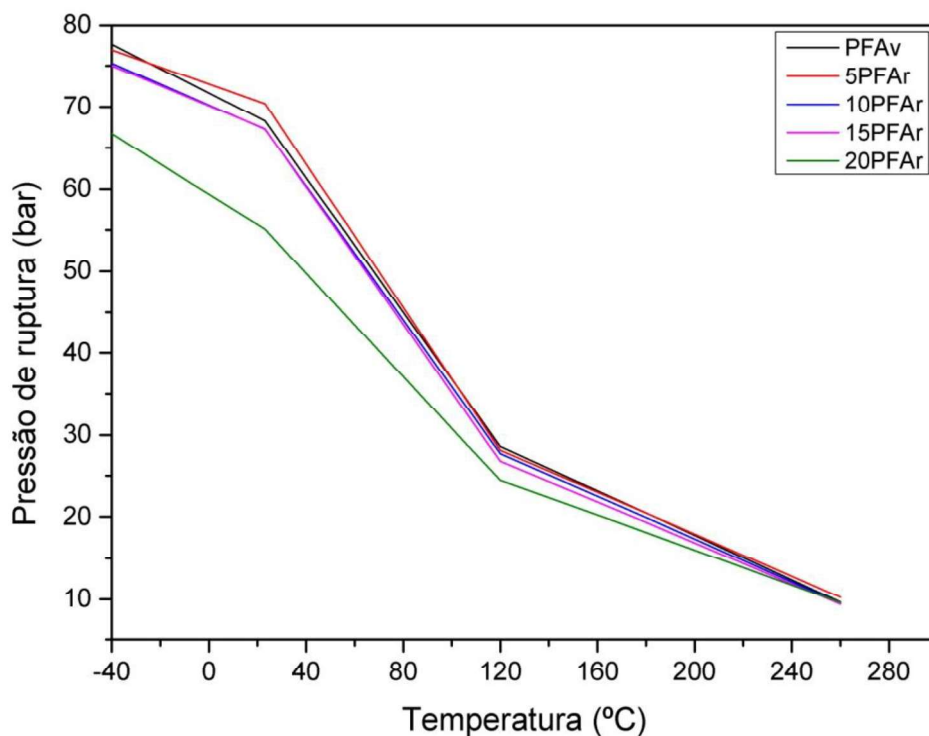


Figura 28 – Curva Pressão de ruptura versus temperatura.

Estes resultados condizem com aqueles observados no ensaio de tração, visto que a tensão máxima e demais propriedades mecânicas avaliadas se mantiveram sem alterações significativas para as misturas com até 15% de PFA reprocessado.

4.8 TESTE DE IMERSÃO

Os resultados referentes ao teste de imersão nas soluções de hipoclorito de sódio (NaClO) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), nos períodos de 24h, 2 e 4 semanas, são apresentados nas Tabelas 14, 15 e 16, respectivamente.

Tabela 14 – Resultados após 24 horas de exposição.

Amostra	Tensão máxima T_0 (MPa)	NaClO		H ₂ SO ₄	
		Tensão máxima T_{24h} (MPa)	$\frac{T_{24h} - T_0}{T_0} \times 100\%$	Tensão máxima T_{24h} (MPa)	$\frac{T_{24h} - T_0}{T_0} \times 100\%$
PFAv	19,8 ± 0,6	19,4 ± 0,5	-2,17%	19,5 ± 0,8	-1,66%
5PFAR	19,3 ± 0,1	20,0 ± 0,1	3,63%	19,2 ± 0,1	-0,26%
10PFAR	20,5 ± 0,9	20,8 ± 0,1	1,22%	20,0 ± 0,3	-2,68%
15PFAR	19,4 ± 0,7	19,5 ± 0,4	0,77%	19,6 ± 0,4	1,29%
20PFAR	19,4 ± 1,2	20,3 ± 0,9	4,63%	19,6 ± 0,4	0,77%

Independente do tempo de realização dos testes de imersão, nenhuma alteração significativa na tensão máxima foi observada. No entanto, para ambas as soluções testadas, no período de 2 semanas, a amostra contendo apenas PFA virgem foi a que apresentou maior redução nesta propriedade, sendo de -3,68% na solução de NaClO e de -4,69% na solução de H₂SO₄. Conforme abordado na seção 2.2.2, a resistência química de fluoropolímeros está relacionada com a sua estrutura molecular, em virtude da presença dos átomos de flúor que se encontram ao redor da cadeia principal (EBNESAJJAD e KHALADKAR, 2017). Dessa forma, com base nos resultados obtidos no teste de imersão, observa-se que a reincorporação de PFA (até 20% m/m) não promove alterações significativas na propriedade de resistência química ao se utilizar essas duas soluções.

Tabela 15 – Resultados após duas semanas de exposição.

Amostra	Tensão máxima T_0 (MPa)	NaClO		H ₂ SO ₄	
		Tensão máxima T_{2w} (MPa)	$\frac{T_{2w} - T_0}{T_0} \times 100\%$	Tensão máxima T_{2w} (MPa)	$\frac{T_{2w} - T_0}{T_0} \times 100\%$
PFAv	19,8 ± 0,6	19,1 ± 0,5	-3,68%	18,9 ± 0,5	-4,69%
5PFAR	19,3 ± 0,1	18,7 ± 0,4	-3,11%	19,8 ± 0,2	2,59%
10PFAR	20,5 ± 0,9	20,2 ± 0,2	-1,70%	19,9 ± 0,1	-3,16%
15PFAR	19,4 ± 0,7	19,7 ± 0,4	1,65%	19,8 ± 0,7	2,06%
20PFAR	19,4 ± 1,2	20,7 ± 0,4	6,43%	19,1 ± 0,5	-1,80%

consideravelmente.

Em relação as propriedades mecânicas, observa-se uma redução na tensão máxima, deformação na ruptura e na tensão de arqueamento. Já o módulo elástico e a dureza aumentaram com o aumento de PFAr, evidenciando que o aumento de cristalinidade pode estar influenciando nas propriedades mecânicas.

Os resultados de tensão máxima após a imersão em H_2SO_4 e $NaClO$ das amostras contendo PFAr não apresentaram reduções significativas em comparação com a amostra de PFAv, mostrando que a resistência química não foi afetada quando utilizadas estas duas soluções.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho observou-se que as proporções de 5 e 10% de PFA reprocessado (5PFAR e 10PFAR) mostraram os melhores resultados quando comparadas as demais misturas avaliadas. Contudo, do ponto de vista econômico, a amostra 10PFAR mostra-se mais interessante, pois permite a reincorporação de uma maior quantidade de PFA reciclado a mistura.

Sendo assim, os tubos fabricados com 10% PFA reciclado mantiveram os índices de C_p e C_{pk} admissíveis pela empresa para o processamento de fluoropolímeros. Somado a isso, a propriedade de resistência a pressão de ruptura, no ensaio de tensão de arqueamento, não apresentou redução significativa quando comparada com os resultados da amostra PFAV.

Com relação as propriedades mecânicas, apesar do aumento de 10 % no grau de cristalinidade para esta amostra (10PFAR), não foram observadas diferenças relevantes na tensão máxima, módulo de elasticidade, deformação na ruptura e dureza quando comparada a amostra com 100% de PFA virgem. Da mesma forma a resistência química, com base nas soluções avaliadas, e as propriedades térmicas também não apresentaram reduções significativas quando comparadas a amostra PFAV.

No entanto, em relação as propriedades ópticas, as amostras contendo 5 e 10% de PFAr mostraram diferenças significativas na cor apresentando amarelamento em função da degradação que o material sofre em virtude do reprocessamento. Com isso, se faz necessária uma análise de pigmentação dos tubos, a fim de minimizar este defeito.

De modo geral, com os resultados neste trabalho, foi possível contribuir cientificamente com o entendimento da estrutura e propriedades de resíduos de PFA, mostrando que a reutilização deste fluoropolímero se faz necessária, bem como viável, tornando o processamento mais sustentável, e conseqüentemente acarretando em ganhos econômicos e ambientais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação das propriedades reológicas das amostras contendo PFAr na estrutura;
- Análise morfológica da seção de ruptura das amostras do ensio de tensão de arqueamento;
- Avaliação da pigmentação de tubos com até 10% de PFAr na estrutura.

7 REFERÊNCIAS

AMEDURI, B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6632-6686, 2009.

AMÉDURI, B. The Promising Future of Fluoropolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 221, n. 8, p. 1900573, 2020.

AMEDURI, B.; BOUTEVIN, B. **Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications**. Elsevier, 2004.

ARKLES, B. Recycling Poly (Tetrafluoroethylene). In: (Ed.). **Polymers and Ecological Problems**: Springer, 1973. p.121-137.

BAL, K. S. et al. Optimization of melt zone area for electron beam welded Hastelloy C-276 sheet and study of corrosion resistance of the optimized melt zone in 3.5 wt% NaCl Aqueous Solution. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, n. 2, p. 1617-1630, 2019.

BROWN, E. N.; DATTELBAUM, D. M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE). **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 3056-3068, 2005.

CARDONA, F. et al. Thermal characterization of copolymers obtained by radiation grafting of styrene onto poly (tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinylether) substrates: thermal decomposition, melting behavior and low-temperature transitions. **Polymer degradation and stability**, v. 74, n. 2, p. 219-227, 2001.

CHEN, M.-S. et al. Application of indices Cp and Cpk to improve quality control capability in clinical biochemistry laboratories. **Chin. J. Physio**, v. 57, n. 2, p. 63-68, 2014.

CHO, S. H. et al. Optofluidic waveguides in Teflon AF-coated PDMS microfluidic channels. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 21, n. 15, p. 1057-1059, 2009.

D3137-81, A. **Standard Test Method for Rubber Property—Hydrolytic Stability**, 2018.

DARGAVILLE, T. R. et al. An ESR study of irradiated poly (tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether)(PFA). **Radiation physics and chemistry**, v. 62, n. 1, p. 25-31, 2001.

DIAS, F. W. R. Comportamento mecânico do polímero PTFE sujeito a diferentes taxas de deformação. **Universidade Federal Fluminense**, 2011.

DROBNY, J. G. **Technology of fluoropolymers**. CRC Press, 2008.

DROBNY, J. G. Fluorine-containing polymers. In: (Ed.). **Brydson's Plastics Materials**: Elsevier, 2017. p.389-425.

DROBNY, J. G. **Applications of Fluoropolymer Films: Properties, Processing, and Products**. William Andrew, 2020.

EBNESAJJAD, S. **Fluoroplastics, volume 1: non-melt processible fluoroplastics**. William Andrew, 2000.

EBNESAJJAD, S. **Introduction to fluoropolymers: materials, technology and applications**. William Andrew, 2013.

EBNESAJJAD, S. **Fluoroplastics, volume 2: Melt processible fluoropolymers-the definitive user's guide and data book**. William Andrew, 2015.

EBNESAJJAD, S. **Expanded PTFE applications handbook: Technology, manufacturing and applications**. William Andrew, 2016.

EBNESAJJAD, S.; KHALADKAR, P. R. **Fluoropolymer applications in the chemical processing industries: the definitive user's guide and handbook**. William Andrew, 2017.

EBNESAJJAD, S.; LISHINSKY, V. CAN REPROCESSED RESIN DO THE JOB? **Machine design**, v. 71, n. 3, 1999.

ENDO, M. et al. Miscibility and crystallization of polytetrafluoro-ethylene/poly (tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) blends. **Macromolecular rapid communications**, v. 21, n. 7, p. 396-400, 2000.

EXTRAND, C. W.; MONSON, L. Gas permeation resistance of a perfluoroalkoxy-tetrafluoroethylene copolymer. **Journal of applied polymer science**, v. 100, n. 3, p. 2122-2125, 2006.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 85-87, 2007.

FUJIMORI, A. et al. Spherulitic structures of poly [tetrafluoroethylene-co-(perfluoroalkyl vinyl ether)]. **Polymer international**, v. 56, n. 10, p. 1281-1287, 2007.

GALANTE, A. et al. Study on application of PTFE, FEP and PFA fluoropolymers on radiation dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 619, n. 1-3, p. 177-180, 2010.

GERALDES, A. N. et al. Post irradiation effects on the graft of poly (tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether)(PFA) films. 2009.

GILMORE, B. et al. Comparison of fatigue in fiber-backed PVDF and PFA fluoropolymer linings. **Polymer degradation and stability**, v. 162, p. 122-128, 2019.

GLADCHENKO, A. et al. Selection of wear-resistant surfacing materials for making working members of extruders. **Chemical and petroleum engineering**, v. 33, n. 1, p. 96-99, 1997.

GONZÁLEZ-PÉREZ, G.; LUGAO, A. B. Influence of pH to Increase Grafting Degree into Fluoropolymers. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 43-56, 2017.

HIRSCHBERG, R. E. et al. Electret films with extremely high charge stability prepared by thermal evaporation of Teflon AF. **Organic Electronics**, v. 57, p. 146-150, 2018.

HOSSAIN, U. et al. A comparative study on degradation characteristics of fluoropolymers irradiated by high energy heavy ions. **RSC advances**, v. 4, n. 91, p. 50171-50179, 2014.

HOUGHAM, G. G. et al. **Fluoropolymers 2**. Springer Science & Business Media, 1999.

HOUGHAM, G. G. et al. **Fluoropolymers 1: synthesis**. Springer Science & Business Media, 2006.

INAGAKI, N. et al. Surface modification of tetrafluoroethylene–perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA) by plasmas for copper metallization. **Journal of applied polymer science**, v. 85, n. 5, p. 1087-1097, 2002.

INTELLIGENCE, M. PERFLUOROALKOXY ALKANE (PFA) MARKET - GROWTH, TRENDS, AND FORECAST (2020 - 2025). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/perfluoroalkoxy-alkane-pfa-market>, 2019. Disponível em: < <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/perfluoroalkoxy-alkane-pfa-market> >. Acesso em: 10/05/2020.

INTERNATIONAL, A. **Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**, 2015.

INTERNATIONAL, A. **Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates**, 2016.

INTERNATIONAL, A. **Standard Specification for Perfluoroalkoxy (PFA) Resin Molding and Extrusion Materials**, 2019.

JAGTAP, T. U.; MANDAVE, H. A. Machining of plastics: a review. **Int J Eng Res Gen Sci**, v. 3, n. 2)(Part 2, p. 577-581, 2015.

LEGEAY, G. et al. AF fluoropolymer for optical use: spectroscopic and surface energystudies; comparison with other fluoropolymers. **European polymer journal**, v. 34, n. 10, p. 1457-1465, 1998.

LOTZ, M. PFA-linings for avoidance of dewpoint corrosion in heat-exchangers and ducts of waste-incineration power plants. **WIT Transactions on Engineering Sciences**, v. 77, p. 229-238, 2013.

MARKIT, I. Fluoropolymers Chemical Economics Handbook. 2019. Disponível em: < <https://ihsmarkit.com/products/fluoropolymers-chemical-economics-handbook.html> >. Acesso em: 04/10/2020.

MASSEY, L. K. **Film properties of plastics and elastomers**. Elsevier, 2004.

MCKEEN, L. W. **Fluorinated coatings and finishes handbook: The definitive user's guide**. William Andrew, 2015.

MCKEEN, L. W. **Film properties of plastics and elastomers**. William Andrew, 2017.

MIRANDA, D. F. et al. Fluoropolymer microstructure and dynamics: influence of molecular orientation induced by uniaxial drawing. **Polymer**, v. 91, p. 211-221, 2016.

MONSON, L. et al. Gas permeation resistance of various grades of perfluoroalkoxy–polytetrafluoroethylene copolymers. **Journal of applied polymer science**, v. 111, n. 1, p. 141-147, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Introduction to statistical quality control**. John Wiley & Sons, 2020.

MUNEKATA, S. Fluoropolymers as coating material. **Progress in Organic Coatings**, v. 16, n. 2, p. 113-134, 1988.

NAKAJIMA, T. **Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials: chemistry, physics, and applications**. CRC Press, 2001.

NORIMAN, N.; ISMAIL, H. The effects of electron beam irradiation on the thermal properties, fatigue life and natural weathering of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile–butadiene rubber blends. **Materials & Design**, v. 32, n. 6, p. 3336-3346, 2011.

OLIVARES, R. et al. Alloys SS316 and Hastelloy-C276 in supercritical CO₂ at high temperature. **Oxidation of Metals**, v. 84, n. 5-6, p. 585-606, 2015.

PAN, P. et al. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly (L-lactide): molecular weight dependence. **Macromolecules**, v. 40, n. 19, p. 6898-6905, 2007.

PARIDA, A. K.; MAITY, K. Comparison the machinability of Inconel 718, Inconel 625 and Monel 400 in hot turning operation. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 21, n. 3, p. 364-370, 2018.

PARRISH, C. A. **New Advances in Perfluoroalkoxyl Co-and Terpolymers with Tetrafluoroethylene**. 2017.

PATIL, P.; SADAPHALE, P. A study of plastic extrusion process and its defects. **International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Sciences (Basel, Switzerland)**, v. 7, n. 9, p. 13-20, 2018.

POLOVOV, I. B. et al. The effect of microstructure on the corrosion resistance of VDM® alloy C-4 in molten salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 810, p. 151758, 2019.

PUCCIARIELLO, R. Thermal characterization of tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinylether copolymers: Melting behavior and low-temperature transitions. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, n. 10, p. 1771-1776, 1994.

PUTS, G. J. et al. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer. **Chemical reviews**, v. 119, n. 3, p. 1763-1805, 2019.

SAIDI-AMROUN, N. et al. **Analysis of the Gamma Irradiation Effect on PTFE Films by FTIR and DSC**. In: 2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2018, p.430-433.

SCHEIRS, J. **Modern fluoropolymers: high performance polymers for diverse applications**. Wiley, 1997.

SCIUTI, V. F. et al. Influence of surface crystalline structures on dsc analysis of ptfе. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1350-1359, 2017.

SCOPUS. **Fluoropolymers**, 2021a.

SCOPUS. **Fluoropolymers and Recycling**, 2021b.

SEILER, D. In **Modern Fluoropolymers**; Scheirs, J., Ed, 1997.

SEROV, S. et al. Double melting in polytetrafluoroethylene γ -irradiated above its melting point. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 271, p. 92-95, 2012.

SIDEBOTTOM, M. A. et al. Wear-Induced Microstructural and Chemical Changes in Poly [tetrafluoroethylene-co-(perfluoroalkyl vinyl ether)](PFA). **Macromolecules**, v. 51, n. 23, p. 9700-9709, 2018.

SIGNORET, C. et al. Degradation of Styrenic Plastics During Recycling: Impact of Reprocessing Photodegraded Material on Aspect and Mechanical Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-23, 2020.

SONG, F. et al. The effects of crystallinity on the mechanical properties and the limiting PV (pressure \times velocity) value of PTFE. **Tribology International**, v. 93, p. 1-10, 2016.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. John Wiley & Sons, 2005.

STANDARDIZATION, I. O. F. **Plastics — Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals**, 2010.

STARKWEATHER JR, H. W. Melting and crystalline transitions in normal

perfluoroalkanes and poly (tetrafluoroethylene). **Macromolecules**, v. 19, n. 4, p. 1131-1134, 1986.

STRABELLI, P. G. et al. Influência de variáveis de sinterização na microestrutura de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 612-619, 2014.

TENG, H. Overview of the development of the fluoropolymer industry. **Applied Sciences**, v. 2, n. 2, p. 496-512, 2012.

V., D. I. F. N. E. Air braking systems - Thermoplastic tubing - Part 1: Requirements and tests. 1996a.

V., D. I. F. N. E. Polyamide tubing for motor vehicles. 1996b.

VENNER, W. et al. Influence of initiators on the sintering discolouration of PTFE. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 217, p. 63-71, 2019.

VICENZI, A. **Avaliação da reciclabilidade do poli(tetrafluoroetilenocoperfluoropropil vinil éter) buscando a sua reinserção no mercado.**, 2015.

VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: a review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 4, p. 274-297, 2008.

WARLIMONT, H. Nickel and Nickel Alloys. In: (Ed.). **Springer Handbook of Materials Data**: Springer, 2018. p.279-296.

ZENG, W. et al. A study on the double melting behavior of poly (trimethylene terephthalate). **Chinese Science Bulletin**, v. 53, n. 14, p. 2145-2155, 2008.