



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



**INVESTIGAÇÃO DA FALHA PREMATURA POR STRESS CRACKING EM
PET - EFEITO DE CARGA NANOPARTICULADA E USO DA TÉCNICA
DE EMISSÃO ACÚSTICA**

Edvânia Trajano Teófilo

Campina Grande
Agosto/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**INVESTIGAÇÃO DA FALHA PREMATURA POR STRESS CRACKING EM
PET - EFEITO DE CARGA NANOPARTICULADA E USO DA TÉCNICA
DE EMISSÃO ACÚSTICA**

Edvânia Trajano Teófilo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Marcelo Silveira Rabello

Co-orientadora: Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Agosto/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

T314i Teófilo, Edvânia Trajano.
Investigação da falha prematura por stress cracking em PET - efeito de carga nanoparticulada e uso da técnica de emissão acústica / Edvânia Trajano Teófilo. – Campina Grande, 2013.
159 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello, Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva".

Referências.

1. Stress Cracking. 2. Emissão Acústica. 3. Poli(tereftalato de etileno) - PET. 4. Montmorilonítica. I. Rabello, Marcelo Silveira. II. Silva, Suédina Maria de Lima. III. Título.

CDU 678.7(043)

DEDICATÓRIA

A meu filho Ângelo Miguel

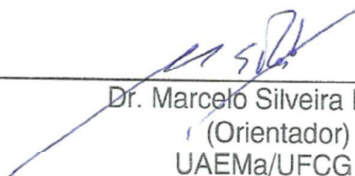
VITAE DO CANDIDATO

- Administrador de Empresas pela UEPB (2003)
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2007).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2009).
- Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2013).

**INVESTIGAÇÃO DA FALHA PREMATURA POR STRESS CRACKING EM
PET - EFEITO DE CARGA NANOPARTICULADA E USO DA TÉCNICA
DE EMISSÃO ACÚSTICA**

Edvânia Trajano Teófilo

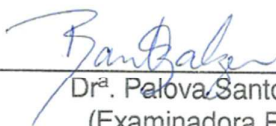
Tese aprovada em 09 de agosto de 2013, pela banca examinadora constituída
dos seguintes membros:



Dr. Marcelo Silveira Rabello
(Orientador)
UAEMA/UFCG



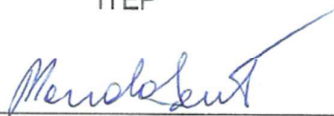
Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva
(Co-orientadora)
UAEMA/UFCG



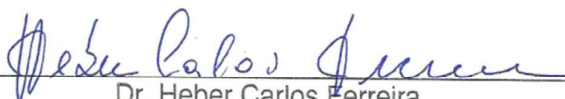
Dr.ª Palova Santos Balzer
(Examinadora Externa)
SOCIESC



Dr.ª Renate Maria Ramos Wellen
(Examinadora Externa)
ITEP



Dr. Marco Antônio dos Santos
(Examinador Interno)
UAEM/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
(Examinadora Interna)
UAEMA/UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre está conosco, mesmo quando nos distanciamos dele, nos guia e protege, nos dá forças para superar as dificuldades, enfrentar a dor, enxugar as lágrimas e seguir em frente... a Ele, meu muito obrigada.

Ao professor Marcelo, pelo incentivo, apoio, compreensão e, principalmente, pela confiança depositada em mim. Por acreditar que sempre podemos ir mais longe e nos mostrar novos horizontes... A ele também as minhas desculpas porque, infelizmente, não chegamos a fazer tudo o que idealizamos e sonhamos. Mas os sonhos permanecem para que possamos concretizá-los em outra oportunidade.

A professora Suédina, não apenas pela orientação, mas pelo companheirismo e amizade. Poucas pessoas sabem o que enfrentei nesses últimos anos, ela é uma delas. E deve entender, melhor que ninguém, o significado que essa conquista tem pra mim... Quando caímos é bom termos amigos que estendam a mão para nos ajudar a levantar... Obrigada!

Aos professores Héber e Marco Antônio pelo apoio e disponibilidade de acompanhar esse estudo. Pelas doações e sugestões para enriquecê-lo.

Ao professor Tibério Passos (DEMAT-UFPB) pelas análises de MEV.

Aos amigos Izabelle Duarte, Emanuela Santos, Edneide Souza, Gedeão Júnior, Cleilton Gonzaga e Thiago Cavalcante pela ajuda no processamento dos materiais. Foram mais de 1000 (mil) corpos de prova, teria sido difícil fazer tudo sozinha. Muito obrigada.

Ao PPG-CEMat, coordenação e secretaria, professores e funcionários, que sempre estiveram disponíveis para atender nossas solicitações.

Ao grupo M&G pela doação do polímero.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

A minha família, pelo incentivo e apoio incondicional, e a todos que ajudaram direta ou indiretamente na realização desse estudo. Muito obrigada!

MENSAGEM

A vida está sempre nos dando rasteiras, cabe a nós escolher permanecer caídos e lamentando ou levantar, bater a poeira e seguir em frente...

INVESTIGAÇÃO DA FALHA PREMATURA POR STRESS CRACKING EM PET - EFEITO DE CARGA NANOPARTICULADA E USO DA TÉCNICA DE EMISSÃO ACÚSTICA

RESUMO

Este estudo visa investigar o efeito de carga nanoparticulada (silicato em camadas) na falha prematura por *stress cracking* (ESC) em poli(tereftalato de etileno) (PET), bem como avaliar o uso da técnica de emissão acústica (EA) na análise desse tipo de falha. Uma argila montmorilonítica sódica (Cloisite Na⁺) foi utilizada como carga e como agente de ESC utilizou-se soluções aquosas de hidróxido de sódio em diferentes concentrações. Os ensaios foram conduzidos sob tração e sob relaxação de tensão. Os resultados evidenciam que a quantidade de solução presente na superfície da amostra influencia no dano causado por ESC, mais especificamente na quantidade de trincas formadas e na sua velocidade de propagação. O ataque químico, que ocorre simultaneamente aos efeitos de ESC, também é função da quantidade de solução e da velocidade de propagação das trincas, que por sua vez está correlacionada à tensão localizada provocada pela nanocarga nos híbridos PET/argila. Quanto maiores os teores de carga e menor a interação com o polímero, maior a concentração de tensão. A interação com o polímero por sua vez depende da morfologia da argila, e esta afeta de maneira diferenciada o processo de falha por ESC. Quanto maior o estado de agregação e ordenação das lamelas de argila, maior a concentração de tensão localizada e a velocidade de propagação da trinca, com pouco ou nenhum fissuramento superficial visível. A resistência ao ESC sob tração é afetada com a mesma intensidade, independente do teor de carga utilizado. Houve casos em que o híbrido PET/argila mostrou-se mais resistente ao ESC, sugerindo que a argila pode atuar como barreira ao fluido agressivo. A técnica de EA por sua vez, se mostrou eficiente na análise da falha por ESC, sendo possível detectar com maior precisão as mudanças ocorridas no material e correlacionar com o dano ocasionado.

THE INVESTIGATION OF PREMATURE FAILURE OF PET BY STRESS CRACKING- EFFECT OF NANOPARTICLE OF CLAY AND THE USE OF ACOUSTIC EMISSION

ABSTRACT

The objective of this study is to investigate the effect of nanoparticulate fillers in the failure of poly (ethylene terephthalate) (PET) by stress cracking (ESC), and to evaluate the use of acoustic emission (AE) technique on the analysis of this failure. A sodic montmorillonite clay (Cloisite Na⁺) was used as a filler and PET and composites were exposed sodium hydroxide (NaOH) aqueous solutions in different concentrations as ESC agents. The tests were conducted under tensile and stress relaxation. The results showed that the amount of NaOH solution on the sample surface influences on the ESC damage, specifically in cracks formation and their propagation. The chemical attack, which occurs simultaneously to the ESC effects, is also a function of the solution quantity and the cracks propagation speed, which in turn is correlated to the stress concentration caused by nanofillers in the hybrid PET/clay. Higher filler amount and less interaction with the polymer causes higher stress concentration. The interaction with the polymer, on the other hand, depends on the clay morphology, and this affects in a different way the mechanism of ESC failure. Higher state of aggregation and ordering of clay lamellae induces a greater stress concentration and crack propagation rate with little or no visible surface cracking. The resistance to stress cracking in tension is affected to the same degree, regardless of the amount of filler. In some situations the hybrid PET/clay was more resistant to ESC, suggesting that it may act as a barrier to aggressive fluid. The AE technique proved to be efficient in the analysis of ESC, and can detect more accurately the changes in the material and to correlate with the failure.

PUBLICAÇÕES

E. T. TEÓFILO, E. S. SILVA, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO. Investigação da falha por stress cracking em híbridos PET/argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** (submetido)

E. T. TEÓFILO, M. S. RABELLO. Stress cracking e ataque químico do poli(tereftalato de etileno) em soluções alcalinas - influência da forma de aplicação da solução. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** (submetido)

E. T. TEÓFILO, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO. Uso de emissão acústica na análise da falha prematura de polímeros por stress cracking, **in: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Florianópolis-SC, Set, 2013 (aceito).

E. T. TEÓFILO, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO. Efeito de cargas nanoparticuladas na falha de polímeros por stress cracking, **in: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Florianópolis-SC, Set, 2013 (aceito).

TEÓFILO, E. T.; SILVA, E. S.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. "Stress cracking e ataque químico do PET em soluções aquosas de hidróxido de sódio – influência da forma de aplicação da solução", **in: Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p.10538, Joinville-SC, Nov (2012).

E. T. TEÓFILO, E. S. SILVA, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO. Influência de silicatos em camadas na resistência ao stress cracking do PET, **in: Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p.4760, Campos do Jordão-SP, Out (2011).

E. T. TEÓFILO, E. S. SILVA, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO. Influência da forma de aplicação do agente agressivo no fenômeno de stress cracking do PET, **in: Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p.4593, Campos do Jordão-SP, Out (2011).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
MENSAGEM.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xx
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Falha Prematura por <i>Stress Cracking</i>	4
3.1.1. <i>Stress Cracking</i> e Ataque Químico.....	9
3.1.2. Investigação do <i>Stress Cracking</i>	12
3.2. O Poli(tereftalato de etileno) (PET).....	14
3.2.1. Degradação Hidrolítica e Química do PET.....	17
3.3. Estudos Abordando ESC em PET.....	19
3.4. Cargas Nanoparticuladas.....	24
3.5. Híbrido Polímero/silicato em camadas.....	28
3.5.1 Propriedades.....	29
3.6. Estudos Abordando Híbridos PET/silicato em camadas.....	32
3.7. Técnica de Emissão Acústica.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1. Materiais.....	44
4.2. Métodos.....	45
4.2.1. Preparação dos Corpos de Prova.....	45

4.2.2. Estudo do <i>Stress Cracking</i>	47
4.2.3. Emissão Acústica.....	48
4.2.4. Análise Macroscópica da Superfície das Amostras.....	49
4.2.5. Análise Microscópica da Superfície das Amostras.....	49
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.2.7. Análise Termogravimétrica (TG).....	50
4.2.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
4.2.9. Difração de Raios-X (DRX).....	50
4.2.10. Ensaio de Absorção.....	51
4.2.11. Determinação da Viscosidade Intrínseca e Massa Molar.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1. Capítulo I - Resistência ao Stress Cracking do PET Puro.....	54
5.1.1. Influência da Forma de Aplicação da Solução.....	54
5.1.1.1. Avaliação em Tensão-deformação.....	54
5.1.1.2. Avaliação em Relaxação de Tensão.....	63
5.1.1.3. Influência na Degradação do Polímero.....	67
5.1.2. Influência da Concentração da Solução.....	68
5.1.2.1. Avaliação em Tensão-deformação.....	68
5.1.2.2. Avaliação em Relaxação de Tensão.....	71
5.1.2.3. Avaliação em Absorção.....	81
5.1.3. Conclusões Preliminares.....	83
5.2. Capítulo II – Efeito de Carga Nanoparticulada na Falha por ESC.....	83
5.2.1 Considerações e Caracterizações Preliminares.....	83
5.2.2 Influência da Morfologia.....	91
5.2.2.1 Avaliação em Tensão-Deformação.....	91
5.2.2.2 Avaliação em Relaxação de Tensão.....	94
5.2.3 Influência do Teor de Carga.....	101
5.2.3.1 Avaliação em Tensão-Deformação.....	101
5.2.3.2 Avaliação em Relaxação de Tensão.....	103
5.2.4 Influência na Degradação do Polímero.....	108

5.2.5 Conclusões Preliminares.....	114
5.3. Capítulo III - Uso de Emissão Acústica na Análise da Falha por ESC.....	115
5.3.1 Acompanhamento por EA em Tensão-Deformação.....	115
5.3.1.1 PET puro.....	115
5.3.1.2 Híbridos PET/argila.....	123
5.3.2 Acompanhamento por EA em Relaxação de Tensão.....	133
5.3.3 Conclusões Preliminares.....	139
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	140
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	141
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142
ANEXO A – Folha de Dados do Poli(tereftalato de etileno) (PET).....	156
ANEXO B – Folha de Dados da Argila Cloisite Na ⁺	158
ANEXO C – Aparato experimental para ensaio de ESC com EA.....	159

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Normas técnicas para análise de resistência ao ESC.....	12
Tabela 4.1 – Análise química da argila Cloisite Na ⁺	44
Tabela 5.1 – Resistência a tração do PET na ausência de agentes de ESC (ar) e sob diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH aplicadas antes e durante o tensionamento.....	56
Tabela 5.2 – Taxas de relaxação do PET (N/s) na ausência (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH, na concentração de 0,1M, passada durante a relaxação ou apenas no seu início.....	65
Tabela 5.3 – Massa molar ponderal média de amostras de PET submetidas ao ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M com aplicação no início e durante a relaxação.....	68
Tabela 5.4 – Propriedades mecânicas do PET na ausência de agentes de ESC (ar) e sob diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	71
Tabela 5.5 – Tempo de ruptura de amostras de PET durante o ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	72
Tabela 5.6 – Taxa de relaxação de tensão, no tempo de ruptura observado, de amostras de PET durante o ensaio em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	73
Tabela 5.7 – Taxa de relaxação de tensão do PET para o tempo de 6 segundos, na ausência de agentes de ESC (ar) e na presença de	

diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	77
Tabela 5.8 – Taxas de relaxação real e no tempo de 6 segundos para amostras de PET em contato com soluções aquosas de NaOH em concentrações superiores a 1M e sob a força inicial de 1600N.....	77
Tabela 5.9 – Ganho de massa para o PET em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	82
Tabela 5.10 – Dados de DSC do PET e do Híbrido PET/argila, com teor de 1% de carga, obtidos durante o primeiro aquecimento das amostras...	85
Tabela 5.11 - Propriedades mecânicas do PET e dos híbridos com 1% de argila na ausência e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	93
Tabela 5.12 – Taxas de relaxação do PET e dos híbridos, com teor de 1% de argila, na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1300N.....	99
Tabela 5.13 – Taxas de relaxação do PET e dos híbridos, com teor de 1% de argila, na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1600N.....	100
Tabela 5.14 – Propriedades mecânicas de híbridos com 1, 3 e 5% de argila na ausência e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	102
Tabela 5.15 – Taxas de relaxação dos híbridos com teores de 1, 3 e 5% de argila na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1300N.....	106
Tabela 5.16 – Taxas de relaxação dos híbridos com teores de 1, 3 e 5% de argila na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1600N.....	107
Tabela 5.17 – Massa molar ponderal média do híbrido com 1% de argila	

submetido ao ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com solução aquosa de NaOH nas concentrações de 1 e 3M.....	112
Tabela 5.18 – Influência da força aplicada no ensaio de relaxação de tensão na degradação do PET e do híbrido com 1% de argila, em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	113
Tabela 5.19 – Influência da concentração da solução aquosa de NaOH na degradação do PET e do híbrido com 1% de argila, durante ensaio de relaxação de tensão na força de 1600N.....	114
Tabela 5.20 - Propriedades mecânicas do PET na ausência (ar) e na presença de soluções aquosas de NaOH.....	115
Tabela 5.21 – Taxas de relaxação do PET puro em diferentes forças e na ausência e presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25 e 1M.....	134
Tabela 5.22 – Eventos registrados para o PET durante ensaio de relaxação em diferentes forças e concentrações de solução aquosa de NaOH.....	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Elementos necessários para ocorrer falha por ESC.....	5
Figura 3.2 - Estágios de ocorrência da falha por <i>stress cracking</i>	8
Figura 3.3 - Reações de obtenção do PET	15
Figura 3.4 - Modelo da micela franjada para o PET: (a) amorfo; (b) semicristalino não orientado e (c) semicristalino orientado.....	16
Figura 3.5 – Hidrólise alcalina do PET.....	19
Figura 3.6 - Estrutura das montmorilonitas.....	25
Figura 3.7 - Ilustração da obtenção de uma argila organofílica.....	27
Figura 3.8 - Representação da elevada razão de aspecto dos silicatos em camadas.....	27
Figura 3.9 - Tipos de híbridos polímero/argila: (a) imiscível; (b) intercalado e (c) esfoliado ou delaminado.....	28
Figura 3.10 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através de um polímero reforçado com argila: propriedade de barreira.....	31
Figura 3.11 – Características da emissão acústica.....	38
Figura 3.12 – Ondas longitudinais.....	40
Figura 3.13 – Ondas transversais.....	40
Figura 3.14 – Esquema de um sensor de EA.....	41
Figura 3.15 – Cadeia de emissão acústica.....	42
Figura 3.16 - Parâmetros de um sinal de EA.....	43

Figura 4.1 – Fluxograma de execução dos trabalhos experimentais.....	45
Figura 4.2 - Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional.....	46
Figura 4.3 - Rota do processo utilizado para obtenção dos híbridos.....	47
Figura 4.4 – Esquematização de um corpo de prova com indicação da superfície de aplicação do fluido.....	48
Figura 4.5 – Esquematização de um corpo de prova fraturado com indicação da área submetida à microscopia eletrônica (área escura).....	49
Figura 5.1 – Tensão versus deformação para amostras de PET testadas na ausência de agentes de ESC (ar) a na presença de solução aquosa de NaOH, na concentração de 0,1M, com aplicação antes e durante o tensionamento.....	55
Figura 5.2 – Resistência a tração do PET em soluções aquosas de NaOH aplicadas antes e durante o tensionamento.....	55
Figura 5.3 – Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M, aplicada (a) antes do tensionamento e (b) durante o tensionamento.....	57
Figura 5.4 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação antes do tensionamento. (a) visão geral; (b) ampliação da parte superior mostrando três zonas de fratura distintas e (c) ampliação da parte inferior detalhando a transição da zona mista para a de propagação rápida.....	59
Figura 5.5 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação antes do tensionamento mostrando ampliações da Figura 5.4b. (a) ampliação da região de propagação lenta; (b) ampliação da região ondulada próxima à	

zona de transição e (c) detalhamento da zona de transição.....	60
Figura 5.6 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação durante o tensionamento. (a) visão geral da parte superior; (b) visão geral da parte inferior; (c) ampliação da região de encontro entre diferentes frentes de fratura.....	61
Figura 5.7 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação durante o tensionamento. (a) ampliação da região de propagação rápida; (b) região com encontro de trincas de propagação mais lenta; (c) ampliação da região mostrada em b.....	62
Figura 5.8 – Fotografias de superfícies de corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão nas forças de 1600 e 1900 N e em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 0,1M com aplicação no início e durante a relaxação.....	66
Figura 5.9 – Microscopia ótica da superfície dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1600N e em contato com solução aquosa de NaOH, na concentração de 0,1M, aplicada (a) no início da relaxação e (b) durante a relaxação; (c) ampliação de “a”; (d) ampliação de “b”.....	66
Figura 5.10 – Resistência à tração do PET na presença de soluções aquosas de NaOH: (a) concentrações inferiores a 1M; (b) concentrações a partir de 1M.....	69
Figura 5.11 – Fotografias de corpos de prova de PET ensaiados sob tração e na presença de diferentes concentrações de NaOH.....	70
Figura 5.12 – Taxa de relaxação de tensão do PET, no tempo de ruptura observado, em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. (a) visualização geral e (b)	

ampliação da região entre 0 e 1M.....	74
Figura 5.13 – Taxa de relaxação de tensão do PET, no tempo comum de 6 segundos, em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	76
Figura 5.14 – Fotografias de corpos de prova de PET fraturados durante o ensaio de relaxação em diferentes forças e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,5; 0,75 e 1M.....	79
Figura 5.15 – Fotografias de corpos de prova de PET ensaiados por relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 2, 4 e 5M.....	80
Figura 5.16 - Variação de massa do PET em soluções aquosas de NaOH.....	82
Figura 5.17 – Curvas termogravimétricas para a argila Cloisite Na ⁺	84
Figura 5.18 - Curvas de DSC para o PET e Híbrido PET/argila com teor de 1% de carga. (a) aquecimento, (b) resfriamento e (c) reaquecimento...	87
Figura 5.19 – Espectros de DRX para o PET puro (a) e para os híbridos com teores de argila de (b) 1%, (c) 3% e (d) 5%.....	88
Figura 5.20 - Espectros de DRX da argila pura (a) e dos híbridos PET/argila com teores de 1, 3 e 5% (b).....	90
Figura 5.21 - Propriedades mecânicas do PET e dos híbridos PET/argila na ausência (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	93
Figura 5.22 – Fotografia de corpos de prova submetidos ao ensaio de tração mostrando a diferença na deformação entre os híbridos H1-1% e H2-1%.	94
Figura 5.23 – Fotografia do comportamento de fratura em tração para os híbridos PET/argila (a) e ampliação da região de fratura por microscopia	

ótica (b).....	94
Figura 5.24 – Taxas de relaxação do PET e dos híbridos PET/argila em diferentes forças e na ausência de agentes de ESC.....	96
Figura 5.25 – Taxa de relaxação do PET e dos híbridos com 1% de argila nas forças de 1300 e 1600N e sob soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M, (b)1M e (c) 3M.....	98
Figura 5.26 – Comparação entre os fissuramentos visualizados no PET e nos híbridos com 1% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1300N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.....	99
Figura 5.27 – Comparação entre os fissuramentos visualizados no PET e nos híbridos com 1% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1600N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.....	100
Figura 5.28 – Propriedades mecânicas de híbridos com teores de argila de 1, 3 e 5%, na ausência de agentes de ESC (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	102
Figura 5.29 - Fotografia de corpos de prova submetidos ao ensaio de tração mostrando a influência do teor de argila na deformação do PET....	103
Figura 5.30 – Taxas de relaxação dos híbridos com teores de 1,3 e 5% de argila em diferentes forças e na ausência de agentes de ESC.....	104
Figura 5.31 – Taxa de relaxação dos híbridos com teores de 1, 3 e 5% de argila nas forças de 1300 e 1600N e sob soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M, (b) 1M e (c) 3M.....	105
Figura 5.32 – Comparação entre os fissuramentos apresentados pelos híbridos com 1, 3 e 5% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1300N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas	

concentrações de 0,25; 1 e 3M.....	106
Figura 5.33 – Comparação entre os fissuramentos apresentados pelos híbridos com 1, 3 e 5% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1600N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.....	107
Figura 5.34 - Variação de massa do híbrido PET/argila, com teor de 1% de carga, em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.....	110
Figura 5.35 – Comparação entre a variação de massa do PET puro e do híbrido PET/argila, com teor de 1% de carga, em soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,1M, (b) 1M e (c) 3M.....	111
Figura 5.36 – Atividades de emissão acústica para o PET testado na ausência de agentes de ESC.....	116
Figura 5.37 – Energias de emissão acústica para a deformação do PET durante tensionamento na ausência de agentes de ESC, indicando: (a) propagação de defeitos estáveis; (b) propagação de uma trinca instável.....	118
Figura 5.38 – Atividades de emissão acústica para o PET testado na presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M e (b) 1M.....	120
Figura 5.39 – Exemplos de eventos de emissão acústica, detectados até a ruptura, em corpos de prova de PET ensaiados sob tração e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. (a) quando as atividades iniciam com amplitudes em torno de 60dB; (b) quando as atividades iniciam com amplitudes inferiores a 40dB.....	120
Figura 5.40 – Comparativo entre a localização de fratura detectada pela técnica de emissão acústica (a) e a região de fratura observada no corpo de prova (b).....	121

Figura 5.41 - Superfícies de fratura de corpos de prova de PET ensaiados na presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M e (b) 1M. (c) ampliação de “a” e (d) ampliação de “b”.....	122
Figura 5.42 – Atividades de emissão acústica para os híbridos ensaiados sob tração e na ausência de agentes de ESC. (a) híbrido H1-1% e (b) híbrido H2-1%.....	124
Figura 5.43 – Eventos no tempo para os híbridos, com teor nominal de 1% de argila, ensaiados na ausência de fluidos de ESC: (a) H1-1% e (b) H2-1%.....	126
Figura 5.44 - Atividades de emissão acústica para os híbridos com diferentes morfologias, ensaiados sob tração e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. (a) híbrido H1-1% e (b) híbrido H2-1%.....	128
Figura 5.45 – Micrografias da superfície de fratura do híbrido H1-1% ensaiado sob tração na presença de solução 1M. (a) visão geral; (b) ampliação da região de início da fratura e (c) ampliação da região final de fratura.....	129
Figura 5.46 – Micrografias da superfície de fratura do híbrido H2-1% ensaiado sob tração na presença de solução 1M. (a) visão geral; (b) ampliação da região de início da fratura e (c) ampliação de uma região final de fratura.....	130
Figura 5.47 – Atividades de emissão acústica para o híbrido com teor nominal de 5% de argila, testado (a) na ausência de solução e (b) na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	132
Figura 5.48 - Eventos de emissão acústica, detectados até a ruptura, em híbridos com teor de 5% de argila ensaiados sob tração (a) na ausência	

de solução e (b) na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.....	132
Figura 5.49 – Atividades de emissão acústica para o PET ensaiado sob relaxação de tensão na força inicial de 700N e em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. (a) 0; (b) 0,25M e (c) 1M.....	135
Figura 5.50 – Atividades de emissão acústica para o PET ensaiado sob relaxação de tensão na força inicial de 1000N e em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. (a) 0; (b) 0,25M e (c) 1M.....	136
Figura 5.51 – Atividades de emissão acústica registradas para a propagação lenta de uma trinca no PET durante relaxação de tensão em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M e sob a força inicial de 700N.....	138
Figura 5.52 – Localização de eventos de emissão acústica registrados para a propagação lenta de uma trinca no PET durante relaxação de tensão em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M e sob a força inicial de 700N.....	139

SÍMBOLOS E ABREVIações

η – Viscosidade intrínseca;

η_{rel} – Viscosidade relativa;

ϵ_c – Deformação crítica;

ΔH_c – Entalpia de cristalização a frio;

ΔH_f – Entalpia de fusão;

Al^{3+} - Íon alumínio (III);

Al_2O_3 – Óxido de alumínio;

AN - Argila Argel 35 natural (não modificada organicamente);

AP – Argila AN submetida a tratamento de purificação;

ASTM – *American Society for Testing and Materials*;

ATG – Análise termogravimétrica;

ATM - Análise termo-mecânica;

Ba^{2+} - Íon bário (II);

BHET – bis-hidróxi-etileno;

C – Concentração da solução polimérica;

Ca^{2+} - Íon cálcio (II);

Cr^{2+} - Íon cromo (II);

Cs^+ - Íon cério (I);

C10A – Cloisite 10A - argila montmorilonítica comercial modificada com o sal benzil(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio;

C15A - Cloisite 15A - argila montmorilonítica comercial modificada com o sal di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio;

C30B – Cloisite 30B - argila montmorilonítica comercial modificada com o sal (alquil de sebo hidrogenado) dihidroxietil metil amônio;

CTC – Capacidade de troca de cátions;

d_{001} – Espaçamento basal;

DMT – Tereftalato de dimetila;

DRX – Difração de raios X;

DSC – “Differential scanning calorimetry” (Calorimetria exploratória diferencial);

EA – Emissão acústica;

EG – Etileno glicol;

ESC – *Environmental Stress Cracking*;

Fe²⁺ - Íon ferro (II);

Fe₂O₃ – Óxido de ferro (III);

FTIR-ATR – “Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada”;

H₃O⁺ - Íon hidroxônio;

iPET – lônomo de poli(tereftalato de etileno);

ISO - *International Organization for Standardization*;

K⁺ - Íon potássio (I);

K – fator de intensidade de tensão;

K_{IC} – fator crítico de intensidade de tensão;

K₂O – Óxido de potássio;

Li⁺ - Íon lítio (I);

M – Molar;

MA – Brometo de cetil trimetil amônio;

MP - Brometo de cetil trimetil fosfônio;

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

Mg²⁺ - Íon magnésio (II);

MgO – Óxido de magnésio;

Mn²⁺ - Íon manganês (II);

MMT Na⁺ – Argila montmorilonítica sódica comercial (Cloisite Na⁺);

MMT 10A – Argila montmorilonítica organofílica comercial (Cloisite 10A);

MMT 15A – Argila montmorilonítica organofílica comercial (Cloisite 15A);

MMT 30B – Argila montmorilonítica organofílica comercial (Cloisite 30B);

M_w – Massa molar média ponderal;

M&G – Grupo Mossi & Ghisolfi;

Na⁺ - Íon sódio (I);

NaOH – Hidróxido de sódio;

Na₂O – Óxido de sódio;

N28E – Nanomer I.28E (argila montmorilonítica modificada);

PET – Poli(tereftalato de etileno);

PMDA – dianidrido piroméltico;

Rb⁺ - Íon rubídio (I);

Si⁴⁺ - Íon silício (IV);

SiO₂ – Dióxido de silício;

Sr²⁺ - Íon estrôncio (II);

TPA – Ácido tereftálico;

T_c – Temperatura de cristalização;

T_{ci} – Temperatura de início da cristalização;

T_{cf} – Temperatura do fim da cristalização;

T_g – Temperatura de transição vítrea;

T_m – Temperatura de fusão cristalina;

t - tempo de fluxo médio da solução;

t₀ - tempo de fluxo médio do solvente puro;

X_c – grau de cristalinidade.

1. INTRODUÇÃO

O termo *stress cracking* (que não existe uma tradução apropriada para o português) é utilizado para descrever o processo de falha de produtos poliméricos tensionados (interna ou externamente) quando em contato com determinados tipos de fluidos. Acredita-se que o fluido ativo age localmente, causando plastificação, que juntamente com a tensão mecânica, facilita o deslocamento molecular e a formação de *crazes* (microfibrilas) (Jansen, 2004; Turnbull et al., 2000). Esta ação, portanto, depende do nível de interação entre o polímero e o fluido. Uma investigação detalhada sobre o tipo de produtos químicos que causam *stress cracking* em polímeros foi realizado por Hansen e colaboradores (Hansen, 2002; Nielsen & Hansen, 2005; Kjellander et al., 2008), mostrando que os fluidos que atuam como agentes de *stress cracking* têm interação intermediária com o polímero em comparação com um bom solvente e com um não solvente. No cotidiano de produtos poliméricos, vários tipos de compostos têm atuado como agentes de *stress cracking*, e estes incluem: tintas, adesivos, produtos de limpeza, lubrificantes, componentes alimentares e até mesmo aditivos poliméricos (Ezrin, 1996).

Estima-se que um quarto das falhas de produtos poliméricos em serviço seja por *stress cracking* (Jansen, 2004). O dano visível da falha pode variar consideravelmente. Em alguns casos, um único ou simples defeito, quando iniciado, pode propagar rapidamente através de todo o produto. Em outras situações ocorrem microfibrilamentos, que as vezes são vistos como um esbranquiçamento na região mais tensionada com trincas transversais à direção do esforço (Arnold, 1995). Mas seja qual for a situação, é um tipo de falha muito preocupante principalmente por que ocorre de maneira inesperada e por não se ter até o momento uma solução para o problema. O mecanismo de falha é pouco conhecido e o problema, apesar de muito relevante, ainda é pouco abordado pela literatura especializada.

No que se refere ao fenômeno de *stress cracking* no poli(tereftalato de etileno) (PET), o número de trabalhos publicados em periódicos científicos é muito pequeno quando comparado com outros polímeros como poliestireno e

policarbonato. O PET é um dos mais importantes plásticos de engenharia. Seu uso tem aumentado consideravelmente, o tornando um dos termoplásticos mais produzidos no mundo (Romão et al., 2009). A crescente participação no mercado de termoplásticos deve-se principalmente ao excelente balanço de propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, aliadas a um custo relativamente baixo da matéria-prima, o tornando viável para a fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para refrigerantes, água, sucos e etc., além de uma vasta gama de artigos injetados, extrudados e termoformados (Wellen & Rabello, 2007). Em suas diversas aplicações, o contato com fluidos agressivos e tensão mecânica pode ser inevitável, podendo levar o material a falhar prematura e catastróficamente, portanto, uma maior investigação a cerca desse tipo de falha se faz necessário.

Embora alguns estudos envolvendo *stress cracking* em PET tenham sido realizados nos últimos anos (Sanches et al., 2008; Zhou et al., 2009; Morrison et al., 2008 e 2010; Teófilo et al., 2009 e 2010), o efeito de cargas nanoparticuladas nesse tipo de falha ainda não foi investigado. Nanocargas, principalmente, silicatos em camadas, têm sido extensivamente empregadas na tentativa de melhorar as propriedades do PET e de diversos outros materiais poliméricos, restando saber se essas melhorias se estendem para o comportamento de *stress cracking* desses materiais. A presença de nanocargas pode provocar uma concentração de tensão localizada, promovendo um aumento na tendência ao *stress cracking*. Por outro lado, é sabido que em polímeros reforçados com argila tem-se uma redução nos fenômenos difusionais (Ray & Okamoto, 2003; Morales et al., 2010), o que poderia reduzir a tendência ao *stress cracking*. De qualquer forma, tanto o PET quanto os híbridos PET/argila, em suas diversas aplicações, podem estar sujeitos à ação simultânea de agentes químicos e tensões mecânicas e, portanto, a investigação do *stress cracking* nestes materiais é de grande interesse prático.

Em estudo anterior (Teófilo, 2009) investigou-se os mecanismos de desenvolvimento de fissuras superficiais e depreciação nas propriedades de engenharia do PET puro, como também se fez a importante constatação da

ocorrência simultânea de reações químicas durante os experimentos de *stress cracking* com o agente agressivo utilizado (soluções aquosas de hidróxido de sódio). Mas, mesmo considerando o pioneirismo e a importância desses estudos, ainda existem grandes carências no entendimento da influência dos agentes orgânicos na susceptibilidade de polímeros ao *stress cracking*, uma vez que a complexidade do fenômeno é grande, podendo cada caso ser muito particular. E na tentativa de melhor elucidar o fenômeno, o uso de novas ferramentas de análise deve ser considerado. Nisto, o presente estudo além de buscar preencher uma lacuna até então existente na literatura especializada, no que concerne à influência de cargas nanoparticuladas (mais especificamente silicatos em camadas) na falha de polímeros por *stress cracking*, também vai introduzir a ferramenta de análise por emissão acústica na investigação desse tipo de falha.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar o efeito de carga nanoparticulada (silicato em camadas) na falha prematura do PET por *stress cracking*, bem como avaliar a viabilidade do uso da técnica de emissão acústica na análise desse tipo de falha.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudo preliminar sobre a resistência ao *stress cracking* do PET puro em fluidos selecionados.
- Preparar híbridos PET/silicato em camada pelo processo de mistura por fusão.
- Avaliar a influência de cargas nanoparticuladas no fenômeno de *stress cracking* do PET.
- Avaliar o uso da ferramenta de emissão acústica na investigação da falha prematura por *stress cracking*.
- Avaliar o efeito de fluidos selecionados na degradação do PET puro e do híbrido PET/silicato em camadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Falha Prematura por *Stress Cracking*

A falha prematura de um material ocorre quando há perda de desempenho durante o uso para o qual foi projetado, antes do período estimado para que isso aconteça. Alguns exemplos são: fratura; fluência; empenamento; perda de cor, brilho e transparência. As causas têm sido diagnosticadas como oriundas de problemas com a matéria-prima, de aplicações em ambientes hostis (favorecendo a degradação do material), ou ainda a fatores relacionados com o processamento ou projeto do produto, como por exemplo, orientação excessiva, cantos vivos e linhas de solda, que são fatores fragilizantes quando o produto é solicitado mecanicamente. A falha prematura tem como consequências, além de uma imagem negativa da marca ou produto no mercado, prejuízos financeiros, processos judiciais, danos físicos e, em situações críticas, perda de vidas humanas (Ezrin, 1996; Rabello, 2007).

Environmental stress cracking (ESC) é uma das causas mais comuns de falha prematura em produtos plásticos, sendo responsável por aproximadamente 25% dos casos (Jansen, 2004).

J. B. Howard, pesquisador pioneiro do *stress cracking*, em 1959 definiu oficialmente o fenômeno como *falha de natureza frágil iniciada na superfície de uma amostra ou peça de polietileno (hoje se abrange para todos os materiais poliméricos) sujeita a tensões poliaxiais e em contato com um meio (fluido agressivo) em que estando ausente, a falha não ocorreria sob as mesmas condições de tensão* (Lustiger, 1996).

O mecanismo de falha ainda não é completamente entendido, mas ocorre quando se tem a ação simultânea de um fluido agressivo (líquido ou vapor) e tensão mecânica (externa ou interna) acarretando fissuras e/ou fratura frágil no material (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Elementos necessários para ocorrer falha por ESC.

Tanto os polímeros amorfos quanto os cristalinos mostram susceptibilidade ao ESC, porém na maioria das vezes os polímeros amorfos, mostram uma maior tendência a esse tipo de falha (Wright, 1996). De acordo com Jansen (2004), a maior susceptibilidade dos polímeros amorfos ao ESC é devido ao maior volume livre que esses materiais possuem, em se comparando com a estrutura dos materiais semicristalinos. Os domínios cristalinos agem como barreiras dificultando a penetração do fluido agressivo o que aumenta a resistência desses materiais ao *stress cracking*. No entanto, Robeson (2012) enfatiza que polímeros semicristalinos e até mesmo levemente reticulados podem apresentar falha semelhante aos polímeros vítreos, mas requerem uma tensão externa muito maior. Nisto, a tensão mecânica é um dos fatores determinantes da falha por *stress cracking*, de forma que quanto maior for o nível de tensão existente, maior será a susceptibilidade ao ESC.

A tensão pode ser de natureza interna, como as residuais (resultantes do processamento), ou externa, quando imposta ao material em condições normais de uso. As tensões de moldagem combinam-se com as externas para produzir o ESC, mas em muitos casos a magnitude das tensões de moldagem são suficientes para resultar em falha sem nenhuma tensão externa aplicada (Robeson, 2012).

A tensão de moldagem é potencialmente perigosa por mascarar o real estado tênsil do material, ou seja, o produto apresenta-se aparentemente não tensionado, mas internamente possui tensões potenciais para desencadear a

falha por *stress cracking*. De acordo com Maxwell (2001), a magnitude da tensão residual depende fundamentalmente de três fatores: material, projeto do molde e condições de processamento. Cada um desses fatores é crítico para evitar a falha prematura. É essencial que o molde seja projetado de forma a favorecer um produto de boa qualidade, evitando, por exemplo, cantos vivos e linhas de solda, minimizando ao máximo o nível de tensões residuais. E mesmo que a escolha do material seja adequada e que o molde seja bem projetado, é também fundamental ter condições apropriadas de processamento. As variáveis de processamento influem muito nas propriedades do material moldado, dentre elas as mais críticas são a temperatura de fusão e a pressão de moldagem, por exemplo, se a temperatura de fusão for demasiada pode degradar o polímero, reduzindo as propriedades mecânicas e aumentando o risco de falha. Da mesma forma, se a pressão de moldagem for elevada produzirá altos níveis de tensão residual na superfície do produto, aumentando assim a susceptibilidade ao ESC.

É importante ressaltar que em aplicações em que o material está em contato com fluidos agressivos, a falha ocorre em tempos e níveis de tensões muito inferiores aos determinados pela resistência do material em testes mecânicos padronizados. Nesse aspecto, entende-se como fluido agressivo aquele que tem alguma afinidade com o polímero. Conforme investigado por Hansen et al. (Hansen, 2002; Nielsen & Hansen, 2005; Kjellander et al., 2008), os fluidos que atuam como agentes de ESC têm interação intermediária com o polímero em comparação com um bom solvente e com um não solvente. Exemplos de agentes agressivos incluem líquidos orgânicos (solventes), óleos sintéticos e naturais, detergentes, agentes desmoldantes, plastificantes, formulações de adesivos, tintas, lubrificantes e, em casos extremos, os óleos que ocorrem naturalmente do contato da impressão digital (Robeson, 2012).

Mesmo que os estudos de ESC tenham iniciado na década de 50, ainda trata-se de um fenômeno complexo, pouco entendido, de ocorrência inesperada e de consequências catastróficas - o que justifica o título dado por Jansen (2004) de "o assassino de plásticos". Bernier & Kambour (1968) já comentavam naquela época a carência de um estudo sistemático e cuidadoso

sobre a influência de agentes orgânicos na susceptibilidade de polímeros ao *stress cracking*, e diziam “*não é de surpreender que o papel dos agentes orgânicos no mecanismo chamado de environmental stress crazing and cracking permaneça obscuro*”. Hoje, mais de 40 anos após essa afirmação, poucos avanços foram realizados e, praticamente, se permanece na mesma obscuridade.

As duas teorias citadas por Bernier & Kambour (1968) ainda persistem para tentar elucidar a ação do fluido na falha por ESC:

(1^a) *Redução da energia superficial* – por analogia com determinados efeitos em sistemas inorgânicos, foi postulado que agentes orgânicos (com tensão superficial geralmente baixa) se espalham na superfície do polímero e assim reduzem a energia superficial para a formação de trincas.

(2^a) *Plastificação localizada* – esta teoria afirma que o agente de ESC atua como um plastificante. Foi postulado que a combinação de tensão e líquido orgânico diminui a temperatura de transição vítrea (T_g) para a temperatura ambiente. Um pequeno percentual de plastificação reduz a T_g por um grau limitado e a aplicação de tensão suficiente gera um fluxo na direção do esforço. Quanto menor a T_g , menor a energia de deformação requerida para induzir o fluxo. Segundo Kambour et al. (1972), citado por Sousa (2009), o grau de plastificação depende do grau de inchamento, esse por sua vez, depende da semelhança entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do fluido. Para que haja interação do fluido com o polímero, ocasionando a falha, se faz necessário uma proximidade intermediária entre os parâmetros de solubilidade de ambos, conforme demonstrado nos estudos de Hansen et al. (Hansen, 2002; Nielsen & Hansen, 2005; Kjellander et al., 2008). Caso os parâmetros sejam muito próximos ocorrerá solubilização do polímero e se forem muito diferentes não ocorrerá ESC (devido uma fraca interação fluido/polímero).

A segunda teoria é a mais aceita para explicar o fenômeno de *stress cracking*. De acordo com Arnold (1998), a difusão do fluido ativo para o interior do polímero, causando plastificação e facilitando a formação de *craze* é o mecanismo mais importante de ESC, mas a teoria de *redução da energia*

superficial tem sido usada para explicar a falha quando nenhum ganho de peso é observado no processo difusivo. Também se deve considerar o fato que ambas ocorram simultaneamente ou sucessivamente. Nesse aspecto, ocorreria redução de energia superficial para a formação de trincas e estas propagariam segundo os estágios propostos por Jansen (2004) para a teoria da plastificação localizada (Figura 3.2).

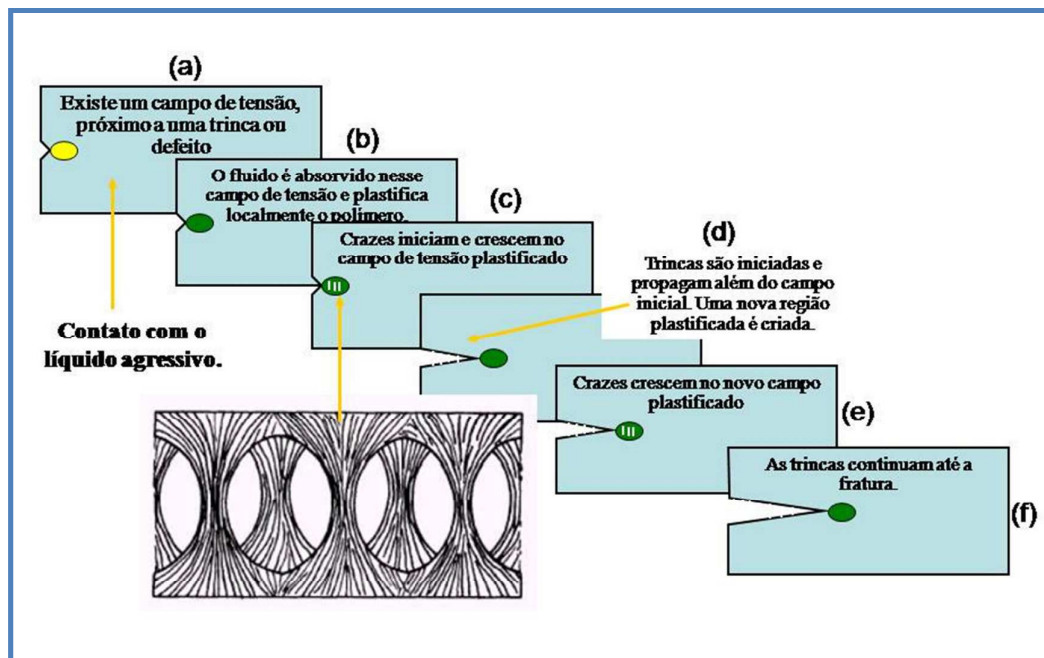


Figura 3.2 – Estágios de ocorrência da falha por *stress cracking*. Fonte: Jansen, 2004.

Nessa teoria considera-se um produto tensionado, externa ou internamente (ver Figura 3.2a). Havendo tensão aplicada existe concentração de tensão em determinados pontos (defeitos, cantos vivos, etc.) e na Figura 3.2 tal defeito é representado por um entalhe. Neste ponto (entalhe) a tensão é maior que no restante da peça, logo é um local mais provável para acontecer o ESC. Tal produto ao entrar em contato com um líquido agressivo (líquido que nem dissolve o material e nem é totalmente inerte) absorverá o líquido no ponto do defeito. Como o líquido tem afinidade com o polímero ele entra mais facilmente no espaço entre as moléculas, espaço esse ocasionado pela tensão trativa. Quando o líquido penetra na estrutura tensionada, provoca localmente

uma espécie de plastificação (Figura 3.2b), ou seja, ele vai dissolver o material só no local onde existe o defeito concentrador de tensão. Ao fazer isso a mobilidade das cadeias aumenta e, conseqüentemente, naquela tensão a deformação será maior. Com a continuação do esforço as cadeias poliméricas se afastam cada vez mais até culminar com a formação de *crazes* (microfibrilas intercaladas por vazios) (Figura 3.2c). Este, uma vez formado age como um caminho facilitador para a difusão do líquido agressivo, acelerando ainda mais o processo de falha. Depois de certo tempo, o *craze* evolui para *cracking*, ou seja, das microfissuras geram-se rachaduras, e com a aplicação continuada da tensão gera-se uma trinca (Figura 3.2d). Com a trinca formada tem-se um novo ponto concentrador de tensão, onde novamente o líquido irá penetrar provocando plastificação local e ocasionando novos *crazes* (Figura 3.2e), favorecendo o aumento da trinca até a fratura do material (Figura 3.2f). Isto ocorrerá caso continue a ação simultânea da tensão e do líquido agressivo. Caso ocorra a trinca e um dos dois elementos for retirado o fenômeno se estabiliza, não ocasionando a falha catastrófica (Rabello, 2007; Teófilo, 2009).

3.1.1 Stress Cracking e Ataque Químico

Quando um polímero é exposto a um fluido existem as seguintes possibilidades (Rabello, 2007):

- *Inércia*: quando não há nenhum tipo de interação entre o polímero e o fluido químico;
- *Solubilização*, quando há absorção do fluido pelo polímero fazendo com que este se dissolva;
- *Plastificação*: também há absorção do fluido pelo polímero (deslocando a T_g , e assim, conferindo mobilidade às cadeias poliméricas), sendo que o fluido permanece no sistema;
- *Ataque químico*, quando o polímero é degradado pelo fluido (ocorre reação química entre ambos). Neste caso também pode ocorrer fissuramento do material;
- *ESC*, quando o fluido, aliado a tensões mecânicas, provoca fissuramento ou fratura frágil no polímero.

É comum confundir ESC com ataque químico, ambos provocam fissuramento e fragilização do material. Uma inspeção visual do material pode não ser suficiente para diferenciar os dois fenômenos.

Pode ser considerado que a principal diferença entre ambos os fenômenos seja a ocorrência ou não de reação química. Neste aspecto, no ESC ocorreria apenas interação física entre o fluido e o polímero, sendo seus efeitos o fissuramento e fragilização do material, mas com a estrutura do polímero permanecendo a mesma, ou seja, não ocorrendo reação química. Por outro lado, o ataque químico ocorre com mudanças na estrutura do polímero, pois há reação química entre o fluido e o polímero, e os efeitos envolvem, além de fissuramento e fragilização do material, redução na massa molar, manchas na superfície, dissolução seletiva (vazios) e reticulação (Rabello, 2007; Teófilo, 2009). Mas como existem autores, a exemplo de Moskala (1998), que consideram a possibilidade de formação de *crazes* pela reação química entre o fluido e o polímero, poderíamos dizer que a principal diferença entre ESC e ataque químico não seria a ocorrência ou não de reação química e sim a presença ou não de tensão mecânica. Nesse aspecto, o fissuramento e fragilização do material em presença de fluidos e *sob tensão* caracterizaria o ESC, mesmo que estivesse ocorrendo degradação do material (Teófilo et al., 2010). Conforme observado por Sousa (2009), no caso de ocorrência de ataque químico, a degradação observada é por ESC devido à ação conjunta entre tensão e fluido em causar a falha do polímero, não sendo, portanto, apenas degradação devido à reação química entre o fluido e o polímero.

Em relação aos mecanismos de falha envolvidos na falha por *stress cracking*, ainda não há um consenso por parte da comunidade científica se as interações entre os elementos de ESC (polímero, fluido e tensão) são apenas físicas ou se envolvem reações químicas. Alguns autores, a exemplo de Wright (1996), Turnbull et al. (2000) e Jansen (2004), defendem que na falha por ESC o mecanismo é puramente físico, ou seja, afirmam que o efeito do fluido agressivo não é de causar um ataque químico no polímero. Nesse aspecto, as interações entre o fluido, a tensão e o polímero incluiriam apenas escoamento local de material, absorção do fluido, plastificação, iniciação e crescimento de

trincas e fratura do material, sem mudança química irreversível (i.e. sem alterações de massa molar e estrutura química). Porém, outros autores, a exemplo Werner et al. (1988) e De Paoli (2008), tratam o fenômeno como uma forma de degradação, e nesse contexto, a falha por ESC é definida como “um fenômeno no qual um polímero é degradado por um agente químico enquanto está sob o efeito de uma tensão mecânica”. Essa definição também é utilizada por Jansen (2004), embora defenda o fenômeno como “puramente físico”. Por sua vez, De Paoli (2008), embora trate o fenômeno como um processo de degradação, enfatiza que o efeito do fluido não é de causar ataque químico ao polímero e sim plastificação localizada. De fato, o mecanismo de falha ainda não é completamente entendido e devido a isso existem controvérsias envolvendo o fenômeno.

Embora seja mais aceito que o fluido agressivo não ataque quimicamente o polímero durante uma falha por ESC, alguns autores têm mencionado essa possibilidade (Moskala, 1998; Freure et al., 1999; Morrison et al., 2008). Nos estudos de ESC em PET, quando se utiliza soluções alcalinas como agente agressivo, a possibilidade de ataque químico também é mencionada (Moskala, 1998; Morrison et al., 2008), porém de uma maneira especulativa, carecendo de um embasamento experimental. Por outro lado, Teófilo et al. (2010) fizeram uso de experimentos de viscosimetria e constataram a ocorrência de reações químicas durante os experimentos de ESC. Mas como nesse tipo de falha cada caso pode ser muito particular, não se pode generalizar a ação de um fluido para os demais. Assim, não se pode afirmar se realmente o ESC é meramente físico (e nos casos em que se observasse ataque químico, este seria apenas um fenômeno simultâneo ao de ESC), ou se realmente a ação dos fluidos é de ataque químico, uma vez que não é comum encontrar estudos de ESC que investiguem se o fluido está ou não degradando o polímero, logo generalizar que o fenômeno é “puramente físico” pode ser uma ideia meramente simplista.

Ainda existem grandes carências no entendimento da influência dos agentes orgânicos na susceptibilidade de polímeros ao ESC. A complexidade do fenômeno é grande uma vez que cada caso pode ser muito particular, com

a probabilidade de falha dependendo das características do material polimérico, das condições de exposição ao meio agressivo e da natureza e magnitude da tensão.

3.1.2 Investigação do Stress Cracking

Existem vários ensaios normatizados para avaliar a resistência de materiais ao ESC, conforme exemplificados na Tabela 3.1, mas muitos resultados da literatura técnica são obtidos sem seguir esses padrões (Sousa, 2009). Nos ensaios normatizados, geralmente se usam líquidos padrões para avaliar a resistência ao ESC, a exemplo da solução de nonilfenoxi-poli(etilenox) etanol para o polietileno (ASTM D 1693), quando no cotidiano a falha frequentemente ocorre em contato com fluidos com os quais os polímeros não foram projetados para entrar em contato (fluidos secundários). Exemplos desses fluidos incluem tintas, adesivos lubrificantes, agentes de limpeza e aerossóis (Wright, 1996).

Tabela 3.1 – Normas técnicas para análise de resistência ao ESC. **Fonte:** Robeson, 2012.

Método de Ensaio	Assunto do Método de Ensaio
ASTM D 1693	ESC de filmes de polietileno: resistência em tira dobrada
ASTM D 2561	Resistência ao ESC de recipientes de polietileno moldados por sopro
ASTM D 5397	Método de teste padrão para avaliação da resistência ao ESC de geomembranas poliolefínicas com entalhe e carga de tração constante
ASTM D 5571	Método de teste padrão para resistência ao stress crack (ESCR) de tambores plásticos com capacidade nominal não superior a 60 Gal (227 L)
ISO 16770	Determinação do ESC de polietileno entalhado em ensaio de fluência
ISO 22088-2	Plásticos - Determinação da resistência ao stress cracking (ESC) - Parte 2: Método da tira dobrada
ISO 22088-3	Plásticos - Determinação da resistência ao stress cracking (ESC) - Parte 3: Método da carga constante
ISO 22088-4	Plásticos - Determinação da resistência ao stress cracking (ESC) – Parte 4: Método da bola ou alfinete de impressão
ISO 22088-5	Plásticos - Determinação da resistência ao stress cracking (ESC) – Parte 5: Método da deformação constante
ISO 22088-6	Plásticos - Determinação da resistência ao stress cracking (ESC) – Parte 6: Método da taxa de deformação lenta

Os ensaios realizados à deformação constante, em tração ou flexão, são os mais utilizados devido a facilidade operacional. Outros ensaios avaliam a resistência do polímero ao *stress cracking* sob condições dinâmicas de aplicação de carga, a partir do controle da taxa de deformação ou tensão. Para simular situações reais, alguns ensaios são realizados sob tensões cíclicas (Maxwell & Turnbull, 2000).

A escolha do fluido depende do objetivo do teste. Pode-se, por exemplo, testar vários deles visando uma classificação de agressividade. A tensão pode ser constante (fluência), como no ensaio ISO 6252, em que se avalia o tempo de falha do polímero. Pode-se também aplicar uma deformação constante (relaxação) e avaliar, por inspeção visual, o tempo de falha das amostras imersas em um líquido, como no ensaio ASTM 1693, onde as amostras de polietileno são dobradas e contêm um defeito superficial intencionalmente feito para acelerar a falha. O ensaio ISO 4599 também consiste na aplicação de uma deformação constante por meio da flexão da amostra durante um período de tempo predeterminado. Outra alternativa é, a partir de uma deformação imposta, monitorar a variação da tensão com o tempo (Sousa, 2009). Nesse último caso, pode-se estabelecer uma relação direta entre a taxa de relaxação de tensão sofrida pelo material com o fissuramento provocado pelo contato com o fluido.

Também é comum em uma avaliação de ESC, se fazer a determinação do percentual de absorção de equilíbrio do líquido pelo polímero, como um dado complementar (uma indicação de afinidade entre o líquido e o polímero). E até mesmo o comportamento do líquido na superfície do polímero pode dar informações sobre o potencial de ESC, segundo Nielsen & Hansen (2005) o fato de uma gota do líquido espalhar na superfície do polímero é um sinal de afinidade entre eles. Outra forma de mensurar o potencial de ESC é pela deformação crítica (ϵ_c). De acordo com Al Saidi et al. (2003), o valor de ϵ_c pode ser usado como um parâmetro de medição da agressividade do agente químico a um polímero. O processo de formação de *crazes* ocorre rapidamente se um patamar crítico de deformação for superado, abaixo desse valor não se observa sua formação.

Diversos tipos de ensaios podem ser realizados, com diversos tipos de esforços e aparato experimental, contanto que se tenha os elementos básicos para a ocorrência de ESC (tensão e fluido agressivo).

3.2 O Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O primeiro poliéster linear foi sintetizado por W. H. Carothers em 1930 a partir de reações de condensação entre glicóis e ácidos dibásicos. Entretanto, sua baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica comprometiam a qualidade do produto final. Em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o poli(tereftalato de etileno) (PET), que apresentava alta temperatura de fusão (~265°C) devido conter anéis aromáticos na cadeia principal (Romão et al., 2009).

O PET é um poliéster saturado obtido, basicamente em dois estágios (pré-polimerização e reação em etapas). No primeiro estágio, um pré-polímero de baixa massa molar (o bis-hidróxi-etileno - BHET) é obtido, podendo-se utilizar duas rotas distintas: a *esterificação direta* e a *transesterificação*. A esterificação direta é obtida pela reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG). Enquanto na transesterificação tem-se a substituição do monômero TPA pelo tereftalato de dimetila (DMT). A esterificação direta é uma reação heterogênea e autocatalítica, dispensando a adição de catalisadores (Figura 3.3a) e recentemente vem sendo preferida para produção industrial do PET. No segundo estágio, o BHET é policondesado através de aquecimento a elevada temperatura, sob alto vácuo e na presença de catalisadores (frequentemente à base de antimônio), dando origem ao PET (Figura 3.3c) (Silva, 2000; Romão et al., 2009).

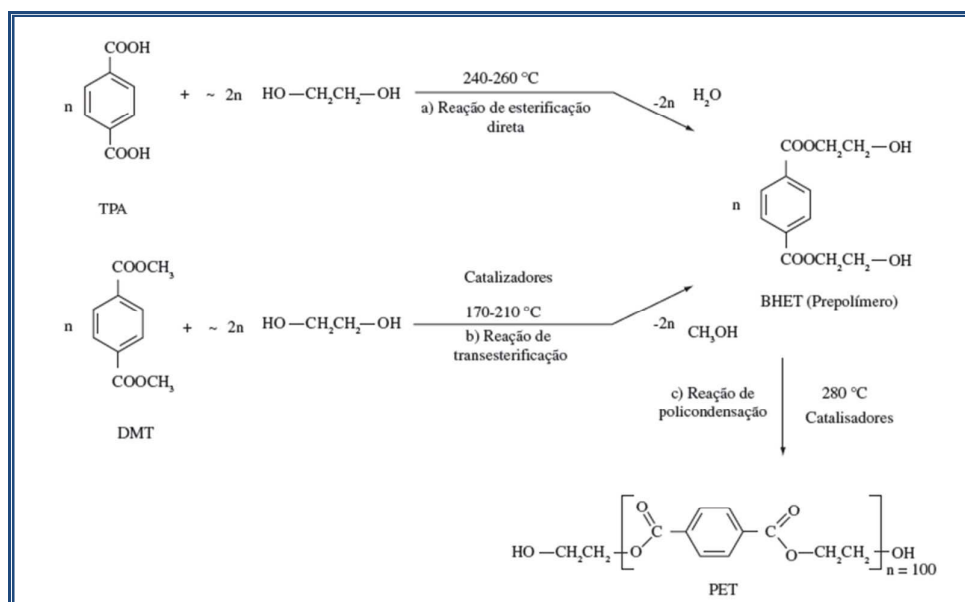


Figura 3.3 – Reações de obtenção do PET. **Fonte:** Romão et al., 2009.

A unidade química repetitiva do PET é composta de grupos aromáticos (grupos de ácido tereftálico), que formam o segmento rígido, e de grupos alifáticos (etileno glicol), que formam o segmento flexível. Sua estrutura molecular é regular e apresenta polaridade média, fatores que favorecem sua cristalização a partir do estado fundido. Porém, a presença de segmento rígido na cadeia principal reduz consideravelmente a velocidade de cristalização e, conseqüentemente, produtos predominantemente amorfos são obtidos quando o material é resfriado rapidamente (Wellen & Rabello, 2007).

A estrutura molecular do PET é descrita pelo modelo da micela franjada, no qual as cadeias encontram-se dispostas em um sistema bifásico de domínios cristalinos e amorfos interconectados (Sanches, 2006), conforme mostrado na Figura 3.4. Esse polímero tem a peculiaridade de poder se apresentar no estado predominantemente amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco), o que lhe permite uma vasta aplicação (Wiebeck & Harada, 2005).

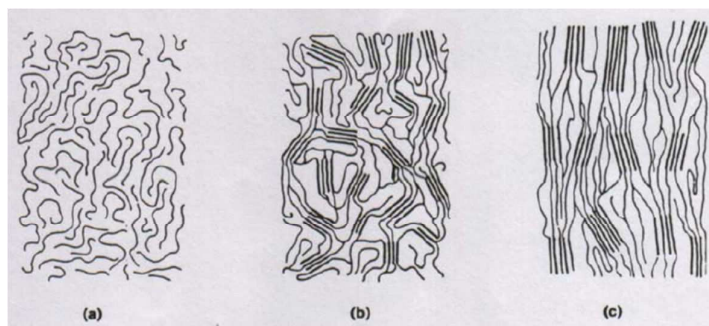


Figura 3.4 - Modelo da micela franjada para o PET: (a) amorfo; (b) semicristalino não orientado e (c) semicristalino orientado. **Fonte:** Sanches, 2006

As pesquisas que levaram à produção em larga escala desse poliéster ocorreram após a Segunda Grande Guerra, nos anos 50, em laboratórios dos EUA e Europa, e baseava-se, quase que totalmente, em aplicações têxteis. Nos anos subsequentes houve um grande desenvolvimento tecnológico na sua produção, mantida ainda sua principal aplicação como fibra e filmes variados. Como material de embalagem, o PET biorientado tornou-se disponível nos anos 60 com grande aplicação para acondicionamento de alimentos. Na mesma década, a Goodyear passou a utilizar este termoplástico na confecção de pneus. Em 1973 o processo de injeção e sopro com biorientação, desenvolvido pela DuPont, permitiu a introdução do PET na aplicação como garrafa, o que revolucionou o mercado de embalagens, principalmente o de bebidas carbonatadas. O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. Somente a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens (www.abipet.org.br; Wiebeck & Harada, 2005).

O PET apresenta uma excelente combinação de rigidez e tenacidade, baixo custo, alta resistência ao calor, estabilidade química e dimensional e propriedades de barreira. É extensivamente usado na produção de fibras têxteis; na indústria automobilística; em componentes elétricos; em filmes e placas para radiografia, fotografia e reprografia; na produção de peças injetadas de grande porte e na produção de filmes e embalagens para alimentos e cosméticos finos (Wiebeck & Harada, 2005; Cristea et al., 2010).

Muitas dessas aplicações envolvem o contato com fluidos causadores de ESC, levando à falha repentina do material.

As condições para o *stress cracking* são praticamente inerentes ao PET, em especial para o envase de bebidas carbonatadas. O desenho da garrafa, a distribuição da espessura e as irregularidades na superfície do molde estão entre os fatores que elevam os limites de esforço do material, assim como a pressão interna (enchimento, armazenagem e distribuição). Os detergentes empregados para a limpeza da linha de enchimento, em geral substâncias alcalinas, entre outros limpadores (surfactantes), os lubrificantes, agentes desmoldantes e até os produtos químicos contidos nas caixas de papelão podem induzir à falha prematura do produto. (www.plasticomoderno.com.br; Teófilo, 2009).

Soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) além de serem empregadas industrialmente na reciclagem química do PET (Ramsdem & Philips, 1996; Mancini & Zanin, 2002), bem como na limpeza química do PET reciclado (Barbosa, 2008) e como tratamento químico para alterar propriedades superficiais (Hadjizadeh et al., 2010), têm sido utilizadas no meio científico como agentes de ESC para o PET (Moskala, 1998; Lyu & Pae, 2003; Zhou, 2005; Morrison et al., 2008; Teófilo et al., 2009 e 2010). Apesar dos ensaios de ESC não utilizarem tempos prolongados de exposição, nem temperaturas elevadas, a possibilidade de ocorrer reações de hidrólise nas moléculas de PET, pela exposição às soluções aquosas de NaOH foi investigada por Teófilo et al. (2010), ficando comprovada a degradação do material sob a ação do referido fluido e evidenciada que a falha catastrófica, nas situações estudadas, pode ser resultado da ação simultânea de ESC e ataque químico. De acordo com De Paoli (2008), o intumescimento da região sob tensão com a solução aquosa de NaOH provoca a hidrólise localizada neste sítio.

3.2.1 Degradação Hidrolítica e Química do PET

A degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou

intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão (*lisis* em grego) de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (De Paoli, 2008).

A hidrólise é considerada o processo degradativo mais importante para o PET, de modo que vem sendo estudada desde o final da década de 50. Estima-se que, entre 100 e 120°C, ocorra 10.000 vezes mais rapidamente que a degradação térmica e numa velocidade 5.000 vezes superior à oxidação do polímero. Esta vulnerabilidade do PET em relação ao ataque hidrolítico faz com que sua secagem antes do processamento seja praticamente obrigatória (Mancini & Zanin, 2002).

A hidrólise (*hidro + lisis*) consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Pode ser causada por enzimas ou por processo químico comum. A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico e também pode ser vista como um tipo específico de *ataque químico* (De Paoli, 2008).

O ataque químico (ou degradação química) pode ocorrer por efeitos internos ou externos aos polímeros. Os agentes internos podem ser resumidos como: contaminações resultantes do processo de polimerização, resíduos de catalisador, aditivos, cargas, pigmentos e componentes da formulação em geral. Como exemplos práticos de agentes externos, pode-se citar: ataque químico por óleos lubrificantes, combustíveis ou fluidos hidráulicos em tubos e vedações, migração ou contato de polímeros com óxidos metálicos, conteúdo sólido ou líquido de embalagens, contato com peças metálicas (insertos), ataque químico por poluentes atmosféricos, soluções de lavagem e de esterilização, etc. (De Paoli, 2008). A *hidrólise* se encaixa nessa segunda categoria (agentes externos).

O PET hidrolisa em temperaturas superiores a transição vítrea, principalmente acima de 100°C. A hidrólise é altamente dependente da quantidade de água à disposição das moléculas para o processo degradativo. Apesar de ser considerado hidrofóbico (baixa afinidade por água), o PET pode

absorver umidade rapidamente, inclusive do ar. A extensão desta absorção é dependente do tempo de exposição, tamanho da partícula e umidade relativa do meio que o contém (Buxbaum, 1968).

A hidrólise tem sido utilizada na reciclagem química do PET (processo que leva à despolimerização do polímero em seus monômeros). Para fins de reciclagem química, preenche requisitos como baixo consumo de energia, baixo impacto ambiental e recuperação de materiais que podem prontamente ser assimilado a tecnologias de polimerização, especialmente para utilização de embalagem de alimentos (Ramsdem & Philips, 1996).

Como método de reciclagem a hidrólise de PET é realizada por meio de reação do polímero com água em um meio ácido, neutro ou alcalino, conduzindo a total despolimerização em seus monômeros. A hidrólise alcalina do PET é geralmente efetuada com a utilização de uma solução aquosa alcalina de NaOH ou KOH, em uma concentração de 4-20% em peso e está esquematizada na Figura 3.5 (Karayannidis & Achilias, 2007).

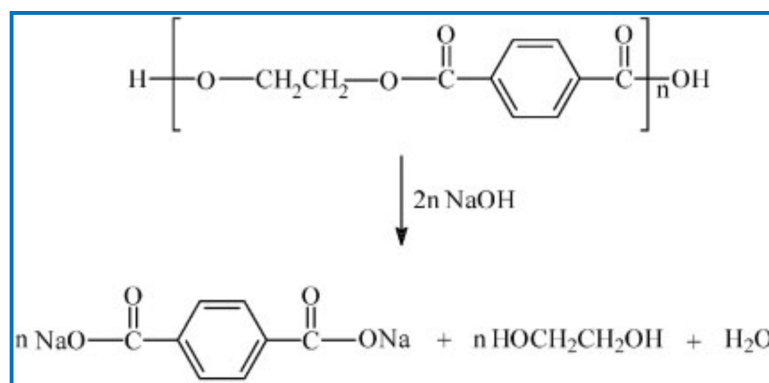


Figura 3.5 – Hidrólise alcalina do PET. **Fonte:** Karayannidis & Achilias, 2007

3.3 Estudos Abordando ESC em PET

Moskala (1998) estudou o ESC em PET amorfo utilizando-se de conceitos de mecânica da fratura. Para tanto, corpos de prova de injeção foram usados para determinar a taxa de crescimento da trinca em função do fator de intensidade de tensão (K). Como agente de ESC utilizou-se soluções aquosas

de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,2; 1 e 3% em peso. Os efeitos da concentração da solução e da massa molar do polímero na taxa de crescimento de trinca do PET foram avaliados. Verificou-se que a taxa de crescimento de trinca aumenta com o aumento de K e da concentração de NaOH e que a massa molar da resina de PET, apesar de ter pouco efeito na taxa de crescimento de trinca, influencia significativamente no fator crítico de intensidade de tensão (K_{IC}). O autor verificou ainda que o crescimento de trinca ocorreu pela formação de bandas descontínuas devido o efeito de hidrólise, sendo o tamanho dessas bandas função de K e da concentração de NaOH.

Moskala & Jones (1998) avaliaram o comportamento de ESC de alguns polímeros utilizados na área médica, entre eles o PET. Investigaram a tendência de fluidos causarem *stress cracking* simplesmente por molharem o polímero ou por serem absorvidos por eles. Para o PET, eles realizaram análises de absorção e tensão crítica e observaram que para álcoois a absorção é dificultada pelas fortes características de ponte de hidrogênio desses fluidos. Ocorreu cristalização induzida por solvente na presença de alguns fluidos, (a exemplo do tolueno, acetona e nitrobenzeno), isso foi verificado pela opacidade das amostras após período de absorção. Em relação à tensão crítica, verificaram que os menores valores foram ocasionados por fluidos que tendem a serem absorvidos pelo polímero.

Freure et al. (1999) examinaram as características morfológicas de filmes de PET expostos a diferentes fluidos (água, i-propanol e nitroetano). Os filmes foram preparados pela técnica de *spin coating* e sua interação com os fluidos avaliada por ATM e FTIR-ATR, técnicas essas que possibilitariam, segundo os autores, um melhor entendimento sobre os efeitos da interação dos fluidos na superfície do polímero e do mecanismo do fenômeno de ESC. Observaram que ocorreu aumento na cristalinidade em contato com nitroetano e i-propanol (devido à absorção desses solventes), mas que no caso do i-propanol essa cristalização foi acompanhada por transesterificação do material. No caso da água observaram diminuição da cristalinidade, e isto foi atribuído, supostamente pelos autores, a hidrólise do polímero.

Lyu & Pae (2003) fizeram o estudo do ESC avaliando a geometria do produto. Para isso utilizaram garrafas de bebidas carbonatadas de base petaloide. As variações das propriedades físicas do PET, de acordo com a razão de estiramento, foram examinadas e as razões de estiramento na garrafa soprada foram analisadas. Os testes de ESC foram realizados em garrafa PET contendo gás dióxido de carbono, colocadas numa solução aquosa com 0,2% em peso de NaOH para estimular uma trinca. Verificou-se o tempo de ocorrência de bolhas e a localização da trinca pelo surgimento de bolhas na fissura formada no fundo da garrafa. A tensão efetiva e a tensão máxima principal foram analisadas por simulação em computador. Os autores concluíram que a trinca ocorre devido não só a insuficiente resistência do material, devido ao estiramento, mas também pelo projeto grosseiro da forma petaloide. A tensão máxima principal ocorreu na depressão da forma petaloide. Tal projeto foi redesenhado para minimizar a tensão máxima principal, e isso resultou no aumento da resistência ao ESC.

Zhou (2005) avaliou os efeitos da cristalinidade no *physical aging* (“envelhecimento físico”) e ESC do PET. Utilizou-se de dois tipos de copolímeros de PET feitos por diferentes tipos de processos de polimerização e sistemas catalíticos, caracterizando suas microestruturas em termos de densidade, cristalinidade, isomeria conformacional e tamanho de esferulitos. A resistência ao *stress cracking* do PET semicristalino foi estudada em função da cristalinidade e envelhecimento, utilizando solução alcalina 0,1% em peso de NaOH. O autor verificou que a tensão crítica diminui linearmente com o aumento do grau de cristalinidade (a teoria das moléculas atadoras foi utilizada para explicar esse estado de diminuição da resistência ao ESC) e que o envelhecimento reduz a resistência ao ESC do PET e o seu tempo de vida em serviço.

Sanches (2006) avaliou os parâmetros que influenciam a resistência do PET ao ESC, tais como volume molar, natureza do agente causador de ESC, grau de cristalinidade e massa molar do PET, presença de cargas (fibras de vidro), orientação das cadeias poliméricas e temperatura de ensaio. Gasolina aditivada e soluções aquosas a 25% de n-butilamina e de dibutilamina foram

utilizadas como agentes de ESC. Os corpos de prova utilizados para os ensaios de ESC foram obtidos pelas técnicas de injeção e extrusão e então avaliados por ensaio de fluência no modo de flexão à carga constante (23 e 60°C) e por ensaio de tração em dinamômetro. Foi verificado que a resistência ao ESC é maior com o aumento da massa molar e da cristalinidade do polímero, do volume molar do agente de ESC, da diferença entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do agente de ESC e, ainda, com a diminuição da temperatura de ensaio e com a presença de carga no polímero. A maior resistência ao ESC das amostras cristalinas, a 60°C na presença de n-butilamina, segundo o autor, pode ser atribuída à indução de cristalinidade da fase amorfa remanescente pelo efeito plastificante deste agente.

Morrison et al. (2008) avaliaram a influência de fatores ambientais no *stress cracking* do poli(terefalato de etileno) em garrafas de bebida. A análise foi feita utilizando dados de taxa de falha de conjunto de garrafas gaseificadas e armazenadas em contato com soluções aquosas. Os efeitos da umidade e alcalinidade da água foram avaliados, verificando-se que tem grande influência no processo de falha. Segundo os autores, a falha por ESC de garrafas PET gaseificadas está ligada a alcalinidade natural da água e a umidade relativa, indicando que a hidrólise de ligações éster é um mecanismo predominante na falha de garrafas PET.

Morrison et al. (2010) sugerem um método de prevenção do mecanismo de ESC em garrafas PET baseadas na dureza da água (propriedade relacionada com a concentração de íons de determinados minerais, a exemplo de sais de Ca^{2+} e Mg^{2+} , dissolvidos na água). Segundo os autores, embora a opinião na indústria seja de que a dureza da água é irrelevante em falhas por ESC, verificou-se que os íons de dureza exercem um tremendo impacto desativando a alcalinidade da água através da precipitação como minerais carbonatos inofensivos. Para os autores este efeito significa que um entendimento completo de *stress cracking* em função da alcalinidade não é possível sem considerar a dureza da água. Nesse aspecto, um conceito útil é o do excesso de alcalinidade (definida como a alcalinidade que não é precipitada durante a evaporação da solução). Segundo os autores, limitar o excesso de

alcalinidade ao usar a água com dureza suficiente para desativá-la, seria um meio eficaz de prevenir o ESC em garrafas PET. A avaliação de composições típicas de lubrificação de esteiras de produção usadas para garrafas PET mostrou, ainda segundo os autores, que essas composições não assumem papel principal em fraturas por ESC, ou seja, elas não causam falha se a dureza da água não proporcionar essa falha.

Teófilo et al. (2010) avaliaram a resistência ao *stress cracking* do PET em corpos de prova de tração moldados por injeção, utilizando como fluido agressivo soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações. Foram realizados ensaios de tração e de relaxação de tensão. Durante os testes os corpos de prova foram mantidos em contato com as soluções e as propriedades mecânicas monitoradas. Medidas da viscosidade intrínseca de amostras de PET, antes e após contato com as soluções, foram realizadas para a determinação da massa molar do polímero. Os resultados evidenciam que as soluções de NaOH, em todas as concentrações testadas, são muito agressivas para o PET por diminuírem drasticamente suas propriedades mecânicas e ocasionarem redução em suas massas molares, evidenciando dessa forma que a falha catastrófica sob soluções aquosas de NaOH pode ser resultado da ação simultânea de ESC e ataque químico.

Como se pode observar, o volume de publicações relacionando a falha por ESC em PET ainda é muito escasso. A situação fica ainda mais crítica quando se trata de materiais híbridos. A incorporação de cargas, a exemplo de fibras de vidro e outras fibras, vem sendo investigada como uma forma de aumentar a resistência de polímeros ao ESC (Robeson, 2012). Porém o efeito de cargas nanoparticuladas, a exemplo de silicatos em camadas, ainda não foi avaliado. Sabe-se que em sistemas intercalados e/ou delaminados tem-se uma redução nos fenômenos difusionais (Choudalakis & Gotsis, 2009; Morales et al. 2010), o que poderia dificultar a penetração do fluido agressivo, retardando a falha por *stress cracking*. Por outro lado, a presença de argila pode provocar uma concentração de tensão localizada, promovendo um aumento na tendência ao ESC. Assim, a influência desse tipo de carga precisa ser investigada, sendo este um dos objetivos do presente estudo.

3.4 Cargas Nanoparticuladas

Cargas nanoparticuladas são geralmente compostos inorgânicos: argilas, nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica, alumina, etc, caracterizadas por possuir ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica.

Dentre todas as cargas sólidas que podem ser usadas para preparar híbridos poliméricos, a argila montmorilonítica tem sido a carga inorgânica mais comumente empregada. Entende-se como argila um material natural, terroso, de granulação fina, constituído essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (com estruturas em camadas), denominados de *argilominerais*. Esses argilominerais são muitas vezes chamados de silicatos em camadas ou filossilicatos (Oliveira, 2009). A grande importância da argila montmorilonítica como carga se deve ao fato de que uma pequena quantidade (menos de 5% em massa) destas partículas, uniformemente dispersas em uma matriz polimérica, pode resultar em melhoria de propriedades do polímero como módulo, resistência mecânica, resistência térmica, estabilidade dimensional, propriedades de barreira, retardância a chama e propriedades ópticas (Utracki, 2004).

As montmorilonitas pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, ou seja, tem uma estrutura na forma de sanduíche que consiste em uma folha octaédrica de alumina envolvida por duas folhas tetraédricas de sílica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada com aproximadamente 1 nm de espessura e com dimensões laterais variando desde 30 nm a vários micra de largura (Alexandre & Dubois, 2000; Silva & Ferreira, 2008) (Figura 3.6). São estruturalmente derivadas da pirofilita $[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, ou do talco $[\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ por substituições principalmente nas folhas octaédricas, onde Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} ou Li^+ . Nas posições tetraédricas pode haver substituição isomórfica em percentagem moderada (cerca de 15%) do Si^{4+} por Al^{3+} . Estas substituições isomórficas geram cargas negativas, ficando as camadas eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positivas por célula unitária. Esta deficiência necessita ser balanceada por

metais alcalinos ou alcalino-terrosos que se situam entre as camadas, denominados cátions trocáveis (Souza Santos, 1989; Qin et al., 2003; Awad et al., 2004).

Os cátions trocáveis podem ser facilmente trocados por outros cátions, uma vez que não pertencem à estrutura do cristal e estão fracamente ligados à sua superfície (Peng et al., 2005; Salman et al., 2007; Utracki, 2004). Essa troca ocorre através de reações químicas, em dispersão aquosa ou em meio úmido, sem que isto promova modificação na estrutura cristalina. Porém, nem todos os cátions são trocados com a mesma energia, podendo ser agrupados seguindo parâmetros que favoreçam a substituição. De um modo geral, em sequência decrescente temos: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e H_3O^+ . A facilidade de troca varia ainda com a concentração dos íons trocáveis e adsorvidos pelo argilomineral e com suas dimensões e hidratação (Souza Santos, 1992).

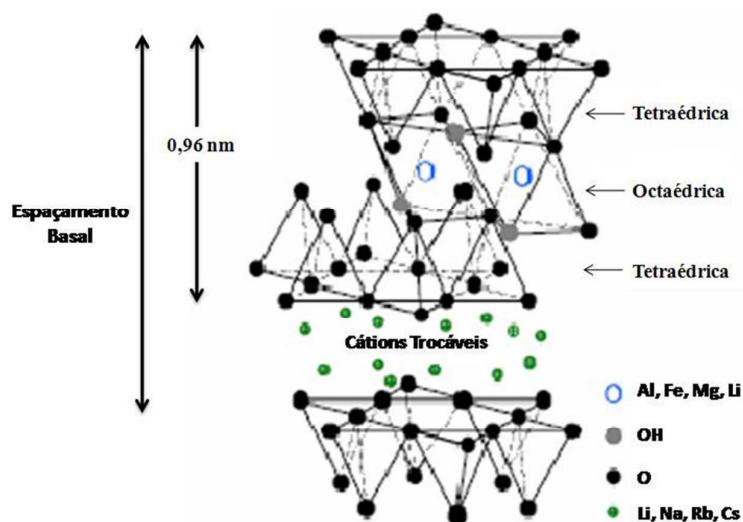


Figura 3.6- Estrutura das montmorilonitas. **Fonte:** Botelho, 2006.

Na estrutura das montmorilonitas (Figura 3.6), as camadas são empilhadas umas sobre outras como cartas de baralho e unidas por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre essas camadas existem lacunas denominadas de galerias, ou espaço interlamelar, nas quais residem cerca de 80% dos cátions trocáveis (20% se encontram nas

superfícies laterais) (Silva & Ferreira, 2008). Cada camada tem uma espessura em torno de 0,96 nm e uma dimensão lateral da ordem de centenas de nanômetros (Utracki, 2004). A soma da espessura de uma única camada (0,96 nm) e da galeria representa a unidade de repetição do material multicamada, denominado espaçamento basal (distância interplanar basal) (d_{001}). O espaçamento basal, conforme determinado por medidas de difração de raios X, pode ser de 1,0 e 1,4 nm para os silicatos em camadas nas formas anidra e pouco hidratada, respectivamente. A área superficial específica é de 750 a 800 m^2/g , sendo o valor teórico de 834 m^2/g . A capacidade de troca de cátions (CTC) varia de 80 a 120 meq/100g de argila seca e pode ser resultado do desequilíbrio de cargas provenientes das substituições isomórficas dentro do cristal, das ligações partidas dos íons superficiais do cristal e da substituição do hidrogênio das hidroxilas (Souza Santos, 1989). Esta propriedade (CTC) é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque montmorilonitas de diferentes origens apresentam diferentes valores de CTC (Kornmann et al., 2001).

Uma vez que os silicatos são de natureza hidrofílica e a distância entre as camadas destes silicatos (distância interplanar basal) é muito pequena, é difícil para as cadeias poliméricas hidrofóbicas (principalmente de polímeros apolares) penetrarem entre as suas camadas. Para facilitar a inserção de cadeias poliméricas entre as camadas dos silicatos é comum introduzir modificadores orgânicos para que a superfície do silicato se torne hidrofóbica e a distância interplanar basal aumente. Geralmente, isto pode ser feito por reações de troca iônica com cátions surfactantes como os cátions quaternários de amônio. Como uma consequência desta modificação, as argilas são denominadas argilas organofílicas (organoclays) (Utracki, 2004). A parte catiônica das moléculas de sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions trocáveis e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral (Figura 3.7). Mas em polímeros polares como o PET pode haver interação com a argila mesmo em seu estado

natural, devido à compatibilidade com os oxigênios presentes na superfície externa dos silicatos em camadas.

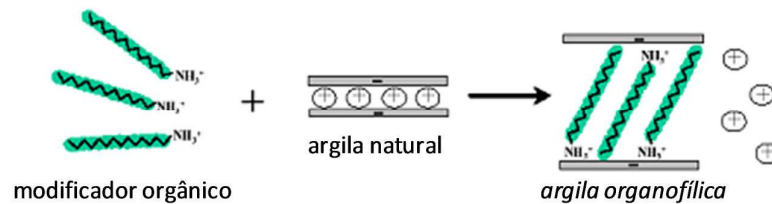


Figura 3.7 - Ilustração da obtenção de uma argila organofílica. **Fonte:** Vidotti, 2005

Silicatos como a montmorilonita têm recebido uma grande atenção nas últimas décadas, como materiais reforçantes para polímeros, devido à sua elevada razão de aspecto (comprimento versus espessura - Figura 3.8) e a possibilidade de intercalação/esfoliação de suas camadas na matriz polimérica. Quanto maior a razão de aspecto, melhor o efeito sobre a matriz polimérica e se as camadas forem propriamente esfoliadas, pode-se levar a produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (Souza et al., 2006).

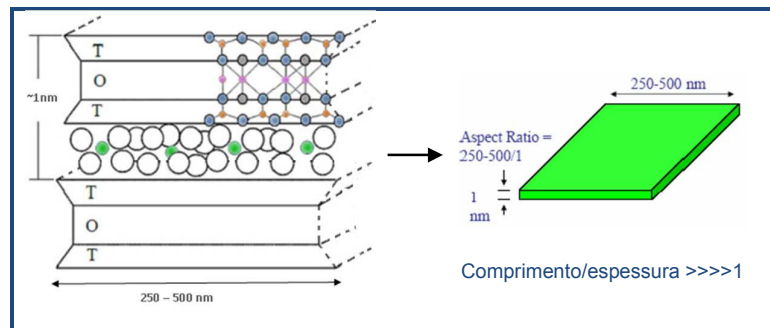


Figura 3.8 - Representação da elevada razão de aspecto dos silicatos em camada

3.5 Híbridos Polímero/silicato em camadas

Dependendo do tipo de dispersão do silicato em camadas no polímero três tipos de híbridos podem ser obtidos: imiscível, intercalado e esfoliado. O caso ideal, porém de difícil obtenção, é o esfoliado, no qual as lamelas de argila estão dispersas homogêneas na matriz polimérica em forma de folhas individuais (a ordem de empilhamento é completamente perdida). Um nanocompósito intercalado é obtido quando ocorre a inserção de poucas moléculas poliméricas entre as camadas do argilomineral, aumentando a distância interplanar basal sem destruir seu empilhamento natural. Já em sistemas imiscíveis, também conhecidos como microcompósitos, as moléculas do polímero não intercalam a argila, e esta atua como uma carga em um compósito convencional, ou seja, a estrutura contém *tactoids* de argila com camadas agregadas na forma não intercalada (Ray & Okamoto, 2003; Calcagno, 2007). A morfologia formada pode ser estudada por difração de raios X (DRX). O completo desaparecimento do pico (001) indica o estado de esfoliação. O deslocamento do pico (001) para um valor de 2θ menor indica o estado de intercalação (ordenado ou desordenado) e o não deslocamento do pico (001) indica a formação de microcompósito (Figura 3.9).

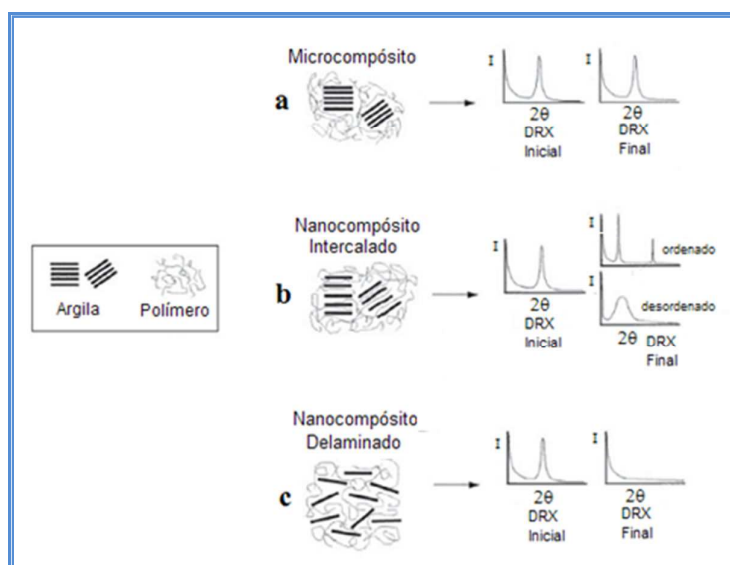


Figura 3.9 - Tipos de híbridos polímero/argila: (a) imiscível; (b) intercalado e (c) esfoliado ou delaminado. **Fonte:** Adaptado de Coelho et. al., 2007.

Híbridos polímero/silicato em camadas podem ser preparados por solução, polimerização in situ e mistura por fusão. As técnicas de solução e polimerização in situ são processos caros, devido o custo do solvente no primeiro e difícil síntese do material no segundo, o que os tornam insatisfatórios para largas escalas de produção e aplicações industriais (Carastan & Demarquette, 2006). A mistura por fusão, porém, é um processo favorável economicamente e tem se mostrado eficiente na preparação desses materiais. Nesta técnica, a argila é misturada ao polímero fundido e se houver algum grau de afinidade entre eles, o polímero penetra na galeria da argila, intercalando as lamelas e, eventualmente, exfoliando-as. Esta técnica vem sendo muito estudada por ser compatível com processos industriais como extrusão e injeção (Carastan, 2007).

Idealmente, deve-se tentar promover a separação completa e a individualização das camadas, para que seja atingido o valor máximo do fator de forma e se tenha a certeza das dimensões nanométricas das partículas. Entretanto, nos materiais produzidos atualmente, tanto em laboratório quanto industrialmente, o que se encontra são proporções relativas distintas desses três tipos: naqueles onde há sucesso na intercalação do polímero encontram-se, predominantemente, frações intercaladas e delaminadas, e nada (ou quase nada) de material não intercalado nem delaminado (microcompósito). Enquanto as partículas do argilomineral continuarem como agregado de lamelas, apresentando espessuras ao longo de d_{001} maiores que 100 nm, ainda se terá polímeros convencionais reforçados com argilas, podendo não acontecer o desenvolvimento de propriedades específicas de nanocompósitos. As propriedades finais do material serão resultantes das estruturas presentes e de suas porcentagens relativas (Coelho et al., 2007).

3.5.1 Propriedades

A melhoria nas propriedades depende de muitos fatores, incluindo área superficial, características geométricas e estruturais do reforço, razão de

aspecto do reforço, grau de dispersão e orientação na matriz e a adesão na interface matriz-reforço (Cho & Paul, 2001; Souza Santos, 1989).

Uma maior exposição da superfície da argila ao polímero promove modificações significativas nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz polimérica. O caráter de reforço que as partículas de argilas fornecem ao serem incorporadas ao polímero deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as lamelas. Desta forma, a melhoria nas propriedades de resistência à tração, compressão, fratura e módulo de elasticidade têm sido relacionadas com o grau de delaminação, o fator de forma da argila, a densidade de carga lamelar e as interações interfaciais polímero/argila (Kojima et al., 1993; Shi et al., 1996; Shia et al., 1998).

As propriedades mecânicas dos produtos são afetadas pelo grau de individualização das camadas (delaminação) que depende tanto das interações entre a argila e as macromoléculas quanto das condições de processamento (campo de tensão, tempo de residência adequado, etc.). A delaminação e dispersão homogênea dos silicatos em camadas são fortemente favorecidas quando os polímeros contêm grupos funcionais polares. Isto porque os oxigênios presentes na superfície externa dos silicatos em camadas são compatíveis com polímeros contendo grupos funcionais polares (Sánchez-Solís et al., 2004).

As propriedades térmicas e de resistência a solventes também podem ser melhoradas pela incorporação da argila ao polímero e estão relacionadas com as propriedades de barreira. Isto porque as argilas podem atuar como isolantes e como barreira para o transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição. Assim, sem o oxigênio, que é um dos principais agentes de degradação do polímero, o híbrido ficará então mais resistente à degradação termo-oxidativa (Ray & Okamoto, 2003; Xiao et al., 2005). Porém em polímeros passíveis de degradação hidrolítica pode ocorrer incrementos na degradação, uma vez que os grupos hidroxílicos presentes nas arestas da argila podem atuar catalisando a degradação, conforme observado por Xu et al. 2009.

Dentre as propriedades apresentadas por híbridos polímero/silicato em camadas, as de barreira são as de maior relevância para o presente estudo, pois como a incorporação de argila à matriz polimérica pode reduzir os fenômenos difusionais, espera-se que também reduza a tendência ao ESC.

A permeabilidade de moléculas de baixa massa molar em um material polimérico é governada por diversos fatores entre os quais se incluem rigidez da cadeia, empacotamento molecular, forças de interação molecular, temperatura de transição vítrea, mobilidade molecular e polaridade. Em polímeros semicristalinos, o tamanho e forma dos cristais, a estrutura cristalina e o grau de cristalinidade tem grande importância no processo de permeação. Assume-se que os cristalitos consistem na fase impermeável e que a difusão ocorre somente na fase amorfa. Nisto, a presença de cristalitos aumenta a tortuosidade do caminho a ser percorrido por moléculas que se difundem para o interior do material, ou seja, aumenta o caminho médio livre do processo difusivo, dificultando a difusão. Cargas com elevada razão de aspecto, como os silicatos em camada, exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo tornando a difusão um processo mais lento, Figura 3.10 (Lagaron et al., 2004; Morales et al., 2010). Uma vez que os polímeros cristalinos geralmente são mais resistentes ao *stress cracking* pelo fato dos domínios cristalinos agirem como barreiras dificultando na penetração do fluido agressivo (Moskala & Jones, 1998), espera-se que o mesmo comportamento seja observado em polímeros reforçados com argila.

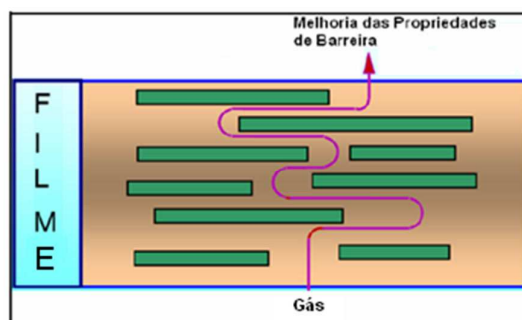


Figura 3.10 - Ilustração do caminho difusional percorrido por um penetrante através de um polímero reforçado com argila: propriedade de barreira. Fonte: GROßMANN (2004).

Existem três fatores principais que influenciam a permeabilidade de polímeros reforçados com argila: a fração volumétrica das nanocargas; a orientação relativa à direção da difusão e a razão de aspecto. Como tipicamente a fração volumétrica da argila é baixa, o fator de redução de difusão pela tortuosidade assume papel principal, e este está intimamente conectado com a forma das nanoplaquetas e com seu grau de dispersão (Choudalakis & Gotsis, 2009; Morales et al., 2010). Assim, espera-se que (se as nanocargas não atuarem como concentradoras de tensão) quanto maior o nível de interação e/ou dispersão da argila na matriz de PET, mais eficiente será a barreira ao agente de *stress cracking*.

De acordo com Arnold (1998), o mecanismo mais importante de ESC é a difusão do fluido ativo para o interior do polímero, causando plastificação, redução localizada da resistência ao escoamento e conseqüente formação de *craze*. Esses *crazes* (microfibrilamentos) se desenvolvem para *cracking* (trincas) que propagarão rapidamente acarretando a fratura frágil do produto (Hansen, 2002; Turnbull et al., 2000). Nisto, se a difusão do fluido ativo for dificultada a falha por *stress cracking* pode ser retardada.

3.6 Estudos Abordando Híbridos PET/silicato em camadas

A seguir estão descritos trabalhos reportados na literatura sobre a obtenção de híbridos com argila montmorilonítica (empregada no presente estudo) em matriz de PET, utilizando o método de mistura por fusão. Observa-se que na maioria dos casos foi realizado tratamento químico da argila, na tentativa de aumentar a compatibilidade com o polímero e atingir um melhor grau de delaminação, porém nem sempre se obteve êxito e estruturas com lamelas agregadas foram obtidas. Também se reporta a obtenção de estrutura delaminada fazendo uso da argila em seu estado natural.

Davis et al. (2002) avaliaram o efeito das condições de processamento na qualidade de híbridos de PET/montmorilonita preparados pelo método de mistura por fusão. Davis e seus colaboradores modificaram organicamente a montmorilonita sódica (Cloisite Na⁺) utilizando o sal 1,2-dimetil-3-N- hexadecil

imidazólio e um típico sal quaternário de amônio. Os híbridos foram preparados com teor de 5% de argila e caracterizados por ATG, DRX e MET para determinar a extensão da intercalação e esfoliação nos sistemas. A montmorilonita tratada organicamente com o sal N,N-dimetil-N, N-dioctadecil amônio, cuja temperatura de decomposição é de 250°C, conferiu coloração escurecida e fragilidade ao sistema, como resultado da degradação do sal durante o processamento, uma vez que a temperatura utilizada foi de 285°C. Por outro lado, nanocompósitos produzidos com a montmorilonita modificada com o sal 1,2 dimetil-3-N-hexadecil imidazólio, cuja temperatura de decomposição é de 350°C mostraram, segundo os autores, altos níveis de dispersão e delaminação. Observa-se que, no caso de modificação superficial da argila, se faz necessário utilizar sais com estabilidade térmica compatível com a temperatura de fusão do polímero, para que se possa evitar a degradação durante o processamento.

Phang et al. (2004) avaliaram o comportamento de cristalização e fusão em híbridos poliéster/argila. Os quais foram preparados pela técnica de mistura por fusão utilizando copolímero de PET com teores de 1, 2 e 5% em massa de argila natural (Cloisite Na⁺). A caracterização foi feita por DSC e DRX. Os autores concluíram que a nanocarga é um efetivo agente de nucleação heterogênea para o poliéster como evidenciado pela diminuição na temperatura de cristalização (T_c) a frio e aumento desta após fusão. O grau de cristalinidade aumentou com o percentual de argila. Para amostras recozidas, múltiplos picos de fusão foram observados, tanto para o poliéster puro quanto para os híbridos. A origem destes eventos foi discutida com base nos resultados de DSC e DRX. As amostras recozidas em altas temperaturas apresentaram um pico endotérmico adicional, em torno de 260°C, cuja magnitude aumentou com o percentual de argila. Segundo os autores, os cristais de poliéster formados no interior das plaquetas de argilas intercaladas foram responsáveis para que este evento de fusão ocorresse nos nanocompósitos devido ao efeito de confinamento. Porém não foram mostradas análises que indicassem a obtenção de morfologia intercalada nos “nanocompósitos” estudados.

Barber et al. (2005) prepararam híbridos de poli(tereftalato de etileno)/montmorilonita através do processamento por extrusão. Utilizaram PET e iPET sulfonado, contendo vários teores de comonômeros iônicos (0 - 5,8%), e três tipos de argilas comerciais: uma natural (Cloisite Na⁺) e duas organofílicas (Cloisite 10A e Cloisite 15A), utilizadas no teor de 5%. Nas imagens de MET, os sistemas PET/Cloisite-Na⁺ e iPET/Cloisite-Na⁺ apresentaram morfologias com lamelas agregadas. Os sistemas PET/C10A e PET/C15A e apresentaram morfologia intercalada ao passo que os sistemas iPET/C10A e iPET/C15A apresentaram morfologia esfoliada. Segundo os autores, a adição de grupos funcionais iônicos, ao acaso, ao longo da cadeia de PET aumentou as interações entre a matriz polimérica e a argila montmorilonítica, devido às atrações eletrostáticas desenvolvidas com o grupo sulfonado – SO₃, resultando em nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada. A morfologia foi correlacionada com as propriedades mecânicas e o comportamento de cristalização. Os resultados indicaram que a incorporação de argilas nos ionômeros aleatórios melhorou as propriedades mecânicas dos sistemas e reduziu o grau de cristalização.

Costache et al. (2006) prepararam híbridos PET/argila por mistura por fusão. A morfologia e as propriedades dos híbridos foram investigadas através de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão de campo claro, termogravimetria e cone calorimétrico. Três argilas sódicas – montmorilonita (Cloisite Na⁺), hectorita e magadiita - foram estudadas comparativamente e modificadas organicamente com surfactantes estáveis termicamente desenvolvidos no laboratório. Dois tipos de modificadores orgânicos foram investigados; alquil quinolínio e vinil benzil amônio contendo copolímeros. Segundo os autores, ambos os surfactantes apresentaram temperatura de degradação suficiente para permitir a intercalação por fusão com o PET e também favorável termodinâmica para formação de nanocompósitos a base de PET. Foram obtidos nanocompósitos intercalados e imiscíveis (microcompósito) e todos mostraram o mesmo valor de taxa de calor liberado.

Calcagno et al. (2007) prepararam híbridos PET/montmorilonita pelo método de mistura por fusão avaliando diferentes sais orgânicos. Foram

utilizadas as argilas Cloisite Na⁺ e as organofílicas Cloisite 15A, 30B e 10A. As amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, MET, DSC e microscopia de luz polarizada. Segundo os autores, nanocompósitos de PET/montmorilonita com morfologia agregada (PET/MMT15A), intercalada (PET/MMT30B e PET/MMT10A) e esfoliada (PET/MMTNa⁺) foram obtidos. A argila atuou como agente nucleante na cristalização do PET, apresentando maior efeito de nucleação quando a Cloisite 10A foi empregada. O estudo avaliou as características dos diferentes modificadores orgânicos no processo de intercalação e esfoliação da argila no PET. Observando-se a presença de tactóides somente quando modificadores apolares foram usados (PET/MMT15A). A utilização de modificadores polares na organofilização das montmorilonitas favoreceu a obtenção de nanocompósitos de PET intercalados e esfoliados. Segundo os autores, a interação polímero-argila e as condições de processamento são suficientes para quebrar a organização lamelar e dispersar a argila na matriz polimérica, e isso explicaria a morfologia formada com a argila Cloisite Na⁺.

Xu et al. (2009) estudaram a degradação de híbridos PET/montmorilonita, avaliando os efeitos da composição da argila e da extensão de cadeia. Para avaliar os efeitos da quantidade de grupos hidroxilas presentes nas arestas das argilas e do sal alquil amônio ligado à sua superfície, diferentes procedimentos de organofilização foram empregados para modificar a argila e, então incorporar ao polímero via extrusão. O nível de massa molar dos híbridos PET/argila foi avaliado por viscosimetria. Observou-se significativa redução na massa molar do PET, sendo mais significativa para os sistemas preparados com argila que continha maior quantidade de grupos hidroxila, estes agiram como sítios para a degradação do polímero. Já o sal alquil amônio adsorvido na argila se decompõe via eliminação de Hofmann, produzindo sítios ácidos, durante o processamento, capazes de acelerar a degradação do polímero. De acordo com os autores, os nanocompósitos com melhor estado de dispersão da argila sofreram degradação mais acentuada (devido a maior área de contato com os sítios catalizadores da degradação presentes na argila). Para compensar a degradação do polímero durante a

extrusão, dianidrido piromelítico (PMDA) foi utilizado como extensor de cadeia para aumentar a viscosidade intrínseca da matriz polimérica. Segundo os autores, o PMDA favoreceu um grande aumento na massa molar da matriz de PET e não interferiu no estado de esfoliação da argila.

Leite (2010) estudou o efeito do tipo de argila e do tipo de modificador orgânico nas propriedades de nanocompósitos a base de PET, pelo método de mistura por fusão. Utilizou-se uma argila sódica comercial (MMTNa⁺) e uma argila natural (AN), a qual foi purificada quimicamente para remoção de matéria orgânica e sítios catalíticos susceptíveis à degradação, sendo então codificada como AP. O processo de organofilização das argilas foi realizado com diferentes sais, um a base de amônio (MA) e outro a base de fosfônio (BP). Mas apenas as argilas organofilizadas com o sal a base de amônio foram efetivas na obtenção de nanocompósito de PET. Visando unir as características de afinidade carga/matriz promovida pelo sal MA e a estabilidade térmica favorecida pelo sal BP, as argilas AN, AP e MMT foram organofilizadas com a mistura de ambos os sais (1:1). Segundo o autor, todas as argilas modificadas com a mistura de sais favoreceram a obtenção de nanocompósitos com maior estabilidade termo-oxidativa em relação ao PET puro.

Ghanbari et al. (2013) propuseram uma alternativa para controlar a degradação térmica de híbridos PET/argila organofílica e melhorar a esfoliação da argila fazendo uso de extensores de cadeia. Foram utilizadas duas argilas montmoriloníticas comerciais modificadas organicamente (C30B e N28E), as quais foram fundidas com o PET na presença do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368F, para compensar a redução de massa molar durante o processamento. As características morfológicas, reológicas, mecânicas, térmicas e de barreira a gases dos híbridos foram estudadas utilizando várias técnicas de caracterização. Segundo os autores, houve uma notável melhoria das propriedades viscoelásticas para as amostras contendo o extensor de cadeia devido à reconexão das cadeias degradadas. Como também uma melhor dispersão da argila, melhores propriedades de barreira e um aumento no módulo de Young. Comparado com filmes de PET puro, a permeabilidade

ao oxigênio dos filmes contendo 4% em peso de C30B e 1% em peso de Joncryl diminuiu em 46%, enquanto que a diminuição da permeabilidade correspondente para o nanocompósito com N28E foi de 40%. Uma melhoria de 66% no módulo de Young foi obtida para os filmes de nanocompósitos contendo 4% em peso N28E e 1% em peso de Joncryl. A melhoria no módulo de elasticidade para o correspondente nanocompósito C30B foi ligeiramente menor.

Estudos que tratam da incorporação de argila a polímeros têm sido extensivamente investigados nos últimos anos, conforme descrito anteriormente para o PET, mas a resistência destes materiais híbridos à falha por *stress cracking* ainda não foi avaliada. De acordo com Robeson (2012), os vários estudos produzidos nas últimas décadas geralmente relacionam estrutura e propriedades desses materiais, discussões a cerca de ESC não são encontradas. Isto destaca a importância e pioneirismo do presente estudo. De fato, a falha por *stress cracking*, embora muito importante, tem recebido pouca atenção por parte da comunidade científica e o volume de publicações é escasso. O levantamento dos fluidos mais danosos, bem como os mecanismos de falha envolvidos, ainda precisam de maior investigação, tanto no PET como nos demais materiais poliméricos. Na tentativa de melhor elucidar esse tipo de falha, o uso de novas ferramentas de análise, a exemplo da técnica de emissão acústica, deve ser considerado.

3.7 Técnica de Emissão Acústica

A emissão acústica (EA) constitui uma técnica de ensaios não destrutivos baseada na captação de sinais sonoros resultantes de ondas de tensão geradas durante um processo dinâmico de deformação (Magalhães, 1999).

Essa técnica pode ser aplicada sem a necessidade de inserir modificações físicas, químicas, mecânicas ou dimensionais no material, tendo como um dos principais objetivos detectar, avaliar e interpretar discontinuidades (Tiboni et. al., 2009). Entende-se como discontinuidade

qualquer interrupção na estrutura normal de um material, em nível macro ou microscópico, passível de ser percebida durante a realização de um ensaio não destrutivo (Silva Júnior & Marques, 2006). Porém, a técnica de EA só fornece indicações de *descontinuidades ativas* durante o carregamento de estruturas (vasos de pressão, tubulações de petróleo e gás, etc.) (Soares, 2008).

Uma emissão acústica é uma onda elástica transiente gerada pela rápida liberação de energia no interior de um material. É frequentemente associada à redistribuição local de material que é, na maioria dos casos, a indicação inicial da falha iminente. Técnicas de emissão acústica podem ser usadas para monitorar eventos de liberação rápida de energia tão pequenos como um reajuste local de material e tão grandes quanto o avanço de uma trinca subcrítica (Betteridge et al., 1982).

Quando um valor de tensão crítica é excedido no material, ele falha localmente (em uma microescala) e a energia de deformação armazenada é repentinamente liberada; isto cria ondas de tensão mecânica, as quais se propagam concentricamente em volta do local de origem (se propagando através do material até atingirem a superfície). A energia liberada pode ser detectada por meio de sensores adequados que tornam possível converter os movimentos da superfície do material em sinais elétricos (Ramirez-Jimenez et al., 2004). A Figura 3.11 apresenta o princípio esquemático do ensaio de emissão acústica.

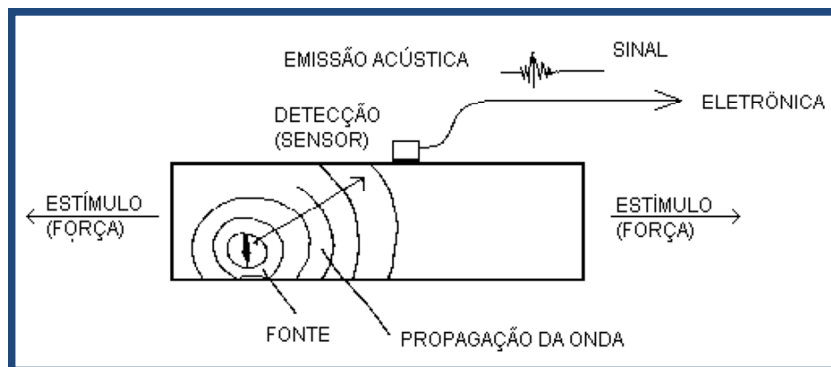


Figura 3.11 – Características da emissão acústica. **Fonte:** Soares, 2001.

Trata-se de um método de análise não localizado (significa dizer que o sensor não necessita estar particularmente próximo da área sob inspeção) com possibilidade de detectar nucleação e crescimentos de fissuras, bandas de deslizamento, fratura e decoesão de inclusões, deslocamento de discordâncias, transformações de fases ou outros efeitos que produzam emissão detectável. Assim, trata-se de um método dinâmico, que não permite a detecção de um eventual defeito a não ser quando da sua aparição ou evolução (Magalhães, 1999; Soares, 2008), ou seja, a monitoração é em tempo real.

Para entender o princípio da emissão acústica é preciso entender a formação das ondas elásticas em materiais sólidos. Os átomos nos materiais sólidos estão vibrando constantemente em frequências muito altas e amplitudes muito pequenas. As vibrações estão acopladas entre si pelas ligações interatômicas e são coordenadas de modo a produzir ondas reticulares que se propagam a velocidade do som dentro do cristal. Essas ondas podem ser consideradas ondas elásticas ou simplesmente ondas sonoras (Callister & Rethwisch, 2012). Obviamente se uma força externa for aplicada, os átomos serão deslocados de suas posições provocando o deslocamento dos átomos adjacentes e, assim, propagando uma onda elástica.

De acordo com Tiboni (2011) se for assumido que o meio em estudo é elástico, ou seja, as partículas que o compõem são rigidamente ligadas mas podem oscilar em qualquer direção, pode-se classificar as ondas acústicas em quatro tipos: longitudinais (ou de compressão), transversais (ou de cisalhamento), superficiais (ou de Rayleigh) e ondas de Lamb.

As ondas longitudinais se propagam no material produzindo regiões de compressão e de rarefação, conforme esquematizado na Figura 3.12. Sua característica básica é que as partículas do material oscilam na mesma direção de propagação da onda, fazendo com que as ondas longitudinais apresentem as maiores velocidades de propagação (Silva Júnior & Marques, 2006).

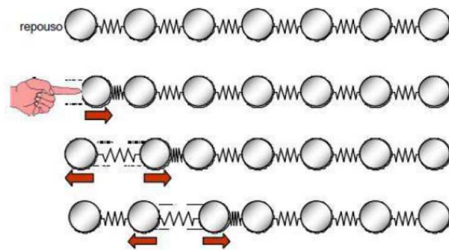


Figura 3.12 – Ondas longitudinais. **Fonte:** Tiboni, 2011.

A característica básica das ondas transversais é que as partículas do material oscilam na direção perpendicular à direção de propagação da onda (Figura 3.13).

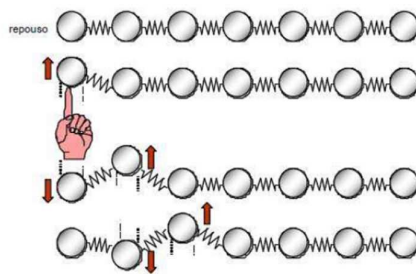


Figura 3.13 – Ondas transversais. **Fonte:** Tiboni, 2011.

As ondas de Rayleigh são ondas transversais que tangenciam a superfície do material. Sua penetração no material é de cerca de um comprimento de onda e sua velocidade em torno de 90% da velocidade de uma onda transversal. Já as de Lamb são também denominadas ondas de chapa, ocorrendo em chapas com espessura de cerca de um comprimento de onda (Silva Júnior & Marques, 2006).

Nos materiais de uso corrente em engenharia as ondas de tensão elásticas propagam sob a forma longitudinal e transversal (Soares, 2008). Estas ondas têm uma configuração esférica e propagam-se através do material até atingirem a sua superfície, onde se convertem em outras formas de propagação, as ondas superficiais (de Rayleigh ou de Lamb), que podem ser detectadas por sensores apropriados (Magalhães, 1999).

Os sensores mais comumente utilizados em ensaios de emissão acústica são do tipo piezoelétricos. No fenômeno da piezoelectricidade (“eletricidade pela pressão”) a polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido pela aplicação de forças externas (Callister & Rethwisch, 2012). De acordo com Cheeke (2002), citado por Tiboni (2011), nesse tipo de sensor o material piezoelétrico é montado entre duas placas metálicas que suportam a tensão e atuam como eletrodos. Se não há tensão aplicada, a polarização é zero. Mas ao se aplicar uma tensão, gera-se um momento dipolo causando um acúmulo de carga nos eletrodos e uma diferença de potencial entre estes. Assim, a propagação de uma onda mecânica (onda sonora) na superfície do material gera uma diferença de potencial no sensor piezoelétrico que é transferida para o sistema de aquisição de EA (placa de aquisição, conectores e cabo de transmissão). A Figura 3.14 apresenta o esquema de um sensor de EA em corte.

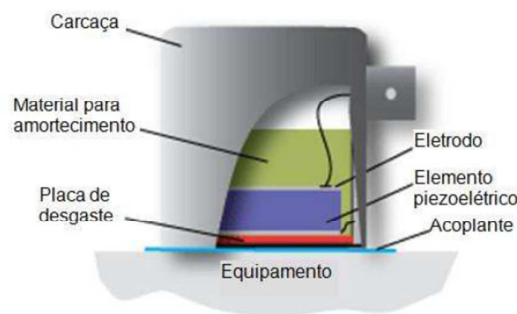


Figura 3.14 – Esquema de um sensor de EA. **Fonte:** Tiboni, 2011.

Na montagem de um sensor de EA é essencial um bom contato entre a face do sensor e a superfície da estrutura a ser examinada. Para isso faz-se uso de agentes acoplantes (graxa, por exemplo) que permitem manter o sensor no lugar e melhoram a transmissão das ondas de tensão.

Um ou mais sensores realizam a detecção do sinal, convertendo as ondas elásticas geradas num sinal elétrico para posterior processamento. Seguidamente, esse sinal é amplificado para evitar que seja atenuado ao longo do cabo de transmissão. Essa amplificação é feita em duas etapas, no pré-

amplificador e no amplificador. O pré-amplificador amplifica o sinal de forma a evitar perturbações ambientais e permitir o seu transporte a longas distâncias (os mais utilizados fornecem um ganho de 100 vezes - 40 dB). Já o amplificador tem como função elevar o sinal a um nível suficiente para ser tratado (Magalhães, 1999). Após ser detectado pelo sensor e amplificado, o sinal é direccionado à placa de aquisição de sinais de EA onde é novamente amplificado e filtrado. Isso é realizado por circuitos comparadores que geram uma saída digital cada vez que o sinal de EA excede uma tensão seleccionada como limiar (*threshold*). O sinal filtrado é digitalizado e seguidamente passa por um circuito onde são formados os sinais de EA (denominados *hits* de EA) e extraídos os parâmetros (Tiboni, 2011). A Figura 3.15 apresenta o esquema de uma cadeia de EA.

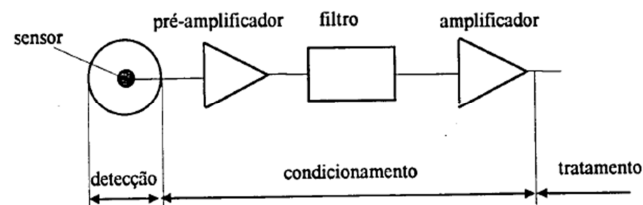


Figura 3.15 – Cadeia de emissão acústica. **Fonte:** Magalhães, 1999.

O sinal de emissão acústica gerado por uma fonte pode ser detectado em mais de um sensor. Quando esta detecção ocorre estes sinais podem ser localizados na superfície examinada e, neste instante, tem-se a identificação de um *evento de emissão acústica*, um dos principais parâmetros num ensaio de EA e significa “a localização de um sinal detectado em mais de um sensor” (Soares, 2008).

Outros principais parâmetros retirados de um sinal transiente típico de EA estão representados na Figura 3.16 e são os seguintes: Amplitude é o maior pico de tensão atingido pelo sinal de EA e está relacionado à magnitude da fonte do evento; Contagem é o número de vezes que o sinal cruza o limiar de referência (*threshold*); Energia de EA é a área medida abaixo da envoltória

do sinal retificado, representada pela área azul no gráfico; Duração é o intervalo de tempo entre a primeira e última vez que o sinal ultrapassa o limiar (Tiboni, 2011).

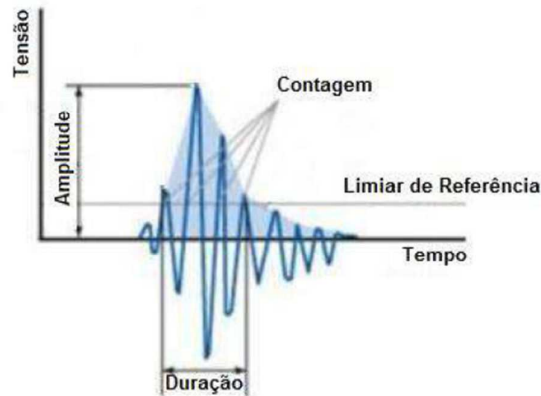


Figura 3.16 – Parâmetros de um sinal de EA. **Fonte:** Tiboni, 2011.

De acordo com Soares (2001), algumas características do ensaio de emissão acústica são os seguintes:

- é um método para detecção e monitoração da resposta de um material a variação da carga aplicada;
- é sensível ao desenvolvimento de defeitos e a mudanças na estrutura do material;
- pode permitir a monitoração dinâmica em tempo real do desenvolvimento de descontinuidades sob a ação de tensão;
- pode permitir a detecção e localização do crescimento do dano;
- é aplicável para todas as estruturas.

Soares (2001) ainda enfatiza que a aplicação de carga e/ou a presença de ambiente severo produz modificações internas tais como crescimento de descontinuidades, deformação plástica local, corrosão (ou degradação) e em alguns casos mudanças de fase que fornecem o incremento de emissão acústica. Assim, espera-se que as microfibrilas e microtrincas desencadeadas no polímero durante a falha por ESC sejam monitoradas por EA com sucesso.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Utilizou-se o poli(tereftalato de etileno) (PET) comercializado como CLEARTUF TURBO (viscosidade intrínseca 0,75 dl/g), fornecido pela M&G Polímeros do Brasil, na forma de *pellets*. De acordo com o fabricante este polímero foi desenvolvido para o segmento de água mineral, mas pode ser aplicado em outros segmentos como: cosméticos, farmacêuticos, sucos, aguardentes, maionese, etc. A folha de dados deste material pode ser visualizada no anexo A.

Como fluidos agressivos foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 4 e 5M. As soluções foram preparadas com água destilada. O hidróxido de sódio PA (lentilhas) foi fornecido pela Sigma-Aldrich.

Como carga foi utilizada uma argila montmorilonítica sódica comercial purificada, CLOISITE Na⁺, proveniente da Southern Clay Products, Texas/EUA. A análise química dessa argila está mostrada na Tabela 4.1 e no anexo B consta a sua folha de dados.

Tabela 4.1 – Análise química da argila Cloisite Na⁺.

Composto	Resultado (%)
SiO ₂	58,47
Al ₂ O ₃	22,73
Fe ₂ O ₃	4,09
Na ₂ O	3,59
MgO	2,17
K ₂ O	0,10
Outros óxidos	2,26
Perda ao fogo	6,59

Como agente de acoplamento entre os corpos de prova e os sensores de emissão acústica se utilizou a graxa de múltiplas aplicações MARFAK MP2, fornecida pela Texaco.

4.2 Métodos

As etapas de execução dos trabalhos experimentais estão representadas no fluxograma da Figura 4.1. A descrição da metodologia é feita adiante.

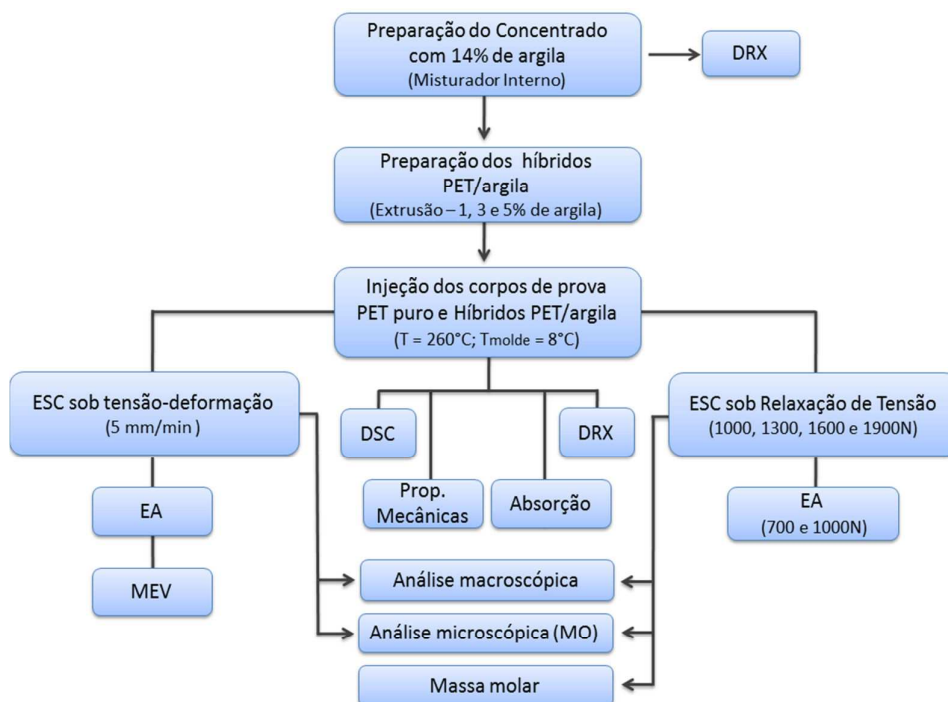


Figura 4.1 – Fluxograma de execução dos trabalhos experimentais.

4.2.1 Preparação dos Corpos de Prova

Inicialmente o polímero e a argila foram secos, sendo o polímero a 160°C por um período de 6h e a argila em duas condições diferentes (i) 60°C por 6h e (ii) 110°C por 24h. Optou-se por diferentes condições de secagem da argila para averiguar se influenciaria nas propriedades dos híbridos polímero/argila que seriam formados. A condição de secagem (i), utilizada por um dos grupos de pesquisa de nanocompósitos poliméricos da UFCG, foi adotada por Leite (2010) para nanocompósitos a base de PET. A condição (ii) foi estabelecida pelo fato da literatura reportar temperaturas e tempos superiores ao da condição (i) para secar argilas a serem incorporadas em

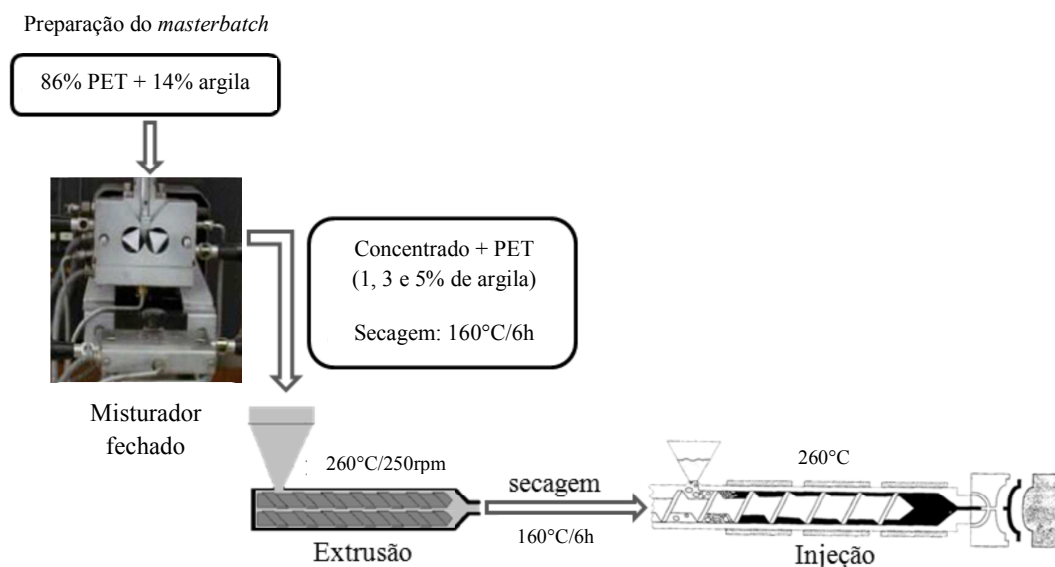


Figura 4.3 - Rota do processo utilizado para obtenção dos híbridos.

Fonte: Adaptado de Brito et al. (2013)

4.2.2 Estudo do *Stress Cracking*

Os testes de resistência ao *stress cracking* no PET puro e nos híbridos PET/argila foram conduzidos sob tração e sob relaxação de tensão (com cargas variando de 1000 a 1900 N) em uma máquina universal de ensaio DL (Digital Line) da EMIC com célula de carga de 2000kgf (~20kN) e taxa de deslocamento do travessão de 5mm/min. Os ensaios foram realizados na presença e na ausência de fluidos. Estes, por sua vez, foram aplicados em uma das superfícies do corpo de prova (conforme ilustrado na Figura 4.4), utilizando-se de uma das seguintes maneiras:

- a) Com o auxílio de um chumaço de algodão umedecido, as soluções foram passadas na superfície do corpo de prova *apenas uma vez*, antecedendo o tensionamento no ensaio de tração e assim que atingiu a carga estipulada no ensaio de relaxação.
- b) Com o auxílio de um chumaço de algodão umedecido, as soluções foram passadas na superfície do corpo de prova *sucessivamente até ocorrer a falha* durante os ensaios de tração e de relaxação de tensão.

c) Com o auxílio de um papel filtro (cortado no tamanho 5x1 cm) de gramatura 80g/m² e espessura de 205µm, fez-se uso de quantidade controlada de solução (5 gotas – o que corresponde a cerca de 0,25ml). As soluções foram gotejadas no papel filtro e então aderidas à superfície do corpo de prova (ver anexo C), de forma que o líquido ficasse em contato com o polímero durante todo o período de teste (tração ou relaxação). Tomou-se o cuidado de usar sempre o mesmo conta gotas e um papel novo a cada aplicação.

Nos ensaios conduzidos sob tração, para cada situação testada utilizou-se a quantidade mínima de 5 corpos de prova para o PET puro e de 3 a 5 corpos de prova para o híbrido PET/argila. Já para os ensaios conduzidos sob relaxação de tensão foram empregados em média de 3 a 6 corpos de prova de ambos os materiais para cada condição avaliada.

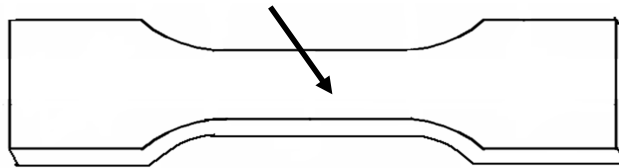


Figura 4.4 – Esquemática de um corpo de prova com indicação da superfície de aplicação do fluido.

4.2.3 Emissão Acústica

A monitoração por emissão acústica foi realizada durante os ensaios de tração através de um sistema PCI-2 de dois canais aos quais se ligaram dois transdutores piezoelétricos R75 (conectados nos corpos de prova na parte superior e inferior, deixando uma área útil entre eles de 70mm). A velocidade de ensaio foi fixada em 5 mm/mim. Através de pré-amplificadores Mistras modelo 2/4/6 foi dada uma pré-amplificação de 40dB. A calibração dos sensores pelo método “quebra de grafite” (um comprimento de 2 mm a 3 mm de uma barra de grafite 2H com diâmetro 0,3 mm - Soares, 2008) foi realizada para cada corpo de prova testado. A montagem do ensaio pode ser visualizada no anexo C.

4.2.4 Análise Macroscópica da Superfície das Amostras

Após os ensaios de ESC, foram feitas análises visuais das superfícies dos corpos de prova, as quais foram registradas em fotomacrografias digitais. Verificando, dessa forma, o fissuramento ou não ocasionado pelos líquidos utilizados como também a sua intensidade. Nesta análise utilizou-se uma câmera Nikon D40 com resolução de 300dpi e comprimento focal mínimo de 31mm.

4.2.5 Análise Microscópica da Superfície das Amostras

As superfícies dos corpos de prova, depois de submetidas ao agente de *stress cracking*, foram analisadas em microscópios ópticos LEICA e da DP Instrumentos operando no modo de transmissão.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova (conforme ilustrado na Figura 4.5) do PET puro e dos híbridos PET/argila utilizados no ensaio de resistência ao *stress cracking*, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de obter informações adicionais sobre os mecanismos de deformação, resultantes da ação do fluido agressivo. Antes da inspeção os corpos de prova foram recobertos com uma película de ouro para evitar acúmulo de cargas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Soluções Rápidas (LSR) – Departamento de Engenharia de Materiais – UFPB.

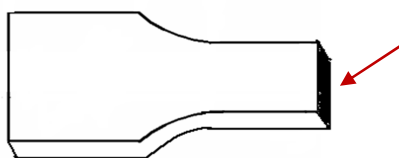


Figura 4.5 – Esquematização de um corpo de prova fraturado com indicação da área submetida à microscopia eletrônica (área escura).

4.2.7 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica da argila foi realizada em um aparelho Shimadzu TGA S1HA, com uma quantidade de material de aproximadamente 17 mg. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de ar. As curvas, TG e derivada (DTG), foram registradas de 30 a 1000°C.

4.2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram conduzidas em um calorímetro modelo Q20, da TA Instruments, utilizando panelinha de alumínio fechada. As amostras de PET puro e dos híbridos PET/argila foram aquecidas de 30°C até 300°C a uma razão de 10°C/min, em seguida foram resfriadas até 30°C empregando uma razão de resfriamento de 10°C/min e novamente aquecidas até 300°C empregando a mesma razão de aquecimento (10°C/min). Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de aproximadamente 50ml/min. A quantidade de amostra empregada para cada ensaio foi de aproximadamente 10mg.

4.2.9 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40kV e 30mA e com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 2,0 e 12,0° a uma taxa de 2°/min, para obter padrões de difração que possibilitassem o espaçamento interplanar basal (d_{001}) da argila na forma pura e no híbrido a base de PET por meio da lei de Bragg. Também foram conduzidas análises com 2θ até 30°, para que se pudesse verificar a ocorrência ou não de cristalização nos corpos de prova de PET e de híbridos PET/argila.

4.2.10 Ensaio de Absorção

Medidas da variação de massa dos corpos de prova foram obtidas em função do tempo de submersão dos mesmos no líquido de ESC. Para tal determinação foi utilizada uma balança analítica (Quimes) com precisão de 0,0001g. A medição da massa foi feita periodicamente, onde os corpos de prova foram removidos rapidamente do líquido, enxugados superficialmente com papel toalha, submetidos à pesagem e imediatamente repostos no líquido. Este ensaio foi realizado com o objetivo de obter mais informações no que diz respeito à interação fluido-polímero. Em relação à periodicidade de medição da massa das amostras, no primeiro dia de submersão a medição foi realizada em intervalos curtos (15 em 15min, 30 em 30 min, 1h em 1h, etc.) e posteriormente a cada 24h.

4.2.11 Determinação da Viscosidade Intrínseca e Massa Molar

As medidas de viscosidade foram conduzidas em um viscosímetro do tipo Ubbelohde 1B, utilizando o método ASTM D 4603. Este método permite determinar a viscosidade intrínseca de uma amostra de PET medindo o tempo de fluxo da solução com uma única concentração. Não foi realizada secagem prévia do PET como também não se utilizou temperatura durante a dissolução do polímero, para evitar a ativação da degradação hidrolítica e assim comprovar que a diminuição de massa molar é devido ao ataque químico durante os ensaios de ESC, conforme verificado em estudo anterior (Teófilo, 2009). As amostras de PET e do híbrido PET/argila foram raspadas da superfície do corpo de prova e dissolvidas na mistura de solventes (fenol/1,1,2,2-tetracloroetano em uma razão 6:4) a temperatura ambiente e, após completa solubilização, cada solução foi filtrada, colocada no viscosímetro e as medidas conduzidas em banho termostatizado a 30°C.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa usando a relação de Billmeyer:

$$[\eta] = 0,25(\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel})/C \quad (1)$$

Onde:

$$\eta_{\text{rel}} = t/t_0$$

t = tempo de fluxo médio da solução, em segundos,

t₀ = tempo de fluxo médio do solvente puro (mistura dos solventes), em segundos,

C = concentração da solução polimérica em g/dL.

As massa molares foram determinadas seguindo o método descrito por Berkowitz (1984) para determinação de M_w, através da Equação 2.

$$\overline{Mw} = 0.68 \sqrt{\frac{\eta}{4,68 \times 10^{-4}}} \quad (2)$$

Onde:

M_w = Massa molar média ponderal

η = Viscosidade intrínseca

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão do estudo, esta secção de resultados e discussão foi dividida em capítulos, conforme abaixo. Ao final de cada capítulo constam as conclusões preliminares referentes ao estudo realizado.

Capítulo I: Constam apenas os primeiros estudos realizados com o PET puro. É investigada a metodologia de aplicação do fluido agressivo fazendo uso de um chumaço de algodão, o qual foi encharcado com o fluido e passado na superfície das amostras, conforme estabelecido nos itens 4.2.2a e 4.2.2b da secção materiais e métodos. São avaliadas, em diferentes condições, todas as concentrações de solução propostas para o estudo, objetivando, dessa forma, definir concentrações e metodologias aplicáveis para as etapas posteriores de avaliação dos híbridos e do uso da técnica de EA. Também foi avaliada a degradação do PET puro após diferentes condições de teste.

Capítulo II: Constam os estudos comparativos com o híbrido PET/argila. Com base nos resultados obtidos para o PET puro no capítulo I, se estabelece uma nova metodologia de ensaio, que é utilizada tanto para o polímero puro quanto para o polímero com argila. Como foi verificado no capítulo I que a quantidade de solução exerce forte influência no comportamento de ESC, buscou-se uma alternativa para aplicá-la em quantidade controlada (conforme descrita no item 4.2.2c). São realizadas caracterizações na argila e nos híbridos, são avaliados diferentes teores de nanocarga e seus efeitos na falha do polímero. Buscou-se correlacionar a falha com a morfologia e, principalmente, com a concentração de tensão propiciada pela carga.

Capítulo III: É feito um estudo do *stress cracking* com acompanhamento de emissão acústica (EA), buscando correlacionar as atividades de EA aos danos ocasionados ao polímero pela ação simultânea de fluido agressivo e tensão mecânica. Os testes foram realizados com o PET puro e com os híbridos no ensaio de tração convencional, e apenas com o PET puro em condições de relaxação de tensão. Buscou-se, dessa forma, verificar a aplicabilidade da técnica de EA no estudo da falha por ESC e obtiveram-se resultados satisfatórios.

5.1 Capítulo I - Resistência ao Stress Cracking do PET Puro

5.1.1 Influência da Forma de Aplicação da Solução

5.1.1.1 Avaliação em Tensão-deformação

Inicialmente avaliou-se a forma de aplicação do agente de ESC na resistência à tração dos corpos de prova de PET, para tanto se utilizou soluções aquosas de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1M. Para essa análise, as soluções foram aplicadas de duas maneiras: durante o tensionamento, ou seja, sucessivas vezes até a falha catastrófica do corpo de prova, conforme estudo anterior (Teófilo, 2009), e antes do tensionamento (após prender o corpo de prova nas garras, o fluido foi passado apenas uma vez em sua superfície, submetendo-o imediatamente à tração). As aplicações foram realizadas com o auxílio de um chumaço de algodão embebido com as soluções agressivas. Os resultados estão nas Figuras 5.1 - 5.3 e Tabela 5.1.

Na Figura 5.1 observa-se as alterações no comportamento tensão-deformação do PET sob a ação da menor concentração de hidróxido de sódio (NaOH) testada (0,1M). Não se observa variações consideráveis com aplicação da solução antes do tensionamento. Já com aplicação do fluido durante o teste, além de se ter uma resistência à tração discretamente menor, o comportamento do material muda de dúctil para frágil, com ocorrência de falha catastrófica em torno de 8% de deformação (a deformação do PET na ausência fluido agressivo foi superior a 400%). Para os ensaios realizados com as demais soluções de NaOH a falha catastrófica ocorreu com deformações inferiores a 5%, tanto quando o fluido foi aplicado antes do tensionamento quanto durante o teste. No entanto, a resistência à tração das amostras foi menor quando a solução foi aplicada durante o tensionamento (Figura 5.2), possivelmente devido ao fato de que nessa metodologia de aplicação se fornece maior quantidade de solução para ocasionar a falha, a qual favorece o crescimento de trincas. Essa observação está coerente com o fissuramento proporcionado no material (ver Figura 5.3). Todas as amostras com solução

passada durante o tensionamento falharam com visualização de pouquíssimas ou nenhuma fissura superficial, mostrando que a trinca formada se propaga rapidamente sem tempo para nucleação de mais trincas – o que está de acordo com o mecanismo proposto por Jansen (2004) na Figura 3.9, a trinca formada passa a agir como um concentrador de tensão, favorecendo o processo de plastificação e fratura, o qual é acelerado pela presença de maior quantidade de solução.

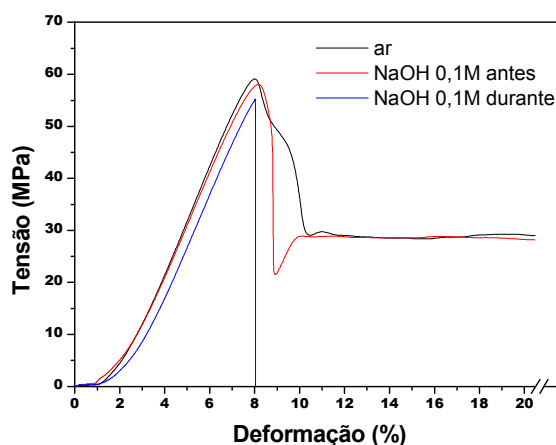


Figura 5.1 – Tensão versus deformação para amostras de PET testadas na ausência de agentes de ESC (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH, na concentração de 0,1M, com aplicação antes e durante o tensionamento.

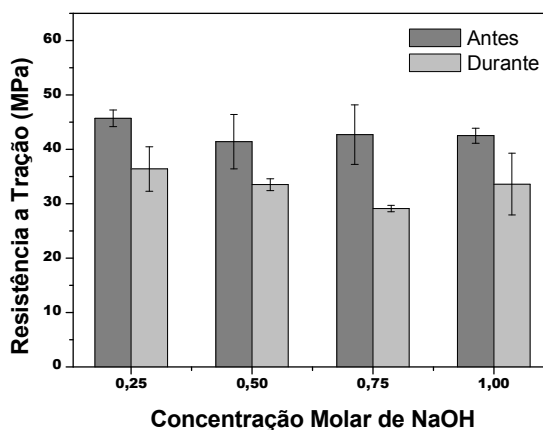


Figura 5.2 – Resistência à tração do PET em soluções aquosas de NaOH aplicadas antes e durante o tensionamento.

Tabela 5.1 - Resistência à tração do PET na ausência de agentes de ESC (ar) e sob diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH aplicadas antes e durante o tensionamento.

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	
	Agente de ESC Aplicado Antes do Tensionamento	Agente de ESC Aplicado Durante o Tensionamento
PET NaOH 0,1M	57,4 ± 0,8	55,4 ± 3,5
PET NaOH 0,25M	45,7 ± 1,5	36,4 ± 4,1
PET NaOH 0,5M	41,4 ± 5,0	33,5 ± 1,1
PET NaOH 0,75M	42,7 ± 5,5	29,1 ± 0,6
PET NaOH 1M	42,5 ± 1,4	33,6 ± 5,7
PET ar		59,4 ± 0,4

As diferentes formas de aplicação da solução também proporcionam padrões de fissuramento diferenciados. Na passagem da solução durante o tensionamento, a trinca tende a se formar nas arestas do corpo de prova (canto vivo), que se constitui em um concentrador de tensão, facilitando ainda mais a sua rápida propagação. Já com a passagem antes do tensionamento, observa-se um fissuramento mais intenso e localizado no caminho de aderência (proporcionada pela tensão superficial) da solução com o polímero, numa interação mais branda (como em um estado de equilíbrio), resultando na nucleação de mais trincas. Esses padrões de fissuramento estão demonstrados na Figura 5.3 para a concentração de 1M (as demais concentrações exibem comportamento semelhante).

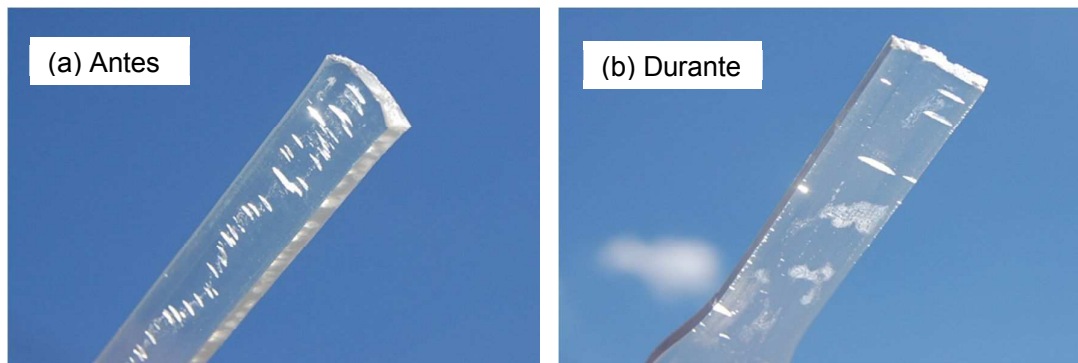


Figura 5.3 – Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M, aplicada (a) antes do tensionamento e (b) durante o tensionamento. As trincas se formam no caminho deixado pelo líquido em (a).

As Figuras 5.4 a 5.7 apresentam exemplos de superfícies de fratura observadas por MEV, evidenciando as diferenças proporcionadas pelo método de aplicação da solução 1M. Observa-se que a falha teve início na superfície de contato com o fluido, caracterizada pela superfície espelho, e que a forma de aplicação da solução influencia na quantidade de trincas que se propagam para ocasionar a fratura. Na aplicação antes do tensionamento uma trinca atinge o tamanho crítico e se propaga com padrão frágil, semelhante a uma trinca de fadiga. Nesse caso, é evidente que a trinca avança em zonas, formando marcas de fratura semelhantes às marcas de praia, o que sugere que a fratura pode estar ocorrendo em etapas (Figura 5.4a). Por outro lado, a aplicação durante o tensionamento pode proporcionar a propagação simultânea de mais de uma trinca, com padrões diferenciados (Figura 5.6a), tanto de “marcas de praia” (Figura 5.6b) como de rápida propagação (Figura 5.7a).

Para as micrografias dos corpos de prova fraturados pelo contato da solução antes do tensionamento (Figuras 5.4 e 5.5), observa-se que a pouca quantidade de solução presente na superfície da amostra favorece a nucleação de trinca que se propaga com formação de três zonas distintas: zona de propagação lenta, zona mista (de transição) e zona de propagação rápida. A

zona de propagação lenta é caracterizada por uma pequena região lisa, mostrando o início da trinca, seguida de uma região ondulada, mostrando um avanço da trinca em incrementos. A zona de transição tem o mesmo padrão esférico da zona de propagação lenta, porém com ausência de ondulações e superfície bem menos rugosa que a região de propagação rápida (Figura 5.4c). Ampliações dessas regiões podem ser vistas na Figura 5.5, onde se observa que a região ondulada apresenta poros ao final de cada “onda”, sugerindo uma localização preferencial dos *crazes* (Figura 5.5a). Na zona de transição esses *crazes* são observados com maior intensidade (Figura 5.5c).

Para as micrografias dos corpos de prova fraturados com aplicação da solução durante o tensionamento (Figuras 5.6 e 5.7), observam-se múltiplas trincas se propagando, tanto com o padrão mencionado anteriormente (Figura 5.6b) como em um padrão que sugere velocidade mais rápida (Figura 5.7a), nesse último caso tem-se uma pequena região lisa seguida de uma região rugosa com padrão ondulatorio, indicando que a trinca avança em etapas, mesmo em alta velocidade. As trincas com menores velocidades de propagação apresentam região ondulada com intensas rachaduras internas (Figura 5.7c), mostrando a grande agressividade proporcionada pela maior quantidade de solução durante a fratura.

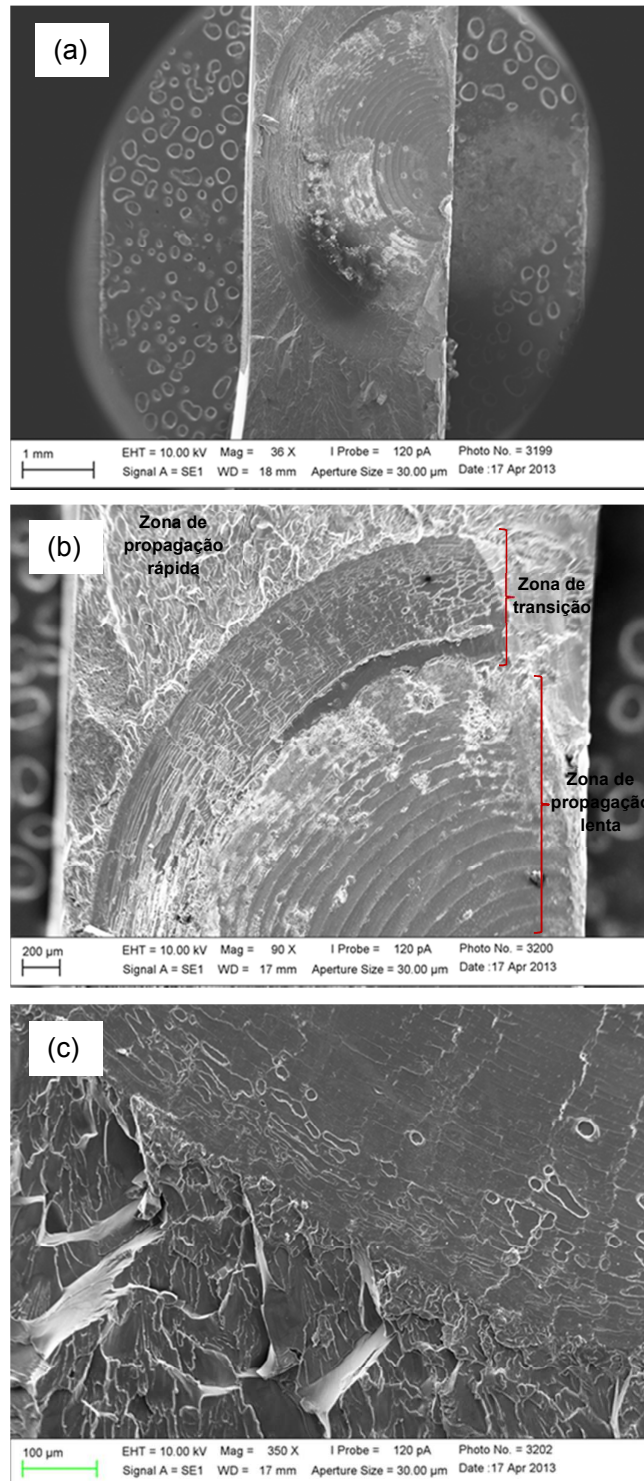


Figura 5.4 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação **antes** do tensionamento. (a) visão geral; (b) ampliação da parte superior mostrando três zonas de fratura distintas e (c) ampliação da parte inferior detalhando a transição da zona mista para a de propagação rápida.

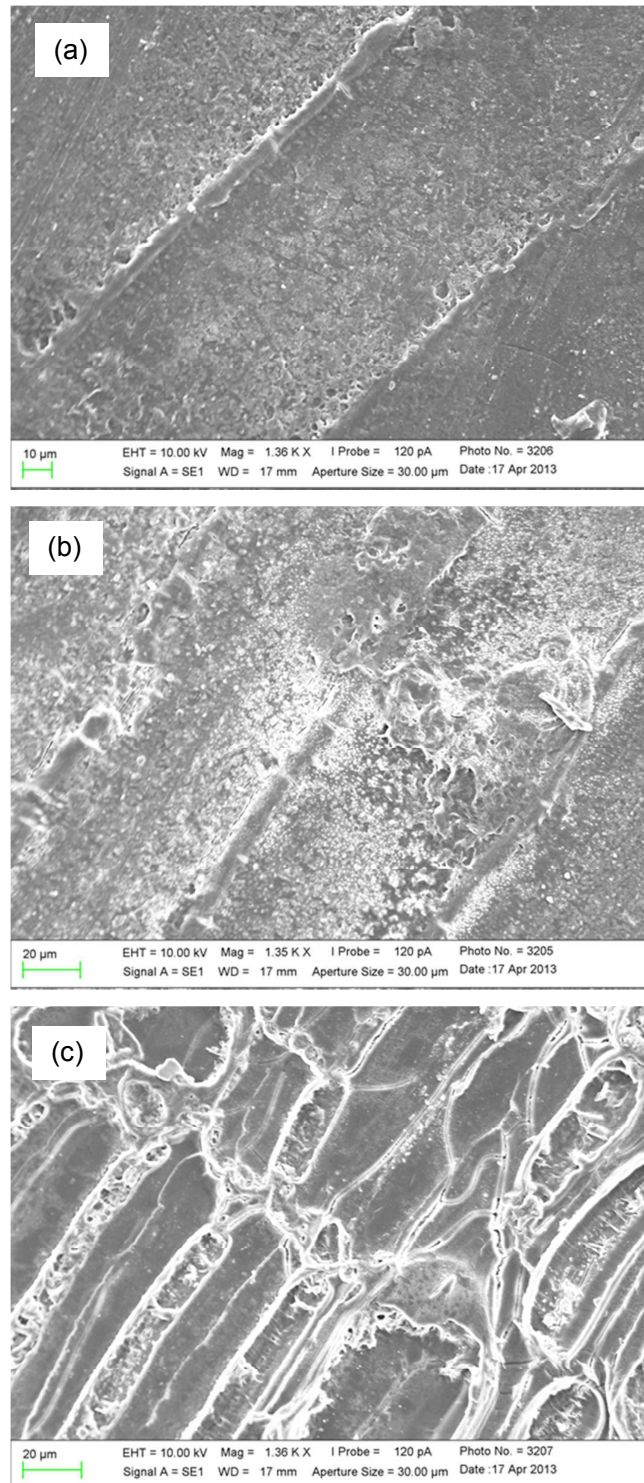


Figura 5.5 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação **antes** do tensionamento mostrando ampliações da Figura 5.4b. (a) ampliação da região de propagação lenta; (b) ampliação da região ondulada próxima à zona de transição e (c) detalhamento da zona de transição.

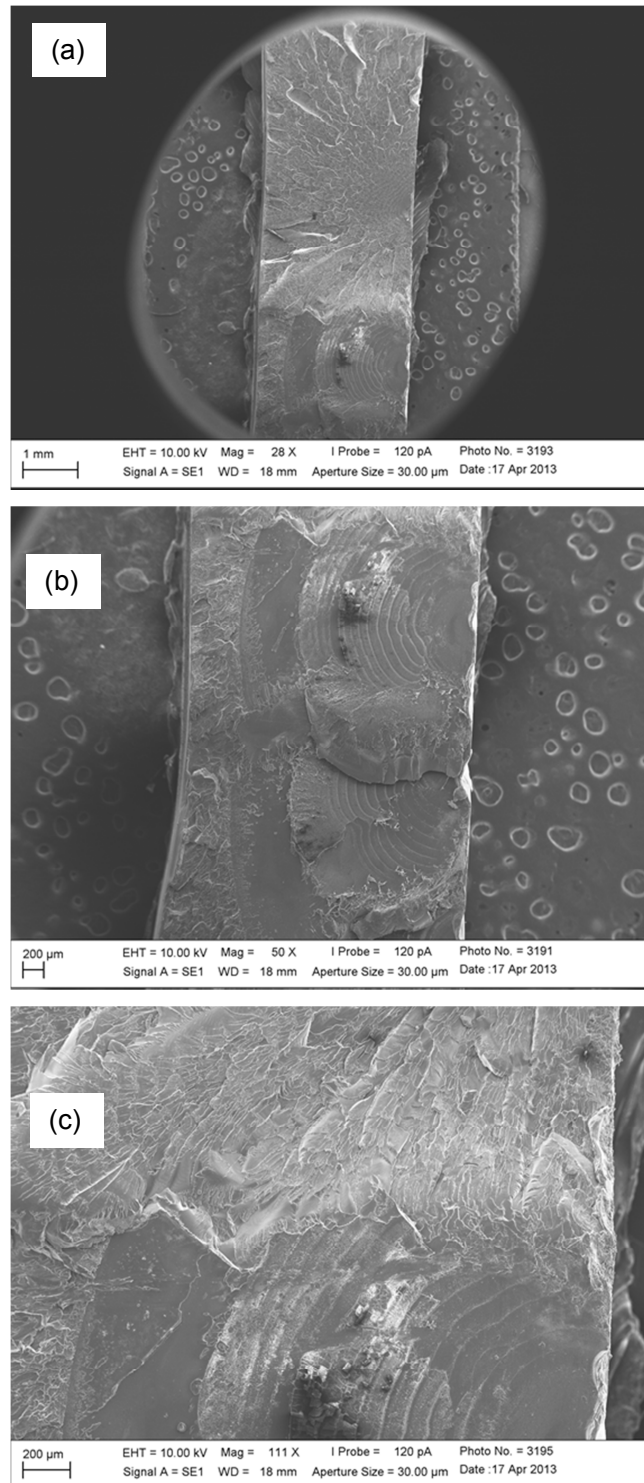


Figura 5.6 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação **durante** o tensionamento. (a) visão geral da parte superior; (b) visão geral da parte inferior; (c) ampliação da região de encontro entre diferentes frentes de fratura.

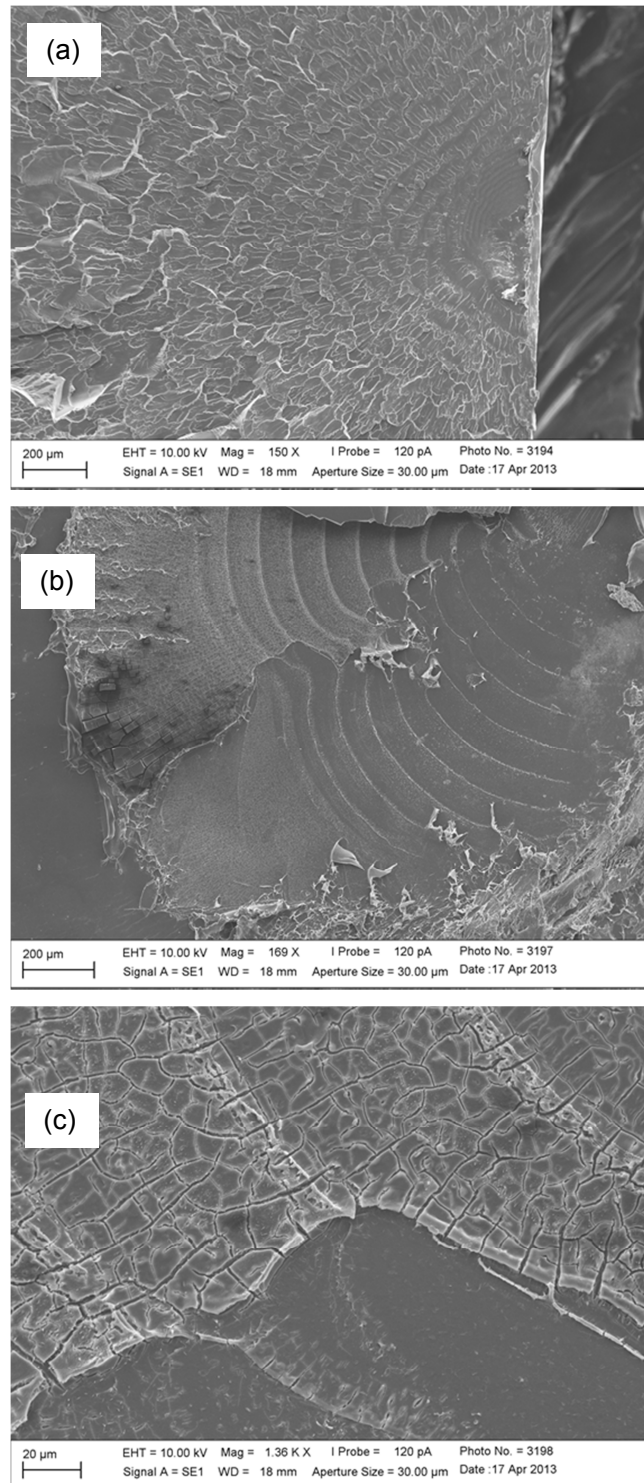


Figura 5.7 – Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença da solução 1M, com aplicação **durante** o tensionamento. (a) ampliação da região de propagação rápida; (b) região com encontro de trincas de propagação mais lenta; (c) ampliação da região mostrada em “b”. A visão geral está na Figura 5.6a-b.

5.1.1.2 Avaliação em Relaxação de Tensão

Também se fez a análise da forma de aplicação do agente de ESC no ensaio de relaxação de tensão, utilizando um chumaço algodão embebido com as soluções para efetuar a aplicação. Neste ensaio, o corpo de prova é tensionado até uma determinada força e é mantido em deformação constante, sendo possível determinar a taxa de relaxação, definida como o decaimento da força aplicada com o tempo. Com base no estudo anterior (Teófilo, 2009), escolheu-se usar as forças de 1000, 1300, 1600 e 1900N e estabeleceu-se o tempo de relaxação de 10min (uma vez que na presença de soluções aquosas de NaOH, as amostras falham rapidamente, não sendo necessário utilizar tempos longos). Ao se atingir a força estipulada o agente de ESC foi passado sucessivamente na superfície do corpo de prova durante o tempo de relaxação estabelecido ou apenas no limiar da força estipulada (nesse caso o agente foi passado no início da relaxação apenas uma vez).

Semelhante ao observado no ensaio de tração, a solução 0,1M provocou um comportamento diferenciado, as amostras testadas a 1000 e 1300N romperam apenas quando a solução foi passada durante a relaxação. Para as amostras testadas a 1600 e 1900N não houve falha catastrófica em nenhuma das duas formas de aplicação, possivelmente devido à maior orientação das cadeias poliméricas em forças mais elevadas, diminuindo o volume livre e, assim, dificultando a ação desse fluido agressivo (Teófilo et al., 2009). Em concentrações superiores o efeito da orientação molecular não é efetivo, passando a predominar o efeito da concentração de tensão na ponta da trinca (iniciada pela ação do fluido agressivo) e culminando com a fratura do material. Com a solução 0,25M, a diferença quanto à forma de aplicação só foi notória para a força de 1000N, onde a aplicação apenas no início da relaxação, devido a pouca quantidade de solução fornecida, não provoca nem fissuramento nem ruptura da amostra. Já a aplicação durante a relaxação, apesar de não ocasionar fissuramento superficial provoca ruptura do material com trinca iniciada na lateral do corpo de prova. Para as concentrações superiores a 0,25M, não há diferença quanto à forma de aplicação do agente de ESC,

ocorrendo colapso da estrutura em ambas as formas de aplicação e em todas as forças testadas.

Como as concentrações mais baixas se mostraram mais sensíveis à forma de aplicação do agente de ESC, escolheu-se a de 0,1M para análise das taxas de relaxação de tensão. O cálculo das taxas foi realizado apenas para as amostras que não romperam (Tabela 5.2), pois as que romperam tiveram um tempo de relaxação diferenciado, não podendo, portanto ser feita uma análise comparativa com elas. Observa-se que a taxa de relaxação aumenta com a força aplicada e com a presença do agente de ESC. Quanto à forma de aplicação, a diferença foi significativa, apresentando taxas maiores cerca de 25% e 60% para as amostras que tiveram a solução aplicada durante a relaxação com forças iniciais de 1600 e 1900N, respectivamente. A maior relaxação em presença de fluido pode ser atribuída à maior formação de *crazes* na amostra, isto porque durante o processo ocorre liberação de energia, devido à plastificação localizada, reduzindo a força aplicada sob deformação constante (Souza *et. al.*, 2007). Nas Figuras 5.8 e 5.9 podem ser visualizados os *crazes* e/ou microfissuras formados nas amostras sob as forças de 1600 e 1900N (nas forças inferiores, com aplicação do agente no início da relaxação, as amostras apresentaram pouquíssimos *crazes*, enquanto que as amostras com aplicação do agente durante a relaxação romperam sem visualização de trincas superficiais). Observa-se uma diferença interessante no “fissuramento” das amostras sob as diferentes formas de aplicação da solução: com a aplicação apenas no início da relaxação, as microfissuras apesar de pouco profundas, são bem visíveis superficialmente (Figura 5.8a-b) e se formam instantaneamente a aplicação da solução na força de 1600N, enquanto que a 1900N o líquido chega a “escorrer” antes de aparecerem os fissuramentos, e esses seguem o caminho deixado pela solução (Figura 5.8b). Nesse caso a formação não instantânea de fissuras a 1900N, além do efeito de orientação molecular mencionado anteriormente, deve estar relacionada ao fato de que nessa força já começam a ocorrer bandas de cisalhamento na amostra (que aparecem como partes esbranquiçadas), que interfere ainda mais na interação da solução com o polímero. Já para as amostras com aplicação da solução

durante a relaxação, curiosamente as “fissuras” são semelhante à névoa e quase imperceptíveis (só sendo visualizadas em certa posição de luminosidade), mas com maior profundidade que no caso anterior, e se intensificando ainda mais com a força aplicada (Figura 5.8d). Isso nos leva a sugerir que com aplicação apenas no início da relaxação, a solução tem um contato mais estável com a superfície do polímero (em equilíbrio) num tempo suficiente para que os *crazes* formados evoluam para trincas bem definidas, mas com intensidade insuficiente para provocar o colapso da estrutura. Na aplicação durante a relaxação por sua vez, a solução está sucessivamente sendo espalhada na superfície da amostra, numa interação aleatória com esta, formando as microfissuras em grande quantidade (dando esse caráter de névoa - Figura 5.9b).

Tabela 5.2 – Taxas de relaxação do PET (N/s) na ausência (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH, na concentração de 0,1M, passada durante a relaxação ou apenas no seu início.

PET	1000 N	1300 N	1600 N	1900 N
ar	0,103 ± 0,008	0,122 ± 0,002	0,145 ± 0,029	0,254 ± 0,006
NaOH 0,1M Início	0,115 ± 0,001	0,134 ± 0,014	0,209 ± 0,002	0,405 ± 0,010
NaOH 0,1M Durante	-----*	-----*	0,261 ± 0,003	0,642 ± 0,039

*Nesse caso as amostras romperam, não sendo possível fazer uma análise comparativa.

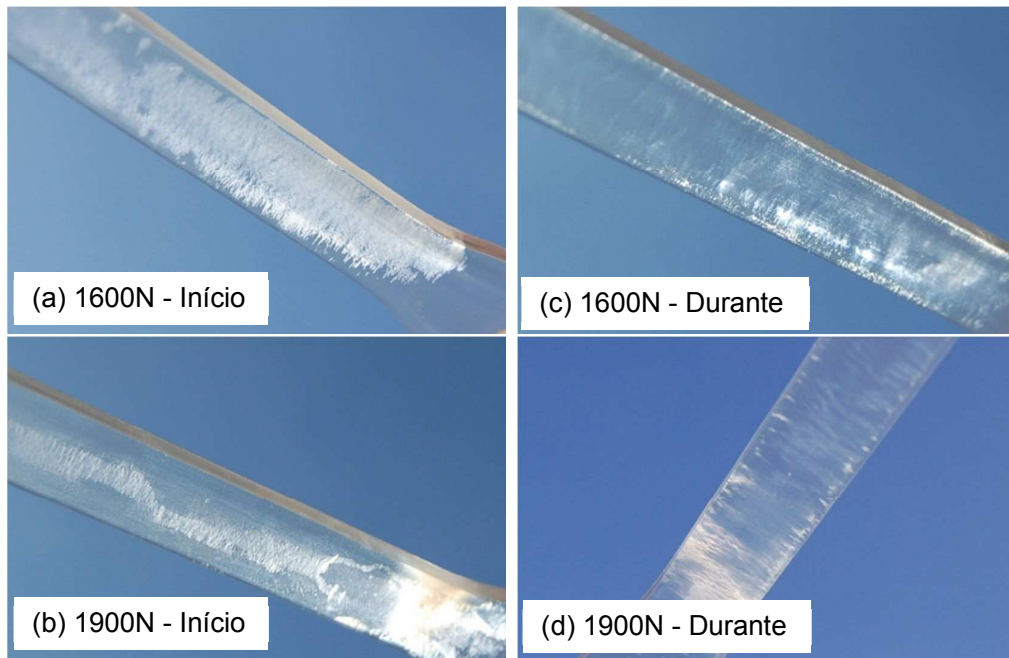


Figura 5.8 – Fotografias de superfícies de corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão nas forças de 1600 e 1900 N e em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 0,1M com aplicação no início e durante a relaxação.

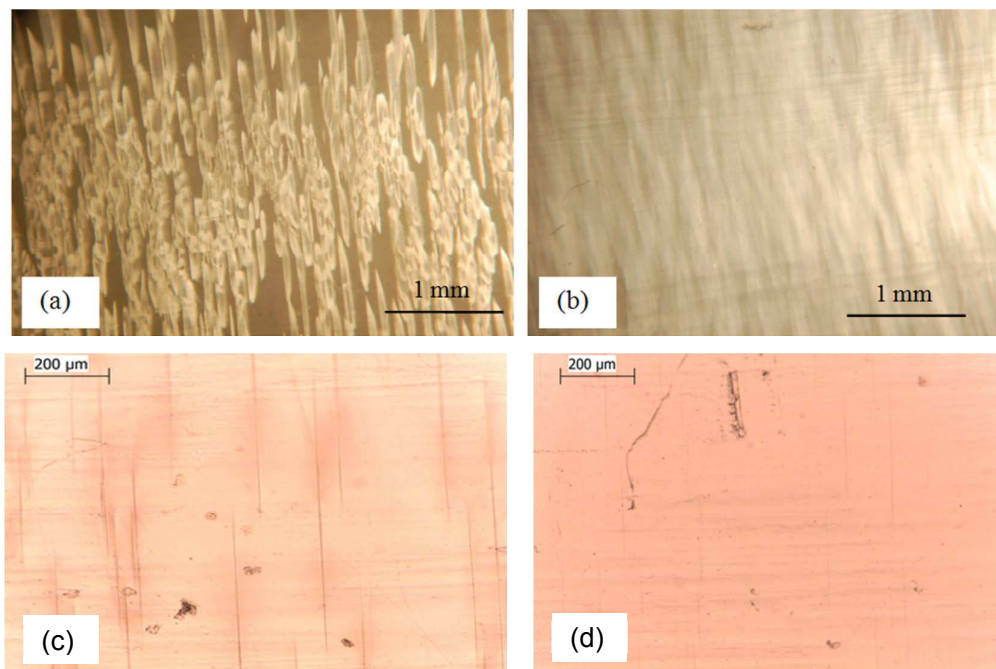


Figura 5.9 – Microscopia ótica da superfície dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1600N e em contato com solução aquosa de NaOH, na concentração de 0,1M, aplicada (a) no início da relaxação e (b) durante a relaxação; (c) ampliação de “a”; (d) ampliação de “b”.

5.1.1.3 Influência na Degradação do Polímero

Em estudo anterior (Teófilo et al., 2010) foi observada uma apreciável redução na massa molar do PET durante os experimentos de ESC, apesar de terem sido conduzidos à temperatura ambiente e em tempos muito curtos de exposição. Com o intuito de averiguar se a forma de aplicação da solução seria capaz de afetar o polímero de forma diferenciada, fez-se uso novamente de experimentos de viscosimetria. Os dados estão reportados na Tabela 5.3 e evidenciam que na presença de tensões mais baixas o ataque químico é mais pronunciado quando a solução é aplicada durante a relaxação, evidenciando, mais uma vez, a interação mais agressiva do fluido com o polímero nessa metodologia de ensaio. Porém, ao se aumentar a força tem-se uma inversão nos resultados, mostrando uma notável influência da tensão mecânica: na forma mais branda de interação fluido-polímero (aplicação do fluido antes da relaxação), o aumento de tensão favorece ainda mais a degradação. Esse resultado está de acordo com os estudos pioneiros de Zhurkov e colaboradores (1972) sobre a influência da tensão na cinética de degradação de polímeros, em que demonstrou que a presença de tensão mecânica reduz o termo energético para a reação química, favorecendo as reações de degradação. Entretanto, o mesmo não se observa quando se aplica o fluido durante a relaxação. Nesse caso, a rápida propagação da trinca proporcionada pela maior quantidade de solução é intensificada na presença de maiores tensões, mostrando que o efeito de concentração de tensão é mais significativo do que o de redução de energia para a degradação. Assim, o corpo de prova rapidamente entra em colapso, sem tempo de haver maiores interações que favoreçam o ataque químico.

Tabela 5.3 – Massa molar ponderal média de amostras de PET submetidas ao ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M com aplicação no início e durante a relaxação.

Força (N)	M_w	
	Início	Durante
1300	30.340 ± 293	26.710 ± 17
1600	25.970 ± 189	32.670 ± 69

PET na ausência de solução: $M_w = 42.700 \pm 840$

5.1.2 Influência da Concentração da Solução

5.1.2.1 Avaliação em Tensão-deformação

Inicialmente avaliou-se a influencia da concentração da solução aquosa de hidróxido de sódio nas propriedades mecânicas do PET. Visto que a forma de aplicação da solução afeta o fenômeno de ESC, escolheu-se fazer as análises com aplicação antes do tensionamento. Como se constituiu numa interação menos agressiva (devido a menor quantidade de solução presente) é provável que se tenha uma melhor resposta quanto à influência das concentrações utilizadas, a saber: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 4 e 5M. Os resultados estão nas Figuras 5.10 e 5.11 e Tabela 5.4. Observa-se que para as concentrações inferiores a 1M (Figura 5.10a), com exceção de 0,1M que não alterou a resistência do PET (que entra em estricção normalmente com visualização de pouquíssimas fissuras superficiais, as que foram insuficientes para provocar dano ao material - Figura 5.11a), praticamente se tem a mesma redução na resistência à tração, sendo um pouco mais acentuada (considerando os desvios) para 0,5 e 0,75M. O diferencial para essas concentrações se dá quanto ao fissuramento provocado no corpo de prova, que vai aumentando gradativamente com a concentração da solução (Figura 5.11b-d), e as fissuras se concentram no “caminho” deixado pelo líquido, semelhantemente ao resultado para 1M (mostrado anteriormente na Figura 5.3a). Já para concentrações a partir de 1M (Figuras 5.10b e 5.11e-h), o comportamento se inverte, ou seja, o fissuramento diminui com o aumento da

concentração e o dano na resistência do PET é um pouco maior, com exceção para a concentração de 3M que tem um comportamento instável (o que está de acordo com estudo anterior – Teófilo, 2009). Pode-se dizer que até 1M tem-se certo equilíbrio entre concentração e fissuramento. Concentrações menos agressivas possibilitam mais tempo de interação com o material para provocar fissuras até que se ocasione o colapso da estrutura. Já para concentrações superiores (mais agressivas), ocorre uma interação mais rápida: a trinca formada rapidamente cresce ocasionando a falha catastrófica do material, sem muito tempo para nucleação de mais trincas.

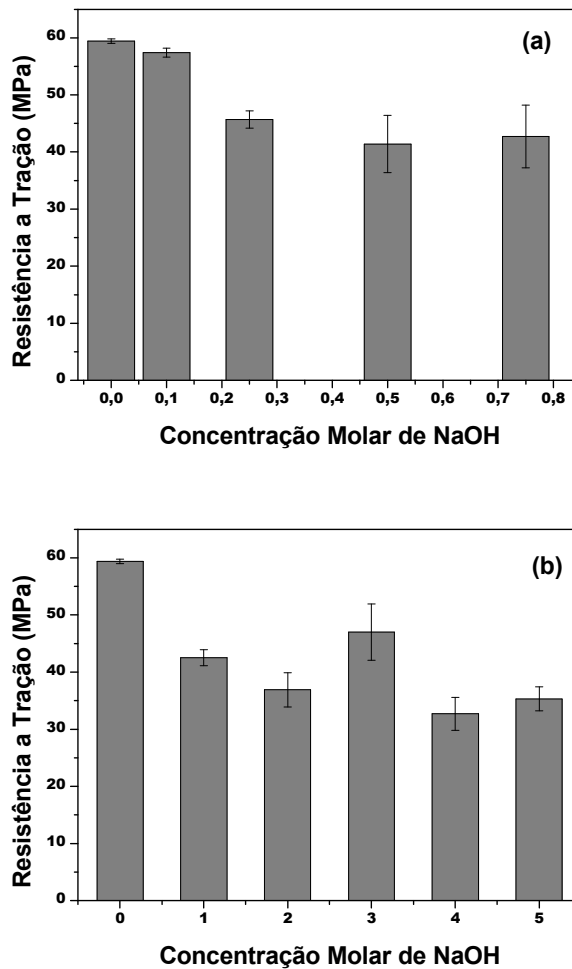


Figura 5.10 – Resistência à tração do PET na presença de soluções aquosas de NaOH: (a) concentrações inferiores a 1M; (b) concentrações a partir de 1M.

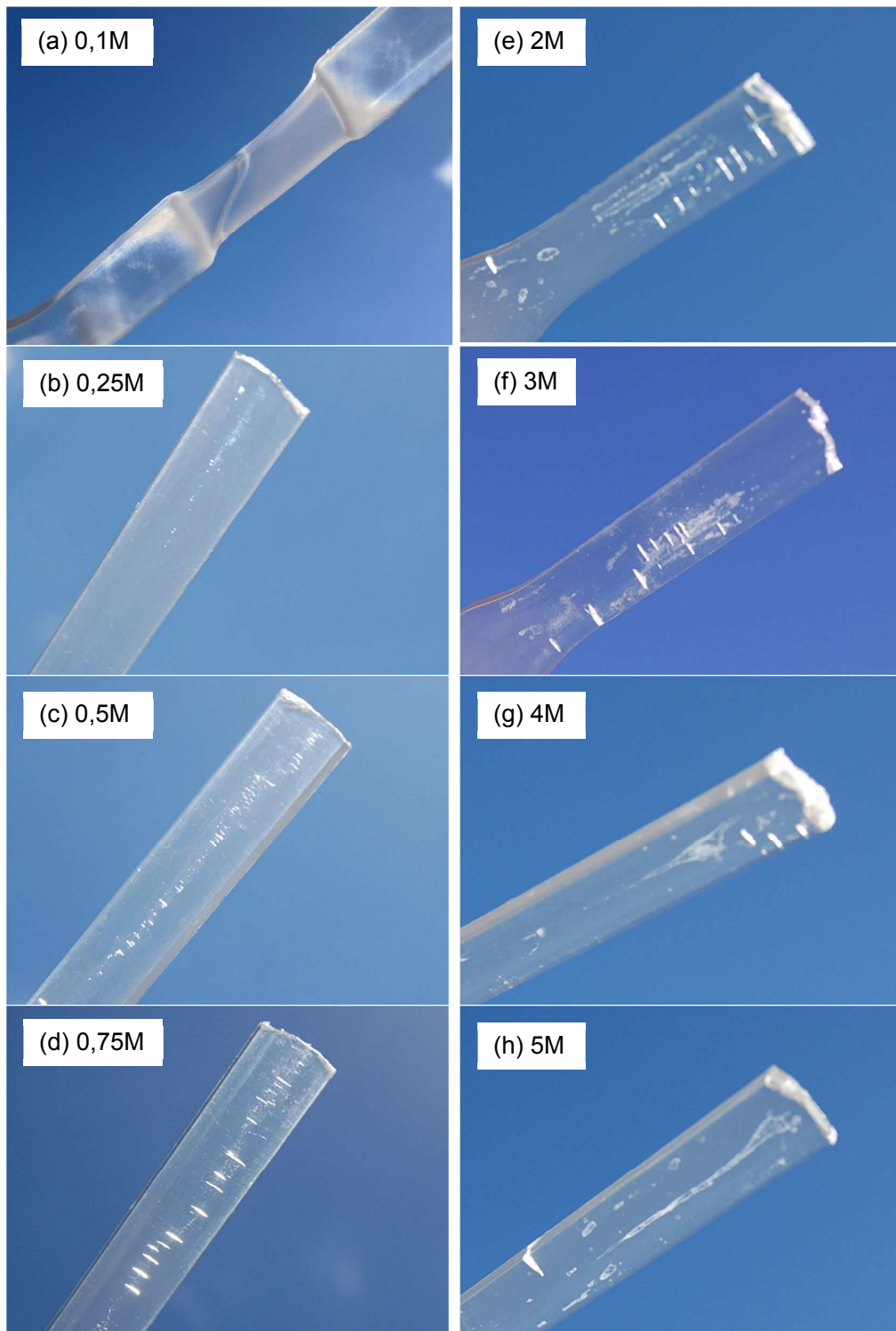


Figura 5.11 – Fotografias de corpos de prova de PET ensaiados sob tração e na presença de diferentes concentrações de NaOH.

Tabela 5.4 – Propriedades mecânicas do PET na ausência de agentes de ESC (ar) e sob diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

Material	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PET ar	59,4 ± 0,4	>400
PET NaOH 0,1M	57,4 ± 0,8	>400*
PET NaOH 0,25M	45,7 ± 1,5	5,3 ± 0,1
PET NaOH 0,5M	41,4 ± 5,0	4,6 ± 0,8
PET NaOH 0,75M	42,7 ± 5,5	4,8 ± 0,4
PET NaOH 1M	42,5 ± 1,4	5,0 ± 0,3
PET NaOH 2M	36,9 ± 3,0	4,7 ± 0,3
PET NaOH 3M	47,0 ± 4,9	5,0 ± 0,7
PET NaOH 4M	32,7 ± 2,9	4,7 ± 0,7
PET NaOH 5M	35,3 ± 2,1	4,4 ± 0,6

*Com 0,1M as amostras não romperam

5.1.2.2 Avaliação em Relaxação de Tensão

O ensaio de tração realizado anteriormente é excelente para mostrar a mudança drástica no comportamento do material, que passa de dúctil para frágil, na presença de agentes de ESC. Mas devido à natureza dinâmica do teste (tensão e deformação aumentando continuamente) a análise da interação fluido-polímero pode ser limitada. O fissuramento provocado pelos agentes de ESC em um material além de estar correlacionado com a tensão mecânica presente, depende da interação líquido-polímero. Uma situação que ofereça uma condição mais branda de interação pode proporcionar melhores respostas quanto ao padrão de fissuramento. Nisto, um ensaio como o de *relaxação de tensão* pode ser empregado com sucesso. Sabe-se que a tensão decresce em um material viscoelástico que esteja sob deformação constante, porque as moléculas podem, gradualmente, escoar uma sobre as outras (Van Vlack, 1984). Mas quando a análise é feita na presença de um fluido ativo, o decréscimo na tensão é maior devido à plastificação localizada (proporcionada pela interação fluido-polímero), com formação e crescimento de *crazes*, e quanto maior a formação de *crazes* maior será a relaxação. Nisto, a taxa de

relaxação pode ser diretamente relacionada ao fissuramento proporcionado por fluidos ativos em um ensaio de ESC. As análises de relaxação de tensão foram realizadas utilizando as forças iniciais de 1000, 1300, 1600 e 1900N (o que corresponde a tensões de aproximadamente 27, 36, 44 e 52 MPa) com o agente de ESC passado apenas no início da relaxação, de acordo com os motivos anteriormente explanados. Os resultados estão nas Tabelas 5.5 - 5.7 e Figuras 5.12 - 5.15.

Durante o ensaio de relaxação houve ruptura dos corpos de prova a partir da concentração de 0,25M na força de 1300N. Os tempos de ruptura estão reportados na Tabela 5.5. Observa-se que para as concentrações estudadas, o tempo de ruptura diminui com o aumento da força, com pequena exceção para a concentração de 5M. Ao compararmos a influência das concentrações dentro da mesma força, observa-se que para 1000N há uma tendência de diminuição no tempo de ruptura com o aumento da concentração. As concentrações de 0,5; 0,75 e 1M têm tempos de ruptura semelhante tanto na força de 1300 quanto na de 1600N, o mesmo acontece para as concentrações de 2, 3 e 4M. Os menores tempos de ruptura foram observados na força de 1900N, como era de se esperar visto que a tensão mecânica potencializa os efeitos de ESC. Os maiores tempos de ruptura com a concentração de 5M devem-se possivelmente a um maior efeito plastificante nessa concentração, prolongando o processo de fratura (Teófilo et al., 2009).

Tabela 5.5 – Tempo de ruptura de amostras de PET durante o ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

Força (N)	Tempo de ruptura (s)							
	0,25M	0,5M	0,75M	1M	2M	3M	4M	5M
1000	----*	38 ± 2	30 ± 17	27 ± 1	16 ± 6	18 ± 5	12 ± 3	14 ± 2
1300	33 ± 16	16 ± 1	16 ± 5	16 ± 2	11 ± 2	13 ± 0,5	12 ± 1	16 ± 2
1600	25 ± 11	8 ± 3	8 ± 0,3	8,5 ± 1	6 ± 0,1	7 ± 0,5	6,5 ± 0,1	17 ± 7
1900	23 ± 14	7 ± 1	4 ± 2	4 ± 0,3	5,5 ± 1	8 ± 2	6 ± 0,5	11 ± 1

*Nesse caso as amostras não romperam.

Na Tabela 5.6 e Figura 5.12 estão os resultados para as taxas de relaxação baseadas no tempo de ruptura exibido pelas amostras. Observa-se que a taxa de relaxação aumenta com a força notadamente até 1600N para todas as concentrações estudadas. Na força de 1900N não há muita alteração em comparação com a de 1600 para as concentrações menores e iguais a 1M, mas para as concentrações superiores há um grande decréscimo, devido possivelmente a maior orientação molecular nessa força, dificultando a difusão do fluido para ocasionar *crazes* (Teófilo, 2009; Teófilo et al., 2010). Esses resultados estão diretamente relacionados ao fissuramento exibido pelas amostras, que podem ser visualizados nas Figuras 5.14 e 5.15. Observa-se que as amostras com maiores taxas de relaxação exibem fissuramento mais intenso, tanto em quantidade como em profundidade de fissuras, como é o caso da amostra ensaiada sob 4M e 1600N (Figura 5.15g). As amostras que exibiram decréscimo na taxa de relaxação a 1900N, também exibem decréscimo no fissuramento (Figura 5.15h e l), mostrando que a taxa de relaxação na presença de fluidos está diretamente relacionada com a nucleação de trincas.

Tabela 5.6 – Taxa de relaxação de tensão, no tempo de ruptura observado, de amostras de PET durante o ensaio em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

PET	Taxa de Relaxação no tempo de ruptura observado (N/s)			
	1000 N	1300 N	1600 N	1900 N
ar	0,10 ± 0,01*	0,12 ± 0,00*	0,14 ± 0,03*	0,25 ± 0,01*
NaOH 0,25M	0,11 ± 0,00*	1,28 ± 0,56	2,03 ± 0,47	2,71 ± 0,78
NaOH 0,5M	1,07 ± 0,05	2,02 ± 0,12	3,31 ± 0,29	4,08 ± 0,00
NaOH 0,75M	2,06 ± 1,01	2,32 ± 0,25	4,07 ± 0,58	4,30 ± 0,32
NaOH 1M	1,06 ± 0,69	2,49 ± 0,94	3,44 ± 0,06	4,09 ± 0,01
NaOH 2M	8,34 ± 3,62	8,66 ± 1,75	22,93 ± 6,15	37,13 ± 5,59
NaOH 3M	5,78 ± 1,90	10,33 ± 3,49	25,58 ± 9,59	16,25 ± 7,09
NaOH 4M	11,30 ± 3,98	37,21 ± 6,99	46,35 ± 10,91	27,51 ± 6,98
NaOH 5M	15,82 ± 2,98	18,38 ± 4,00	30,64 ± 4,39	16,91 ± 6,63

*Não romperam, o tempo neste caso foi de 600s.

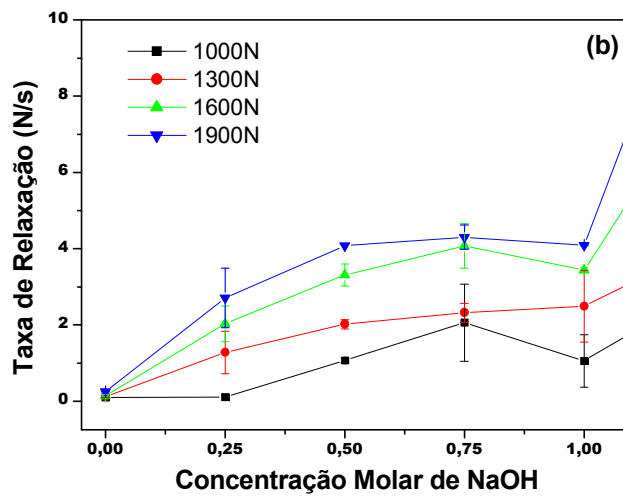
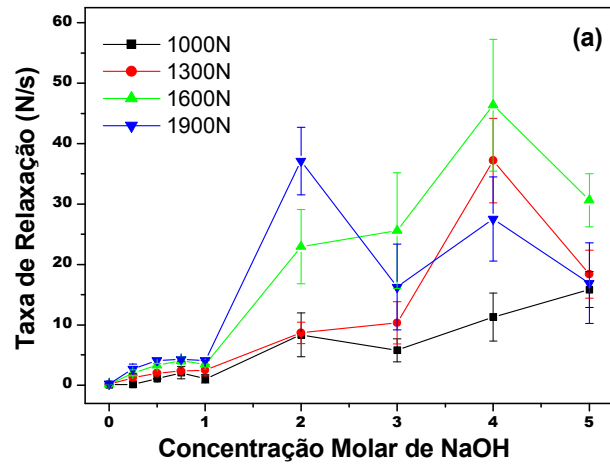


Figura 5.12 – Taxa de relaxação de tensão do PET, no tempo de ruptura observado, em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. (a) visualização geral e (b) ampliação da região entre 0 e 1M.

Como as amostras exibiram tempos de ruptura diferentes, as taxas de relaxação obtidas foram em tempos diferenciados, e com o intuito de realizar uma análise comparativa mais coerente entre as diferentes concentrações, escolheu-se um tempo comum entre as diferentes amostras e fez-se o recálculo das taxas para esse tempo. O tempo escolhido foi de seis segundos,

o recálculo das taxas foi realizado para todas as concentrações nas forças de 1000 a 1600N. Os resultados estão na Figura 5.13 e Tabela 5.7. Observa-se que para as concentrações menores e iguais a 1M, praticamente se obteve a mesma relaxação, com valores variando entre 3 e 4 N/s, não sendo possível estabelecer uma coerente correlação com as forças aplicadas. Já para as concentrações de 2, 3 e 5M a relaxação só é diferencial na força de 1600N. A concentração de 4M foi a única que exibiu valores diferentes para as três forças empregadas (mostrando uma maior interação dessa concentração com o material), numa correlação crescente com elas, coerente com os valores calculados para a relaxação real (Tabela 5.6), e assim coerentes com o fissuramento das amostras (Figura 5.15e-g). Para as demais concentrações não dá para estabelecer uma correlação com o fissuramento da amostra nesse tempo de 6 segundos, para isso deve-se usar o valor da taxa real durante o ensaio (Tabela 5.6). Uma comparação entre as taxas de relaxação real e no tempo de 6 segundos pode ser visualizada na Tabela 5.8 para a força de 1600N e concentrações acima de 1M (nas concentrações de 1M abaixo os valores são muito semelhantes). Observa-se que para 2M tem-se a mesma taxa porque o tempo de 6s coincide com o tempo de ruptura do material. Semelhantemente com 4M, os valores são bem próximos devido a proximidade com o tempo de ruptura deste. Já com a concentração de 3M tem-se uma diferença de aproximadamente um segundo entre as duas análises, mas a diferença entre as taxas de relaxação é grande, mostrando que em um segundo a taxa aumentou cerca de 37%. Para 5M tem-se a maior diferença entre o tempo utilizado (6s) e o tempo real de relaxação (tempo de ruptura), e se observa que em 6 segundos o material relaxou apenas cerca de 20%, sofrendo as demais relaxações no tempo restante, sugerindo que no tempo de 6 segundos empregado nessa análise o processo de fissuramento ainda estava em andamento. A relaxação final sofrida pelo corpo de prova depende não só da nucleação de trincas como da sua velocidade de crescimento.

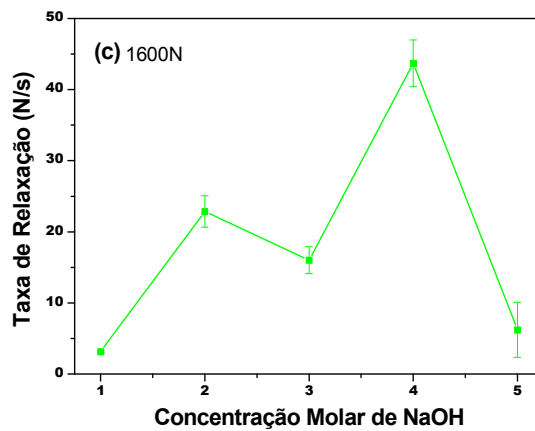
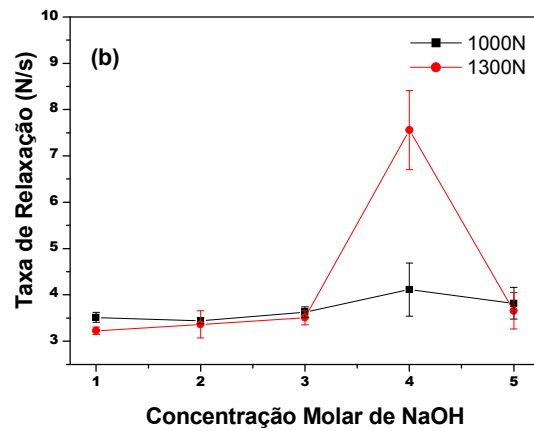
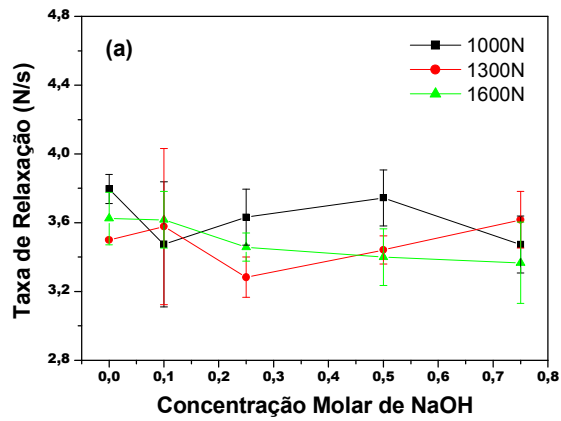


Figura 5.13 – Taxa de relaxação de tensão do PET, no tempo comum de 6 segundos, em diferentes forças e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

Tabela 5.7 – Taxa de relaxação de tensão do PET para o tempo de 6 segundos, na ausência de agentes de ESC (ar) e na presença de diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

PET	Taxa de Relaxação no tempo de 6 segundos (N/s)		
	1000 N	1300 N	1600 N
ar	3,78 ± 0,08	3,50 ± 0,00	3,63 ± 0,15
NaOH 0,1M	3,48 ± 0,36	3,58 ± 0,45	3,62 ± 0,16
NaOH 0,25M	3,63 ± 0,16	3,28 ± 0,12	3,46 ± 0,08
NaOH 0,5M	3,75 ± 0,16	3,44 ± 0,08	3,40 ± 0,16
NaOH 0,75M	3,47 ± 0,16	3,62 ± 0,16	3,37 ± 0,24
NaOH 1M	3,51 ± 0,11	3,23 ± 0,08	3,18 ± 0,15
NaOH 2M	3,44 ± 0,07	3,36 ± 0,29	22,89 ± 2,21
NaOH 3M	3,63 ± 0,12	3,51 ± 0,15	16,03 ± 1,88
NaOH 4M	4,11 ± 0,57	7,56 ± 0,85	43,70 ± 3,30
NaOH 5M	3,82 ± 0,34	3,66 ± 0,39	6,24 ± 3,88

Tabela 5.8 - Taxas de relaxação real e no tempo de 6 segundos para amostras de PET em contato com soluções aquosas de NaOH em concentrações superiores a 1M e sob a força inicial de 1600N.

Concentração	Taxa de Relaxação em 6s (N/s)	Taxa de Relaxação Real (N/s)	Tempo de Ruptura (s)
2M	22,9 ± 2,2	22,9 ± 6,1	6 ± 0,1
3M	16,0 ± 1,9	25,6 ± 9,6	7 ± 0,5
4M	43,7 ± 3,3	46,3 ± 11	6,5 ± 0,1
5M	6,2 ± 3,9	30,6 ± 4,4	17 ± 7,0

Para análise do fissuramento dividiu-se as amostras em dois grupos: baixas concentrações (0,25 a 1M) e concentrações elevadas (2 a 5M). Na Figura 5.14 estão as imagens para o primeiro grupo. O fissuramento para 0,25M (não mostrado aqui) é semelhante ao exibido por 0,5M, sendo com intensidade discretamente menor. Observa-se que para as mesmas forças, as

fissuras vão aumentando com a concentração até 1600N. Em 1900N elas ficam muito superficiais e pouco visíveis, não dando para mensurar a diferenciação causada pela concentração de NaOH. Um fato interessante, comum a esse grupo de concentrações, é que o fissuramento é diretamente proporcional a força, mas a profundidade das fissuras formadas tem uma relação inversa, de forma que na maior força testada são quase imperceptíveis, o que não diminui o dano causado por elas, visto que os menores tempos de ruptura ocorreram na força de 1900N. Uma explicação dada em estudo anterior (Teófilo, 2009) para tal fenômeno foi a ocorrência de reação química simultaneamente aos efeitos de ESC, a qual foi potencializada com a tensão mecânica quando baixas concentrações foram empregadas.

Já o grupo de concentrações de 2 a 5M (Figura 5.15), diferentemente do grupo anterior, exibe uma relação diretamente proporcional com a força empregada tanto para a quantidade como para a profundidade das fissuras formadas (sendo um pouco mais amena na força de 1900N, em comparação com a força imediatamente inferior). Com relação a influencia da concentração na mesma força, observa-se que o fissuramento também aumenta com a concentração de NaOH, com exceção para a concentração de 5M nas forças de 1000 e 1300N. A concentração de 3M, cujas imagens não foram mostradas aqui, exibe fissuramento semelhante à de 2M.

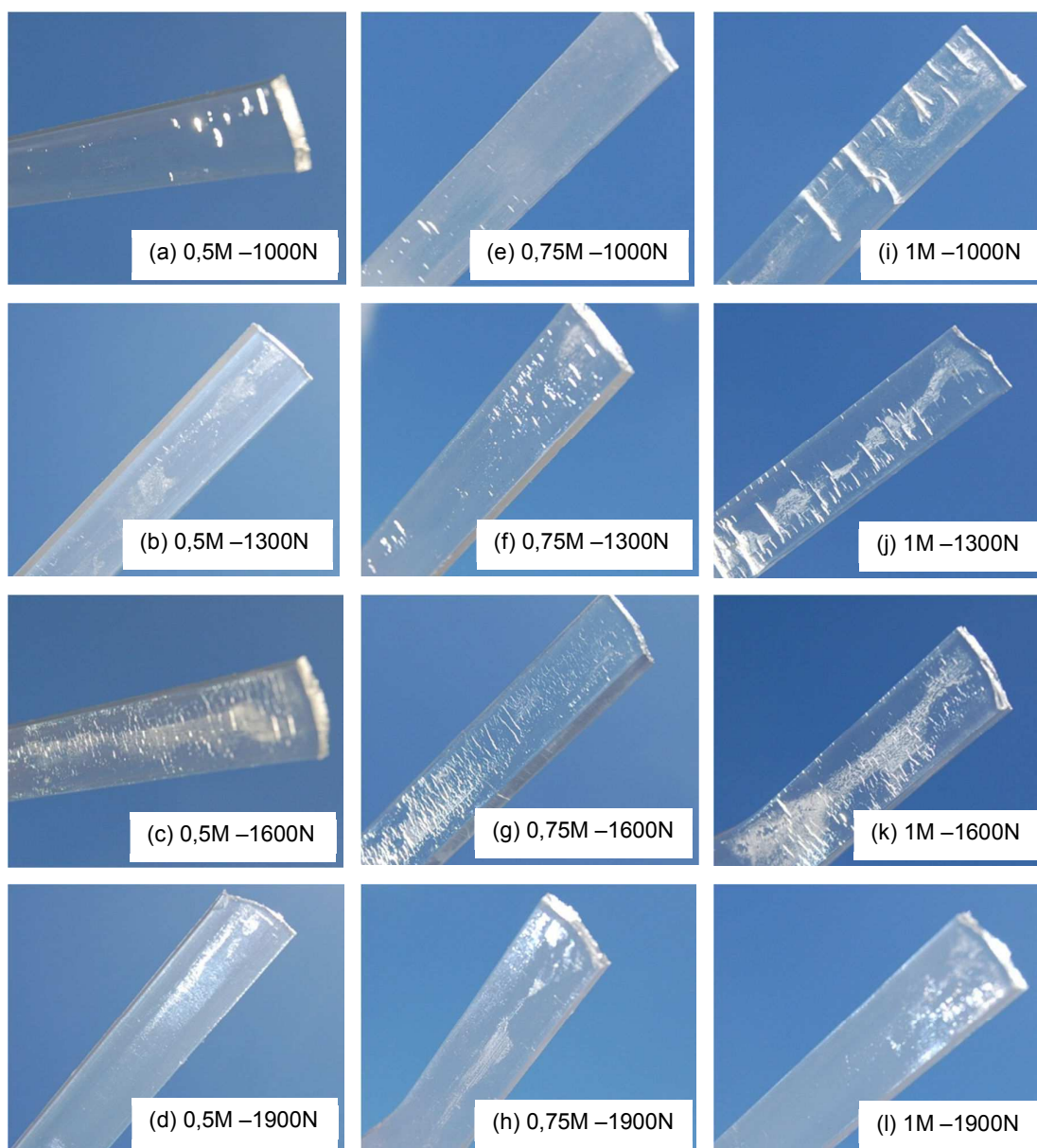


Figura 5.14 – Fotografias de corpos de prova de PET fraturados durante o ensaio de relaxação em diferentes forças e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,5; 0,75 e 1M.



Figura 5.15 – Fotografias de corpos de prova de PET ensaiados por relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 2, 4 e 5M.

5.1.2.3 Avaliação em Absorção

Com o objetivo de obter mais informações sobre a interação fluido-polímero nas diferentes concentrações de solução utilizadas, foram realizadas medidas da variação de massa dos corpos de prova em função do tempo de submersão dos mesmos em soluções aquosas de NaOH. Sabe-se que um material polimérico em contato com fluidos pode sofrer alterações como: ganho de massa (caso o polímero absorva o fluido), perda de massa (se o polímero for degradado pelo fluido ou se este extrai moléculas de baixa massa molar do polímero), dissolução (se o fluido for um bom solvente) ou outras alterações, tais como variações de opacidade ou cor (Moskala & Jones, 1998).

Os resultados da variação de massa em função do tempo de submersão nas soluções com concentrações de 0,1; 0,5; 0,75; 1; 2; 3 e 4M podem ser visualizados na Figura 5.16. Observa-se que em 92 dias de submersão só houve incremento de massa no primeiro dia e para as concentrações até 1M. Esse incremento foi pequeno, conforme dados da Tabela 5.9, não ultrapassando 0,21% (para concentrações superiores a 1M o ganho de massa foi desprezível - inferior a 0,07% em 24h de submersão). Após o primeiro dia de submersão os corpos de prova já começaram a apresentar perda de massa e quanto maior a concentração da solução maior a perda observada, chegando a cerca de 3% para o grupo de concentrações até 1M (Figura 5.16a) e cerca de 20% para concentrações superiores a 1M (Figura 5.16b), evidenciando dessa forma o ataque químico provocado por esse tipo de agente de ESC. Hadjizadeh et al. (2010) também observaram uma proporção direta entre perda de massa e tempo de exposição às soluções quando realizaram tratamento superficial de fibras de PET em solução aquosa de NaOH, com o diferencial que utilizaram temperatura (65°C), chegando, nesse caso, a obterem perdas de massa de 90% em 24h.

Tabela 5.9 – Ganho de massa para o PET em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

Concentração Molar	Ganho de massa (%)	
	4h	24h
0,1	0,040 ± 0,003	0,195 ± 0,046
0,5	0,044 ± 0,005	0,210 ± 0,017
0,75	0,016 ± 0,002	0,155 ± 0,064
1	0,039 ± 0,009	0,145 ± 0,002

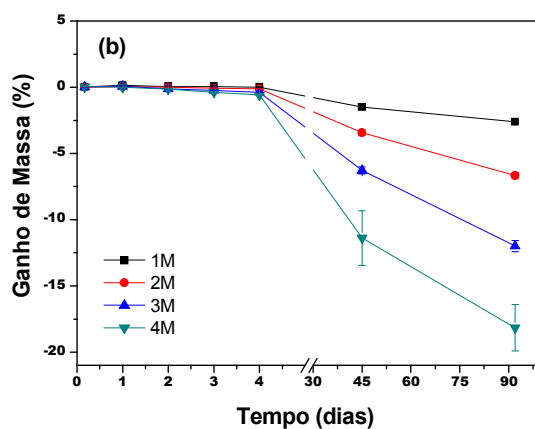
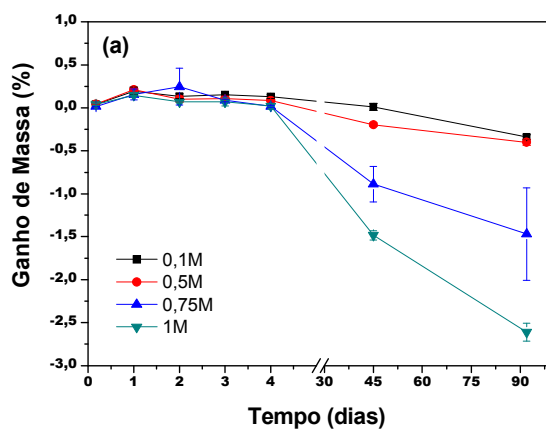


Figura 5.16 - Variação de massa do PET em soluções aquosas de NaOH.

5.1.3. Conclusões Preliminares

- ❖ A quantidade de solução aquosa de NaOH influencia na quantidade e velocidade de propagação das trincas que ocasionam a falha catastrófica do PET sob tensão.
- ❖ A taxa de relaxação pode ser relacionada tanto a nucleação como a velocidade de propagação de trincas. Amostras com elevadas taxas de relaxação geralmente exibem fissuramento mais intenso.
- ❖ A ocorrência de ataque químico simultaneamente aos efeitos de ESC, para os casos estudados, é função tanto da quantidade de solução a se difundir na amostra quanto da velocidade de propagação das trincas formadas.
- ❖ As superfícies de fratura exibem padrão semelhante a marcas de praia de fadiga, o que é característico de uma propagação de trinca frágil e em estágios.

5.2 Capítulo II - Efeito de Carga Nanoparticulada na Falha por ESC

5.2.1 Considerações e Caracterizações Preliminares

Antes de investigar, de fato, o efeito de silicato em camadas na falha por ESC do PET, foi necessário realizar algumas caracterizações para obter as informações necessárias para o embasamento do estudo. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X, conforme mostrado a seguir.

De acordo com Leszczynska e colaboradores (2007), podem ser observadas ao menos três regiões em curvas termogravimétricas de argilas montmoriloníticas: (I) eliminação de água livre abaixo de 150°C; (II) eliminação de substâncias orgânicas entre 150 e 550°C; (III) desidroxilação da montmorilonita e eliminação de resíduos carbonáceos entre 550 e 700°C. Os resultados para a argila Cloisite Na⁺ estão mostrados na Figura 5.17. Das três regiões mencionadas acima, não se observa a que se refere à eliminação de

substâncias orgânicas, uma vez que a argila em estudo não foi submetida a processos de organofilização e, além disso, trata-se de uma argila comercial que em sua cadeia produtiva passa por etapas rigorosas de purificação, sendo assim também não apresenta perdas de massa referentes à matéria orgânica. Observa-se entre 40 e 120°C pico endotérmico de grande intensidade relativo à perda de umidade, cerca de 1,53mg, o que corresponde a uma perda de massa de cerca de 9% (95°C). Desse percentual cerca de 8% é relativo a água livre e 1% a água adsorvida. Com isso, pode-se afirmar que das duas temperaturas de secagem (60 e 110°C) utilizadas no presente estudo para secar a argila antes de incorporá-la ao PET, a de 60°C foi insuficiente para remover a umidade. A perda de massa correspondente a desidroxilação do aluminossilicato foi de aproximadamente 4% (em torno de 670°C). Essa temperatura de perda de hidroxila é indicativa de um baixo teor de ferro (o que pode ser conferido nos dados da Tabela 4.1), logo trata-se de uma argila menos susceptível a catalisar a degradação do polímero por íons metálicos.

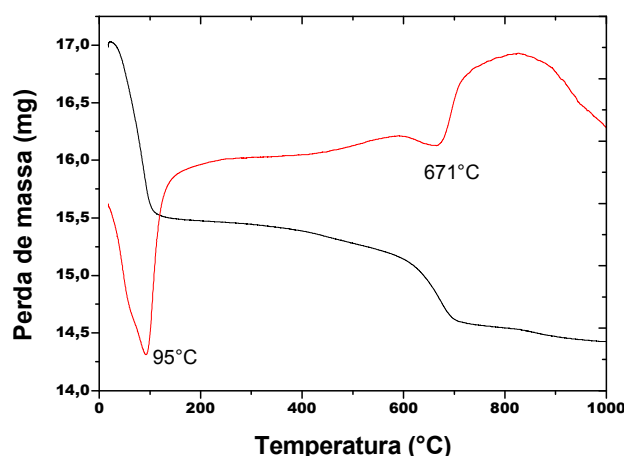


Figura 5.17 – Curvas termogravimétricas para a argila Cloisite Na⁺

O PET e os híbridos PET/argila foram processados em condições para obter material amorfo, uma vez que os domínios cristalinos interferem na difusão do fluido agressivo (Moskala & Jones, 1998), poderia mascarar a ação das lamelas de argila. Para verificar se a argila estaria (mesmo com as

condições de processamento adotadas) ocasionando alguma cristalização no PET, fez-se análise de DSC, para o híbrido com 1% de argila, em condições não isotérmicas e de DRX com 2θ variando de 5 a 35° . Os resultados estão nas Figuras 5.18 - 5.19, respectivamente, e Tabela 5.10.

Os dados de DSC, mostrados na Tabela 5.10, foram reportados com base apenas no primeiro aquecimento do material, visto essa etapa ser a que remete melhor à condição do material durante os ensaios de ESC (as amostras para DSC foram retiradas da superfície do corpo de prova, a qual é submetida ao agente agressivo em condições de ESC). As etapas subsequentes de resfriamento e reaquecimento produzem mudanças no material que diferem do original analisado em condições de ESC.

Tabela 5.10 – Dados de DSC do PET e do Híbrido PET/argila, com teor de 1% de carga, obtidos durante o primeiro aquecimento das amostras.

Amostras	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{ci} ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_{cf} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PET	~68	~117	135	~153	2,65	250,7	3,95	3,36
PET/argila	~71	~121	127	~132	2,06	250,6	4,28	3,63

T_g é a temperatura de transição vítrea; T_{ci} , T_c e T_{cf} são as temperaturas do início, do pico e do término da cristalização a frio, respectivamente; ΔH_c e ΔH_m são as entalpias de cristalização a frio e de fusão, respectivamente. $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^\circ$ é o grau de cristalinidade presente nas amostras, onde $\Delta H_m^\circ = 117,65$ J/g é a entalpia de fusão do PET completamente cristalino (Wellen, 2007).

Observa-se que a incorporação de argila não apenas diminui a temperatura de pico de cristalização a frio (em cerca de 8°C), como também aumenta a velocidade de cristalização. O PET puro cristaliza mais lentamente, pois inicia o processo em torno de 117°C só o finalizando por volta de 153°C , o que corresponde a um tempo de aproximadamente 4 min (considerando que a taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$), já para o híbrido PET/argila apesar de iniciar um pouco depois ($\sim 121^\circ\text{C}$), ocorre mais rapidamente e com cerca de 1min o processo já está finalizado. De acordo com Wellen (2007), a presença de agentes nucleantes diminui a energia necessária para a formação

de núcleos críticos (menores núcleos são formados) o que promove um aumento na taxa de nucleação e na velocidade de cristalização. Como o comportamento de fusão não sofre alterações (PET e híbrido apresentam os mesmos valores de T_m) sugere-se que a argila apesar de afetar a cristalização a frio, não interfere na estrutura cristalina do polímero (Figura 5.18a).

Os valores de energia observados no processo de cristalização e de fusão estão intimamente ligados com o tamanho e perfeição dos cristais (Wellen, 2007). Assim, o discreto menor valor apresentado pela entalpia de cristalização do híbrido PET/argila, sugere a formação de cristais discretamente menores, assim como o maior valor de entalpia de fusão desses cristais, sugere que são um pouco mais perfeitos que os formados no PET puro.

Para a curva de resfriamento (Figura 5.18b), ocorre o deslocamento do pico de cristalização para temperatura superior e o estreitamento da faixa de temperatura (ΔT_c) evidenciando a ação efetiva da argila como agente nucleante, fazendo com que a cristalização ocorra mais cedo e mais rapidamente. Para a curva de aquecimento (Figura 5.18c) observa-se um duplo pico de fusão, que pode estar relacionado à presença de populações de lamelas cristalinas com estabilidade diferente. Phang et al. (2004) estudando o comportamento de fusão e cristalização de híbridos PET/argila, também observaram picos endotérmicos adicionais durante o aquecimento e atribuíram tal comportamento aos cristais de PET formados no interior das lamelas de argila (efeito de confinamento). Nos estudos de Phang et al. (2004), a magnitude desses picos adicionais aumentou com o percentual de argila incorporado ao polímero.

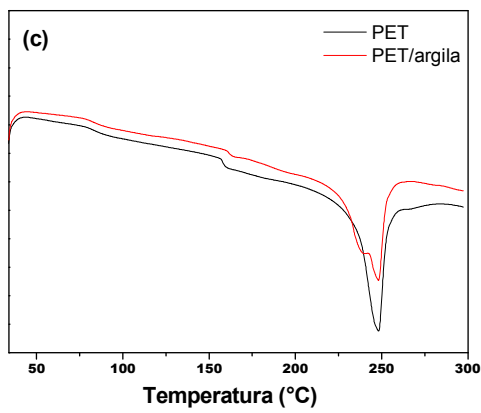
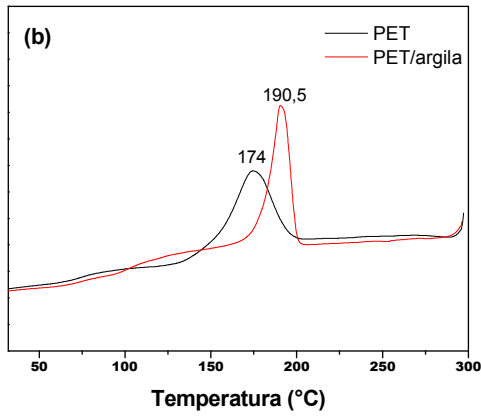
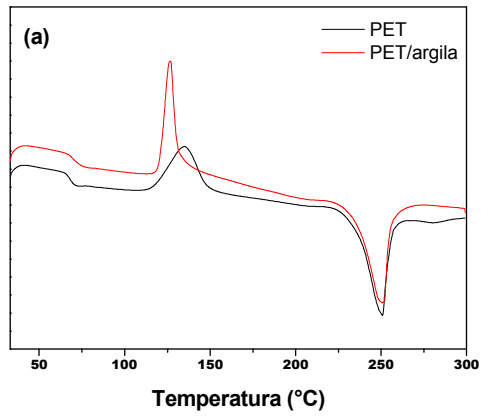


Figura 5.18 - Curvas de DSC para o PET e Híbrido PET/argila com teor de 1% de carga. (a) aquecimento, (b) resfriamento e (c) reauecimento.

Os pequenos valores obtidos no ensaio de DSC para os graus de cristalinidade das amostras sugerem que tanto o PET como o híbrido PET/argila são predominantemente amorfos. Já os espectros de DRX apresentados na Figura 5.19, sugerem ausência de cristalinidade. As análises de DRX foram feitas para o PET puro e para os híbridos com teores de argila de 1, 3 e 5%. Em todas as situações, entre 10° e 30°, se observa apenas uma banda larga característica de polímeros amorfos. Os picos observados abaixo de 10° para os híbridos são referentes ao espaçamento basal da argila (conforme será explicado adiante) e, assim, estão relacionados à estrutura cristalina da carga e não da matriz de PET. Para o presente estudo, os valores de DRX são mais coerentes com o estado natural dos corpos de prova analisados em condições de ESC, visto se tratar de uma análise realizada diretamente na superfície da amostra e sem interferência de temperatura. Assim, pode-se dizer que nas condições de processamento utilizadas se obteve material amorfo, tanto para o PET puro quanto para os híbridos PET/argila.

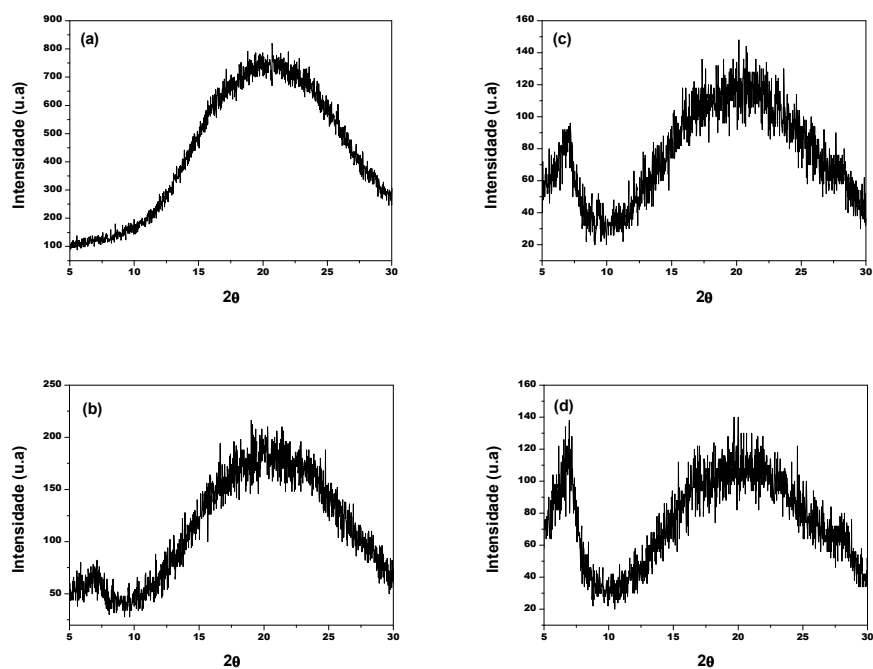


Figura 5.19 – Espectros de DRX para o PET puro (a) e para os híbridos com teores de argila de (b) 1%, (c) 3% e (d) 5%.

Para que se pudesse verificar se a secagem prévia da argila influenciaria nas propriedades dos híbridos PET/argila que seriam formados, se utilizou duas condições diferentes (60°C/6h e 110°C/24h) para secar a argila antes de incorporá-la ao polímero. Esse estudo foi realizado apenas com híbridos com teor nominal de 1% de argila e verificou-se que exerce considerável influência nas propriedades (conforme será mostrado adiante). Para obter os híbridos com 3 e 5% de argila (e assim avaliar a influencia do teor de carga nas propriedades do material), se utilizou apenas a condição de secagem de 110°C/24h, uma vez que a análise termogravimétrica demonstrou que a temperatura de 60°C foi insuficiente para retirar a umidade da argila. Os espectros de DRX desses materiais podem ser comparados na Figura 5.20.

Pela monitoração da presença, forma, intensidade e posição do pico de DRX é possível fazer uma atribuição preliminar a cerca da estrutura ou morfologia de híbridos polímero/argila (Guanbari et. al, 2013). Em um espectro de DRX o pico de interesse na caracterização de híbridos polímero/argila, que indica o espaçamento basal (d_{001}) da argila, está entre 2° e 10° (Beatrice, 2008). O completo desaparecimento desse pico indica o estado de esfoliação. O deslocamento desse pico para um 2θ menor indica o estado de intercalação. O não deslocamento desse pico ou o deslocamento para um 2θ maior, indica o estado de agregação das lamelas de argila na forma não intercalada (Ray & Okamoto, 2003). Os espectros de DRX da argila Cloisite Na⁺ e dos híbridos PET/argila estão na Figura 5.20, com marcação da localização do pico de interesse. Fica evidenciada a obtenção de microcompósitos tanto para o híbrido obtido com a argila seca a 60°C por 6h (codificado como H1) quanto para os híbridos obtidos com a argila seca a 110°C por 24h (codificados como H2), uma vez que não houve deslocamento do pico em se comparando com o espectro da argila (Figura 5.20a).

A obtenção de microcompósito pode ter sido favorecida pelo fato de se ter utilizado uma argila natural, com pequena distancia interplanar basal, o que dificultou a penetração das cadeias poliméricas entre as suas camadas. Porém, a organofilização da argila parece não ser primordial para obtenção de nanocompósitos intercalados e/ou esfoliados, uma vez que se encontra estudo

em que se obtém esse tipo de híbrido com a argila natural (Calcagno, 2007). Os oxigênios presentes na superfície externa do argilomineral são compatíveis com polímeros contendo grupos funcionais polares (Sánchez-Solís et al, 2004), como o PET, e assim pode haver interações com a argila mesmo em seu estado natural, conforme observado por Calcagno et al. (2007) que relatam a obtenção de morfologia esfoliada ao utilizar montmorilonita sódica (Cloisite Na⁺) em matriz de PET. Segundo os autores, a interação polímero-argila e as condições de processamento são suficientes para quebrar a organização lamelar e dispersar a argila na matriz polimérica, obviamente as condições utilizadas no presente estudo não foram suficientes para obter tal feito.

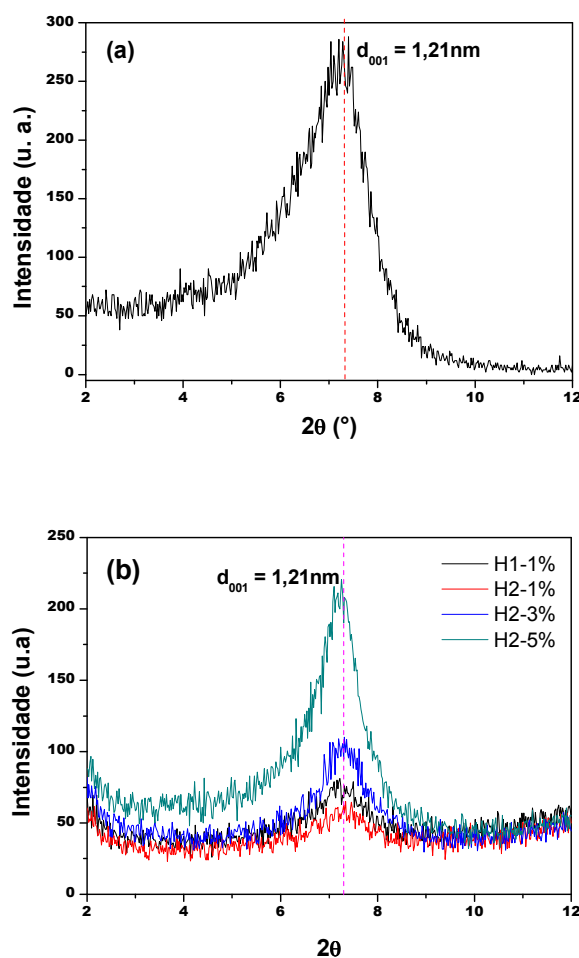


Figura 5.20 - Espectros de DRX da argila pura (a) e dos híbridos PET/argila com teores de 1, 3 e 5% (b).

5.2.2 Influência da Morfologia

5.2.2.1 Avaliação em Tensão-Deformação

Os resultados sugerem que o tempo e temperatura de secagem da argila podem interferir de forma significativa na sua interação com o polímero. Para os híbridos com 1% de argila (obtidos com a argila previamente seca em diferentes condições) observa-se intensidade de picos de difração diferenciada (Figura 5.20b), o que é um indicativo de diferenças morfológicas entre eles, uma vez que a intensidade do pico está relacionada com a regularidade do empilhamento das lamelas de argila (Guanbari et al., 2013), considerando a mesma quantidade de carga. Quando se trata de teores diferenciados, quanto maior o teor de carga mais definido o pico de difração (conforme observado para os híbridos com 3 e 5% de argila – Figura 5.20b). Assim, pode-se considerar que o híbrido H2-1% (obtido com a argila seca a 110°C/24h), por apresentar intensidade de pico menor que o híbrido H1-1% (obtido com a argila seca a 60°C/6h), possivelmente apresente lamelas de argila com empilhamento mais desordenado, o que pode conferir maior área de contato com a matriz polimérica. Tal suposição é reforçada pelas diferenças apresentadas entre as propriedades mecânicas de ambos os materiais (mostradas adiante na Figura 5.21).

As Figuras 5.21-5.23 e Tabela 5.11 mostram a influência da morfologia nas propriedades mecânicas dos híbridos como também na resistência ao *stress cracking* desses materiais em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. Observa-se que a incorporação de 1% de argila diminui em cerca de 10% a resistência à tração do PET, tanto na ausência como na presença do fluido agressivo. Os efeitos da ação combinada da tensão mecânica e fluido agressivo é a perda notável de propriedades mecânicas. Na presença da solução alcalina, tanto o PET quanto os híbridos PET/argila apresentaram falha catastrófica com pequenos níveis de deformação, sendo a diminuição nos valores de resistência mecânica de aproximadamente 40% e 50% para o PET e os híbridos, respectivamente (Figura 5.21a). A ruptura para os híbridos ocorre tendencialmente na interface da região em estricção, com

aspecto semelhante a rasgamento por decoesão de partículas (Figuras 5.22 e 5.23). Já em relação a capacidade de deformação do PET, observa-se que a incorporação de argila fragiliza o material e que essa fragilização varia com a morfologia obtida (Figura 5.21b). A deformação máxima do PET em estudo é superior a 400%, diminuindo para aproximadamente 160% quando se incorpora argila e esta mantém um empilhamento ordenado de suas lamelas na forma agregada (híbrido H1-1%), caindo ainda mais esse valor para 30% quando se consegue certa desordem no empilhamento lamelar (híbrido H2-1%). De acordo com Carastan (2007), a presença de cargas microscópicas geralmente aumenta a rigidez do polímero através da redução da mobilidade das cadeias poliméricas. Não é de admirar que o híbrido H2-1% tenha apresentado ductilidade inferior ao híbrido H1-1%, considerando que possui cargas lamelares mais desordenadas, apresenta maior área de contato carga/matriz, logo a imobilização ocasionada pela argila é maior. Dessa forma os dados de propriedades mecânicas estão consistentes com os de DRX.

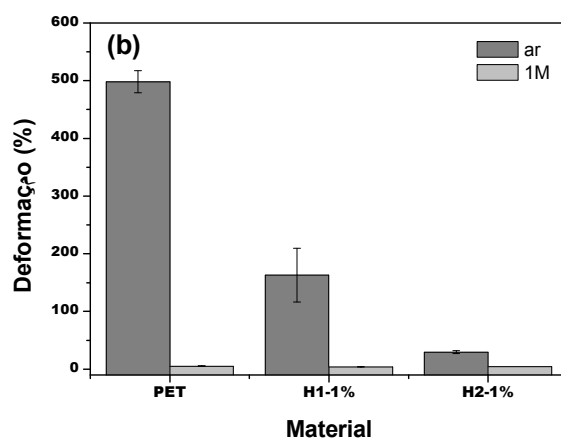
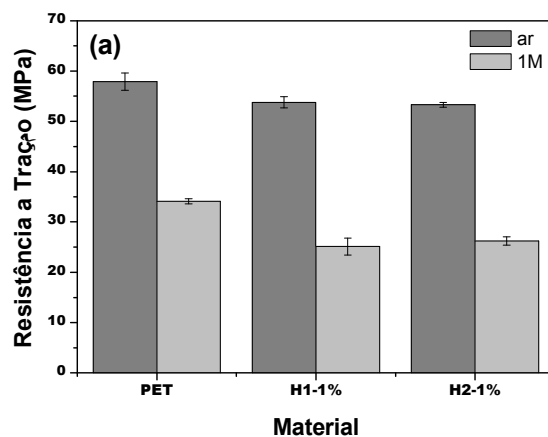


Figura 5.21 - Propriedades mecânicas do PET e dos híbridos PET/argila na ausência (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.

Tabela 5.11 - Propriedades mecânicas do PET e dos híbridos com 1% de argila na ausência e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.

	Material	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)
Ausência de solução	PET	57,9 ± 1,7	498 ± 19
	H1-1%	53,8 ± 1,1	163 ± 46
	H2-1%	53,3 ± 0,5	30 ± 2
Presença de solução 1M	PET	34,1 ± 0,5	< 5
	H1-1%	25,1 ± 1,7	< 5
	H2-1%	26,2 ± 0,8	< 5

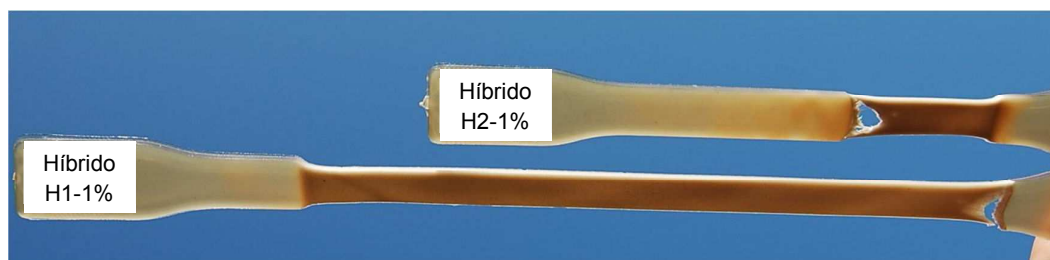


Figura 5.22 – Fotografia de corpos de prova submetidos ao ensaio de tração mostrando a diferença na deformação entre os híbridos H1-1% e H2-1%.

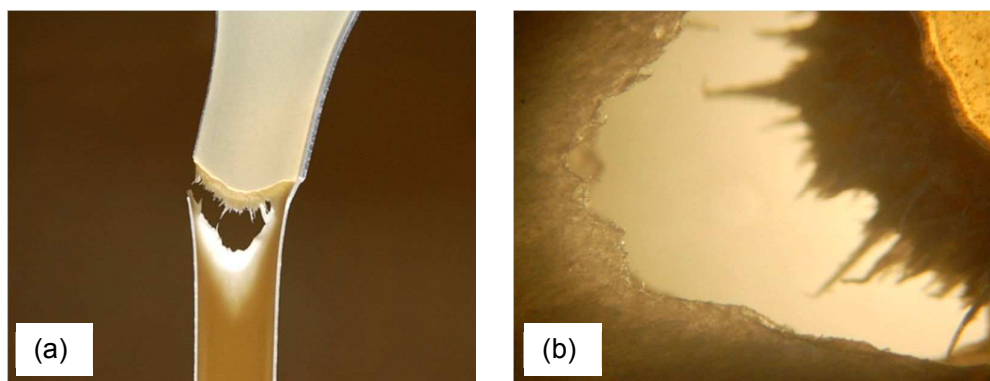


Figura 5.23 – Fotografia do comportamento de fratura em tração para os híbridos PET/argila (a) e ampliação da região de fratura por microscopia ótica (b).

5.2.2.2 Avaliação em Relaxação de Tensão

Primeiramente avaliou-se a influencia da argila na taxa de relaxação do PET em diferentes forças. Os resultados estão na Figura 5.24. Esperava-se que a presença de argila diminuísse a relaxação do PET, devido à restrição da mobilidade molecular. Porém, nenhum dos híbridos apresenta taxa de relaxação menor que o PET. Na literatura também se encontram estudos em que a incorporação de cargas em polímeros incrementa as propriedades de relaxação (Greco et al., 2012; Stan & Fetecau, 2013).

Em geral, a presença de cargas microscópicas aumenta a rigidez do polímero através da redução da mobilidade das cadeias poliméricas (Carastan,

2007). Mas para que isso ocorra é preciso que se tenha uma boa interação do polímero com a carga. De acordo com Beatrice (2008), quando as interações químicas são suficientemente fortes, os polímeros podem adotar conformação estirada e simultaneamente ser adsorvido pelas superfícies de várias lamelas de argila, e quanto maior a afinidade entre eles, maior a imobilização. Evidentemente, no presente estudo não ocorreu essa interação, conforme evidenciam os resultados de difração de raios-X (lamelas na forma não intercalada) e de propriedades mecânicas (interação superficial baixa). A baixa interação superficial explica o fato dos híbridos não apresentarem taxas inferiores ao PET, mas observa-se que eles também não apresentam taxas iguais ao PET, porém discretamente maiores. Isso pode ser um indicativo de que as partículas discretas de carga podem estar aumentando o fator de concentração de tensão (maior tensão localizada), resultando em maior relaxação. Nesse aspecto, pode-se sugerir que o híbrido H2-1%, que possivelmente possua menor regularidade no empilhamento das lamelas de argila e, conseqüentemente maior interação com o polímero, atua concentrando menos tensão que o híbrido H1-1%, logo apresenta menor relaxação.

Greco et al. (2012) também defendem que a interação entre nanocarga e polímero afeta significativamente a relaxação do material e consideram que uma interação fraca pode levar a uma intensificação da relaxação, e portanto, a uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g) do material quando nanocargas são adicionadas. No presente estudo os dados de DRX e propriedades mecânicas evidenciam que o híbrido H1-1% possui menor interação com o polímero que o híbrido H2-1%, logo as características de relaxação apresentadas por esses materiais estão coerentes com as considerações feitas por esses autores.

Outra possibilidade considerada por Greco et al. (2012) nos estudos realizados com copolímero de PET amorfo adicionado de argila organofílica, é que os incrementos na relaxação do material podem ser devidos ao modificador orgânico. Nesse aspecto, defendem que embora a ação da argila organofílica seja diminuir a mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica,

reduzindo a entalpia e volume de relaxação abaixo da T_g , o modificador orgânico pode contrabalançar este efeito por ser um composto de baixa massa molar caracterizado por uma temperatura de transição vítrea muito baixa, pode atuar como plastificante levando a uma diminuição da T_g e uma rápida relaxação estrutural do híbrido em comparação com a matriz pura. Mas no presente estudo não se utilizou argila organofílica, logo as maiores relaxações dos híbridos não podem ser atribuídas ao efeito plastificante da argila. A não ser que no híbrido H1-1% as moléculas de água remanescentes estejam provocando um efeito plastificante, uma vez que esse material apresentou maior relaxação e foi obtido com a argila seca previamente a 60°C , e essa temperatura, de acordo com a análise termogravimétrica, foi insuficiente para retirar a umidade da argila.

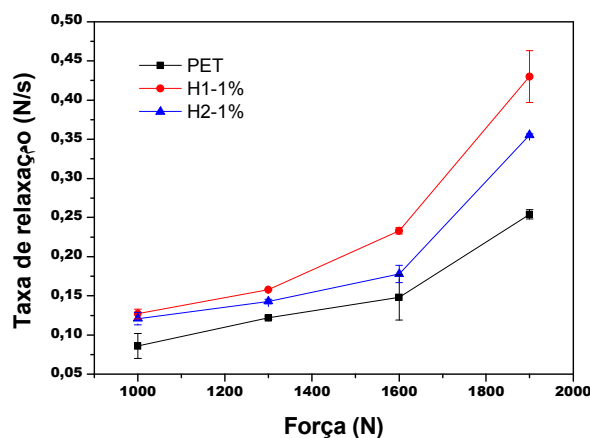


Figura 5.24 – Taxas de relaxação do PET e dos híbridos PET/argila em diferentes forças e na ausência de agentes de ESC.

Como evidenciado no capítulo anterior, na presença de fluidos agressivos a taxa de relaxação do polímero pode ser relacionada à quantidade e a velocidade de propagação das trincas formadas. Na Figura 5.25 e Tabelas 5.12 e 5.13 tem-se as taxas de relaxação dos materiais em contato com concentrações de 0,25; 1 e 3M de NaOH, sob as forças iniciais de 1300 e 1600N. Os fissuramentos correspondentes podem ser visualizados nas Figuras

5.26 e 5.27. Observa-se que as taxas de relaxação dos materiais estudados aumentam com a concentração das soluções empregadas. Em relação à força utilizada só ocorre incremento nas taxas quando se utilizam as concentrações de 0,25 e 1M (Figura 5.25a-b). Com a concentração de 3M o incremento da taxa com a força ocorre apenas para o PET puro (Figura 5.25c). Em tensões mais baixas, os híbridos PET/argila exibem maiores taxas de relaxação que o PET puro, sendo maior para o híbrido H1-1% com as concentrações de 0,25 e 3M (Figura 5.25a,c), sugerindo que a argila na forma agregada e ordenada favorece uma maior concentração de tensão, o que causa uma maior deformação plástica local à frente da trinca durante a propagação, resultando em relaxações maiores, mesmo nos casos que a formação de trincas é menor (conforme pode ser visualizado na Figura 5.26d). Já a argila com empilhamento de lamelas mais desordenado possivelmente favoreça uma menor concentração de tensão, com conseqüente redução na velocidade de propagação das trincas formadas, dando margem para a nucleação de mais trincas. Isso explicaria o fato do híbrido H2-1% fraturar com maior grau de fissuramento superficial em comparação com o híbrido H1-1%, mesmo nos casos que apresentam relaxação semelhante (conforme pode ser visualizado na Figura 5.26e,h). Com a concentração de 3M a notável relaxação também é refletida no fissuramento superficial das amostras (Figuras 5.25c e 5.26f), sugerindo que a relaxação é resultado tanto da concentração de tensão quanto da nucleação de trincas favorecida por essa concentração. Em tensões mais elevadas, em que normalmente os efeitos de ESC são maximizados, os híbridos exibiram menor relaxação que o PET puro (Figura 5.25a,c), mostrando-se mais resistentes. A resistência é mais notável para o híbrido H2-1% na presença da concentração mais agressiva (3M), sugerindo que o efeito de barreira ao fluido de ESC pode ser conseguido com uma maior interação da carga com o polímero.

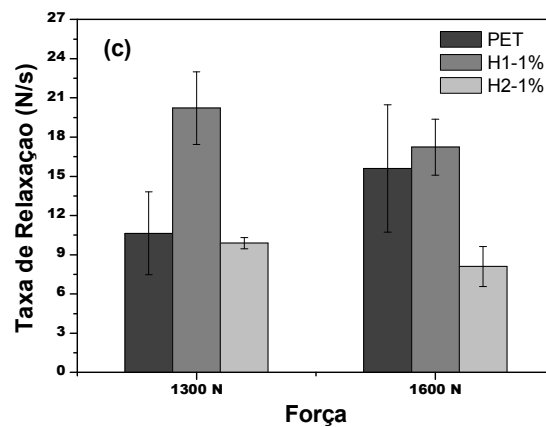
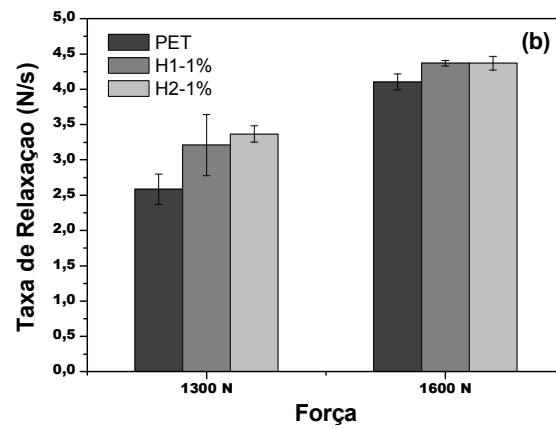
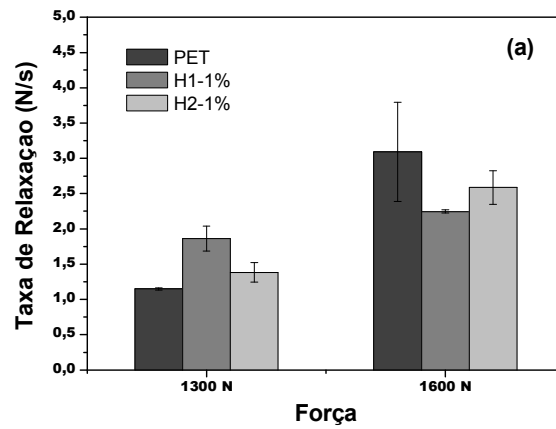


Figura 5.25 – Taxa de relaxação do PET e dos híbridos com 1% de argila nas forças de 1300 e 1600N e sob soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M, (b)1M e (c) 3M.

Tabela 5.12 – Taxas de relaxação do PET e dos híbridos, com teor de 1% de argila, na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1300N.

Concentração	Taxa de Relaxação (N/s)		
	PET	Híbrido H1-1%	Híbrido H2-1%
0	0,122 ± 0,002	0,158 ± 0,001	0,143 ± 0,003
0,25M	1,148 ± 0,015	1,861 ± 0,175	1,383 ± 0,140
1M	2,584 ± 0,213	3,211 ± 0,433	3,366 ± 0,115
3M	10,647 ± 3,171	20,211 ± 2,767	9,884 ± 0,421

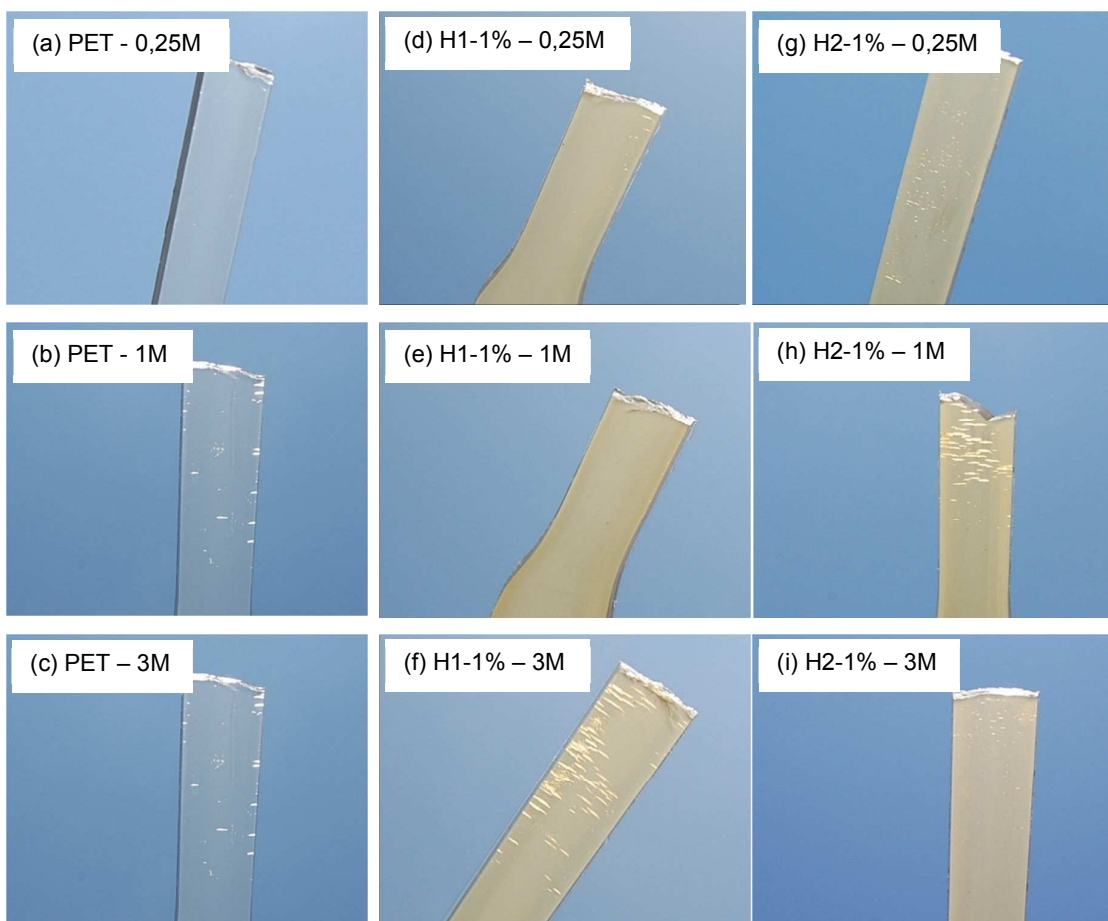


Figura 5.26 – Comparação entre os fissuramentos visualizados no PET e nos híbridos com 1% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1300N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.

Tabela 5.13 – Taxas de relaxação do PET e dos híbridos, com teor de 1% de argila, na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1600N.

Concentração	Taxa de Relaxação (N/s)		
	PET	Híbrido H1-1%	Híbrido H2-1%
0	0,148 ± 0,029	0,233 ± 0,004	0,178 ± 0,011
0,25M	3,092 ± 0,702	2,246 ± 0,022	2,587 ± 0,237
1M	4,104 ± 0,115	4,371 ± 0,038	4,368 ± 0,096
3M	15,602 ± 4,869	17,235 ± 2,139	8,105 ± 1,536

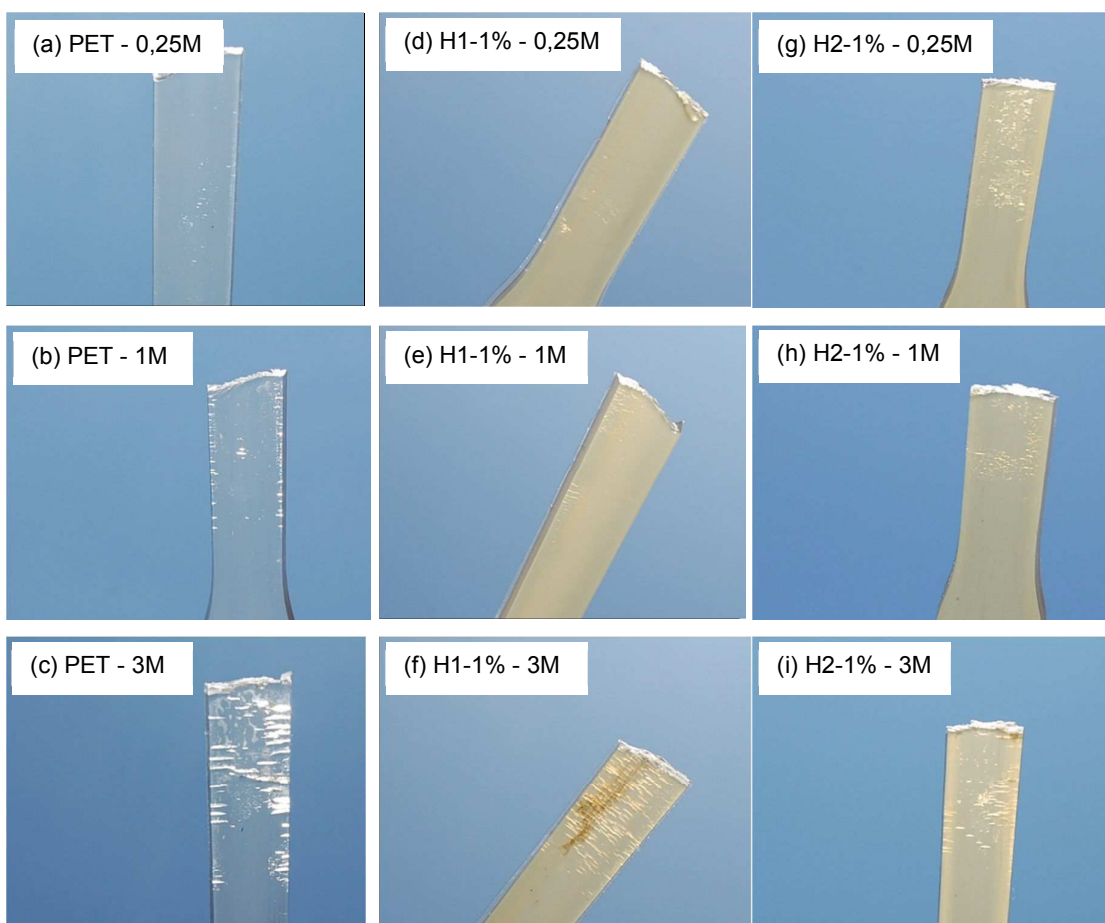


Figura 5.27 – Comparação entre os fissuramentos visualizados no PET e nos híbridos com 1% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1600N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.

5.2.3 Influência do Teor de Carga

5.2.3.1 Avaliação em Tensão-Deformação

Como mencionado anteriormente, devido à condição de secagem da argila na temperatura de 60°C por 24h ter sido insuficiente para retirar a umidade do material e por ter favorecido a obtenção de híbrido com menor interação carga-matriz, e visto que o híbrido H2-1%, obtido com a argila seca a 110°C por 24h, apresentou uma melhor interação superficial, escolheu-se obter os híbridos com 3 e 5% de argila nas mesmas condições do híbrido H2-1%, para realizar a análise da influência do teor de carga na falha por ESC. As propriedades mecânicas desses materiais podem ser comparadas na Figura 5.28 e Tabela 5.14.

O aumento no teor de carga praticamente não alterou a resistência do PET, pois os valores obtidos com 3% e 5% são semelhantes ao de 1% (Figura 5.28a) e, assim sendo, representam uma diminuição de cerca de 10% na resistência do material quando na ausência de ambiente agressivo (conforme mostrado anteriormente - Figura 5.21). Na presença de fluido agressivo também não se observa influência considerável com o aumento no teor de argila, pois todos os híbridos são afetados de forma semelhante. Considerando o desvio-padrão, a diminuição da resistência tênsil dos híbridos em contato com a solução 1M foi em torno de 50%, independentemente do teor de argila. Por outro lado, a ductilidade do material, como era de se esperar, diminuiu com o aumento da quantidade de argila (Figuras 5.28b e 5.29). Na figura 5.29 também se observa que a coloração dos materiais é dependente do teor de carga empregado. A argila utilizada no presente estudo possui uma cor creme clara, semelhante à apresentada pelo híbrido H2-1%, a medida que se aumenta o teor de argila a cor é intensificada e a opacidade dos materiais aumenta. A alteração na transparência do material híbrido se deve, obviamente, ao espalhamento de luz proporcionado pela fase argila. De acordo com Callister & Rethwisch (2012), a dispersão dos feixes de luz em materiais bifásicos ocorre na fronteira entre as duas fases devido a diferenças no índice de refração das fases.

Tabela 5.14 - Propriedades mecânicas de híbridos com 1, 3 e 5% de argila na ausência e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.

	Material	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)
Ausência de agentes de ESC	H2-1%	53,3 ± 0,5	30 ± 2,3
	H2-3%	50,8 ± 1,0	18 ± 5,2
	H2-5%	50,9 ± 4,1	11 ± 0,5
Presença de solução 1M	H2-1%	26,2 ± 0,8	4,6 ± 0,1
	H2-3%	21,7 ± 0,7	3,7 ± 0,2
	H2-5%	26,1 ± 3,2	3,9 ± 0,2

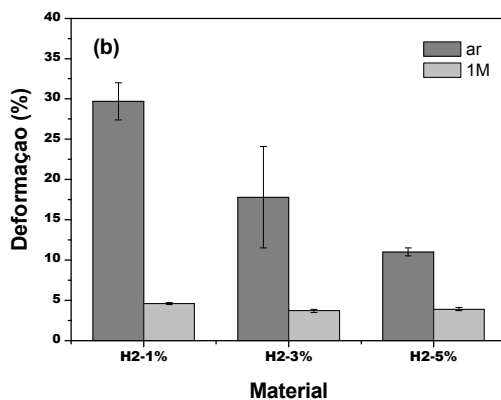
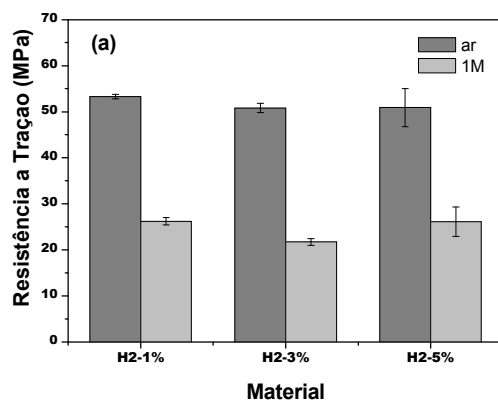


Figura 5.28 – Propriedades mecânicas de híbridos com teores de argila de 1, 3 e 5%, na ausência de agentes de ESC (ar) e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.

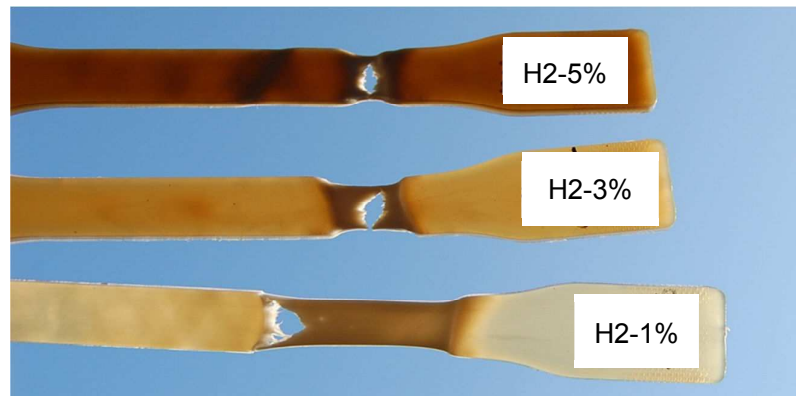


Figura 5.29 - Fotografia de corpos de prova submetidos ao ensaio de tração mostrando a influência do teor de argila na deformação do PET.

5.2.3.2 Avaliação em Relaxação de Tensão

Na Figura 5.30 estão os resultados de relaxação dos híbridos, com teores de 1, 3 e 5% de argila, na ausência de agentes de ESC e em diferentes forças. Foi argumentado anteriormente que, nessas condições, o aumento na taxa de relaxação dos híbridos estaria relacionado à concentração de tensão promovida pela carga. Esse argumento é reforçado com os resultados apresentados na Figura 5.30. Observa-se que, em situação de maior solicitação mecânica, o incremento no teor de argila ocasiona incremento nas taxas de relaxação, estabelecendo, assim, uma correlação com a concentração de tensão. Já é sabido que matrizes com carga de baixa adesão superficial possuem maiores tensões internas e em situação de solicitação mecânica, a tensão é maximizada na interface matriz-carga. Assim, era de se esperar que maiores teores de carga proporcionassem maiores concentrações de tensão interna nos híbridos (uma vez que possuem morfologia de microcompósitos), sendo assim, o aumento proporcional na taxa de relaxação só pode estar ligada a esse fato. Observa-se ainda na Figura 5.30 que teores superiores a 1% apresentam relaxação semelhante até certo nível de carga (1600N), sugerindo que pode haver uma tensão crítica para a concentração de tensão, abaixo da qual a quantidade de argila empregada como carga exerce pouca influência.

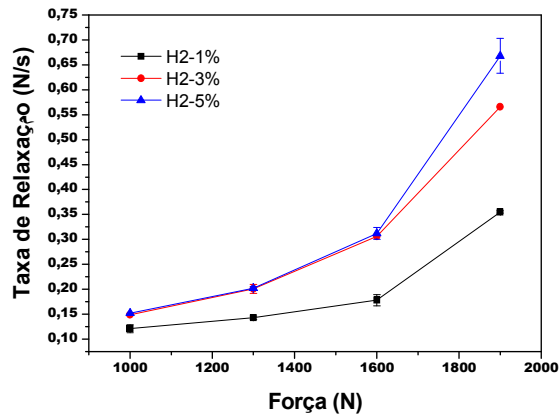


Figura 5.30 – Taxas de relaxação dos híbridos com teores de 1,3 e 5% de argila em diferentes forças e na ausência de agentes de ESC.

Os resultados para a taxa de relaxação na presença de soluções aquosas de NaOH estão na Figura 5.31 e Tabelas 5.15 e 5.16. Os fissuramentos decorrentes podem ser visualizados nas Figuras 5.32 e 5.33. Observa-se que a taxa de relaxação aumenta com a força aplicada e com a concentração de NaOH para os híbridos estudados quando na presença das concentrações de 0,25 e 1M (Figura 5.31a-b). Tal efeito era o esperado, uma vez que a ação conjunta da tensão mecânica e fluido agressivo ocasiona a formação e propagação de crazes e nesse processo ocorre liberação de energia, devido à plastificação localizada, reduzindo a força aplicada sob deformação constante, ou seja, aumentando a taxa de relaxação. Observa-se também que na presença das concentrações de 0,25 e 1M, os híbridos com maiores teores de argila apresentam maiores taxas de relaxação, sugerindo mais uma vez que as partículas de argila podem estar concentrando tensão. Essa concentração, obviamente, é intensificada quando maiores teores de carga estão presentes. Tal suposição é reforçada ao se analisar os fissuramentos provocados nos corpos de prova (Figuras 5.32 e 5.33). Como a taxa de relaxação está relacionada com as quantidades de trincas formadas e são visualizadas poucas fissuras nos corpos de prova fraturados (Figura 5.32d,e,g,h; Figura 5.33d,e,g,h), o que justificaria a maior relaxação seria a concentração de tensão, uma vez que maiores concentrações de tensão causaria maior deformação plástica local à frente da trinca durante a propagação, resultando em maiores relaxações. Com a concentração de 3M, apesar dos altos desvios, os híbridos com maiores teores de argila apresentam menor

relaxação, e esta não é maximizada com a tensão (Figura 5.31c), sugerindo um possível efeito de barreira ao fluido.

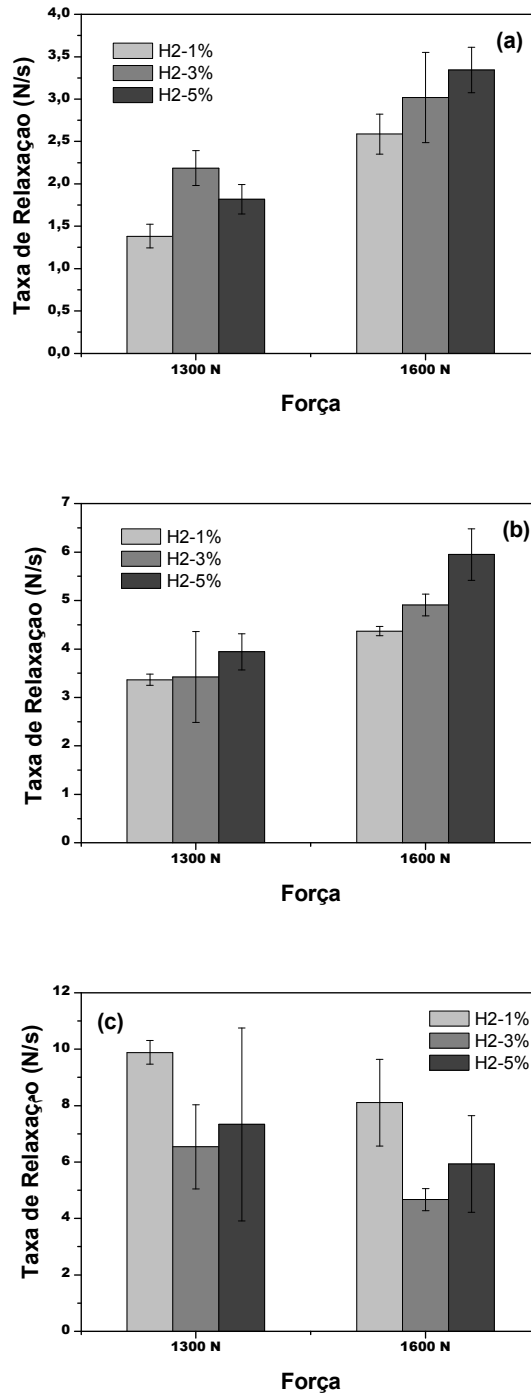


Figura 5.31 – Taxa de relaxação dos híbridos com teores de 1, 3 e 5% de argila nas forças de 1300 e 1600N e sob soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M, (b) 1M e (c) 3M.

Tabela 5.15 – Taxas de relaxação dos híbridos com teores de 1, 3 e 5% de argila na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1300N.

Concentração	Taxa de Relaxação (N/s)		
	H2-1%	H2-3%	H2-5%
0	0,143 ± 0,003	0,201 ± 0,009	0,202 ± 0,003
0,25M	1,383 ± 0,140	2,185 ± 0,206	1,817 ± 0,174
1M	3,366 ± 0,115	3,424 ± 0,938	3,941 ± 0,372
3M	9,884 ± 0,421	6,539 ± 1,498	7,338 ± 3,421

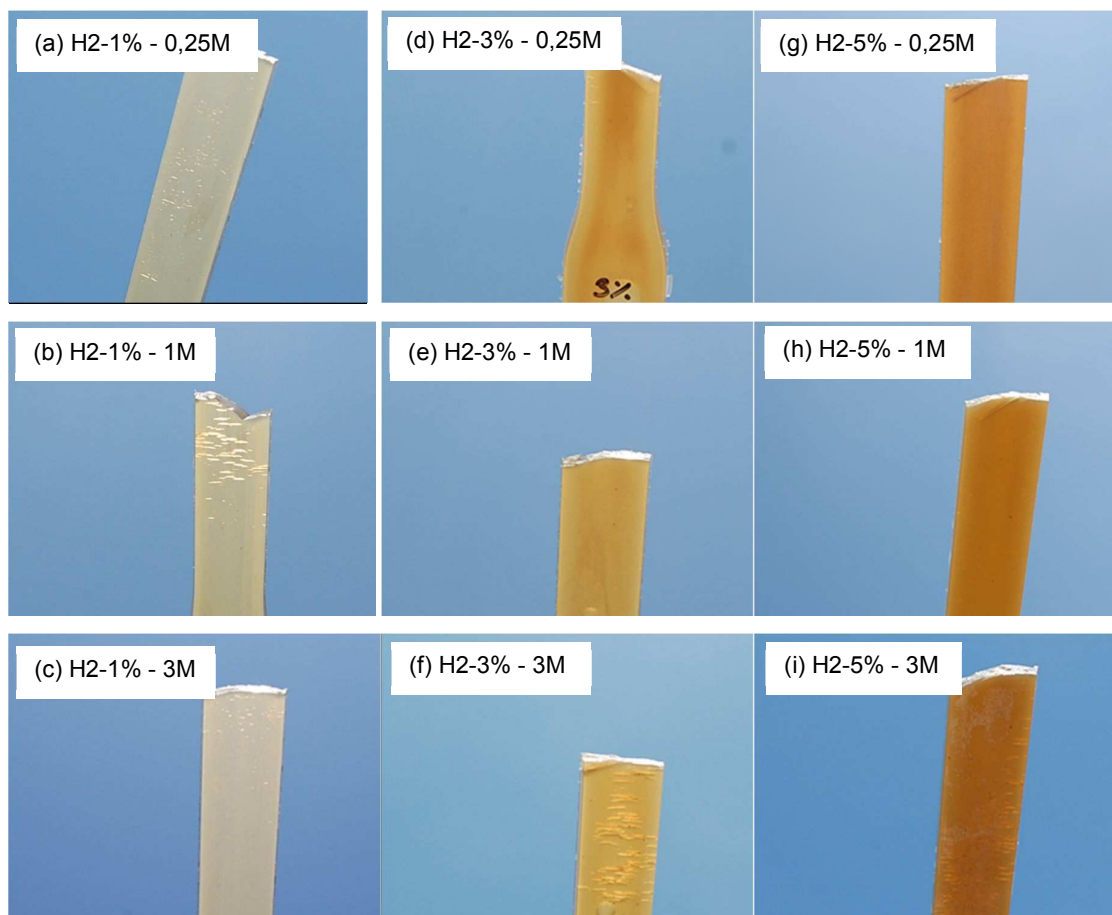


Figura 5.32 – Comparação entre os fissuramentos apresentados pelos híbridos com 1, 3 e 5% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1300N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.

Tabela 5.16 – Taxas de relaxação dos híbridos com teores de 1, 3 e 5% de argila na presença e ausência de soluções aquosas de hidróxido de sódio, testados na força de 1600N.

Concentração	Taxa de Relaxação (N/s)		
	H2-1%	H2-3%	H2-5%
0	0,178 ± 0,011	0,306 ± 0,009	0,312 ± 0,012
0,25M	2,587 ± 0,237	3,019 ± 0,531	3,343 ± 0,269
1M	4,368 ± 0,096	4,908 ± 0,224	5,949 ± 0,529
3M	8,105 ± 1,536	4,664 ± 0,396	5,934 ± 1,714

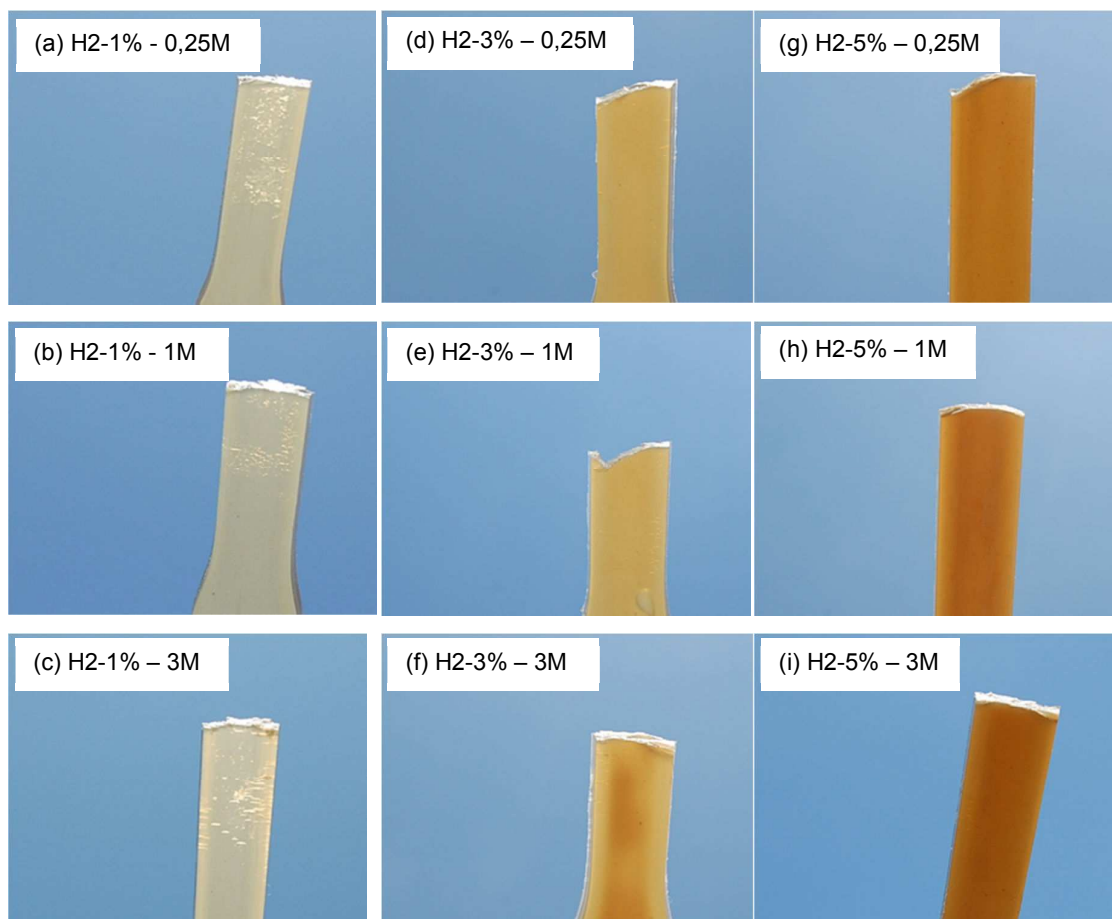


Figura 5.33 – Comparação entre os fissuramentos apresentados pelos híbridos com 1, 3 e 5% de argila após ensaio de relaxação de tensão na força inicial de 1600N e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25; 1 e 3M.

5.2.4 Influência na Degradação do Polímero

Como a literatura menciona que a argila pode provocar a degradação da matriz polimérica (Davis et al., 2002; Xu et al., 2009; Bikiaris, 2011) e como também se menciona a degradação do PET na presença de soluções alcalinas (Moskala, 1998; Morrison et al., 2008; Teófilo et al., 2010), não se poderia deixar de investigar a ação conjunta de argila e soluções agressivas na degradação do polímero.

Com o objetivo de verificar a influência da argila na degradação do polímero sob longos períodos de exposição às soluções causadoras de ESC, como também no processo de absorção de solução pelo PET, foram realizadas medidas de variação de massa em corpos de prova do híbrido PET/argila em função do tempo de submersão em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. De acordo com Moskala (1998), um material polimérico em contato com fluidos pode sofrer, entre outras alterações, ganho de massa, caso o polímero absorva o fluido; perda de massa, se o polímero for degradado pelo fluido ou se este extrai moléculas de baixa massa molar do polímero e, caso o fluido seja um bom solvente, ainda pode ocorrer dissolução.

Os resultados da variação de massa em função do tempo de submersão em diferentes concentrações de solução alcalina estão mostrados na Figura 5.34. Para essa análise se utilizou o híbrido com teor de argila de 1% (Híbrido H1-1%). Observa-se ganho de massa (~0,4%) ao fim dos 92 dias de submersão apenas com concentrações inferiores a 0,75M. Nas demais concentrações a perda de massa já começa a ocorrer após o primeiro dia de submersão, chegando ao fim dos 92 dias a cerca de 1,5% e 4,5% para as amostras em contato com 0,75M e 1M, respectivamente (Figura 5.34a), e na faixa de 17-32% em concentrações superiores (Figura 5.34b). Um comparativo com o PET puro é demonstrado na Figura 5.35 com as concentrações de 0,1; 1 e 3M. Observa-se um diferencial em relação a concentrações muito baixas, fornecendo incremento de massa para o híbrido não apenas no primeiro dia de submersão, mas durante todo o tempo de 92 dias. Coincidentemente, o percentual de ganho para o híbrido PET/argila foi o mesmo percentual de perda para o PET puro – cerca de 0,4% (Figura 5.35a). Para as demais

concentrações o híbrido apresenta perda de massa consideravelmente maior que o PET puro (Figura 5.35b-c), indicando que a presença de carga pode acelerar o processo degradativo do polímero em contato com fluidos agressivos.

Mesmo na ausência de fluidos agressivos, há relatos de que carga argilosa acelera a degradação da matriz de PET. Bikiaris (2011) enfatiza que polímeros sintetizados por reação em etapas, como é o caso do PET, em sua maioria possuem grupos reativos que podem interagir com a superfície de nanopartículas inorgânicas, podendo conferir maior adesão interfacial e maiores graus de dispersão, o que geralmente conduz a melhorias de propriedades, mas que em híbridos com argila montmorilonítica os resultados são conflitantes e relatos de degradação acelerada também são reportados. Um exemplo dessa situação pode ser encontrado nos estudos de Xu et al. (2009), em que híbridos com maiores graus de dispersão da argila sofreram degradação mais acentuada. Os autores atribuíram esse fato à maior área de contato do polímero com os sítios catalizadores da degradação presentes na argila. Tais sítios na situação estudada, segundo os autores, foram os grupos hidroxilas presentes nas arestas das argilas e o sal alquil amônio ligado à sua superfície. Bikiaris (2011) também atribui aos grupos hidroxila das plaquetas de argila a ação de provocar maior degradação térmica na matriz de PET. Ânions hidroxila são responsáveis pela cisão hidrolítica de ligações éster nas moléculas de PET (Donelli et al, 2010).

De acordo com Bär (2008), os sítios catalizadores de degradação presentes na argila podem ser decorrentes tanto dos grupos hidroxila, os quais são fortemente ácidos no vértice da camada do silicato, como de íons de metais de transição que não foram trocados no interior das galerias ou de defeitos cristalográficos entre as camadas.

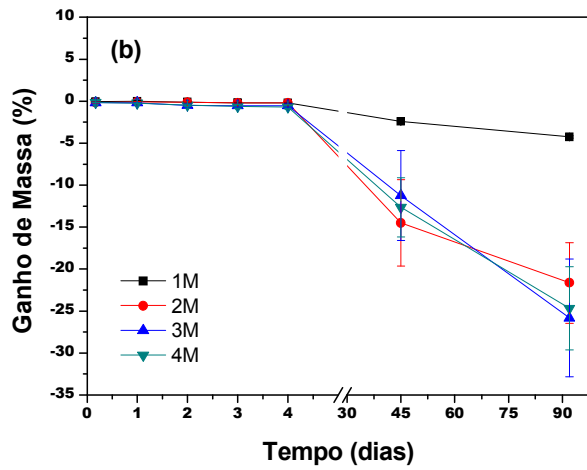
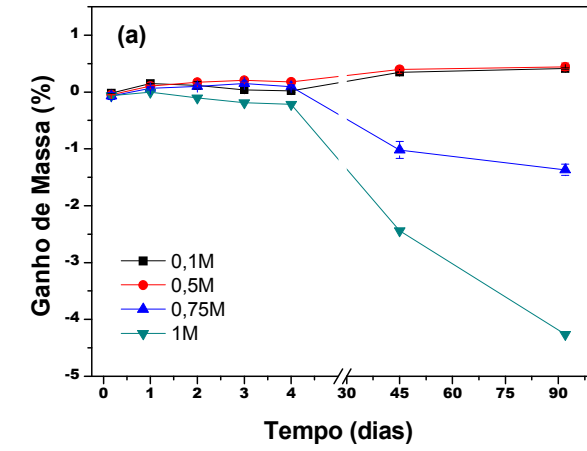


Figura 5.34 - Variação de massa do híbrido PET/argila, com teor de 1% de carga, em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH.

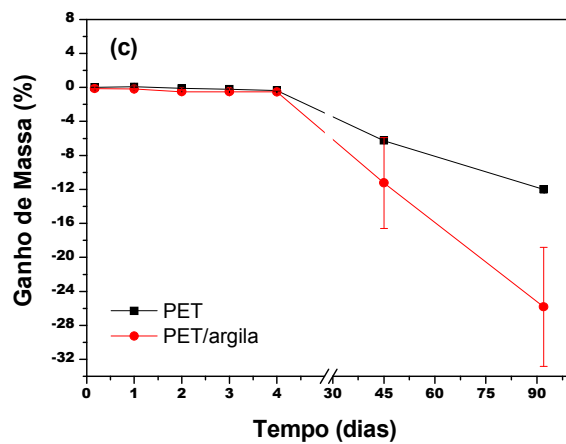
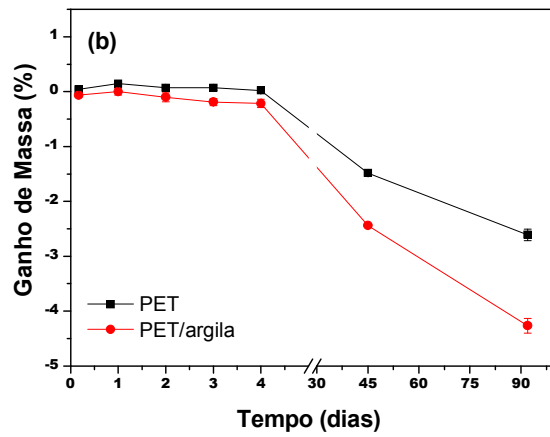
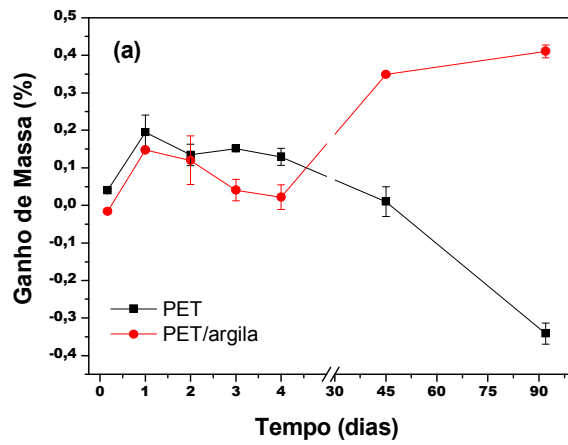


Figura 5.35 – Comparação entre a variação de massa do PET puro e do híbrido PET/argila, com teor de 1% de carga, em soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,1M, (b) 1M e (c) 3M.

Já foi verificado que durante os ensaios de ESC as soluções aquosas de hidróxido de sódio atacam quimicamente o PET, reduzindo significativamente sua massa molar (Teófilo et al., 2010). Anteriormente foi mostrado que a quantidade e concentração da solução, a tensão mecânica e o tempo de exposição influenciam nesse processo degradativo (Tabela 5.3 e Figura 5.16) e ficou evidenciado que a presença de argila favorece ainda mais a degradação (Figura 5.35). Então para verificar a influencia da argila foram realizadas medidas de viscosidade para determinação da massa molar do híbrido H1-1% após o ensaio de ESC. Os dados estão na Tabela 5.17. Observa-se que, diferentemente do PET puro, não há variação considerável com a força aplicada, apenas com a concentração. Na presença da solução 1M ocorre uma diminuição de apenas 3% na massa molar do polímero, indicando que a presença de argila de certa forma impede um ataque químico mais pronunciado com essa concentração (possivelmente por alterar a interação fluido-polímero). Por outro lado, em concentrações mais elevadas o efeito é de pronunciamento do ataque químico, pois quando se utiliza a concentração de 3M a massa molar diminui drasticamente – cerca de 43%.

Tabela 5.17 – Massa molar ponderal média do híbrido com 1% de argila submetido ao ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com solução aquosa de NaOH nas concentrações de 1 e 3M.

Força (N)	M_w	
	1M	3M
1300	27.450 ± 141	16.070 ± 257
1600	27.710 ± 158	16.350 ± 170

PET/CL na ausência de soluções: $M_w = 28.410 \pm 176$

As Tabelas 5.18 e 5.19 mostram um comparativo entre as massas molares do PET puro e do híbrido com 1% de argila avaliando a influencia da força e da concentração, respectivamente. Observa-se que para o híbrido PET/argila não ocorrem alterações significativas com o aumento da tensão

mecânica, ao passo que para o PET puro o aumento na tensão ocasiona um incremento de aproximadamente 13% no ataque químico (Tabela 5.18). East & Rahman (1999) também destacaram a influência da tensão mecânica na degradação de polímeros ao observar que a hidrólise do PET foi acelerada pela aplicação de tensão. Segundo esses autores a presença de grupos carboxila e hidroxila contribuem para a hidrofiliçidade da superfície do PET.

Em relação à concentração da solução, observa-se que ambos os materiais são fortemente influenciados, sendo essa influência ainda mais significativa para o híbrido PET/argila. Para o PET puro o aumento na concentração favorece um incremento de 32% na degradação, ao passo que para o híbrido o incremento é de 41% (Tabela 5.19), indicando que a argila favorece o processo degradativo da matriz em contato com elevadas concentrações de solução alcalina. Quanto maior a concentração da solução, maior a quantidade de grupos hidroxila que se somam aos já existentes nas plaquetas da argila para favorecer o ataque químico da matriz polimérica, uma vez que esses grupos são considerados catalisadores da degradação do PET (East & Rahman, 1999; Bär, 2008; Xu et al., 2009; Bikiaris, 2011).

Na degradação do PET em contato com soluções aquosas de NaOH, a ligação ester disponível na superfície é quebrada e sal carbonato de sódio e álcool (etanol-1, 2-diol) são formados (Hadjizadeh et al., 2010). Os ânions hidroxila é que são responsáveis pela cisão hidrolítica das ligações éster e o ataque alcalino ocorre nas superfícies expostas ao líquido, porque compostos altamente ionizados, tal como hidróxido de sódio aquoso, não conseguem difundir em demasia na massa polimérica (Donelli et al.,2010).

Tabela 5.18 – Influência da força aplicada no ensaio de relaxação de tensão na degradação do PET e do híbrido com1% de argila, em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.

Material	M_w	
	1300N	1600N
PET	30.340 ± 293	25.970 ± 189
PET/argila	27.450 ± 141	27.710 ± 158

Tabela 5.19 – Influência da concentração da solução aquosa de NaOH na degradação do PET e do híbrido com 1% de argila, durante ensaio de relaxação de tensão na força de 1600N.

Material	M_w	
	1M	3M
PET	25.970 ± 189	17.640 ± 110
PET/argila	27.710 ± 158	16.350 ± 170

5.2.5 Conclusões Preliminares

- ❖ As condições de secagem da argila, antes de incorporá-la ao PET, influenciaram na morfologia dos híbridos obtidos. Secagem mais eficiente da nanocarga favoreceu a formação de microcompósitos com maior interação interfacial.
- ❖ A presença de argila diminui drasticamente a ductilidade do polímero e essa diminuição é função da morfologia e do teor de carga. A concentração de tensão pela nanocarga também é dependente desses fatores.
- ❖ Microcompósitos PET/argila com maiores teores de carga e/ou com maior ordenação no empilhamento das lamelas de argila apresentaram maiores concentrações de tensão e, conseqüentemente, rápida propagação de trincas e menores fissuramentos superficiais.
- ❖ Empilhamento mais desordenado das lamelas de argila nos microcompósitos a base de PET, teve o efeito de provocar menor concentração de tensão, porém favoreceu a nucleação de mais trincas, sugerindo que o efeito de barreira ao fluido não foi efetivo.
- ❖ Em baixas concentrações de solução alcalina o ataque químico é menos pronunciado para o PET com argila, ao passo que em elevadas concentrações a argila favorece um maior ataque químico, mesmo que o efeito da tensão mecânica durante o processo degradativo seja minimizado.

5.3 Capítulo III - Uso de Emissão Acústica na Análise da Falha por ESC

5.3.1 Acompanhamento por EA em tensão-deformação

5.3.1.1 PET puro

O acompanhamento por emissão acústica na falha por ESC do PET foi feito sob tração fazendo uso de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25 e 1M.

Uma característica do ESC é induzir a mudança no modo de falha de fratura dúctil em níveis consideráveis de tensão para fratura frágil em níveis baixos de tensão (Hinksman et al., 2000). Isso pode ser observado nos resultados de propriedades mecânicas apresentados na Tabela 5.20, em que concentrações pequenas de agente agressivo já são suficientes para alterar drasticamente a ductilidade do polímero e diminuir a resistência do material em cerca de 25%. Quando se aumenta a concentração obtém-se uma redução ainda maior nas propriedades mecânicas. As mudanças ocasionadas no material com a tensão mecânica e o agente de ESC foram monitoradas por emissão acústica e o registro de atividades para os casos estudados serão demonstrados adiante.

Tabela 5.20 - Propriedades mecânicas do PET na ausência (ar) e na presença de soluções aquosas de NaOH.

Material	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)
PET ar	60	> 400
PET 0,25M	45	5,6
PET 1M	33	4,5

A Figura 5.36 traz um exemplo de distribuição no tempo para as atividades de emissão acústica para o PET testado na ausência de agente agressivo. As atividades de emissão acústica começam discretamente em torno de 20 segundos (o que corresponde a uma deformação específica de 1,3% e tensão de 1,8MPa), com amplitudes inferiores a 40dB. Os hits se

intensificam em quantidade e amplitude por volta de 70 segundos (4,7% de deformação e tensão de 33MPa), e tal alteração possivelmente está relacionada com a deformação para formar as bandas de cisalhamento, uma vez que estas se tornam visíveis no corpo de prova no tempo de 90 segundos (6% de deformação e tensão aproximada de 50MPa) – a estricção ocorre cerca de 15 segundos após visualização das bandas de cisalhamento. Soares (2001) relata que, para aços inoxidáveis, também foi possível estabelecer uma boa correlação entre os sinais de EA e a formação de bandas de deslizamento.

No caso do PET puro, o intervalo de 70-105 segundos concentra a maior quantidade de “hits” para a maioria dos corpos de prova testados (“hit” é o sinal gerado pelos sensores – cada ponto no gráfico interpreta a máxima amplitude da forma de onda gerada no sensor). Após esse intervalo, a deformação segue normalmente sem muitos hits e com ausência de eventos, até que ocorra alguma alteração no processo como, por exemplo, nova região com tendência ao empescoamento (como demonstrado pelas atividades entre 600 e 800 segundos na Figura 5.36) ou ruptura do corpo de prova. Nesse contexto, “evento” significa que um sinal foi captado simultaneamente por mais de um sensor e teve sua posição definida, ou seja, é a localização de uma fonte de EA (Moura, 2012).

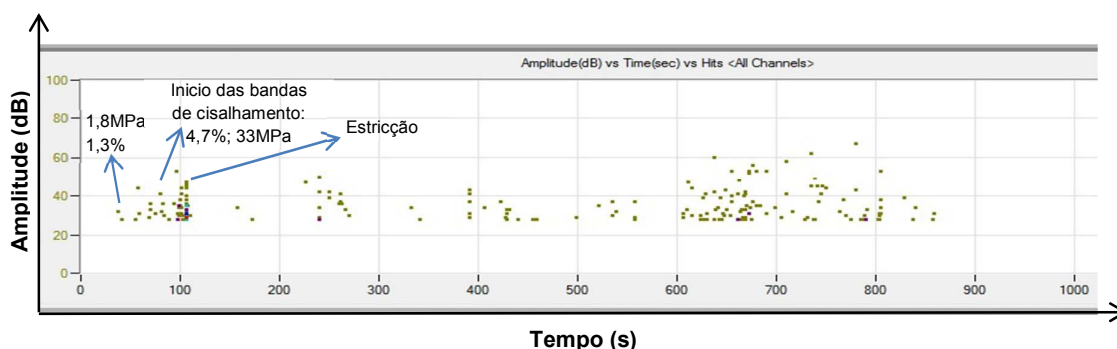


Figura 5.36 – Atividades de emissão acústica para o PET testado na ausência de agentes de ESC.

Na técnica de EA, também é possível acompanhar as energias geradas durante as deformações no corpo de prova, conforme exemplificado na Figura 5.37. Nesse tipo de gráfico quando a curva esta paralela ao eixo das abcissas

significa que se tem uma situação estável e sem propagação de defeito (a linearidade da curva é causada por sinais de mesma intensidade). Quando a curva se mostra exponencial ou com picos verticais aleatórios temos a indicação da degradação instável do material e/ou ruptura (Moura, 2012). A Figura 5.37a mostra as energias correspondentes para os hits gerados no gráfico apresentado na Figura 5.36, observa-se que os primeiros sinais de energia (em torno de 100s) coincidem com as bandas de deformação geradas no corpo de prova, após esse acontecimento tem-se certa constância na curva, demonstrando ausência de transformações no corpo de prova até cerca de 230s, prosseguindo com aumentos sucessivos de energia, demonstrando propagação de novos defeitos. Vale a pena ressaltar que curvas energéticas desse tipo para o PET na ausência de solução não ocorrem com frequência, geralmente se observa elevação de energia durante a formação das bandas de cisalhamento e estrição do corpo de prova, após isso os valores de energia são praticamente iguais até que ocorram transformações que culminem com a ruptura do material, conforme mostrado na Figura 5.37b. Observe que na Figura 5.37b, após um período de estabilidade (curva paralela ao eixo das abcissas), há um aumento abrupto de energia em torno de 270s, caracterizando a nucleação e propagação de uma trinca instável, culminando com a ruptura do material. De acordo com Betteridge et al. (1982), a taxa média de EA e a média das intensidades aumentam com a fratura. A energia de emissão acústica é uma conta que o sistema faz integrando a área abaixo da forma de onda do sinal.

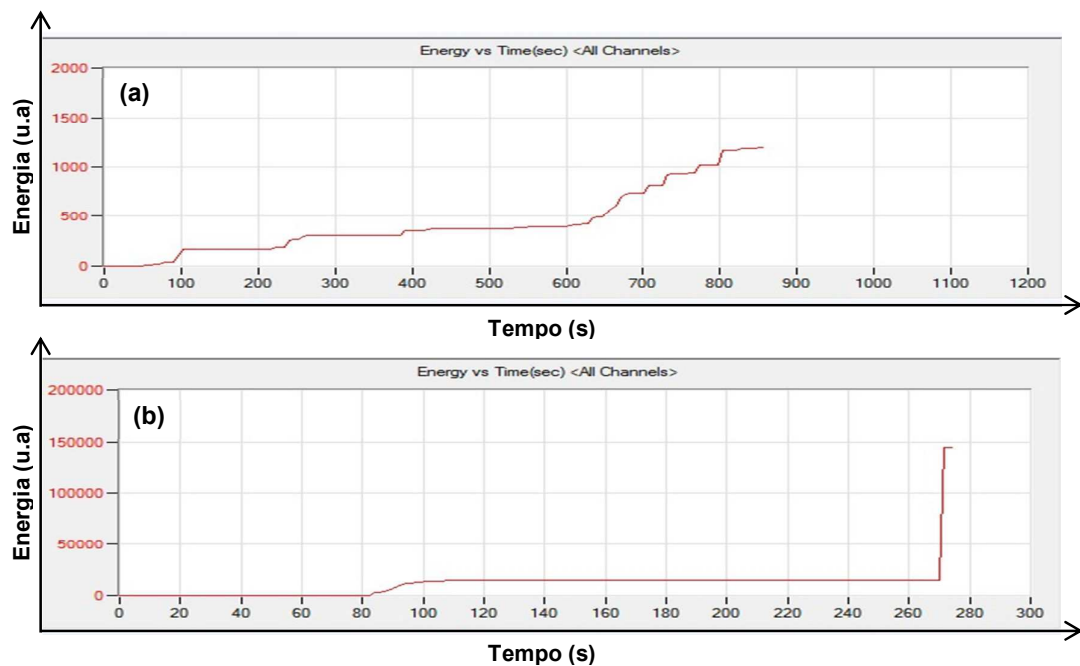


Figura 5.37 – Energias de emissão acústica para a deformação do PET durante tensionamento, na ausência de agentes de ESC, indicando: (a) propagação de defeitos estáveis; (b) propagação de uma trinca instável.

A Figura 5.38 traz exemplos de distribuição no tempo para as atividades de emissão acústica do PET testado na presença de soluções aquosas de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,25M e 1M. Semelhantemente ao PET na ausência de solução, o PET testado com a solução de 0,25M inicia as atividades de EA em torno de 20 segundos com poucos sinais e baixa amplitude (próximos a 40dB), a intensificação dos sinais também se dá após 70 segundos, com o diferencial que ocorre a ruptura do material antes de atingir 90 segundos (Figura 5.38a), ou seja, antes que ocorra a formação completa das bandas de cisalhamento, mostrando a agressividade da solução mesmo em baixa concentração. A maior concentração de hits se dá no intervalo de 70-90 segundos, ocorrendo aumento consecutivo das amplitudes dos sinais e culminando com a fratura com energia de EA ultrapassando o limite de detecção que é de aproximadamente 65000. Os eventos registrados nesse intervalo estão relacionados com a nucleação e propagação de trincas (uma vez que a fratura ocorre antes da formação das bandas de cisalhamento), tendo seu início por volta de 70 segundos (4,7% de deformação) com taxas de

1 evento/s e duração de 5 a 10 segundos. Vale ressaltar que para o PET testado na ausência de solução, a formação das bandas de cisalhamento nem sempre ocorreram com detecção de eventos, e estes quando ocorreram foram inferiores a 5 (cinco) na maioria dos corpos de prova testados. De acordo com Soares (2001), materiais não metálicos, a exemplo dos poliméricos, algumas vezes são tão dúcteis que existe pequena energia liberada na forma acústica. Betteridge et al. (1982) também relata que para o polipropileno, mesmo entalhado, não foram observados eventos durante o carregamento, a maior quantidade de eventos foi observada durante a fratura.

Para o PET testado na presença da solução 1M (que obviamente é mais agressiva que a anterior), as atividades de EA iniciam entre 15 e 20 segundos, podendo ser muito discretas (poucos hits) e abaixo de 40dB ou podendo já ser em quantidade considerável e com amplitudes em torno de 60dB. No primeiro caso (exemplificado na Figura 5.38b), os hits se intensificam discretamente em torno de 60 segundos (4% de deformação) e já atinge a ruptura 5 ou 10 segundos após, e no segundo caso continuam com a mesma constância até se intensificar em torno de 60s e atingir a ruptura também entre 60 e 70s. No caso do PET na ausência de solução, as atividades se intensificam em torno de 70s e na presença da solução 1M nesse tempo já ocorre a ruptura, ou seja, quando as bandas de deslizamento tendem a iniciar já ocorre a falha por ESC. Em relação ao registro de eventos relacionados com a nucleação e crescimento de trincas, observou-se que com a concentração de 1M, quando há registro de atividades em amplitudes consideráveis já por volta de 20 segundos (1,3% de deformação) os eventos apresentam taxas de 0,5 eventos/s, se intensificando após 60 segundos (4% de deformação) com as taxas finais chegando a 6 eventos/s (Figura 5.39a). Quando as atividades iniciam discretamente (poucos hits de amplitude inferior a 40dB), os eventos só aparecem a partir de 60 segundos e com taxas variando de 1 – 3 eventos/s (Figura 5.39b), as fraturas se deram cerca de 2 segundos após a aparição dos eventos. Os eventos mostrados na Figura 5.39b são os relacionados às atividades de EA mostradas na Figura 5.38b.

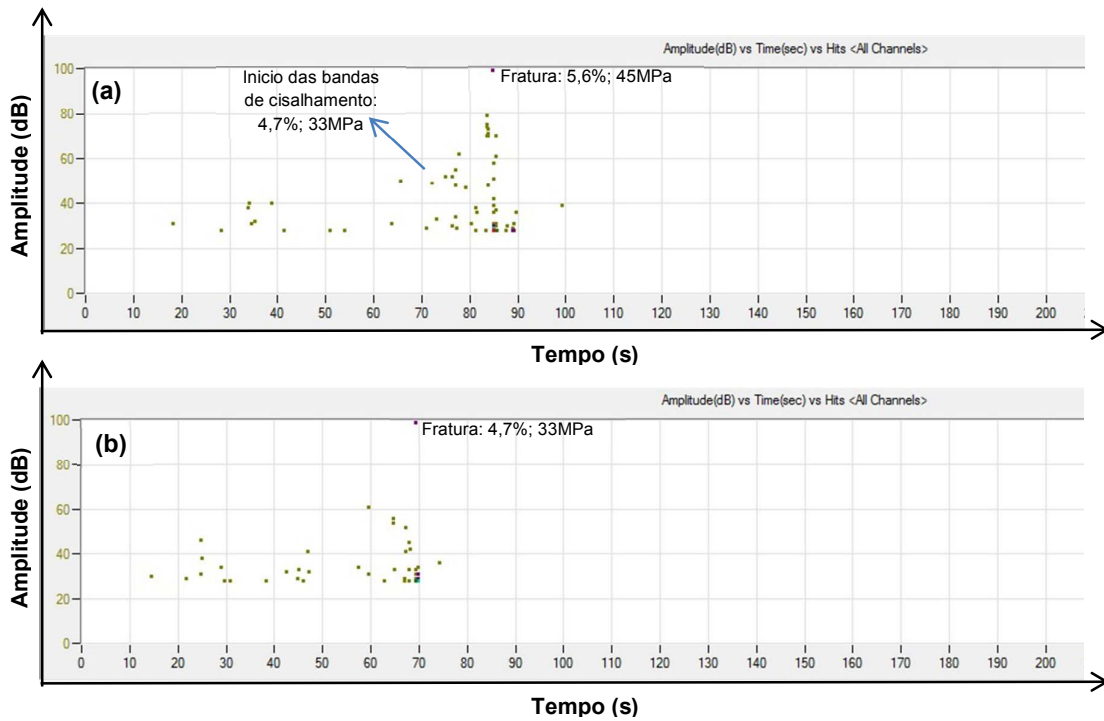


Figura 5.38 – Atividades de emissão acústica para o PET testado na presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M e (b) 1M.

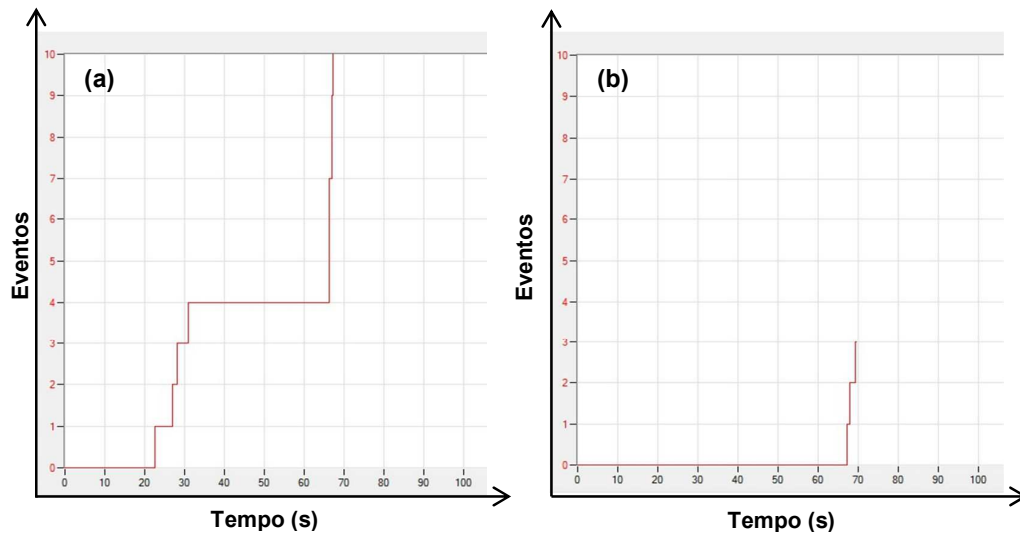


Figura 5.39 – Exemplos de eventos de emissão acústica, detectados até a ruptura, em corpos de prova de PET ensaiados sob tração e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. (a) quando as atividades iniciam com amplitudes em torno de 60dB; (b) quando as atividades iniciam com amplitudes inferiores a 40dB.

Foi mencionado anteriormente que os eventos detectados por EA em corpos de prova sujeitos a ação conjunta de tensão e fluido agressivo podem ser relacionados à nucleação e crescimento de trincas. Nesse contexto, além de identificar o momento em que essas discontinuidades aparecem no corpo de prova (Figura 5.39), a técnica de EA permite estimar sua localização, tomando por base a posição dos sensores, conforme demonstrado na Figura 5.40. Os sensores “1” e “2” foram colocados, respectivamente, nas posições 15mm e 85mm marcadas na Figura 5.40a. Cada ponto nesse gráfico corresponde a um evento, ou seja, a uma discontinuidade na estrutura que gera uma onda elástica transiente capaz de ser interpretada simultaneamente pelos dois sensores. Nessas condições um algoritmo de cálculo define as posições de origem dos sinais, como também a energia associada a cada um deles. Observa-se que a maior energia ocorre para a trinca que ocasiona a fratura do material e que a posição definida no gráfico coincide com a região de fratura observada na fotografia do corpo de prova (Figura 5.40b). O desvio de 5mm na localização é aceitável (os sensores possuem diâmetro de 10mm).

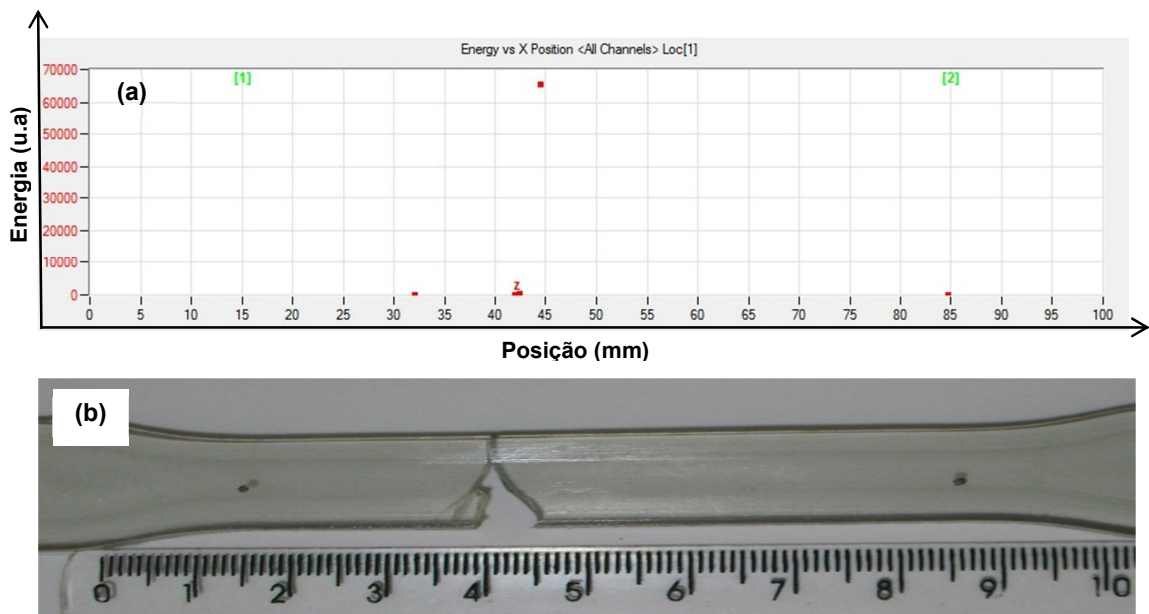


Figura 5.40 – Comparativo entre a localização de fratura detectada pela técnica de emissão acústica (a) e a região de fratura observada no corpo de prova (b). O PET foi tensionado em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 0,25M.

A Figura 5.41 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do PET testado na presença de soluções aquosa de NaOH nas concentrações de 0,25 e 1M. Observa-se que o padrão de propagação da trinca é semelhante em ambas as amostras. Esse padrão é caracterizado por uma região lisa, mostrando o início da trinca em propagação lenta, seguida de uma região rugosa e ondulada, mostrando que a trinca atinge o tamanho crítico e se propaga com padrão frágil, pois avança em zonas formando marcas de fratura semelhantes às marcas de praia. Isso sugere que a fratura pode estar ocorrendo em etapas, de forma semelhante a uma propagação por fadiga. Observa-se também que ambas as amostras mostram certa descamação (semelhante a uma fratura por clivagem).

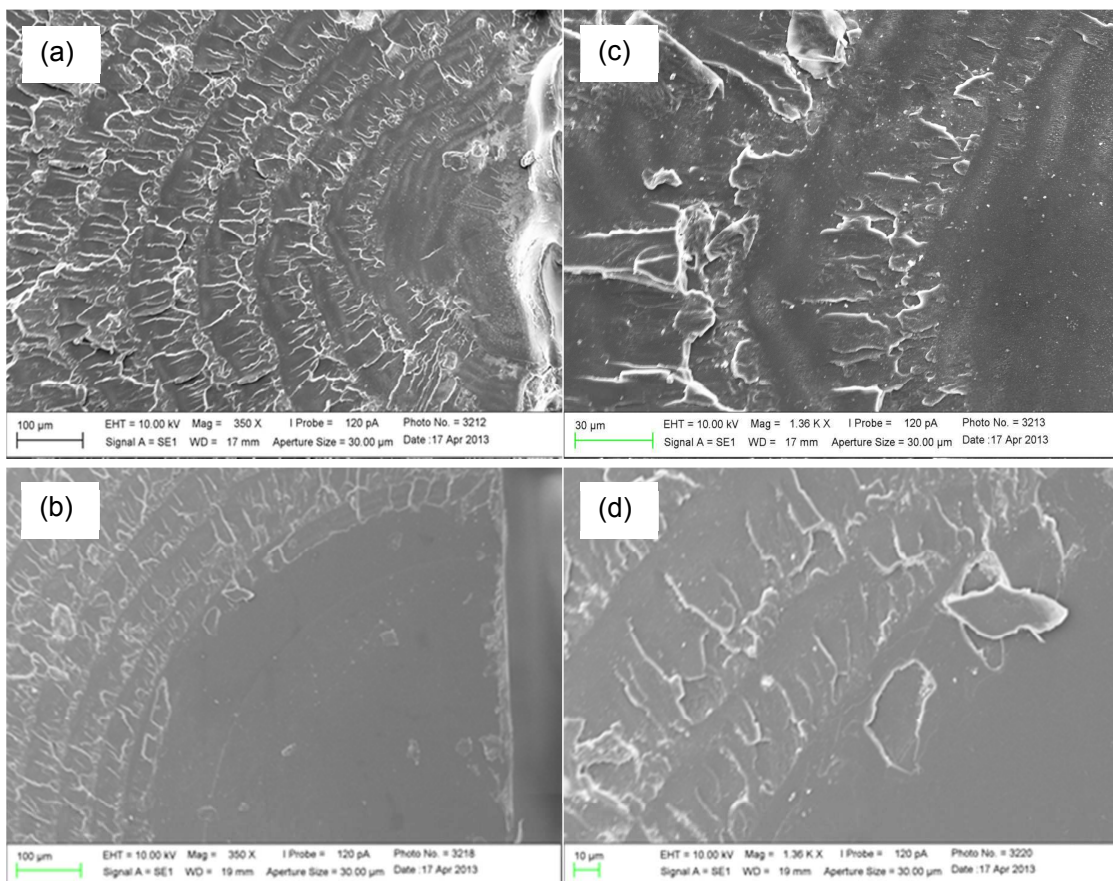


Figura 5.41 - Superfícies de fratura de corpos de prova de PET ensaiados na presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de (a) 0,25M e (b) 1M. (c) ampliação de “a” e (d) ampliação de “b”.

5.3.1.2 Híbridos PET/Argila

No capítulo anterior foi sugerido que o tempo e temperatura de secagem da argila interferem na sua interação com o polímero, de forma a gerar morfologias diferenciadas, conforme evidenciado para os híbridos com 1% de argila. As diferenças morfológicas entre o híbrido H1-1% (obtido com a argila seca a 60°C por 6h) e o híbrido H2-1% (obtido com a argila seca a 110°C por 24h) foram monitoradas por emissão acústica e os resultados estão demonstrados adiante.

Na Figura 5.42 estão exemplificadas as atividades de emissão acústica durante tensionamento dos híbridos na ausência de fluidos agressivos. Observa-se que, semelhantemente ao PET puro, os híbridos iniciam as atividades discretamente em torno de 20s (1,4% de deformação), com o diferencial que exibem muitos hits e eventos até o limite de resistência a fratura (identificado pela linha vertical no gráfico). Ambos os materiais exibem intensificação de hits e amplitudes de hits por volta de 70s (4,8% de deformação e tensão média de 25MPa) e, conforme observado para o PET puro, essa intensificação marca o início das deformações para formar as bandas de cisalhamento. Mas, diferentemente do PET puro, após a estricção (por volta de 120s) os híbridos ainda exibem registro de hits por cerca de 10 a 20s até atingir a estabilidade. Dai em diante ocorrem as diferenças provocadas pela morfologia na ductilidade dos materiais. O híbrido H1-1% (mais ordenado em relação ao empilhamento das lamelas de argila) impõe menor restrição à deformação do polímero, a qual segue com registro de poucos hits até cerca de 340s, onde se observa uma grande intensificação de hits e amplitudes, marcando o início do rasgamento do corpo de prova para ocasionar a fratura (Figura 5.42a). De acordo com Bohse (2000), um aumento significativo da intensidade de EA é detectado para o descolamento carga/matriz. Porém, a fratura não ocorreu para o híbrido H1-1%, após o corpo de prova perder a estabilidade o ensaio se abortou. Já para o híbrido H2-1% (com menor regularidade no empilhamento lamelar) a fratura ocorre pouco tempo após a estricção, por volta de 150s (marcada por crescimento acelerado e pontual das amplitudes de hits) (Figura 5.42b). Conforme explicado anteriormente, a

desordem no empilhamento lamelar expõe mais superfícies de argila, proporcionando maior contato com o polímero, o que resulta em diminuição da capacidade deformacional do material.

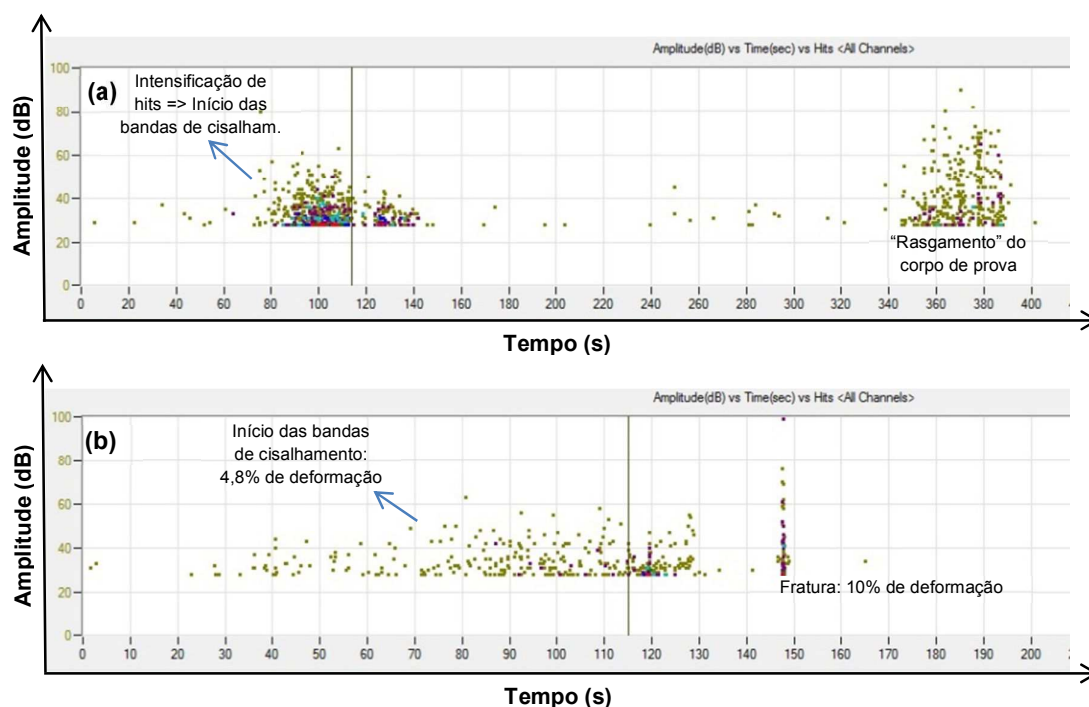


Figura 5.42 – Atividades de emissão acústica para os híbridos ensaiados sob tração e na ausência de agentes de ESC. (a) híbrido H1-1% e (b) híbrido H2-1%.

Um grande diferencial em relação ao PET puro, e entre os próprios híbridos, diz respeito à quantidade de eventos detectados durante a deformação. Enquanto para o PET puro comumente se detecta poucos eventos (1 a 3 em média) para os híbridos a quantidade aumenta consideravelmente (conforme exemplificado na Figura 5.43) e isto pode ser relacionado à concentração de tensão provocada pela carga. Quanto maior a concentração de tensão, maior a capacidade de propagar defeitos (fontes de EA) durante a solicitação do material, resultando em maiores quantidades de eventos detectáveis. Os eventos registrados na Figura 5.43 são referentes às atividades mostradas na Figura 5.42. Observa-se que o híbrido H1-1% (Figura 5.43a) apresenta cerca de 8 vezes mais eventos que o híbrido H2-1% (Figura 5.43b) e que em ambos os materiais os eventos surgem nas proximidades de 90s (o

que corresponde a deformações de 6,1% e tensões aproximadas de 44MPa), sendo relacionados com a formação visível das bandas de cisalhamento, prosseguem até a resistência à tração, diminuem ou desaparecem após a estricção para se intensificar novamente nas proximidades do colapso da estrutura. Para o híbrido H2-1% são registrados 4 eventos até a resistência à tração e 6 eventos durante a fratura, nesse último caso os eventos são sobrepostos quase que praticamente no mesmo tempo, indicando uma rápida propagação de trinca (Figura 5.43b). Já para o híbrido H1-1% foram registrados 10 eventos até a resistência à tração e 74 eventos durante o “rasgamento” do corpo de prova e que nesse último caso os eventos são ascendentes com o tempo, indicando um crescimento gradual da trinca (Figura 5.43a). Essa elevada quantidade de eventos apresentada pelo híbrido H1-1%, reforça o que foi sugerido e evidenciado no capítulo anterior de que a morfologia agregada e ordenada (por ter menor área de contato com o polímero) atua concentrando mais tensão. Além do mais, foi observado que esse tipo de morfologia proporciona menor restrição às cadeias poliméricas e, assim, maior ductilidade ao híbrido. Dessa forma a maior quantidade de eventos observada para o híbrido H1-1% está em conformidade com os resultados de Czigany (2004), que em seus estudos atribuiu a maior quantidade de eventos à tenacidade do material. Czigany (2004) estudou as propriedades de reforço de fibra natural (linho) ao polipropileno nas direções transversais e longitudinais ao carregamento, fazendo acompanhamento por EA, e observou que o número de eventos é bem maior na direção paralela à fibra do que na perpendicular.

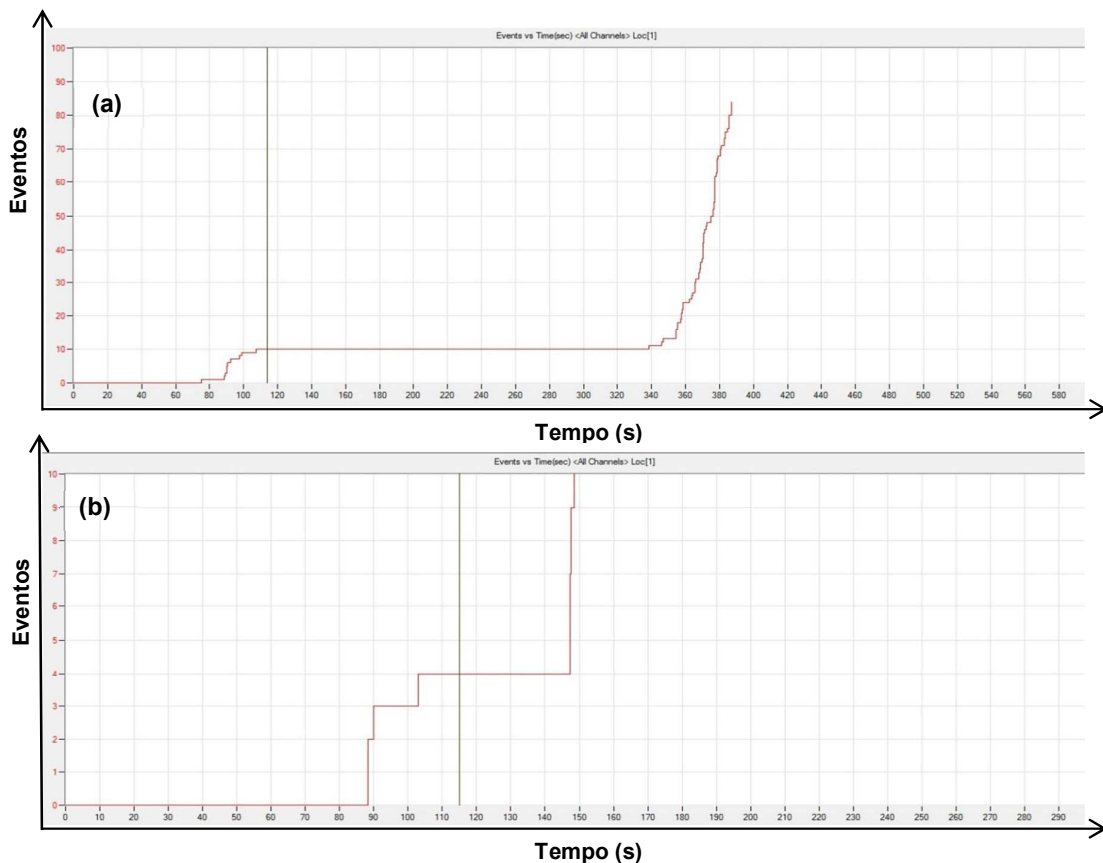


Figura 5.43 – Eventos no tempo para os híbridos, com teor nominal de 1% de argila, ensaiados na ausência de fluidos de ESC: (a) H1-1% e (b) H2-1%.

Na Figura 5.44 estão as atividades de emissão acústica dos híbridos monitorados durante o tensionamento em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. Observa-se que, semelhantemente ao PET puro na presença de 1M, os híbridos também fraturam antes que ocorra a formação completa das bandas de cisalhamento, ambos os materiais atingem a ruptura em torno de 80s (5,5% de deformação e tensão de 27MPa), sendo que para o PET puro a ruptura ocorreu por volta de 70s e isto indica que a presença de argila retarda o início da fratura, porém quando a trinca é nucleada o processo de propagação é intensificado, refletindo em maiores taxas de eventos. Os eventos detectados desde o início da formação das bandas de cisalhamento até a ruptura são 2 (duas) vezes maiores para os híbridos do que para o PET nas mesmas condições. Em relação aos híbridos na ausência de solução, o incremento na quantidade de eventos detectados também é

substancialmente maior. Para o híbrido H1-1% o registro de eventos no início da formação das bandas de cisalhamento até o limite de resistência à tração passa de 10 para 30 e para o híbrido H2-1% passa de 4 para 11 eventos, cerca de 3 (três) vezes maior para ambos os materiais e esse excesso de eventos pode ser relacionado as microtrincas (fontes de EA) nucleadas no material pela ação do ESC, que conseqüentemente proporcionam menor resistência mecânica ao híbrido. De acordo com De Rosa et al. (2009), a monitorização por EA pode ser uma ferramenta útil para acompanhar e caracterizar a progressão de danos durante o ensaio de tração e que é possível correlacionar parâmetros de EA, tais como número de eventos, amplitude e energia às propriedades mecânicas. Os mesmos autores ainda relatam que a técnica de EA é capaz de detectar efeitos de tratamento superficial aos quais os materiais são submetidos para melhorar a adesão interfacial, foi verificado que o tratamento químico aumenta a quantidade de eventos detectados por EA, semelhantemente ao que ocorreu com o PET em contato com soluções aquosas de NaOH no presente estudo.

Um fato que chama atenção na Figura 5.44, e que também ocorre para o material na ausência de solução (Figura 5.42), é quanto a periodicidade dos hits. Para o híbrido H1-1% eles são esporádicos até cerca de 70s, onde se intensificam. Já no caso do híbrido H2-1% os hits são já mais intensos desde seu surgimento em 20s, e a partir de 70s ocorre aumento de suas amplitudes. Tal fato pode estar relacionado ao contato entre as partículas de argila e o polímero, uma vez que foi sugerido que híbrido H2-1% possui maior área de contato, gerando maior atrito interfacial durante a deformação e, assim, gerando mais ondas elásticas transientes. Esse resultado está em conformidade com o observado por Bohse et al. (2000), para compósitos reforçados com fibra de carbono, de que aumentar a adesão provoca fortes processos de descolamento da interface, resultando em mais espectros de energia de ondas extensionais. Segundo de Rosa et al. (2009) a EA é muito sensível à natureza da ligação interfacial, que afeta de forma inequívoca a resposta acústica dando informações sobre as características da interface, o nível de adesão interfacial e o modo de falha.

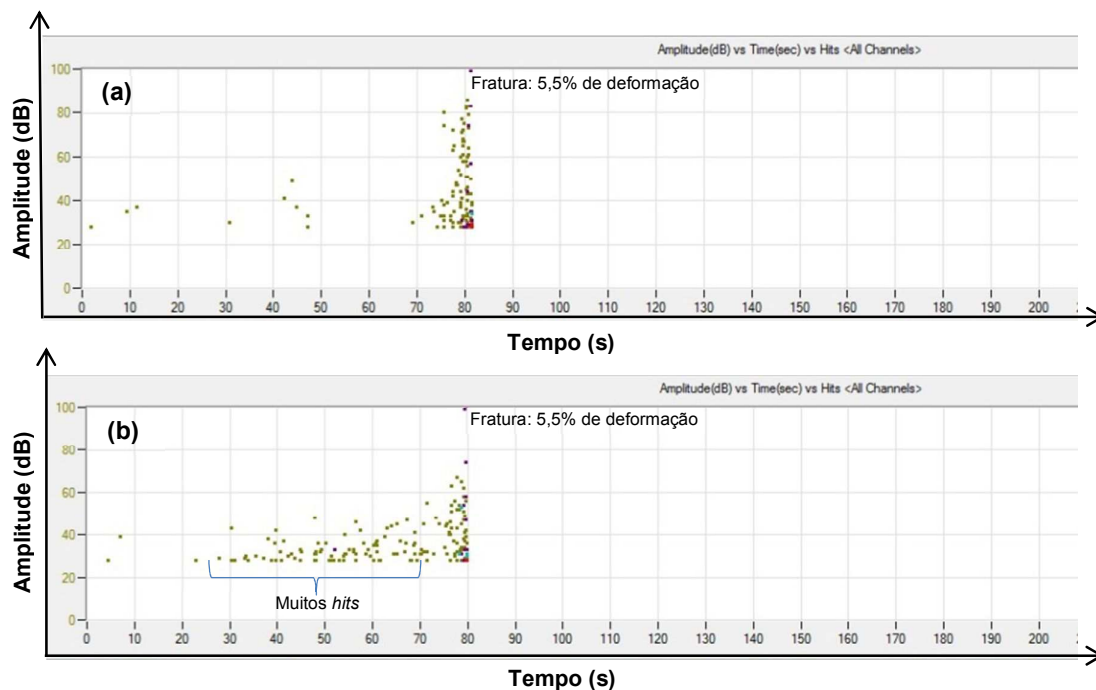


Figura 5.44 - Atividades de emissão acústica para os híbridos com diferentes morfologias, ensaiados sob tração e na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. (a) híbrido H1-1% e (b) híbrido H2-1%

As Figuras 5.45 e 5.46 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos híbridos H1-1% e H2-1% em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. Observa-se que a falha teve início na superfície de contato com a solução, evidenciada pela região espelho, e que o padrão de propagação da trinca é semelhante em ambos os materiais. No início da fratura observa-se uma região lisa (especular), característica de propagação lenta, seguida de uma região rugosa e ondulada, característica de uma propagação rápida e em incrementos (como o avanço de uma trinca de fadiga) (Figura 5.45b e 5.46b). Porém a região de fratura na extremidade final do avanço da trinca apresenta certa diferença entre ambos os materiais. Observa-se que para o híbrido H1-1% a tendência ondulatória da propagação é totalmente perdida, dando lugar para uma região de topografia irregular, com saliências e reentrâncias, sugerindo uma separação abrupta do material (Figura 5.45c).

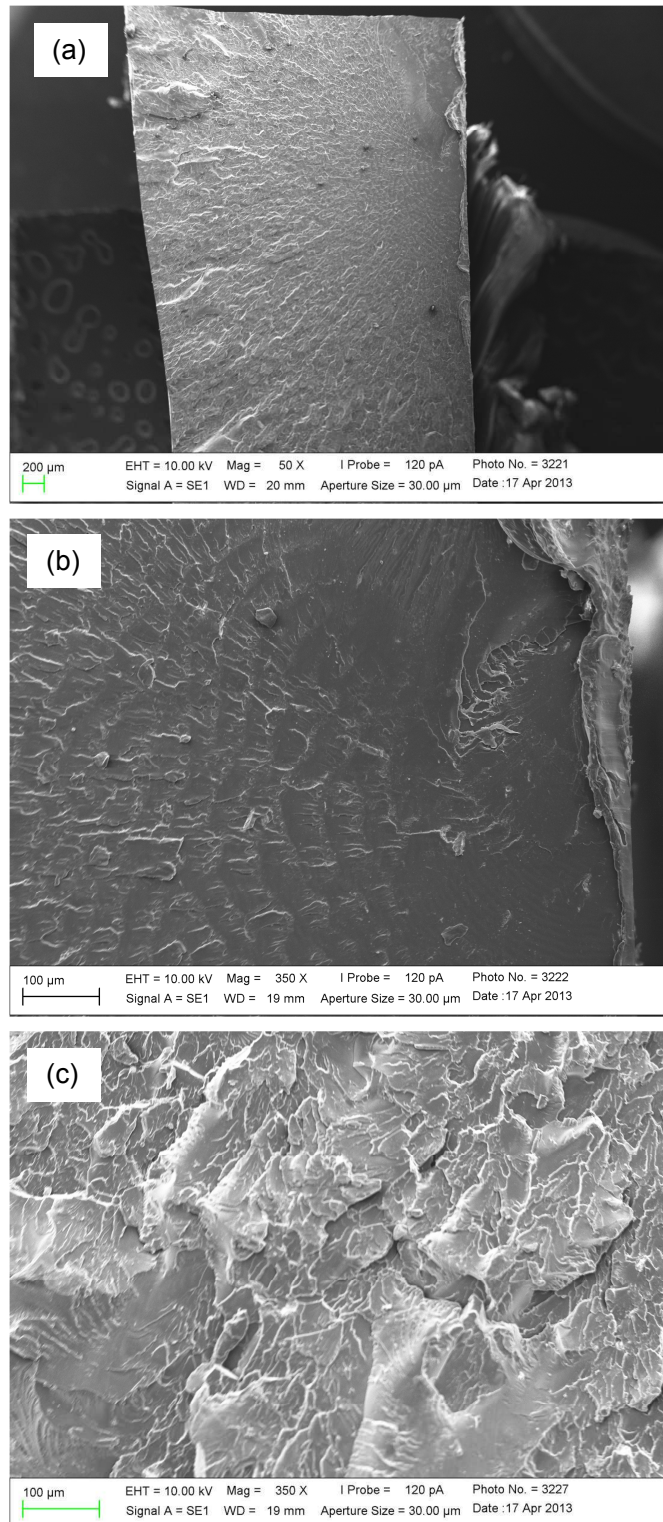


Figura 5.45 – Micrografias da superfície de fratura do híbrido H1-1% ensaiado sob tração na presença de solução 1M. (a) visão geral; (b) ampliação da região de início da fratura e (c) ampliação da região final de fratura.

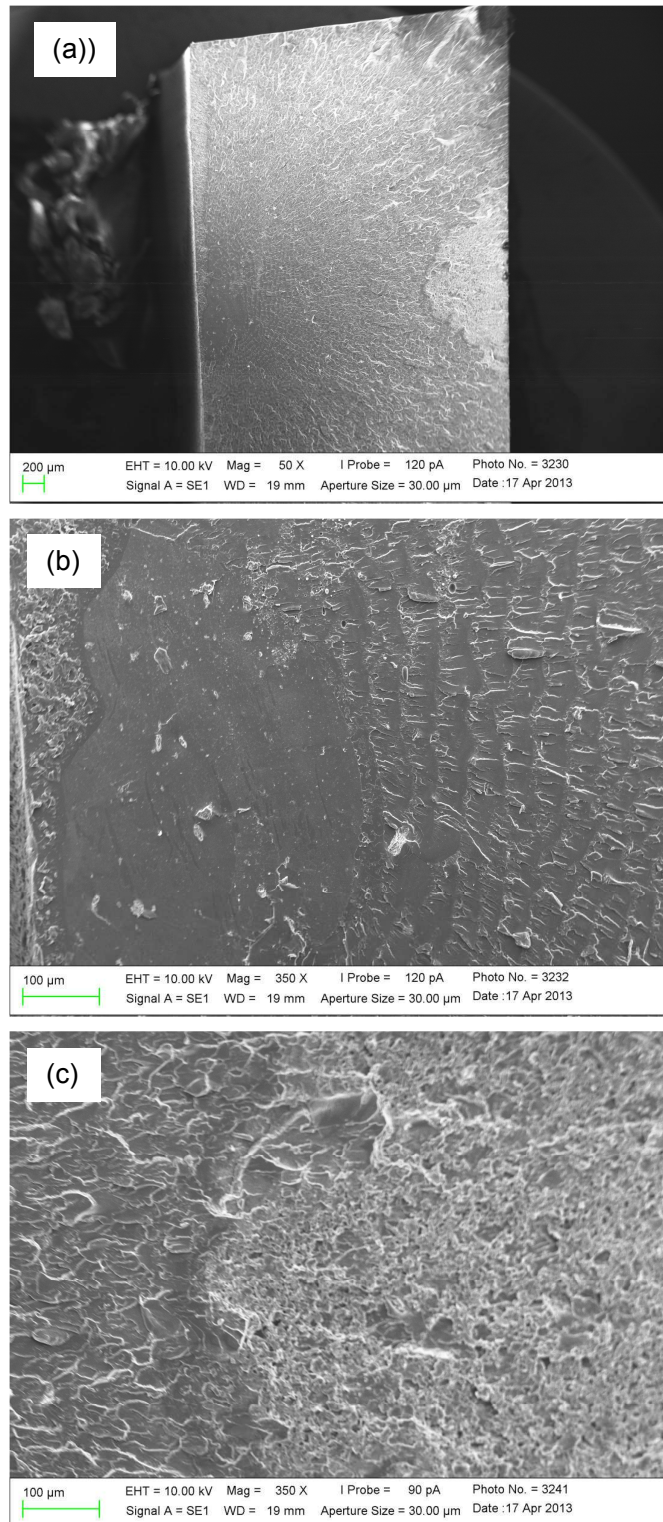


Figura 5.46 – Micrografias da superfície de fratura do híbrido H2-1% ensaiado sob tração na presença de solução 1M. (a) visão geral; (b) ampliação da região de início da fratura e (c) ampliação de uma região final de fratura.

A influência do teor de carga também foi monitorada por EA. Para essa análise utilizou-se o híbrido com teor nominal de 5%, obtido nas mesmas condições do híbrido H2-1% (i.e, com argila seca a 110°C/24h - condição esta que favoreceu uma maior interação carga/matriz). As atividades monitoradas sob tração, na ausência e presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M, estão mostradas na Figura 5.47. O comportamento na ausência de solução é semelhante ao reportado anteriormente para o híbrido H2-1% (Figura 5.50b), com registros de muitos hits (com início antecipado em 10s) e ruptura pouco tempo após o limite de resistência à tração (marcado pela linha vertical no gráfico). Porém a intensificação das amplitudes de hits, que marca o início de registro de eventos, ocorrem com antecedência de 20s em relação ao híbrido com 1% de argila, ou seja, ocorre em torno de 50s (o que corresponde a uma deformação específica de 3,4%) e a fratura ocorre no momento do empescoçamento do corpo de prova em cerca de 95s (6,4% de deformação) (Figura 5.47a). Na presença da concentração agressiva o comportamento também é semelhante ao apresentado pelo híbrido H2-1%, ocorrendo intensificação de eventos e rápida fratura assim que eles começam a surgir (Figura 5.47b). Os eventos registrados na ausência e na presença de solução agressiva são bem maiores que nos casos anteriores, o que é um indicativo da maior concentração de tensão promovida pela carga quando presente em teores mais elevados. Szabó et al. (2004) também observaram maior quantidade de eventos de EA ao aumentar o teor de carga (fibra de basalto) em blendas PP/PA.

Na Figura 5.48 mostra-se um comparativo entre os eventos detectados para o híbrido com 5% de argila na ausência e na presença da solução 1M. Observa-se que na ausência de solução são acumulados cerca de 10 eventos durante a deformação enquanto que na presença de solução esse valor aumenta para cerca de 40 eventos. Isso mostra a eficiência da técnica em detectar os danos de ESC, como também quantifica os efeitos da concentração de tensão promovida pela carga.

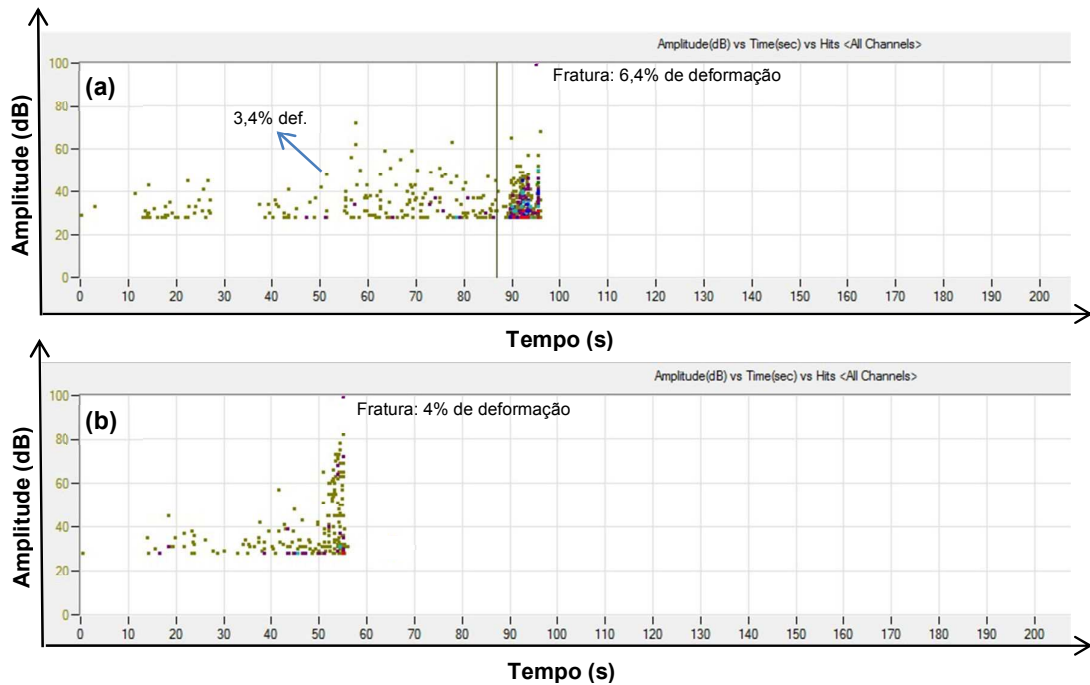


Figura 5.47 – Atividades de emissão acústica para o híbrido com teor nominal de 5% de argila, testado (a) na ausência de solução e (b) na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M.

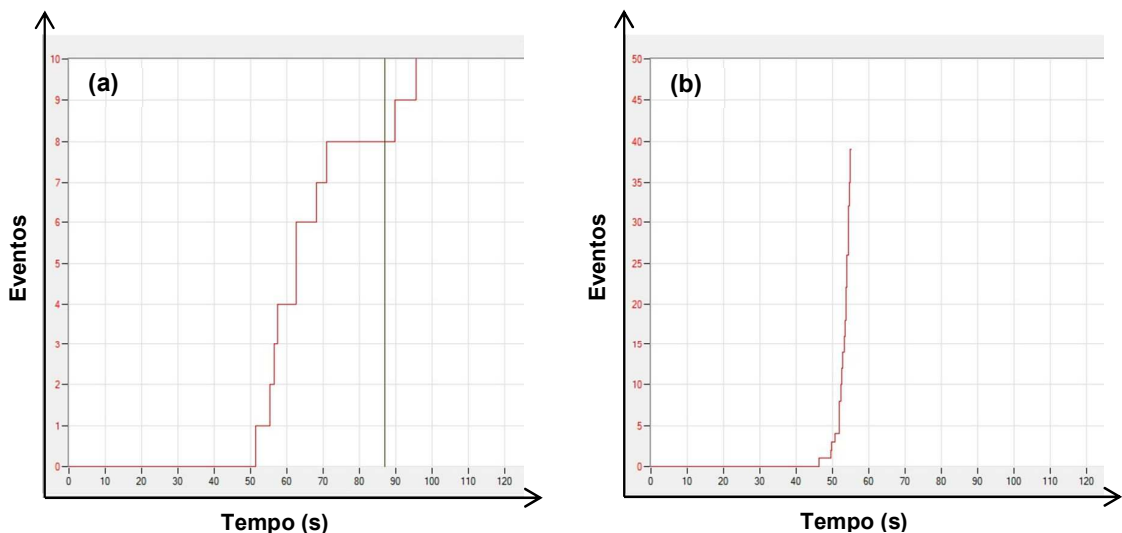


Figura 5.48 - Eventos de emissão acústica, detectados até a ruptura, em híbridos com teor de 5% de argila ensaiados sob tração (a) na ausência de solução e (b) na presença de solução aquosa de NaOH na concentração de 1M. A fratura ocorre rapidamente em "b".

5.3.2 Acompanhamento por EA em Relaxação de Tensão

O acompanhamento por EA durante os ensaios de relaxação de tensão foi feito para o PET puro na presença e na ausência de soluções aquosas de NaOH. Porém para realizar essa análise foi preciso alterar o procedimento de teste, uma vez que a aplicação da solução apenas no início do processo de relaxação (como adotado até então) seria inviável por provocar sinais não decorrentes de mudanças na estrutura do material e sim do contato físico com a superfície da amostra. Nisto, adotou-se procedimento semelhante ao utilizado no ensaio de tração, ou seja, colocar a solução em contato com a amostra antes de acionar o teste mecânico. Porém, para que o procedimento fosse realizado com sucesso, a ruptura do material durante o tensionamento, ou seja, antes de atingir a força estipulada para a relaxação, deveria ser evitada. Portanto, forças iniciais inferiores a tensão crítica de ESC deveriam ser utilizadas. Foi determinado por EA no ensaio de tração convencional, e reportado anteriormente, que na tensão de 33MPa ocorrem mudanças no material que potencializam a ação do fluido agressivo, então as forças de 1300 e 1600N (correspondentes a tensões aproximadas de 36 e 44MPa, respectivamente), que estavam sendo utilizadas, foram descartadas, sendo escolhidas as forças de 700 e 1000N.

Na Tabela 5.21 estão mostrados os resultados para as taxas de relaxação obtidas para o PET na ausência e na presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25 e 1M e nas forças iniciais de 700 e 1000N. As correspondentes atividades de EA podem ser visualizadas nas Figuras 5.49 e 5.50. Observa-se que a taxa de relaxação aumenta consideravelmente com a força para todas as concentrações utilizadas. A concentração de 0,25M praticamente não ocasionou alterações quando a força de 700N foi utilizada, ao passo que a de 1M já causa mudanças significativas. Na força de 1000N é notória a influência de ambas as concentrações no incremento da relaxação de tensão (Tabela 5.27). O aumento da taxa de relaxação na presença de agentes de ESC está relacionado com a deformação plástica localizada. O fluido agressivo age como um plastificante (Bernie &

Kambour,1968; Jansen, 2004), aumentando a mobilidade das cadeias para ocasionar *crazes* (microfibrilas intercaladas por vazios).

Tabela 5.21 – Taxas de relaxação do PET puro em diferentes forças e na ausência e presença de soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 0,25 e 1M.

Concentração	Taxa de Relaxação (N/s)	
	700N	1000N
0	0,109 ± 0,000	0,117 ± 0,002
0,25M	0,106 ± 0,007	0,397 ± 0,069
1M	1,630 ± 0,309	3,673 ± 0,150

Na Figura 5.49 estão as atividades de EA monitoradas durante relaxação de tensão na força inicial de 700N. Observa-se que na ausência de solução só são registradas atividade de emissão acústica durante o tensionamento. Ao se atingir a força estipulada (indicado pela linha vertical no gráfico) o processo de relaxação prossegue, durante todo o tempo estipulado (10min), praticamente sem registro de atividades (Figura 5.49a). Para o PET na presença do fluido agressivo, observa-se que o registro de atividades depende da concentração da solução e do tempo disponível para as moléculas relaxarem. Para o PET na presença da concentração de 0,25M, sinais significativos de EA só aparecem após o tempo de relaxação de 300s, porém não atingiu a ruptura no tempo de teste estabelecido (Figura 5.49b). Já para a concentração de 1M, observa-se que os sinais surgem com pouco tempo de relaxação (aproximadamente 20s), se intensificando em torno do tempo de monitoração de 85s e atingindo a ruptura antes de 90s (correspondendo a um tempo de relaxação de cerca de 40s) (Figura 5.49c).

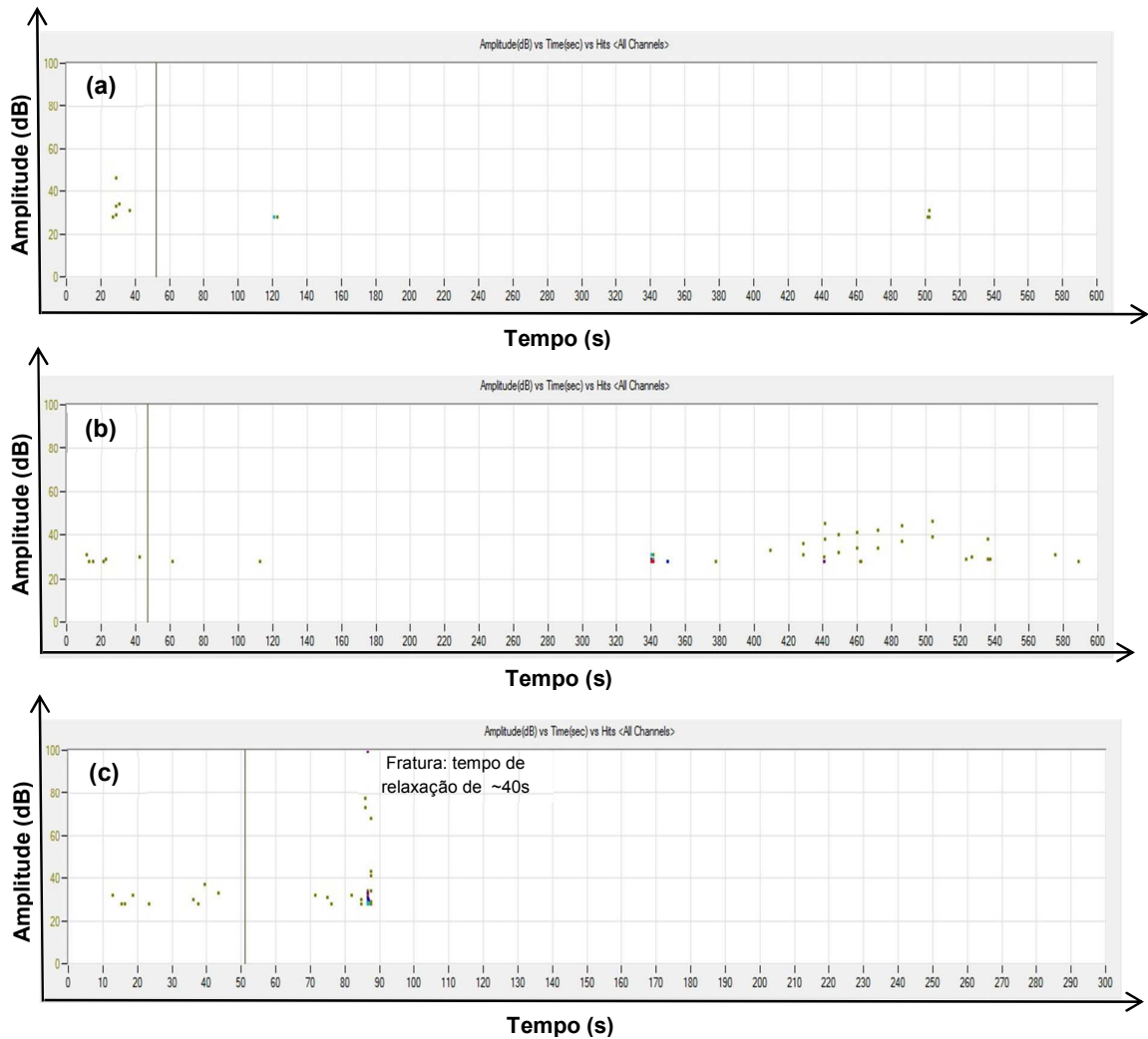


Figura 5.49 – Atividades de emissão acústica para o PET ensaiado sob relaxação de tensão na força inicial de **700N** e em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. (a) 0; (b) 0,25M e (c) 1M.

Na Figura 5.50 estão as atividades de EA monitoradas durante relaxação de tensão na força inicial de 1000N. Semelhantemente ao caso anterior, o PET na ausência de solução apresenta sinais de baixa amplitude (cerca de 40dB) apenas durante o tensionamento, sem registros consideráveis durante o período de relaxação (Figura 5.50a). Para a concentração de 0,25M, sinais consideráveis aparecem no tempo de monitoração de 150s (o que corresponde a um tempo de relaxação de cerca de 95s), aumentando em amplitude e atingindo o colapso em torno de 205s (tempo de relaxação de 150s) (Figura 5.50b), evidenciando a forte influência da tensão mecânica, uma

vez que na força testada anteriormente não houve ruptura do corpo de prova quando essa concentração foi utilizada, mostrando que a tensão mecânica potencializa os efeitos de ESC. Para a concentração de 1M, sinais de alta amplitude se deram logo após o início da relaxação, culminando com a fratura do material em menos de 10s (Figura 5.50c). Nesse caso o aumento na tensão mecânica incrementou o dano de ESC em cerca de 75%.

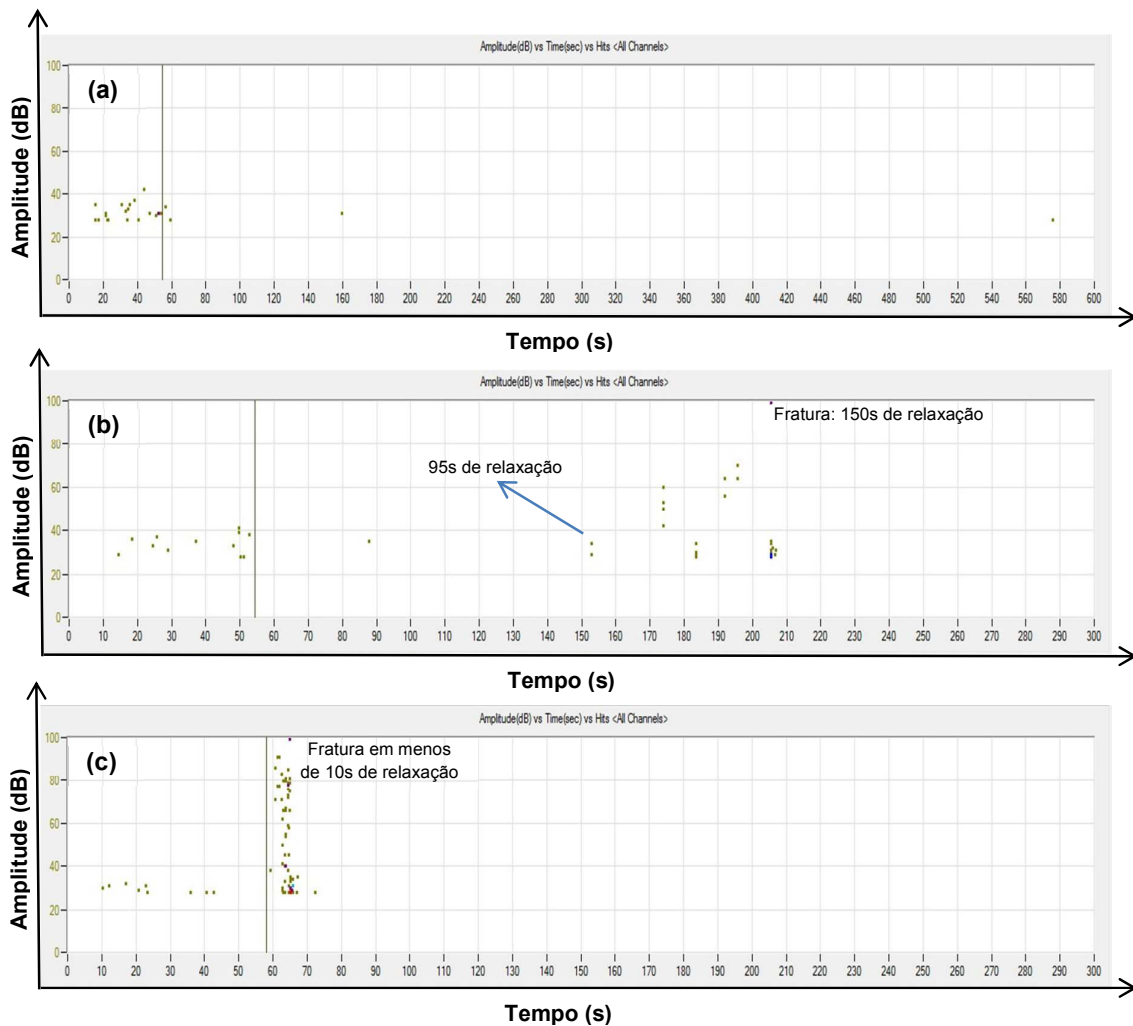


Figura 5.50 – Atividades de emissão acústica para o PET ensaiado sob relaxação de tensão na força inicial de **1000N** e em diferentes concentrações de solução aquosa de NaOH. (a) 0; (b) 0,25M e (c) 1M.

Na Tabela 5.22 encontra-se a variação de eventos registrados durante os ensaios de relaxação. Observa-se que, diferentemente da taxa de relaxação que aumenta com a força e com a concentração, não dá para estabelecer essa mesma relação com os eventos de emissão acústica, mas o incremento com a força aplicada é significativo quando se usa concentrações elevadas (conforme observado para a concentração de 1M na força de 1000N).

Esperava-se observar uma relação direta entre as taxas de relaxação e os eventos de EA na presença de agentes de ESC, uma vez que, nessas condições, a taxa de relaxação é relacionada à plastificação ocasionada pelo fluido agressivo e como se trata de mudanças ocorrendo no material, esperava-se que fossem localizadas pela técnica de emissão acústica de forma que maiores taxas de relaxação refletissem em maiores quantidades de eventos e vice versa. Mas observou-se que corpos de prova testados nas mesmas condições exibem taxas de relaxação muito próximas, porém com quantidade de eventos bem diferenciada. Por exemplo, com a concentração de 1M na força de 700N foram registrados eventos variando de 3 a 18, porém as taxas de relaxação permaneceram no mesmo patamar e nem sequer uma alteração abrupta para 289 eventos (um caso isolado) foi capaz de ocasionar alguma mudança na taxa. Isso sugere que os eventos detectados não estão relacionados com a plastificação localizada, e sim com a nucleação e propagação subsequente da trinca. Ou seja, os pequenos desajustes como deslocamentos de macromoléculas ocasionados pela ação plastificante do fluido, não emite onda acústica com intensidade suficiente para ser detectada pelos dois sensores ao mesmo tempo e assim caracterizar um evento, mas quando os deslocamentos das cadeias evoluem para formar uma trinca, essa descontinuidade passa a ser detectada simultaneamente pelos dois sensores, sendo, portanto, localizada (evento). De acordo com Magalhães (1999), sinais de baixa amplitude (inferior a 35dB) podem ser relacionados com deformação plástica e os de amplitude elevada com a propagação de trincas. Assim, os sinais decorrentes da plastificação localizada (de amplitude baixa), embora sejam detectados pela técnica, nem sempre podem ser localizados (i.e, definidos como eventos), uma vez que a localização exige que os sinais

tenham intensidade suficiente para serem detectados por mais de um sensor. Logo, pode-se não ter uma relação direta entre eventos e taxa de relaxação.

A sugestão de que os eventos detectados em relaxação de tensão podem estar relacionados com a nucleação e propagação de trincas (e não com a plastificação localizada) está embasada no fato de que se observou experimentalmente que a grande quantidade de eventos (289 eventos) do caso isolado mencionado anteriormente, foi registrada durante a propagação lenta da trinca que ocasionou a fratura do material (cerca de 15s – Figura 5.51). No gráfico que correlaciona a quantidade de eventos com a localização no corpo de prova (Figura 5.52), observam-se eventos sobrepostos e ascendentes nas proximidades de uma mesma posição, caracterizando esse tipo de acontecimento.

Tabela 5.22 – Eventos registrados para o PET durante ensaio de relaxação em diferentes forças e concentrações de solução aquosa de NaOH.

Concentração	Eventos de EA	
	700N	1000N
0	1	0
0,25M	0 – 10	6 - 10
1M	3 – 18	18 - 34

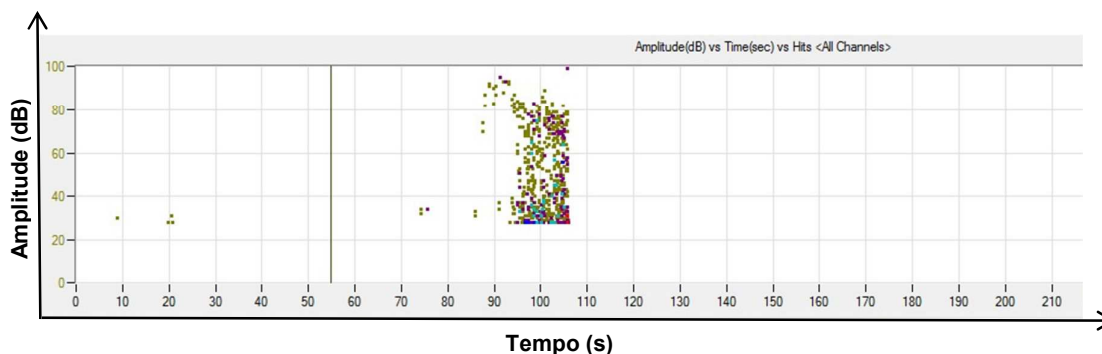


Figura 5.51 – Atividades de emissão acústica registradas para a propagação lenta de uma trinca no PET durante relaxação de tensão em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M e sob a força inicial de 700N.

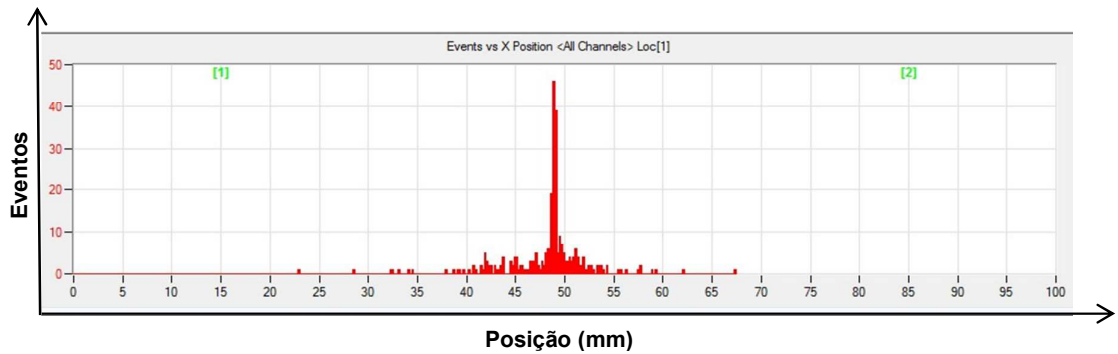


Figura 5.52 – Localização de eventos de emissão acústica registrados para a propagação lenta de uma trinca no PET durante relaxação de tensão em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M e sob a força inicial de 700N.

5.3.3 Conclusões Preliminares

A técnica de EA se mostrou uma ferramenta poderosa na análise da falha por ESC, sendo possível:

- ❖ detectar com maior precisão as mudanças ocorridas no material e correlacionar com o dano causado;
- ❖ determinar tensões e deformações críticas para a nucleação de trincas, como também estimar a sua localização;
- ❖ acompanhar a evolução de trincas subcríticas e estimar a velocidade de propagação de trincas críticas;
- ❖ estimar a interação carga-matriz, como também a concentração de tensão ocasionada pela carga.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- ❖ A agressividade do agente de ESC não depende apenas de sua concentração, mas também da quantidade em contato com o polímero durante a falha, que influencia tanto na quantidade como na velocidade de propagação das trincas que ocasionam o colapso;
- ❖ A ocorrência de ataque químico, simultaneamente aos efeitos de ESC, depende da quantidade e concentração da solução, da tensão mecânica, presença de cargas e velocidade de propagação das trincas;
- ❖ Em baixas concentrações o ataque químico é menos pronunciado para o PET com argila, ao passo que em elevadas concentrações a argila favorece um maior ataque químico, mesmo minimizando o efeito da tensão mecânica durante o processo degradativo.
- ❖ A concentração de tensão promovida pela argila exerce forte influência no comportamento de *stress cracking* e é proporcional à ordenação lamelar e ao teor de carga;
- ❖ Os danos por *stress cracking* em polímeros reforçados com argila dependem principalmente da concentração de tensão ocasionada pela carga. O efeito de barreira ao fluido não foi efetivo nos casos estudados.
- ❖ A técnica de emissão acústica se mostrou eficiente na análise da falha por ESC, sendo possível detectar as mudanças ocorridas no material e correlacionar com o dano causado, determinar tensões e deformações críticas para a nucleação de trincas, como também estimar sua quantidade e localização;
- ❖ As superfícies de fratura por ESC exibem padrão semelhante a marcas de praia de fadiga, o que é característico de uma propagação de trinca frágil e em estágios.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ❖ Investigar o comportamento de fratura de polímeros em contato com fluidos agressivos, utilizando conceitos de mecânica da fratura;
- ❖ Investigar a falha por ESC utilizando simultaneamente as técnicas de emissão acústica e mecânica da fratura (K_{IC});
- ❖ Utilizar a técnica de emissão acústica na análise da degradação do material durante exposição prolongada a fluidos agressivos, nesse caso uma parte do corpo de prova deve ficar submersa no líquido agressivo e a outra parte em contato com o sensor de EA.
- ❖ Utilizar outros métodos de investigação do ESC e fazer o acompanhamento por emissão acústica;
- ❖ Utilizar os mesmos métodos empregados no presente estudo, porém utilizando outros fluidos agressivos;
- ❖ Utilizar a técnica de emissão acústica para investigar o ESC em outros materiais poliméricos;
- ❖ Organofilizar a argila, com surfactante de estrutura e estabilidade térmica compatíveis com o polímero, para obter híbridos de morfologia intercalada e/ou esfoliada e então verificar as resistências desses materiais ao ESC.
- ❖ Verificar a influência de agentes plastificantes na interação carga/polímero e na resistência ao ESC dos híbridos formados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

AL-SAIDI, L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behavior of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at Constant strains. **Polymer Degradation Stability**, v. 82, p. 451-461, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D 638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D 1693**: Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D 4603**: Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer, 2003.

ARNOLD, J. C. The effects of diffusion on environmental stress crack initiation in PMMA. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5193-5204, 1998.

ARNOLD, J. C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. **Materials Science and Engineering**, A197, 119-224, 1995.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, **Thermochimica Acta**, v. 409, p. 3-11, 2004.

BÄR, M. **Estudo da fotooxidação de nanocompósito PP/bentonita**. 2008. 93f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

BARBER, G. D.; CALHOUN, B. H.; MOORE, R. B. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. **Polymer**, v.46, p. 6706–6714, 2005.

BARBOSA, H.D.C. **Limpeza química do PET pós-consumo visando uma reciclagem diferenciada**. 2008. 63f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Paraíba.

BEATRICE, C. A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. 2008. 192f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BERKOWITZ, S. A. Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, p. 4353-4361, 1984.

BERNIER, G. A.; KAMBOUR, R. P. The role of organic agents in the stress crazing and cracking of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). **Macromolecules**, v. 1, p. 393-400, 1968.

BETTERIDGE, D; CRIDLAND, J. V.; LILLEY, T.; SHOKO, N. R.; CUDBY, M. E. A.; WOOD, D. G. M. Acoustic emission and e.s.r, studies of polymers under stress. **Polymer**, v. 23, p. 178-184, 1982.

BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. **Thermochimica Acta**, 523, p. 25– 45, 2011.

BOHSE, J. Acoustic emission characteristics of micro-failure processes in polymer blends and composites. **Composites Science and Technology**, 60, p.1213-1226, 2000.

BOHSE, J; KRIETSCH, T.; CHEN, J.H.; BRUNNER, A.J. Acoustic emission analysis and micro-mechanical interpretation of mode I fracture toughness tests on composite materials. **Fracture of Polymers, Composites and Adhesives**, v.27, p.15-26, 2000.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *In Situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**. 2006. 81f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. E. Efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia** (*in press*), 2013.

BUXBAUM, L.H. Degradation of Poly(ethylene terephthalate). **Angew. Chem. International Edition**, v. 7, p.182-190, 1968.

CALCAGNO, C. I. W. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2007).

CALCAGNO, C. I. W.; MARIANI, C. M.; TEIXEIRA, S. R.; MAULER, R. S. The effect of organic modified of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer**, v. 48, p. 966-974, 2007.

CALLISTER, W. D. Jr; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARASTAN, D. J.; DEMARQUETTE, N. R. Microstructure of nanocomposites of styrenic polymers. **Macromol. Symp**, 233, p. 152-160, 2006.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. 2007. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1394, 2007.

COSTACHE, M. C.; HEIDECKER, M. J.; MANIAS, E.; WILKIE, C. A. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 764-771, 2006.

CHO, J.; PAUL, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by melt compounding, **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review, **European Polymer Journal**, v. 45, p. 967–984, 2009.

CRISTEA, M.; LONITA, D.; SIMIONESCU, B. C. A new insight in the dynamo mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**, v. 46, p. 2005-2012, 2010.

CZIGANY, T. An acoustic emission study of fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Composite Materials**, v.38, p.769-778, 2004.

DAVIS, C. H.; MATHIAS, L. J.; GILMAN, J. W.; SCHIRALDI, D. A.; SHIELDS, J. R.; TRULOVE, P.; SUTTO, T. E.; DELONG, H.C. Effects of melt-processing conditions on the quality of Poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2661-2666, 2002.

DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys: 2ª versão on-line (revisada), 2008.

DE ROSA, I. M.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Acoustic emission for monitoring the mechanical behavior of natural fibre composites: a literature review. **Composites: Part A**, v. 40, p. 1456–1469, 2009.

DONELLI, I.; FREDDI, G.; NIERSTRASZ, V. A.; TADDEI, P. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. **Polymer Degradation and Stability**, 95, p.1542-1550, 2010.

EAST, G.C.; RAHMAN, M. Effect of applied stress on the alkaline hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate). Part 1: room temperature. **Polymer**, v.40, p. 2281–2288, 1999.

EZRIN, M. **Plastics Failure Guide**. Munich: Hanser, 1996.

FREURE, C.; CHEN, G.; HORTON, J.H., **Surf. Sci.**; v. 437, p. 231-238, 1999.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J.; TON-THAT, M. T. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**, v. 54, p. 1361-1369, 2013.

GRECO, A.; RIZZO, M.; MAFFEZZOLI, A. Effect of the addition of organically modified nanofiller on the relaxation behavior of a thermoplastic amorphous matrix. **Thermochimica Acta**, 543, p. 226– 231, 2012.

GROßMANN, J. “New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers” Süd-Chemie AG, Moosburg, Germany, 2004.

HADJIZADEH, A.; AJJI, A.; BUREAU, M. N. Preparation and characterization of NaOH treated micro-fibrous polyethylene terephthalate nonwovens for biomedical application. **Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 3, p. 574-583, 2010.

HANSEN, C. M. On predicting environmental stress cracking in polymers. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 77, p. 43-53, 2002.

HINKSMAN, P.; ISAAC, D. H.; MORRISSEY, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions. **Polymer Degradation and Stability**, v.68, p. 299-305, 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, **ISO 4599**: Plastics - Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) - Bent strip method, 1986.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, **ISO 6552**: Plastics - Determination of environmental stress cracking (ESC) - Constant-tensile-stress method, 1992.

JANSEN, J.A. Environmental Stress Cracking - The Plastic Killer. **Advanced Materials & Processing**, v. June, p. 50-53, 2004.

KARAYANNIDIS, G. P.; ACHILIAS, D. S. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Macromol. Mater. Eng.** v. 292, p. 128-146, 2007.

KJELLANDER, C. K.; NIELSEN, T. B.; KINGSHOTT, P.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; HANSEN, C.M.; ALMDAL, K. **Polym. Degrad. Stab.** v. 93, p. 1486-1495, 2008.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6/clay hybrid, **Journal Materials Research**, v. 8, p. 1185-1189, 1993.

KORNMANN, X. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, **Polymer**, v. 42, p. 1303-1310, 2001.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials, **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1-7, 2004.

LEITE, I. F. **Estudo experimental e teórico sobre o comportamento de intercalação de sais orgânicos em argilas e seu efeito nas propriedades de nanocompósitos à base de PET.** 2010. 183f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais.

LESZCZNSKA, A., NJUGUNA, J., PIELICHOWSKI, K., BANERJEE, J.R. Polymer/montmorillonite nanocompósitos with improved thermal properties. Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.

LUSTIGER, A. Understanding environmental stress cracking in polyethylene. **Medical Plastics and Biomaterials Magazine**, July, 1996.

LYU, M-Y; PAE, Y. Bottom design of carbonated soft drink poly(ethylene terephthalate) bottle to prevent solvent cracking. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 1145–1152, 2003.

MAGALHÃES, A. G. **Aplicação das técnicas de emissão acústica e radiografia na caracterização do dano produzido por fluência em juntas de materiais compósitos sujeitos a diferentes condições ambientais.** 2009. 305f. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, nº 1, p. 34-40, 2002.

MAXWELL, A. Practical guide for designers and manufacturers of moldings to reduce the risk of environment stress cracking. NPL Report Matc (A) 05, Molders Guide, v. 3, March, 2001.

MAXWELL, A.; TURNBULL, A. **Practical guide to selection of environmental stress cracking test methods for plastics:** NPL report CMMT (A) 288, 2000.

MORALES, A. R.; CRUZ, C. V. M.; PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do

modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, nº 1, p. 39-45, 2010.

MORRISON, E. D.; MALVEY, M. W.; JOHNSON, R. D.; ANACKER, J. L.; BROWN, K. A. Effect of chemical environments on stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles. **Polymer Testing**, v. 27, p. 660-666, 2008.

MORRISON, E. D.; MALVEY, M. W.; JOHNSON, R. D.; HUTCHISON, J. S. Mechanism of stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles: A method for the prevention of stress cracking based on water hardness. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 656-665, 2010.

MOSKALA, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate). **Polymer**, v.39, n.3, p. 675-680, 1998.

MOSKALA, E. J.; JONES M. Evaluating environmental stress cracking of medical plastics. **Medical Plastics and Biomaterial Magazine**, 1998.

MOURA, N-C. Minicurso “ensaios não destrutivos de materiais”, 2012. **Comunicação Oral**.

NIELSEN, T. B.; HANSEN, C. M. Surface Wetting and the prediction of environmental stress cracking (ESC) in polymers. **Polym. Degrad. Stab**, v. 89, p. 513-516, 2005.

OLIVEIRA, M. F. L. **Tenacificação em Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila**. 2009. 103f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

PENG, X.; LUAN, Z.; CHEN, F.; TIAN, B.; JIA, Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite, **Desalination**, v. 174, p. 135-143, 2005.

PHANG, I. Y.; PRAMODA, K. P.; LIU, T.; HE C. Crystallization and melting behavior of polyester/clay nanocomposites, **Polymer International**, v. 53, p. 1282-1289, 2004.

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 497-500, 2003.

RABELLO, M. S. Curso Falha Prematura de Polímeros, 2007. **Comunicação Oral**

RAMIREZ-JIMENEZ, C. R.; PAPADAKIS, N.; REYNOLDS, N.; GAN, T.H.; PURNELL, P.; PHARAOH, M. Identification of failure modes in glass/polypropylene composites by means of the primary frequency content of the acoustic emission event. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 1819–1827, 2004.

RAMSDEM, J.; PHILIPS, J.A. Factors influencing the kinetics of the alkaline depolymerization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 67, p. 131-136, 1996.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

ROBESON, L. M. Environmental stress cracking: a review. **Polymer engineering and Science**, 2012.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M-A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic on bentonite, **Applied Clay Science**, v. 31, p. 51-56, 2007.

SANCHES, N. B. **Avaliação dos parâmetros que influenciam na resistência de poli(tereftalato de etileno) a fissuras provocadas por tensão sob ação de agentes químicos.** 2006. 202f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA.

SANCHES, N. B.; DIAS, M.L.; PACHECO, B.A.V. Environmental stress cracking behavior of bottle and fiber grade poly(ethylene terephthalate) in contact with aqueous amine solutions. **Polymer Engineering and Science**, p. 1953-1962, 2008.

SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CELDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1094-1102, 2004.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposites. **Chemistry of Material**, v. 8, p. 1584-1587, 1996.

SHIA, D.; HUI, C. Y.; BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites, **Polymer Compound**, v. 19, p. 608-617, 1998.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA JÚNIOR, S. F.; MARQUES, P. V. **Ensaio não Destrutivos – Apostila**, Belo Horizonte, 2006.

SILVA, S. M. L. **Processamento reativo de misturas de PET/Poliamida-6 na presença de fosfito orgânico.** 2000. 200f. Tese (Doutorado do Curso de Pós-

Graduação do Instituto de Macromoléculas). Instituto de Macromolécula
Professora Eloísa Mano, Rio de Janeiro.

SOARES, S. D. **Emissão Acústica – apostila**. Associação Brasileira de
Ensaio Não Destrutivo – ABENDE, São Paulo, Brasil, 2001.

SOARES, S. D. **Correlações entre emissão acústica de defeitos e
parâmetros de mecânica da fratura na avaliação da integridade de
equipamentos pressurizados**. 2008. 261p. Tese – Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

SOUSA, A.R.; ARAUJO, E. S.; CARVALHO, A. L.; RABELLO, M. S.; WHITE,
J.R. The stress cracking behavior of poly(methyl methacrylate) after exposure
to gamma radiation. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 92, p. 1465-1475, 2007.

SOUSA, A. R. **Estudo do efeito combinado da degradação por radiação
gama e fratura sob tensão ambiental (ESC) nas propriedades de
polímeros vítreos**. 2009. 210f. Tese de Doutorado, UFPE.

SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO JR, A. Nanocompósitos de
Poli(Clóreto de Vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e
Tecnologia**, v. 16, nº 4, p. 257-262, 2006.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 1 , 2 ed. São
Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 2 , 2 ed. São
Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1992.

STAN, F.; FETECAL, C. Study of stress relaxation in polytetrafluoroethylene
composites by cylindrical macroindentation. **Composites: Part B**, v.47, p. 298–
307, 2013.

SZABÓ, J. S.; KOCSIS, Z.; CZIGANY, T. Mechanical properties of Basalt fiber reinforced PP/PA blends. **Periodica Polytechnica Mechanical Engineering**, v. 48, p.119–132, 2004.

TEÓFILO, E. T. **Estudo do fenômeno de stress cracking em poli(tereftalato de etileno) (PET)**. 2009. 84p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Paraíba.

TEÓFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Stress cracking e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, nº 3, p. 202-211, 2009.

TEÓFILO, E. T.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Stress cracking and chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) in NaOH solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3089-3101, 2010.

TIBONI, G. B. **Aplicação da Técnica de Emissão Acústica em Ensaios de Desgaste Erosivo**. 2011. 124f. Dissertação de Mestrado (2011) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

TURNBULL, A., MAXWELL, A. S., PILLAI, S. Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load test methods for measuring environment stress cracking of polymers. **Polymer Testing**, v.19, p. 117-129, 2000.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Crewe: RAPRA v. 1, p. 73-96, 2004.

VAN VLACK, L. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

VIDOTTI, S. E. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica**. 2005. 193f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-

Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

WAN, T.; CHEN, L.; CHUA, Y. C.; LU, X. Crystalline morphology and isothermal crystallization kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 1381-1388, 2004.

WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. 2007. 246f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Paraíba.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de Poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 2, p. 113-122, 2007.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artiber Editora, 2005.

WRIGHT, D.C. **Environmental Stress Cracking of Plastics**. Shawbury: Rapra, 1996.

www.abipet.org.br, acessado em janeiro de 2011.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.

XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z. WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 113–123, 2009.

ZHOU, H. **Effects of Microcrystallinity on Physical Aging and Environmental Stress Cracking of Poly (ethylene terephthalate) (PET)**. 2005. 241f. Tesis of Chemical Engineering. University of Toledo.

ZHOU, H.; LOFGREN, E. A.; JABARIN, S. A. Effects of microcrystallinity and morphology on physical aging and its associated effects on tensile mechanical and environmental stress cracking properties of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 2906–2917, 2009.

ZHURKOV, S.; ZAKREVSYYI, V.; KORSUKOV, V.; KUKSENKO, V. Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers **J. Polym. Sci.** , Part A-2; v. 10, p. 1509-1520, 1972.

ANEXO A – Folha de Dados do Poli(tereftalato de etileno) (PET)

CLEARTUF® TURBO™ II



January 2013

Polyethylene Terephthalate (PET)

Data Sheet

DESCRIPTION

CLEARTUF® TURBO™ II Polyester Resin is a TPA-based polyethylene terephthalate copolymer resin specially designed for use in producing bottles for the mineral water market. It is a low molecular weight polymer with a 0.75 intrinsic viscosity (IV).

CLEARTUF® TURBO™ II Polyester Resin is designed to provide highly desirable container properties, including clarity, sparkle, and good color. CLEARTUF® TURBO™ II Polyester Resin is designed with a special catalyst and stabilizer system that offers property retention during processing. This superior stability also enables use of the required drying conditions without affecting color or molecular weight. CLEARTUF® TURBO™ II Polyester Resin also can be processed at lower temperatures compared to other typical bottle grades.

The following table provides the Parameters that characterize the grade. Some Parameters are shown with values that are specified to fall within certain limits. Other Parameters are shown as a single value that we regard as typical of the grade. Minor differences around this typical value will not detract from the performance of the product. All Parameters are measured under laboratory conditions by the M&G analytical method shown. Different methods or conditions of analysis may give rise to different values. Purchased material may be accompanied by a Certificate of Analysis or other document, confirming that the product is within specified limits and is consistent with the other values for the stated Parameters.

Parameter	Unit	Value	Limits	Test Method
Intrinsic viscosity (IV)	dl/g	0.74	± 0.02	M&G/QC-01
Acetaldehyde content	ppm	1.0	Max	M&G/QC-03
Color (L*-value)	--	70	Min	M&G/QC-02
Color (b*-value)	--	-1.5	Max	M&G/QC-02
Melting point +	°C	250	--	M&G/QC-06
Foreign particles	--	None	--	Visual Detection

+ monitored on feed resin only

REGULATORY STATUS

CLEARTUF® TURBO™ II Polyester Resin is suitable for the manufacture of articles for numerous food packaging applications. Since food packaging regulations differ from country to country, for information about the regulatory status within the

United States, Mexico, Europe or Latin America, please contact your local account manager or our Product Stewardship and Regulatory Compliance Department in the US at +1 330 239-7450.

Supply Companies

M&G Polymers USA, LLC
M&G Polimeros Mexico S.A. de C.V.

Contact Address

450 Gears Road, Suite 240
Houston, Texas 77067
USA

Contact Phone / Fax

Tel.+1 281 873-5780
Fax +1 281 873-5787



GRUPPO MOSSI & GHISOLFI

IMPORTANT ASPECTS OF USE IN PROCESSING

Drying

Thermoplastic polyesters such as **CLEARTUF® TURBO™ II** Polyester Resin can undergo hydrolysis if moisture is not eliminated prior to injection molding leading to a decrease in molecular weight and loss in mechanical properties of the bottle, particularly top load performance and impact strength. Moisture content of the resin must be reduced to a level of 0.003% (30ppm) or less, prior to melt processing. Drying is best accomplished in a continuous high heat dehumidifying type air hopper dryer with a regenerative desiccant bed using -40 °F (-40 °C) dew point air. Typical drying conditions are an air temperature of 350 °F (175 °C), 4-6 hours residence time and a minimum air flow rate of 1.0 ft³ per minute per pound of polymer consumed per hour.

Injection molding and Stretch blow molding

Injection molding temperatures should be maintained at the minimum levels needed to produce clear quality preforms. In addition to temperature limits, care should be taken to avoid excessive shear during injection. Typical processing temperatures are generally between 20°C and 40°C hotter than the Melting Point Parameter indicated on the front of this Data Sheet, largely dependent upon injection barrel dynamics such as residence time and shear. When stretch blow molding, preforms should be heated to minimum levels needed to produce clear, quality biaxially oriented containers. Typical preform surface temperatures are generally between 90°C to 105°C, largely dependent upon the equipment setup and efficiency.

SAFETY ASPECTS

Please read the **Material Safety Data Sheet** written for this product. It may be obtained from your **CLEARTUF®** account manager.

- **Handling**

CLEARTUF® TURBO™ II Polyester Resin presents no toxic hazards, either from skin contact or inhalation, under normal conditions. Contact with melted polymer should be avoided. Product delivered in bags must not be stacked.

- **Fire precautions**

In common with most other organic polymers, PET polymers will burn. They are difficult to ignite, but are defined as 'combustible' but not 'highly inflammable'. Reasonable precautions should be taken to ensure absence of sources of ignition in warehouses and storage areas. If large quantities are stored, normal good housekeeping should be enforced, including freedom from dust, uncluttered access ways, sprinkler system etc

WARRANTY

All products purchased from or supplied by M&G Polymers USA, LLC and/or M&G Polimeros Mexico S.A. de C.V. are subject to terms and conditions set out in the contract, order acknowledgment and/or bill of lading. M&G warrants only that its product will meet those specifications designated as such herein or in other publications. All other information, including that herein, supplied by M&G is considered accurate but is furnished upon the express condition that the customer shall make its own assessment to determine the product's suitability for a particular purpose. M&G makes no other warranty either express or implied, regarding such other information, the data upon which the same is based, or the results to be obtained from the use thereof; that any products shall be merchantable or fit for any particular purpose; or that the use of such other information or product will not infringe any patent.

Supply Companies

M&G Polymers USA, LLC
M&G Polimeros Mexico S.A. de C.V.

Contact Address

450 Gears Road, Suite 240
Houston, Texas 77067
USA

Contact Phone / Fax

Tel.+1 281 873-5780
Fax +1 281 873-5787

ANEXO B – Folha de Dados da Argila Cloisite Na⁺

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / ROCKWOOD ADDITIVES
PRODUCT BULLETIN/CLOISITE®
WWW.CLOISITE.COM



CLOISITE® Na⁺ Typical Physical Properties Bulletin

Description:

CLOISITE® Na⁺ is a natural bentonite.

Designed Used:

CLOISITE® Na⁺ is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

Typical Properties:

Moisture: 4-9%

Typical Dry Particle Size: <25µm (d₅₀)

Color: Off White

Packed Bulk Density: 568g/l

Density: 2.86g/cc

X Ray Results: d₀₀₁ = 1.17nm

Southern Clay Products, Inc. / Rockwood Additives

Gonzales
1212 Church Street
Gonzales, TX 78629
Telephone: 1-800-324-2891 Fax: 1-830-672-1903

Moosburg
Stadtwaldstr. 44,
85368 Moosburg, Germany
Telephone: 49 (0) 8761 72 150-0 Fax: 49 (0) 8761 72 150-334

Executive Offices
11719 Bee Cave Rd. Suite 103
Austin, TX 78738
www.scprod.com

ANEXO C – Aparato experimental para ensaio de ESC com EA

