



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



**ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING EM  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)**

***Edvânia Trajano Teófilo***

Campina Grande/PB

Março/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
65021-909  
CGBC\_DIS

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

**ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING EM  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)**

***Edvânia Trajano Teófilo***

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

**Orientador:** Dr. Marcelo Silveira Rabello

**Co-orientadora:** Dra. Suédina Maria de Lima Silva

**Agência Financiadora:** CAPES

Campina Grande

Março/2009



T314e Teofilo, Edvania Trajano  
Estudo do fenomeno de stress cracking em poli  
(tereftalato de etileno) (PET) / Edvania Trajano Teofilo. -  
Campina Grande, 2009.  
84 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias  
e Tecnologia.

1. PET 2. Stress Cracking 3. Ataque Quimico 4.  
Propriedades Mecanicas 5. Dissertacao I. Rabello, Marcelo  
Silveira, Dr. II. Universidade Federal de Campina Grande -  
Campina Frande (PB) III. Título

CDU 678.7(043)

## **DEDICATÓRIA**

Às pessoas mais importantes da minha vida: minha família

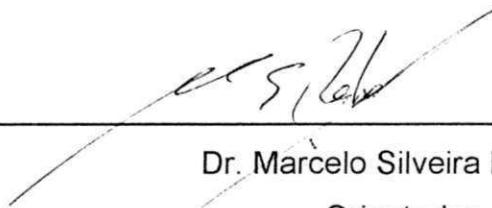
## **VITAE DO CANDIDATO**

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

ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING EM  
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

Edvânia Trajano Teófilo

Dissertação Aprovada em 06/03/2009 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



---

Dr. Marcelo Silveira Rabello  
Orientador  
UAEMa – UFCG



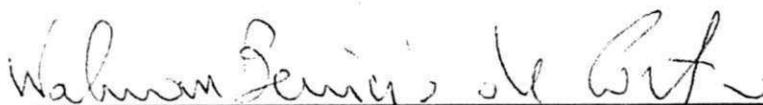
---

Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva  
Co-Orientadora  
UAEMa – UFCG



---

Dr. Marco-Aurélio De Paoli  
Examinador Externo  
IQ/UNICAMP



---

Dr. Walman Benício de Castro  
Examinador Interno  
UAEM/UFCG

## AGRADECIMENTOS

A Deus, criador e mantenedor da vida, que nos permite acordar a cada novo dia para ir em busca de nossas realizações, que nos dar forças para enfrentar os problemas e transpor os obstáculos, que se preocupa com os mínimos detalhes de nossa vida e está sempre ao nosso lado em todos os momentos...a Ele, o meu muito obrigada por mais esta conquista.

Aos meus orientadores, professores Marcelo e Suédina, pelo profissionalismo e companheirismo, por acreditarem em mim e me inspirarem a seguir adiante... por simplesmente terem sido orientadores. Confesso que são pessoas que admiro muito, e tê-los juntos nesse trabalho, nossa, foi uma honra!

Ao amigo Tiago Tibério pela ajuda na "facílisma" tarefa de injetar o PET... e ainda por cima amorfo!!! Valeu Tiago!

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), coordenação e secretaria, professores e funcionários, que sempre estiveram disponíveis para atender nossas solicitações e esclarecer nossas dúvidas.

A UAEMA pela utilização dos equipamentos.

A M&G/Rhodia Ster pela doação do polímero.

A CAPES pela concessão da bolsa.

A minha família pelo incentivo e apoio incondicional.

Enfim, a todos que estiveram comigo e ajudaram direta ou indiretamente na realização desse estudo. Muito obrigada!

## MENSAGEM

*“A maior necessidade do mundo é a de homens – homens que se não comprem nem se vendam; homens que no íntimo da alma sejam verdadeiros e honestos; ...homens cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao pólo; homens que permaneçam firmes pelo que é reto, ainda que caiam os céus.”*

(Ellen White – escritora americana)

## ESTUDO DO FENÔMENO DE STRESS CRACKING EM POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

### RESUMO

Este estudo visa avaliar a resistência ao *stress cracking* (ESCR) do poli(tereftalato de etileno) (PET) em diferentes fluidos ativos: metanol, etanol, i-propanol, n-butanol e soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações. A ESCR foi avaliada através de ensaios de tração dinâmicos e estáticos. Durante os ensaios os corpos de prova foram mantidos em contato com os líquidos ativos e as propriedades mecânicas monitoradas. No teste dinâmico foram utilizadas taxas de deformação de 2 e 5mm/min e no teste estático utilizou-se cargas de 700 a 1900N e o efeito da relaxação de tensão foi monitorado em função da diminuição da carga em deformação constante. Testes de absorção em soluções aquosas de hidróxido de sódio também foram conduzidos. Após os testes, foram feitas análises das superfícies dos corpos de prova por microscopia óptica e macrofotografia. Medidas da viscosidade intrínseca de amostras de PET, antes e após contato com soluções de NaOH, foram realizadas para a determinação da massa molar do polímero. Os resultados evidenciam que a série de alcoóis utilizada ocasiona deterioração na aparência superficial das amostras, mas sem grandes conseqüências para as suas propriedades mecânicas. Por outro lado, as soluções aquosas de NaOH são muito agressivas para o PET por diminuir drasticamente suas propriedades mecânicas como também 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.

## THE STUDY OF ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) – PET

### ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the environmental stress cracking resistance (ESCR) of poly(ethylene terephthalate) (PET) in different active fluids: methanol, ethanol, i-propanol, n-butanol and sodium hydroxide (NaOH) aqueous solutions in different concentrations. The ESCR was evaluated using both dynamic and static tensile testing, during which the samples were kept in contact with the active fluids. In the dynamic test two crosshead speeds were used (2 and 5mm/min) and in the static test several loads were applied (ranging from 700 to 1900N) and the stress relaxation was monitored as a function of time under constant strain. Absorption tests in sodium hydroxide aqueous solutions were also conducted. The surfaces of the exposed samples were analysed using optical microscopy and macrophotography. Measurements of intrinsic viscosity were conducted for molar mass determination. The results showed that the alcohols causes deterioration on the surface appearance, but without major consequences for the mechanical properties. On the other hand, NaOH aqueous solutions were highly aggressive to the PET, with large decrease in mechanical properties and molar mass. Thus the catastrophic failure in NaOH aqueous solutions may result from the simultaneous action of ESC and chemical attack.

## PUBLICAÇÃO

E. T. TEÓFILO, R. N. MELO, S. M. L. SILVA, M. S. RABELLO. Stress cracking e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** (submetido)

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
MENSAGEM.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÃO.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. Objetivo Geral.....	2
1.2. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. O Poli(tereftalato de etileno)(PET).....	3
2.2. O Fenômeno de Stress Cracking.....	4
2.2.1. Significado e Importância.....	4
2.2.2. Mecanismo de Ocorrência.....	7
2.2.3. Fatores Determinantes.....	9
2.2.3.1. Fluido Agressivo.....	9
2.2.3.2. Tensão Mecânica.....	11
2.2.3.3. Polímero.....	13
2.2.4. Fatores que Influenciam a ESCR.....	15
2.2.4.1 Parâmetro de Solubilidade.....	15
2.2.4.2 Massa Molar e Distribuição de Massa Molar.....	17
2.2.4.3 Cristalinidade.....	18
2.2.4.4 Temperatura.....	18
2.2.4.5 Nível de Tensões Existentes.....	19
2.3. O Fenômeno de Stress Cracking em PET.....	21
2.4. Degradação Hidrolítica e Química do PET.....	25

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
3.1. Materiais.....	28
3.2. Métodos.....	29
3.2.1. Preparação dos Corpos de Prova.....	29
3.2.2. Estudo do Stress Cracking Sob Tensão-Deformação.....	29
3.2.3. Estudo do Stress Cracking Sob Relaxação de Tensão.....	30
3.2.4. Ensaio de Absorção.....	31
3.2.5. Análise Macroscópica das Superfícies dos Corpos de Prova.....	31
3.2.6. Análise Microscópica das Superfícies dos Corpos de Prova por Microscopia Óptica (MO).....	31
3.2.7. Análise Microscópica das Superfícies de Fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.2.8. Determinação da Viscosidade Intrínseca e Massa Molar..	32
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
4.1. ESC em Alcoóis Sob Tensão-Deformação.....	35
4.2. ESC em Alcoóis Sob Relaxação de Tensão.....	38
4.3. ESC em Soluções Aquosas de NaOH Sob Tensão-Deformação com Velocidade de Alongamento de 5 mm/min.....	42
4.4. ESC em Soluções Aquosas de NaOH Sob Tensão-Deformação com Velocidade de Alongamento de 2 mm/min.....	48
4.5. ESC em Soluções Aquosas de NaOH Sob Relaxação de Tensão.....	53
4.6. Absorção em Soluções Aquosas de NaOH.....	62
4.7. Superfícies de Fratura de Amostras de PET em Contato com NaOH, Ensaçadas por Tensão-Deformação.....	65
4.8. Superfícies de Fratura de Amostras de PET em Contato com NaOH, Ensaçadas por Relaxação de Tensão.....	70
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....</b>	<b>77</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
<b>Tabela 2.1</b> - Principais agentes causadores de ESC em polímeros.....	14
<b>Tabela 3.1</b> – Dados de parâmetro de solubilidade.....	28
<b>Tabela 4.1</b> – Massas molares e parâmetros de solubilidade dos alcoóis e do PET.....	35
<b>Tabela 4.2</b> – Propriedades tênséis do PET sem solvente (PET ar) e em contato com metanol, etanol, i-propanol e n-butanol.....	36
<b>Tabela 4.3</b> – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PET na ausência (ar) e na presença de n-butanol nas diferentes cargas testadas.....	41
<b>Tabela 4.4</b> – Propriedades tênséis do PET sem solvente (PET ar) e em contato com diferentes concentrações de NaOH a uma taxa de deformação de 5mm/min.....	46
<b>Tabela 4.5</b> – Propriedades tênséis do PET sem solvente (PET ar) e em contato com diferentes concentrações de NaOH a uma taxa de deformação de 2 mm/min.....	50
<b>Tabela 4.6</b> – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PET na ausência (ar) e na presença das concentrações de 1 e 3M de NaOH nas diferentes forças testadas.....	58
<b>Tabela 4.7</b> – Tempo de ruptura durante o ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e na presença das concentrações de 1 e 3M de NaOH.....	59
<b>Tabela 4.8</b> – Massas molares médias numérica e ponderal de amostras selecionadas.....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
<b>Figura 2.1</b> - Unidade de repetição do PET.....	3
<b>Figura 2.2</b> - Percentual de causas de falha em materiais.....	5
<b>Figura 2.3</b> - Estágios do <i>stress cracking</i> .....	8
<b>Figura 2.4</b> – Estimativa do parâmetro de solubilidade do PET.....	16
<b>Figura 2.5</b> - Representação esquemática de tipos de esforços: (a) tração, (b) compressão, (c) flexão, (d) torção, (e) flambagem e (f) cisalhamento.....	20
<b>Figura 2.6</b> – Design da base de garrafas PET (a) primeiro modelo e (b) modelo atual.....	21
<b>Figura 2.7</b> – Hidrólise alcalina do PET.....	26
<b>Figura 3.1</b> – Esquematização de um corpo de prova com indicação da superfície de aplicação do fluido.....	30
<b>Figura 3.2</b> – Esquematização de um corpo de prova fraturado com indicação da área submetida à microscopia eletrônica.....	32
<b>Figura 4.1</b> - Tensão versus deformação para amostras de PET testadas em diferentes agentes de ESC e na ausência deles (ar).....	36
<b>Figura 4.2</b> - Microscopia ótica da superfície dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de tração com taxa de deformação de 5 mm/min (a) sem solvente, (b) com metanol, (c) com etanol, (d) com i-propanol e (e) com n-butanol.....	37

<b>Figura 4.3</b> - Fotografias das superfícies dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de tração com taxa de deformação de 5 mm/min (a) sem solvente, (b) com metanol, (c) com etanol, (d) com i-propanol e (e) com n-butanol. As imagens mostram a região de estrição dos corpos de prova.....	37
<b>Figura 4.4</b> – Curvas de relaxação de tensão do PET, na presença e na ausência de butanol (ar), nas cargas mínima (a) e (b) máxima utilizadas.....	40
<b>Figura 4.5</b> – Taxa de relaxação de tensão em função da carga para o PET na presença e na ausência de butanol (ar).....	41
<b>Figura 4.6</b> – Fotografias de superfícies de corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão (a) sem solvente, (b) com n-butanol na carga de 700N e (c) com n-butanol na carga de 1600N.....	41
<b>Figura 4.7</b> - Tensão versus deformação para amostras de PET testadas a uma taxa de deformação de 5 mm/min em presença de soluções aquosas de NaOH e na ausência delas (ar): (a) baixas concentrações e (b) altas concentrações.....	43
<b>Figura 4.8</b> – Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH de (a) 1M e (b) 3M, testados a uma taxa de deformação de 5 mm/min.....	44
<b>Figura 4.9</b> – Propriedades tênses do PET em função da concentração de NaOH a uma taxa de deformação de 5 mm/min.....	45
<b>Figura 4.10</b> - Tensão versus deformação para amostras de PET testadas a uma taxa de deformação de 2 mm/min em diferentes concentrações de NaOH e na ausência delas (ar).....	49

<b>Figura 4.11</b> – Curvas tensão-deformação em duas velocidades de teste para o PET em contato com soluções aquosas de NaOH a 1M (a) e 3M (b).....	51
<b>Figura 4.12</b> - Comparação de propriedades tênséis dos corpos de prova testados em diferentes concentrações de NaOH e nas taxas de deformação de 5 mm/min e 2 mm/min.....	52
<b>Figura 4.13</b> - Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH de (a) 1M e (b) 3M, testados a uma taxa de deformação de 2 mm/min.....	53
<b>Figura 4.14</b> - Curvas de relaxação de tensão do PET nas forças de (a) 1000N e (b) 1900N.....	55
<b>Figura 4.15</b> - Fotografias dos corpos de prova fraturados no ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 1 e 3M.....	56
<b>Figura 4.16</b> - Taxa de relaxação de tensão em função da força para o PET nas concentrações de 1 e 3M de NaOH na ausência delas (ar).....	58
<b>Figura 4.17</b> – Tempo de ruptura em função da carga para as amostras de PET testadas sob relaxação de tensão para as duas concentrações de NaOH testadas.....	59
<b>Figura 4.18</b> – Viscosidade intrínseca em função da concentração molar de NaOH para amostras de PET em diferentes forças.....	62
<b>Figura 4.19</b> – Variação de massa do PET em soluções aquosas de NaOH.....	64
<b>Figura 4.20</b> - Microscopia óptica de superfícies de corpo de prova após ensaio de absorção em (a) 1M e (b) 3M.....	64

- Figura 4.21-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob 0,05M de NaOH. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) ampliação na parte central de (a)..... 66
- Figura 4.22-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob 3M de NaOH. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte inferior da seção transversal); (b) ampliação da região central de (a)..... 67
- Figura 4.23-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 2 mm/min, sob 3M de NaOH. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) região rugosa com trincas internas..... 69
- Figura 4.24-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por relaxação de tensão sob 3M de NaOH com força inicial de 1900N. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) detalhe da interface de uma região lisa e rugosa... 71
- Figura 4.25-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por relaxação de tensão sob 3M de NaOH com força inicial de 1000N. (a) visão geral da área (a superfície em contato com o fluido é a parte inferior da seção transversal); (b) ampliação da superfície plastificada..... 72
- Figura 4.26-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por relaxação de tensão sob 1M de NaOH com força inicial de 1000N. (a) visualização do início da fratura em contato com a superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) ampliação da região ondulada..... 74

**SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

- $\sigma$  - tensão aplicada;
- $\Delta G$  - barreira de energia livre;
- $\Delta E_{\text{vap}}$  - calor de vaporização
- $\delta$  - parâmetro de solubilidade;
- $\delta_d$  - termo do parâmetro de solubilidade referente às interações interatômicas apolares;
- $\delta_h$  - termo do parâmetro de solubilidade referente às interações moleculares devido a ligações de hidrogênio;
- $\delta_p$  - termo do parâmetro de solubilidade referente às interações moleculares dipolares;
- $\delta_{\text{pol}}$  - parâmetro de solubilidade do polímero
- $\delta_{\text{sol}}$  - parâmetro de solubilidade do solvente
- $\eta$  - Viscosidade intrínseca
- $\eta_{\text{rel}}$  - Viscosidade relativa
- ABS** - Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)
- ASTM** - *American Society for Testing and Materials*;
- B** - volume de ativação
- C** - concentração da solução polimérica
- CED** - densidade de energia coesiva
- CTGás** - Centro de Tecnologia do Gás
- ESC** - *Environmental Stress Cracking* ("quebra sob tensões ambientais");
- ESCR** - *Environmental Stress Cracking Resistance* ("resistência ao ESC");
- $F_1$  - constante de atração molar
- FTIR-ATR** - "Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada".
- $k$  - constante de Boltzmann
- K1c** - fator de intensificação de tensão crítico
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- $M_n$  - Massa molar média numérica

**MO** – Microscopia Óptica;

**M** - Molar

**M<sub>w</sub>** – Massa molar média ponderal

**M&G** – Grupo Mossi & Ghisolfi

**PBT** – Poli(tereftalato de butila);

**PC** – Policarbonato;

**PE** – Polietileno;

**PEEK** – Poli(éter éter cetona);

**PEI** – Poli(éter imida);

**PET** – Poli(tereftalato de etileno);

**PEU** – Poli(éter uretano);

**PEUU** – Poli(éter uretano uréia);

**PMMA** – Poli(metacrilato de metila);

**PP** – Polipropileno;

**PS** – Poliestireno;

**PU** – Poliuretano;

**PVC** - Poli(cloreto de vinila);

*r* - velocidade de reação

**SAN** – Poli(estireno-co-acrilonitrila);

**T** - Temperatura

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de transição vítrea. Marca o início dos movimentos segmentais, ou seja, as cadeias amorfas apresentam mobilidade;

*t* - tempo de fluxo médio da solução

*t<sub>0</sub>* - tempo de fluxo médio do solvente puro

*V<sub>i</sub>* - volume molar para cada segmento da unidade repetitiva do polímero

**V<sub>m</sub>** – volume molar

## 1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico de baixo custo e com excelentes propriedades físicas. Tem um bom desempenho mecânico, resistência química, claridade, boa processabilidade e estabilidade térmica razoável (Awaja & Pavel, 2005; Wellen & Rabello, 2007). Apresenta as características ideais para a fabricação de uma grande variedade de produtos em setores de embalagem como refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, etc., além de artigos duráveis utilizados nas indústrias de eletro-eletrônicos e automobilística. Muitas dessas aplicações envolvem o contato com agentes químicos causadores do *stress cracking* (ESC).

O termo *stress cracking* é em geral utilizado para descrever o fenômeno de fissuramento do produto decorrente do contato com determinados tipos de solventes (Moskala e Jones, 1998). É um fenômeno ainda não completamente entendido, mas que acontece quando se tem a ação simultânea de um agente tenso-ativo (líquido ou vapor) e tensão mecânica (externa ou interna) acarretando fissuramento no material.

*Stress cracking* (ESC) é uma das causas mais comuns de falha prematura em produtos plásticos, sendo responsável por aproximadamente 25% dos casos (Jansen, 2004). 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). Cerca de 90% das falhas em plásticos por *stress cracking* envolvem termoplásticos amorfos em contato com fluidos como tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis, lubrificantes, óleos vegetais e até mesmo alimentos como manteiga e sorvete ([www.esc-plastics.com](http://www.esc-plastics.com), Sousa *et al.*, 2006).

O mecanismo de falha é baseado na suposição de que o fluido penetra em algum defeito microscópico (introduzido por uma tensão externa ou interna), plastificando localmente o polímero e acarretando a formação de *crazing* (microfibrilamento) e subsequente desenvolvimento de *cracking* (trincas) que propagarão até a fratura final (Hansen, 2002; Turnbull *et al.*, 2000). O mais preocupante é que esse tipo de falha ocorre de maneira

inesperada e por esta razão é que o fenômeno de *stress cracking* é considerado como sendo “um assassino silencioso” (Sousa *et al.*, 2006).

Em várias situações do cotidiano é comum o contato de agentes químicos com polímeros sob tensões mecânicas. Daí, o fenômeno de *stress cracking* tem uma importância prática imensurável, e por isso a sua investigação é fundamental. No que diz respeito ao PET, poucas publicações foram reportadas na literatura especializada sobre os efeitos do *stress cracking* no seu desempenho. Uma vez que o PET é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia que pode ser empregado numa vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrudados (Wellen & Rabello, 2007) e que em suas diversas aplicações, pode estar sujeito à ação simultânea de solventes e tensões mecânicas, a investigação do ESC neste material é de grande interesse prático.

### **1.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste estudo é avaliar a resistência ao *stress cracking* do PET em diferentes fluidos ativos. Para tanto corpos de prova de PET amorfo foram obtidos e analisados em condições de tensão na presença de metanol, etanol, i-propanol, n-butanol e solução aquosa de hidróxido de sódio em diferentes concentrações.

### **1.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar a resistência ao ESC do PET por tensão-deformação em contato com os fluidos propostos;
- Avaliar a resistência ao ESC do PET por relaxação de tensão em contato com fluidos propostos;
- Avaliar as propriedades mecânicas e aparência superficial dos corpos de prova após contato com os fluidos sob tensão;
- Avaliar o efeito de fluidos selecionados na massa molar do PET.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O poli(tereftalato de etileno) (PET)

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero linear de condensação formado pela repetição da unidade abaixo:

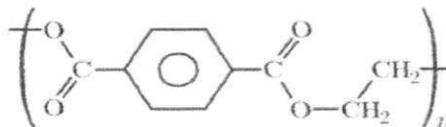


Figura 2.1 – Unidade de repetição do PET

O PET é obtido pela reação de quantidades aproximadamente equimolares de etileno glicol e ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila, dependendo do processo de polimerização (Sanches, 2006). Foi preparado pela primeira vez em 1946 e introduzido comercialmente no mercado em 1953 como uma fibra têxtil. Filmes e peças de PET moldados por injeção foram introduzidos em 1966 (Pillati *et al.*, 1997; Ke & Yongping, 2005). As garrafas para bebidas carbonatadas foram introduzidas no mercado americano em meados da década dos anos 70 e no mercado brasileiro em 1988 e comercializadas em 1989 (Silva, 2000). Desde então, o PET tem apresentado um crescimento avassalador neste setor devido a seu baixo custo e alto desempenho em aplicações como fibras sintéticas, filmes, na área de higiene e limpeza com uma produção mundial de mais de 16 milhões de toneladas (Zhang *et al.*, 2003).

O PET apresenta baixa massa molar cerca de 20.000 g/mol, densidade entre 1,29 e 1,40 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de fusão entre 250 e 270 °C e temperatura de transição vítrea em torno de 67 °C, variando com a pureza, grau de cristalinidade e história térmica do polímero. O limite de escoamento do PET é de 59,3 MPa, seu módulo elástico situa-se entre 2,8 e 4,1 GPa, a resistência à tração entre 48,3 e 72,4 MPa e a deformação na ruptura entre 30 e 300 % (Silva, 2000; Santos, 2002).

Entre as principais vantagens do PET estão às boas propriedades mecânicas, ópticas, tenacidade, alta resistência ao impacto, transparência similar à do vidro, possibilidade de reciclagem ou incineração, ótima relação custo/benefício e facilidade de processamento por diversos métodos de moldagem como injeção, sopro, extrusão e termoformagem (Boesel, 2001).

Devido à vasta possibilidade de aplicações, o PET é atualmente um dos mais importantes termoplásticos de engenharia (Wellen & Rabello, 2007). Por outro lado, a aplicação do produto muitas vezes depende das condições de uso, como temperatura, presença de umidade, radiação solar, etc., determinando assim o seu tempo de vida útil. Dentre os diversos fatores que contribuem para a redução da durabilidade de materiais poliméricos, a “quebra sob tensões ambientais”, ou *stress cracking* (ESC), é uma das causas mais freqüentes (Scheirs, 2000).

## **2.2 O Fenômeno de Stress Cracking**

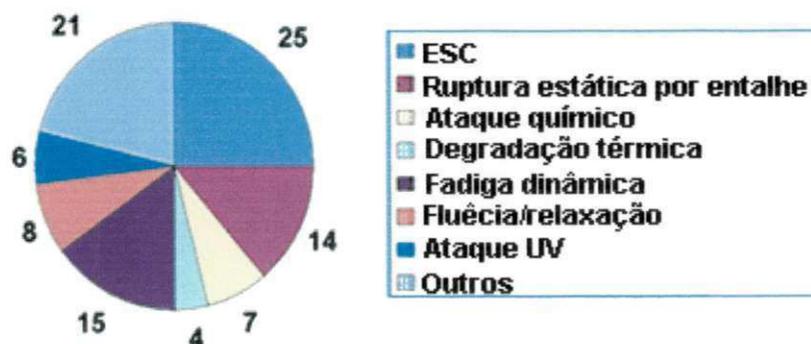
### **2.2.1 Significado e Importância**

*Environmental stress cracking* (ESC) tem sido muitas vezes traduzido como “quebra sob tensões ambientais” ou “tenso-fissuramento”, mas esses não são termos adequados para reportar o fenômeno. Assim, na ausência de um termo ideal em português é preferível que se chame simplesmente *stress cracking* (ESC) (Rabello, 2007). Sendo assim, esse será o termo adotado no presente estudo.

O estudo desse fenômeno iniciou-se na década de 50, quando se observou falha, durante uso, em tubulação de polietileno usada para distribuição de gás natural (Zhou, 2005). Até então o polietileno era considerado como sendo inerte a todos os líquidos e tal suposição fez com que esse novo material fosse posto imediatamente em uso. A indústria foi, então, repentinamente surpreendida com notícias sobre falhas nesse material, que foi considerado insatisfatório para algumas aplicações por trincar violentamente em presença de determinados fluidos. “*Environmental stress cracking*” foi o

termo usado para descrever essas falhas. Este termo, no entanto, não tinha sido oficialmente definido até 1959, quando J. B. Howard, pesquisador pioneiro do fenômeno, o fez. De acordo com Howard, ESC “é a falha de natureza frágil iniciada na superfície de uma amostra ou peça de polietileno sujeita a tensões poliaxiais quando em contato com um meio que, em estando ausente, a falha não ocorre sob as mesmas condições de tensão” (Lustiger, 1996). Além disso, em 1973, evidências deste fenômeno foram constatadas também em poli(tetrafluoretileno) e um pouco mais tarde em nylon. Apesar do conhecimento acumulado na época, em relação à resistência ao ESC dos materiais poliméricos, muitos problemas, devidos principalmente à complexidade do fenômeno, permaneceram sem solução (Sanches, 2006). E tal situação ainda se reflete nos dias atuais.

O fenômeno de *stress cracking* tem causado inúmeros prejuízos financeiros e processos judiciais, além de uma imagem negativa da marca ou produto no mercado. É extremamente importante e tem sido reportado como responsável por 25% das causas de falha em materiais plásticos (Figura 2.2) (Jansen, 2004; [www.esc-plastics.com](http://www.esc-plastics.com)), mas ainda trata-se de um fenômeno pouco entendido e de pouca investigação científica, em se comparando com a importância que tem.



**Figura 2.2** – Percentual de causas de falha em materiais. Fonte: [www.esc-plastics.com](http://www.esc-plastics.com)

O fenômeno de ESC ocorre quando existe uma combinação de tensão mecânica (externa ou interna) e um fluido ativo, resultando em fissuramento no produto. Tem sido defendido como um mecanismo puramente físico. Nesse aspecto, as interações entre o fluido, a tensão e o polímero incluem apenas escoamento local, absorção do fluido, plastificação, iniciação e crescimento de trincas e fratura do material, sem mudança química irreversível (i.e. sem alterações de massa molar) ([www.esc-plastics.com](http://www.esc-plastics.com)). Dessa forma, ESC poderia ser diferenciado de *stress corrosion cracking* (SCC), por esse último envolver, por definição, degradação, e o ESC por sua vez ocorreria sem degradação química. SCC é um fenômeno comum em materiais metálicos.

Mesmo que o ESC tenha sido reportado como um fenômeno puramente físico, alguns autores têm considerado a possibilidade de ataque químico pelo fluido causador de *stress cracking*. Dentre eles podemos citar Moskala (1998), Freure *et. al.* (1999), Zagarola (2007) e Morrison e colaboradores (2008), cujos estudos estão resumidos mais adiante na seção 2.3. 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 prematura do polímero, não sendo, portanto, apenas degradação devido à reação química entre o fluido e o polímero (Sousa, 2009).

Os fluidos ativos (causadores de ESC) podem ser de origem primária ou secundária. Os primários referem-se aos que estão em contato com o polímero em aplicações para qual foi designado como garrafas, tubos, recipientes, etc., podendo-se prever a interação fluido/polímero para evitar o fenômeno de ESC, o que não ocorre no caso dos fluidos secundários, os quais o polímero entra em contato sem ter sido desenvolvido para isso, e esse caso é geralmente o mais freqüente. Exemplos de fluidos secundários incluem: adesivos, tintas, lubrificantes, agentes de limpeza e aerossóis (Wright, 1996).

Em várias situações do cotidiano temos fluidos ativos em contato com polímeros sob tensões mecânicas. Não é de admirar que o fenômeno de ESC seja reconhecido como sendo o "assassino de plásticos" (Jansen, 2004). Às vezes ocorre de maneira quase instantânea como, por exemplo, no caso do policarbonato em contato com álcool, mas em algumas situações pode levar

anos para ocorrer. Neste caso pode-se citar a ação da umidade do ar também no policarbonato. Nisto, o ESC depende tanto da agressividade do agente químico como da tensão mecânica presente. A tensão pode ser externa ou de moldagem e neste último caso é muito mais perigosa, pois o produto apresenta-se aparentemente não tensionado, mas internamente possui tensões potenciais para a fragilização.

É importante enfatizar que o fenômeno de *stress cracking* só ocorre quando se tem a ação simultânea do fluido agressivo (líquido ou vapor) e tensão mecânica; os dois juntos provocando fissuras no material. Se apenas um dos elementos estiver presente não se caracteriza *stress cracking*, mesmo que ocasione alguma falha no material.

### **2.2.2 Mecanismos de Ocorrência**

A falha catastrófica ocasionada por ESC pode ser considerada como tendo duas etapas: *iniciação* e *propagação da trinca*. A iniciação da trinca freqüentemente ocorre a partir de falhas ou defeitos como impurezas, contaminantes, vazios, linhas de solda ou até mesmo marcas deixadas pelo equipamento (Moskala, 1998). Uma vez que tais defeitos são pontos concentradores de tensão, se o material entrar em contato com um líquido que tenha alguma afinidade com o polímero, este penetrará no defeito, plastificando localmente o polímero e acarretando a formação de *crazing* (microfibrilamento) e subsequente desenvolvimento de *cracking* (trincas) que propagarão rapidamente acarretando a fratura (Figura 2.3) (Hansen, 2002; Turnbull et al., 2000). Este mecanismo postula a teoria mais amplamente aceita para explicar o ESC, a de *difusão do agente químico através do polímero*. Outro mecanismo proposto e o de *redução da energia superficial* e tem sido usado para explicar o ESC quando nenhum ganho de peso é observado no processo de difusão (Arnold, 1998).

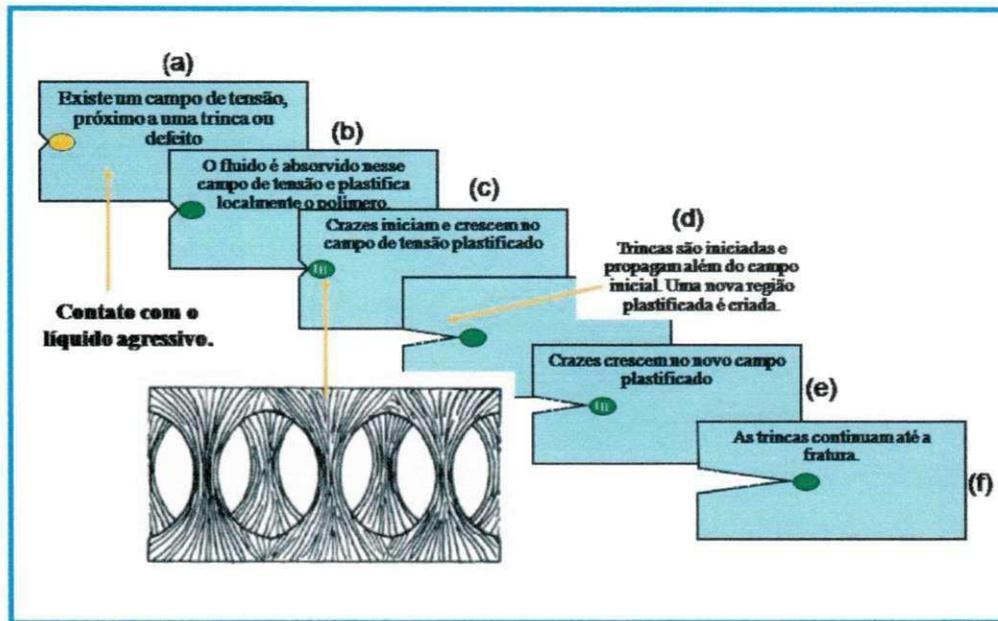


Figura 2.3 – Estágios do *stress cracking*. Fonte: Jansen, 2004

A teoria de difusão do agente químico é a mais aceita porque é a mais coerente para explicar como acontece o fenômeno de ESC. Nessa teoria considera-se um produto tensionado, externa ou internamente (ver Figura 2.3a). Se há tensão aplicada existe concentração de tensão em determinados pontos (defeitos, cantos vivos, etc.) e na Figura 2.3 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. Se tal produto entra em contato com um líquido agressivo (tal líquido nem dissolve o material e nem é totalmente inerte) o mesmo será absorvido por ele 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. Quando o líquido penetra na estrutura tensionada, provoca localmente uma espécie de plastificação, Figura 2.3b, ou seja, ele muito *localmente* vai dissolver o material (só localmente, não é um solvente para a peça toda). 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 *craze* (microfibrilas intercaladas por vazios) (Figura 2.3c). Este, uma vez formado age como um

caminho facilitador para a difusão, acelerando mais ainda o processo de falha. Depois de certo tempo, o *craze* se desenvolve para *cracking*, ou seja, das microfissuras geram-se rachaduras, e com a aplicação continuada da tensão gera-se uma trinca (Figura 2.3d). Daí tem-se um novo ponto concentrador de tensão, onde novamente o fluido irá penetrar provocando plastificação local, e ocasionando novos *crazes* (Figura 2.3e), favorecendo o aumento da trinca até a fratura do material (Figura 2.3f). Isto ocorrerá caso continue a ação simultânea da tensão e do líquido agressivo. Se ocorrer a trinca e um dos dois elementos for retirado o fenômeno se estabiliza, não ocasionando a falha catastrófica (Rabello, 2007).

### **2.2.3 Fatores Determinantes**

#### **2.2.3.1 Fluido Agressivo**

Entende-se como fluido agressivo àquele que tem alguma afinidade com o polímero. E essa afinidade tem sido relacionada com o parâmetro de solubilidade. Isso porque se o parâmetro de solubilidade do solvente for próximo ao do polímero, o polímero provavelmente mostrará alguma solubilidade no solvente (Moskala & Jones, 1998), de forma que quanto maior a interação líquido-polímero, maior a tendência ao *stress cracking*. Mas o fenômeno só ocorrerá se houver uma proximidade intermediária entre os parâmetros de solubilidade. Se forem muito próximos ocorrerá solubilização do polímero e se forem muito diferentes não acontecerá o ESC.

Uma maneira de mensurar a agressividade de um fluido químico é pela presença de pontes de hidrogênio em sua estrutura e por sua massa molar. Fluidos com níveis moderados de pontes de hidrogênio são geralmente mais agressivos que aqueles com elevados níveis. Ésteres orgânicos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos e clorados são mais agressivos que alcoóis orgânicos e hidrocarbonetos alifáticos. No que se refere à massa molar pode-se dizer que fluidos com baixa massa molar são mais agressivos do que

os de alta massa molar. Por exemplo, óleo de silicone é mais agressivo que a graxa de silicone, a acetona é mais agressiva que a metil-isobutil-cetona. Moléculas menores têm maior facilidade em difundir no volume livre do polímero e atuar como um plastificante localizado, reduzindo as interações intermoleculares (Jansen, 2004).

Quando um polímero é exposto a um fluido ocorrem diferentes tipos de interações (Rabello, 2007):

- *Inércia*: quando não há nenhum tipo de interação entre o polímero e o fluido químico;
- *Plastificação*: quando há absorção do líquido pelo polímero, deslocando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Neste caso ocorre apenas a etapa de inchamento;
- *Solubilização*, quando há absorção do líquido pelo polímero fazendo com que este se dissolva;
- *Ataque químico*, quando o polímero é degradado pelo fluido ou quando este extrai moléculas de baixa massa molar do polímero;
- *ESC*, quando o fluido, aliado a tensões mecânicas, provoca fissuramento 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.

Alguns autores consideram que a principal diferença entre ambos os fenômenos é a ocorrência ou não de reação química. Neste aspecto, defendem que no ESC há 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, no ataque químico há mudanças na estrutura do polímero, pois ocorre reação química entre o fluido e o polímero, e os efeitos, de acordo Rabello (2007), além de fissuramento e fragilização do material podem ser: redução na massa molar, manchas na superfície (discoloração), dissolução seletiva (vazios) e reticulação (endurecimento de elastômeros). Mas como

outros autores, a exemplo de Moskala (1998), consideram a possibilidade de formação de *crazes* pela reação química entre o fluido e o polímero, poderíamos dizer que a principal diferença entre os dois fenômenos (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.

### 2.2.3.2 Tensão Mecânica

Além do fluido agressivo, a tensão mecânica é outro fator determinante para a ocorrência de ESC. Como descrito anteriormente, o fenômeno de *stress cracking* só ocorre quando se tem a ação simultânea desses dois fatores. E quanto maior for o nível de tensão existente, maior será a susceptibilidade ao ESC.

A tensão mecânica pode ser de natureza interna, como as tensões 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 desencadear o fenômeno, por isso é importante que o molde seja projetado de tal forma a se obter um nível mínimo de tensão residual na peça moldada (Jansen, 2004, Sanches, 2006). Segundo Maxwell (2001) uma das principais razões para o grande número de falhas por ESC é que os *designers* não consideram a influência da tensão residual nas propriedades do material.

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 o fenômeno de *stress cracking*. E de acordo com Maxwell (2001), a magnitude da tensão residual depende fundamentalmente de três fatores: material, *desing* do molde e condições de processamento. Cada um desses fatores é crítico para evitar a falha prematura. O material deve ser selecionado de acordo com o ambiente

que será exposto (evitando-se a compatibilidade química entre polímero e agente ativo), o molde deve ser projetado de forma a favorecer um produto de boa qualidade, evitando-se, por exemplo, cantos vivos e linhas de solda, minimizando ao máximo o nível de tensões residuais. Mesmo que a escolha do material seja adequada e que o molde seja bem projetado, é também fundamental se ter condições apropriadas de processamento. As variáveis de processamento influem muito nas propriedades do material moldado, dentre elas as mais críticas são temperatura e pressão, por exemplo, se a temperatura for demasiada pode degradar o polímero, reduzindo as propriedades mecânicas e aumentando o risco de falha. Da mesma forma se a pressão for muito grande produzirá altos níveis de tensão residual na superfície do produto, aumentando assim a susceptibilidade ao ESC.

É importante ressaltar que em aplicações onde o material tem contato com agentes ativos, a falha ocorre em níveis de tensões muito inferiores aos determinados pela resistência do material em testes mecânicos padronizados. Isso porque o agente causador de ESC atua modificando as propriedades do material, permitindo uma maior mobilidade molecular localizada, com conseqüente redução da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e provocando dessa maneira o surgimento de fissuras a uma tensão menor ou em um tempo menor do que na ausência do agente (Fraser, 1975).

É importante ressaltar também que a fratura é um mecanismo de alívio de tensão para um sólido tensionado, ou seja, sem a presença de tensão, é impossível a ocorrência de fratura. Em resposta a uma tensão imposta, alguns materiais podem desenvolver também uma determinada deformação. O mecanismo de deformação geralmente é um fenômeno complexo que varia com a composição e a microestrutura do material, com a tensão imposta e com o tempo. Com baixos níveis de tensão, as deformações resultantes são relativamente pequenas, o material se deforma elasticamente e a energia de deformação elástica é armazenada. Com tensões maiores, o material pode apresentar outros mecanismos de absorção de energia, tais como deformação plástica e conseqüente geração de fissuras (So & Broutman, 1988; Sanches, 2006).

### 2.2.3.3 Polímero

Moskala & Jones (1998) apontam como componentes críticos do ESC, não apenas o ambiente químico agressivo e a tensão mecânica como também o polímero em questão. Polímeros amorfos são mais susceptíveis ao fenômeno que os cristalinos. Os domínios cristalinos agem como barreiras dificultando na penetração do fluido agressivo o que aumenta a resistência ao *stress cracking* nos polímeros cristalinos.

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. Daí pode-se dizer que a cristalinidade é um dos fatores determinantes na resistência ao *stress cracking* (ESCR) de materiais poliméricos. Outro fator importante é a massa molar, isso porque geralmente a ESCR diminui com a massa molar do polímero. A maior resistência ao ESC nos polímeros de elevada massa molar deve-se ao maior nível de emaranhados moleculares (Jansen, 2004).

O comportamento dos polímeros, de um modo geral, em relação ao fenômeno de ESC ainda não é completamente conhecido para todos os polímeros. Entretanto, existem na literatura alguns trabalhos que relacionam a resistência ao ESC de determinados polímeros na presença de agentes específicos. Sabe-se também que alguns polímeros estão mais sujeitos a esse efeito do que outros e, ainda, que um agente pode atuar mais intensamente em um determinado polímero do que em outro (Sanches, 2006). Na Tabela 2.1 estão mostrados alguns polímeros e seus principais agentes causadores de ESC.

**Tabela 2.1** - Principais agentes causadores de ESC em polímeros. Fonte: Sanches, 2006

<b>Polímero*</b>	<b>Agentes causadores de ESC</b>
PE	Óleo de mamona, alcoóis alifáticos, solventes aromáticos, detergente, óleo lubrificante, IGEPAL®
PP	Alcoóis alifáticos, solventes aromáticos, detergente, óleo lubrificante
PS	Etanol, isopropanol
PVC	1,4-Dioxano
PMMA	ISO - propanol, OXYLENE®
PET	Solução aquosa de NaOH, aminas
PC	Etanol, álcool benzílico, trimetilhexanol, isopropanol, etilhexanol, aminas, mistura acetona/metanol, glutaraldeído, alvejantes, solução de iodo, carbonato de propileno, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, alcoóis alifáticos, solventes aromáticos, detergente, óleo lubrificante
PU	Isopropanol, glutaraldeído, alvejantes, solução de iodo
PEEK	Cloreto de metileno, tetra-hidrofurano, clorofórmio, bromofórmio, $\alpha,\alpha'$ -diclorotolueno
PEUU	Solução a 20% de peróxido de hidrogênio e cloreto de cobalto 0,1 M
PEI	Isopropanol, solução de iodo, glutaraldeído, alvejantes
PEU	Ácido hipocloroso
Resina SAN	Vapor de Freon
Mistura PC/PBT	Mistura isoctano/tolueno (gasolina sintética)
Resina fenólica	Óleo, água
Mistura PET/PC	Mistura isoctano/tolueno (gasolina sintética)
Mistura PC/ABS	Mistura isoctano/tolueno (gasolina sintética)

(\* Ver lista de abreviaturas

## 2.2.4 Fatores que Influenciam a ESCR

### 2.2.4.1 Parâmetro de Solubilidade

Como foi dito anteriormente, o parâmetro de solubilidade tem sido usado para mensurar a interação líquido-polímero e quanto maior essa interação, maior a tendência ao *stress cracking*. Mas para que o fenômeno ocorra é preciso que se tenha uma proximidade intermediária entre os parâmetros do líquido e do polímero (se forem muito próximos ocorrerá solubilização do polímero e se forem muito diferentes não acontecerá o ESC). A proximidade intermediária faz com que o líquido seja absorvido pelo polímero tensionado sem o solubilizar, causando dessa maneira apenas plastificação localizada com conseqüente formação de *crazes* e trincas.

O parâmetro de solubilidade,  $\delta$ , é definido como:

$$\delta = (CED)^{1/2} = (\Delta E_{vap} / V_m)^{1/2} \quad (1)$$

onde CED é a densidade de energia coesiva,  $\Delta E_{vap}$  é o calor de vaporização, and  $V_m$  o volume molar. Sendo composto pela contribuição dos três tipos principais de forças coesivas, a saber: dispersiva, polar e ponte de hidrogênio, de modo que:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

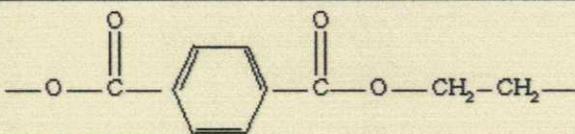
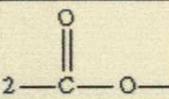
onde  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  são as interações moleculares dispersivas, polares e de pontes de hidrogênio que compõem o parâmetro de solubilidade total (Moskala & Jones, 1998).

O parâmetro de solubilidade de polímeros não pode ser calculado através do calor de vaporização. Um método indireto consiste em encontrar os melhores solventes para o polímero (baseado no provérbio de que "semelhante dissolve semelhante"), o parâmetro de solubilidade do polímero seria, então, igual ao do solvente. Alternativamente, a constante de atração molar para os subgrupos moleculares (cujos valores são tabelados) pode ser utilizada para calcular um valor aproximado (Wright, 1996). Com base nos subgrupos de

contribuição, o parâmetro de solubilidade de polímeros pode ser determinado usando a seguinte equação:

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad (3)$$

onde  $F_i$  é a constante de atração molar e  $V_i$  é o volume molar para cada segmento da unidade repetitiva do polímero, conforme exemplificado para o PET na Figura 2.4 (Moskala & Jones, 1998).

		
Subsegment	Molar Attraction Constant, F cal <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> mol <sup>-1</sup>	Molar Volume, V cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
2 CH <sub>2</sub>	2 (132)	2 (16.5)
o-phenylene	652	58.8
	2 (298)	2 (19.6)
<b>Totals</b>	1512	131
$\delta = \frac{1512}{131} = 11.5 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} = 23.5 \text{ MPa}^{1/2}$		

**Figura 2.4** – Estimativa do parâmetro de solubilidade para o PET.

A quantidade de agente causador de ESC absorvida pelo polímero depende basicamente do calor e da entropia de mistura. O calor de mistura pode ser previsto com base na diferença entre o parâmetro de solubilidade do solvente ( $\delta_{\text{sol}}$ ) e o parâmetro de solubilidade do polímero ( $\delta_{\text{pol}}$ ). A solubilidade é inversamente proporcional à diferença ( $\delta_{\text{pol}} - \delta_{\text{sol}}$ ). À medida que a diferença entre  $\delta_{\text{sol}}$  e  $\delta_{\text{pol}}$  aumenta, o calor de mistura aumenta e a solubilidade diminui (Sanches, 2006).

Embora a correlação entre o parâmetro de solubilidade do solvente e do polímero forneça informações quanto à previsão da ocorrência ou não de ESC, a utilização apenas desse parâmetro para esse objetivo pode ser

insuficiente. Deve-se tomar cuidado ao estimar afinidade entre um líquido de ESC e um polímero para não se basear apenas nos valores totais dos parâmetros de solubilidade, mas levar em conta cada uma das componentes de forças coesivas, pois a similaridade não deve ser apenas no valor resultante, mas também entre cada uma das componentes. Como também não se deve utilizar esses valores isoladamente, mas considerar outros parâmetros que podem influenciar na interação líquido-polímero como, por exemplo, as massas molares.

#### 2.2.4.2 Massa Molar e Distribuição de Massa Molar

É geralmente aceito que quanto maior a massa molar, maior a resistência ao ESC. Isso porque quando se tem massa molar elevada, se tem maior número de emaranhados moleculares e, conseqüentemente maior dificuldade de afastamento das cadeias para o fluido de ESC penetrar. Mas polímeros com elevadas massas molares são mais difíceis de processar, tornando-se economicamente inviáveis, daí as indústrias optam por resinas com massas molares mais adequadas ao processamento, mesmo que isso resulte em maior risco de ESC (Rabello, 2007). Além do mais, os polímeros comerciais são polidispersos, o que torna a distribuição de massa molar um fator crítico.

De acordo com Arnold (1996), o aumento da massa molar em termoplásticos amorfos não apresenta efeitos consideráveis na resistência ao ESC. No caso do PET, Moskala (1998) verificou que a massa molar teve apenas um discreto efeito na taxa de propagação da fissura, porém teve influencia significativa na tensão crítica para a ocorrência dos primeiros sinais de fissura. Já Sanches (2006) observou aumento na ESCR com aumento da massa molar. O PET de menor massa molar apresentou-se mais susceptível à orientação durante o processamento de injeção, logo teve maior tensão residual com conseqüente diminuição na ESCR.

### 2.2.4.3 Cristalinidade

A cristalinidade é um fator contraditório, ainda não existe um consenso por parte dos pesquisadores quanto à sua ação na resistência ao ESC. Por um lado pode aumentar a ESCR por diminuir os espaços vazios no polímero, fazendo com que o líquido agressivo tenha mais dificuldade para penetrar entre as cadeias poliméricas. Mas por outro lado, o cristal pode ser considerado como um “defeito” (por ser um material sólido) e sendo assim, torna-se um ponto concentrador de tensão fazendo com que o polímero seja mais susceptível ao ESC (Rabello, 2007).

Mas, geralmente é aceito que polímeros cristalinos são mais resistentes ao ESC do que os amorfos, por dificultar a difusão do fluido agressivo. No entanto, essa previsão deve ser cuidadosamente considerada. Zhou (2005) observou que o PET em contato com solução aquosa de hidróxido de sódio na concentração de 0,1% apresentou diminuição da ESCR com o aumento no grau de cristalinidade. Para explicar tal comportamento, o autor fez alusão ao mecanismo de ESC em polímeros semicristalinos que é predominantemente por ruptura de moléculas atadoras. E como há poucas moléculas atadoras quando o nível de cristalinidade aumenta, faz com que a falha ocorra de maneira mais fácil. Já Moskala (1996), citado por Sanches (2006), observou que o PET amorfo é susceptível ao ESC na presença de vários solventes, enquanto que o cristalino apresenta uma maior ESCR. Sanches e colaboradores (2008) também observaram a mesma tendência com o PET de maior grau de cristalinidade em contato com soluções de amina.

### 2.2.4.4 Temperatura

Em geral, o aumento da temperatura tende a tornar os polímeros mais susceptíveis ao ESC devido a aumentar a mobilidade molecular, facilitando a difusão do solvente.

Mas Sanches (2006) observou um comportamento atípico do PET em contato com 25% de n-butiamina, as amostras mostraram-se mais resistentes ao ESC na temperatura de 60°C do que na de 23°C. Isso ocorreu com amostras cristalinas e o autor atribuiu tal comportamento ao fato do fluido utilizado atuar predominantemente na fase amorfa do material (com efeito plastificante), e a 23°C a fase amorfa está bem abaixo da  $T_g$  (~80°C). Já a 60°C se tem uma maior proximidade com a  $T_g$  e o efeito plastificante faz com que haja maior dissipação da tensão imposta.

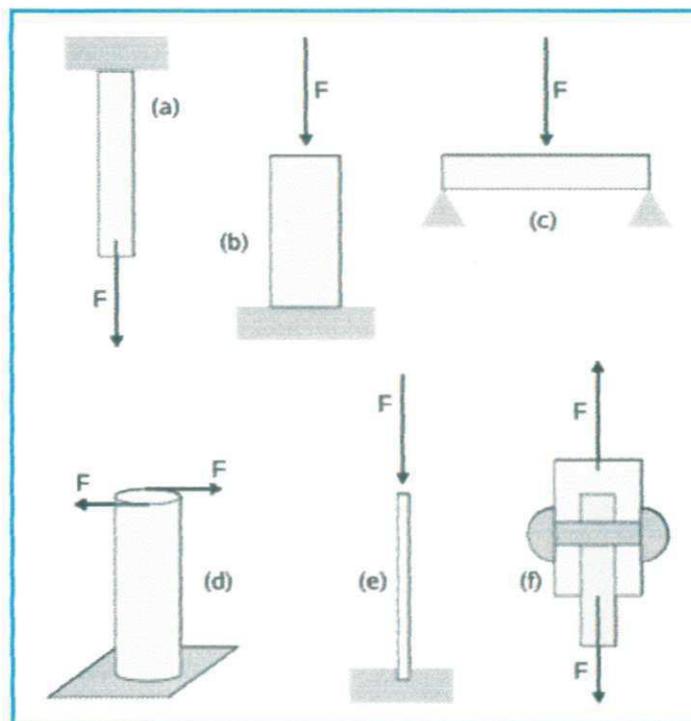
#### 2.2.4.5 Nível de Tensões Existentes

Como foi mencionado anteriormente, quanto maior for o nível de tensão existente, maior será a susceptibilidade ao ESC. Essa tensão pode ser de natureza interna (tensões de moldagem) ou externa (imposta ao material em condições normais de uso). Mas é preciso avaliar não somente a magnitude do esforço como também sua natureza e duração. Dependendo do tipo de produto tem-se resposta diferenciada ao esforço imposto, por exemplo, uma caneta de poliestireno sob tração não fratura tão facilmente como sob flexão (Rabello, 2007). Nisto, se tem esforços críticos para determinados materiais, esses esforços quando associados a agentes químicos aceleram ainda mais o processo de falha prematura. A situação se torna ainda mais agravante quando se tem um mesmo produto exposto simultaneamente a mais de um tipo de esforço.

Os esforços mais comumente impostos a materiais estão representados na Figura 2.5 e são os seguintes ([www.mspc.eng.br/matr/resmat0110.shtml](http://www.mspc.eng.br/matr/resmat0110.shtml), 2009):

- *Tração* - caracteriza-se pela tendência de alongamento do elemento na direção da força atuante.
- *Compressão* – a tendência é uma redução do elemento na direção da força.
- *Flexão* - ocorre uma deformação na direção perpendicular à da força atuante.

- *Torção* – forças atuam em um plano perpendicular ao eixo e cada seção transversal tende a girar em relação as demais.
- *Flambagem* - é um esforço de compressão em uma barra de seção transversal pequena em relação ao comprimento, que tende a produzir uma curvatura na barra.
- *Cisalhamento* - forças atuantes tendem a produzir um efeito de corte, isto é, um deslocamento linear entre seções transversais.

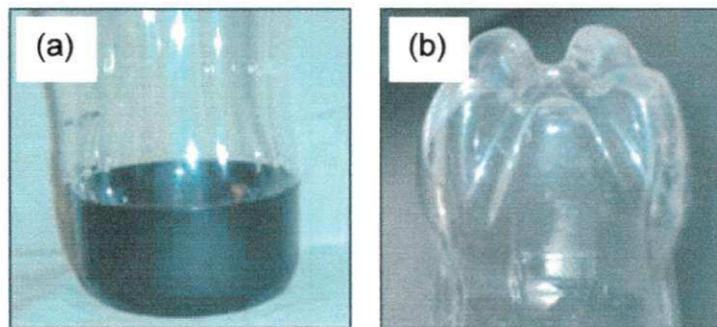


**Figura 2.5** – Representação esquemática de tipos de esforços: (a) tração, (b) compressão, (c) flexão, (d) torção, (e) flambagem e (f) cisalhamento. Fonte: [www.mspc.eng.br/matr/resmat0110.shtml](http://www.mspc.eng.br/matr/resmat0110.shtml)

Em muitas situações práticas ocorre uma combinação de dois ou mais tipos de esforços. Em alguns casos há um tipo predominante e os demais podem ser desprezados, mas há outros casos em que eles precisam ser considerados conjuntamente.

### 2.3 O Fenômeno de Stress Cracking em PET

Um dos principais usos do PET é indiscutivelmente em garrafas para bebidas carbonatadas, pois tem sido usado nesse ramo desde 1973. As primeiras aplicações foram restritas a garrafas de 2L, composta de duas peças, uma garrafa hemisférica apoiada em uma espécie de taça base (Figura 2.6a). Em 1978, a Coca-Cola e a Continental PET Tecnologias processaram a primeira peça única de 2L com um precursor de 5 apoios (base petaloide – Figura 2.6b), mas a partir daí encontraram graves problemas de falha por *stress cracking*, devido o novo *desing* favorecer a concentração de tensão (Morrinson *et. al.*, 2008; Zagarola, 2007).



**Figura 2.6** – Design da base de garrafas PET (a) primeiro modelo e (b) modelo atual.

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. (<http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm356/noticias1.htm>, 2009).

Segundo Morrinson *et. al* (2008), ESC é um problema que aflige as garrafas PET que acondicionam refrigerantes e que não ainda não acontece substancialmente para bebidas, como sucos ou água. Mas sabe-se, porém, que se durante aplicação o produto estiver em condições de tensão e em contato com fluidos agressivos, ocorrerá o fenômeno de ESC, seja qual for a sua aplicação. E como o PET é utilizado para uma grande variedade de produtos tanto no setor de embalagens como nos industriais de eletro-eletrônicos e automobilístico. Muitas de suas aplicações envolvem o contato com agentes ativos causadores do *stress cracking*, aumentando a necessidade de investigação do fenômeno de ESC nesse produto. Alguns autores têm contribuído nesse sentido, conforme abaixo:

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 intensificação de tensão (K). Como agente de ESC utilizou-se soluções aquosas de hidróxido de sódio 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 intensificação 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 fluidos que causam stress cracking simplesmente por molharem o polímero ou por serem absorvidos por eles, entre eles metanol, etanol e i-propanol que também são utilizados no presente trabalho. Para o PET eles realizaram análises de absorção e tensão crítica e observaram que para os alcoóis a absorção é dificultada pelas fortes características de ponte de hidrogênio desses fluidos. E

que também 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 e colaboradores (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 observou-se diminuição da cristalinidade, devido provavelmente a hidrólise do polímero.

Zhou (2005) avaliou os efeitos da cristalinidade no *physical aging* (“envelhecimento físico”) e ESC do PET. Em seu estudo 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* (ESCR) do PET semicristalino foi estudada em função da cristalinidade e envelhecimento. Verificou-se 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 ESCR) e que o envelhecimento reduz a ESCR 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 no PET, 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.

Zagarola (2007) faz uma abordagem científica a cerca de uma série de mitos sobre as causas e as soluções para *stress cracking* em garrafas PET. Segundo o autor, os mitos são ou totalmente errados ou corretos apenas uma parte do tempo e que apenas uma abordagem científica pode produzir informações úteis. Em sua abordagem afirma que o ESC em garrafas PET atualmente é causado por efeitos combinados de redução na resistência a tração da base a partir de ataque químico na linha de lubrificantes, tensão interna da pressão de carbonatação e tensões internas de moldagem na base.

Morrison e colaboradores (2008) avaliaram a influencia de fatores ambientais no *stress cracking* do poli(tereftalato 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 influencia 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, dessa forma, que a hidrólise de ligações éster é um mecanismo predominante na falha de garrafas PET.

O volume de publicações a respeito de ESC em PET ainda é muito escasso quando comparado a outros materiais como poliestireno e policarbonato. O levantamento dos fluidos mais críticos para o PET, bem como os mecanismos de falha envolvidos ainda precisam ser melhor estudados.

## 2.4 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 podemos 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 2.7 (Karayannidis & Achilias, 2007).

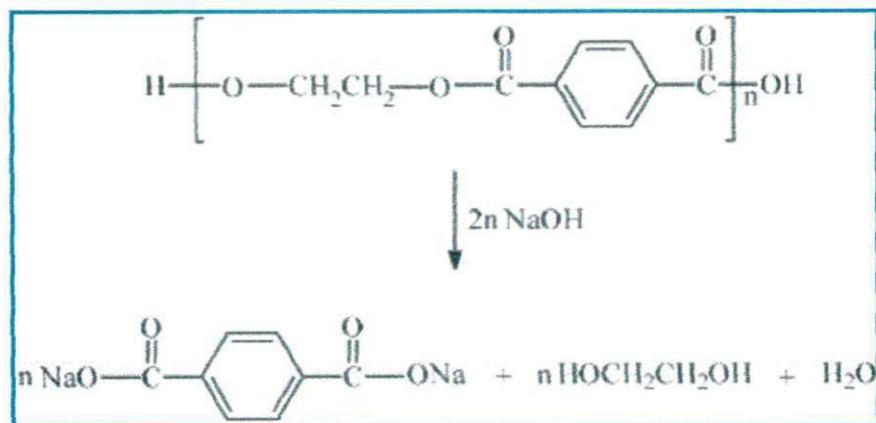


Figura 2.7 – Hidrólise alcalina do PET. Fonte: Karayannidis & Achilias, 2007

Soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) além de serem empregadas industrialmente na reciclagem química do PET, como também na limpeza química do PET reciclado (Barbosa, 2008), têm sido utilizadas no meio científico como agentes de ESC para o PET (Moskala, 1998; Zhou, 2005). Apesar dos ensaios de ESC não utilizarem tempos prolongados de exposição nem temperaturas elevadas, a possibilidade de haver reações de hidrólise nas moléculas de PET, pela exposição às soluções aquosas de NaOH, precisa ser considerada. E, portanto, tal possibilidade será investigada no presente estudo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

No presente estudo foi utilizado o poli(tereftalato de etileno) (PET) codificado como CLEAR TUF TURBO (viscosidade intrínseca 0.80 dl/g), fornecido pela M&G/Rhodia Ster/Brasil, na forma de *pellets*. De acordo com as informações do fabricante, este polímero é ideal para o envase de água mineral por possuir baixo nível de acetaldeído residual (<1,0 ppm).

Como fluidos tenso-ativos foram utilizados o metanol, etanol, iso-propanol e o n-butanol (usados como recebidos pelo fabricante – todos na forma de grau analítico) e soluções aquosas de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5M.

A Tabela 3.1 apresenta os dados de parâmetro de solubilidade de alguns desses fluidos.

Tabela 3.1 – Dados de parâmetro de solubilidade (Wright, 1996)

Substância	Parâmetro de Solubilidade (MPa <sup>0,5</sup> )			
	Dispersiva $\delta_D$	Polar $\delta_P$	P. Hidrogênio $\delta_H$	Total $\delta_t$
metanol	15,1	12,3	22,3	29,7
etanol	15,8	8,8	19,4	26,6
i-propanol	15,8	6,1	16,4	23,5
n-butanol	16	5,7	15,8	23,1

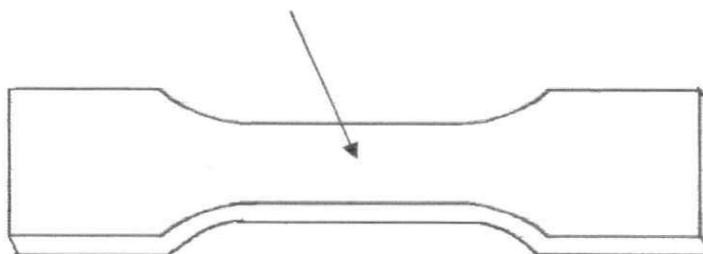
## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparação dos Corpos de Prova

Inicialmente o PET foi seco a 110°C por um período de 6 horas, em estufa com circulação forçada de ar. Em seguida corpos de prova de tração tipo I (ASTM D-638) foram moldados por injeção em uma injetora FLUIDMEC operando a 300°C e com temperatura do molde de 15°C.

### 3.2.2 Estudo do Stress Cracking Sob Tensão-Deformação

Os testes dinâmicos de resistência ao *stress cracking* (ESCR) foram conduzidos em uma máquina de teste de tração, Lloyd LR com uma célula de carga de 10kN, e com temperatura da sala em 22°C. Todas as amostras foram mantidas na sala de teste por no mínimo 24h antes de cada ensaio para equilíbrio de temperatura. E como a velocidade de aplicação do esforço mecânico interfere no comportamento de ESC do polímero (Arnold, 1998), escolheu-se nesse estudo utilizar as taxas de deformação de 2 e 5 mm/min (Sousa, 2009). Os ensaios foram realizados com e sem fluido. Os fluidos foram aplicados em uma das superfícies do corpo de prova (conforme ilustrado na Figura 3.1) com o auxílio de um chumaço de algodão umedecido, a partir do instante em que o tensionamento iniciou. As diferentes velocidades de alongamento possibilitaram avaliar a influência do tempo de contato fluido/polímero como também da taxa de deformação. Com este ensaio obteve-se informações referentes a propriedades mecânicas do polímero testado na ausência e na presença dos agentes de ESC. E para cada agente de ESC testado foram empregados em média de 3 a 6 corpos de prova de PET.



**Figura 3.1** – Esquematização de um corpo de prova com indicação da superfície de aplicação do fluido.

### **3.2.3 Estudo do Stress Cracking Sob Relaxação de Tensão**

O ensaio estático de análise de resistência ao *stress cracking*, semelhantemente ao anterior, foi conduzido em uma máquina de teste de tração, Lloyd LR10k, com temperatura da sala em 22°C. Antes dos testes as amostras foram acondicionadas na sala de teste nas mesmas condições descritas no item 3.2.2. Neste teste foram utilizadas cargas de 700, 1000, 1300, 1600 e 1900 N e, ao se atingir a carga estipulada, o fluido foi aplicado na superfície da amostra (também com auxílio de um chumaço de algodão) e o efeito da relaxação de tensão foi monitorado em função da diminuição da carga em deformação constante. A taxa de relaxação de tensão é dada pela razão entre a diminuição da carga e o tempo de aplicação do solvente (fixado em 20 minutos) (Sousa *et al.*, 2006). As cargas utilizadas foram escolhidas de acordo com os dados de tensão-deformação, de forma a se ter uma condição relativamente branda (pequena força inicial) e uma condição drástica de carga (alto valor de força inicial). Para atingir a força estipulada, utilizou-se a velocidade de alongamento de 5 mm/min. Em algumas situações ocorreu fratura mecânica durante o ensaio de relaxação, antes de se completar os 20 minutos de ensaios. Nesses casos, reportou-se também o tempo de ruptura. Para cada agente de ESC testado foram empregados em média de 3 a 6 corpos de prova.

### **3.2.4 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 apenas com soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH), com o objetivo de se obter mais informações no que diz respeito à interação líquido-polímero com esse agente específico de ESC. Para tanto utilizou-se duas amostras de PET, uma em contato com uma concentração mais baixa de NaOH (1M) e outra em contato com uma mais alta (3M).

### **3.2.5 Análise Macroscópica das Superfícies dos Corpos de Prova**

Após os ensaios de ESC, foram feitas análises visuais das superfícies dos corpos de prova, as quais foram registradas em macrofotografias digitais. Verificando, dessa forma, o fissuramento ou não ocasionado pelos líquidos utilizados como também a sua intensidade. Nesta análise utilizou-se uma câmera Konica Minolta (modelo DiMAGE Z2) com resolução de 72 dpi e comprimento focal de 11mm.

### **3.2.6 Análise Microscópica das Superfícies dos Corpos de Prova por Microscopia Óptica (MO)**

As superfícies dos corpos de prova, depois de submetidas ao agente de stress cracking, foram analisadas em um microscópio óptico Labomed operando no modo de transmissão.

### 3.2.7 Análise Microscópica das Superfícies de Fratura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura dos corpos de prova (conforme ilustrado na Figura 3.2), testados nos ensaios dinâmicos e estáticos 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 do CTGás – Natal/RN.

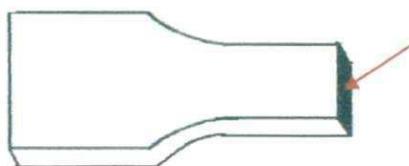


Figura 3.2 – Esquemática de um corpo de prova fraturado com indicação da área submetida à microscopia eletrônica (área escura).

### 3.2.8 Determinação da Viscosidade Intrínseca e Massa Molar

Para verificar se o NaOH estava degradando o polímero durante ensaio de ESC, medidas da viscosidade de amostras de PET, na presença e na ausência de soluções aquosas de NaOH, foram realizadas visando correlacionar a viscosidade intrínseca com a massa molar do polímero.

As medidas de viscosidade foram conduzidas em um viscosímetro do tipo Ubbelohde U 4944 2KRK ( $\varnothing = 0,75$  mm), utilizando o método ASTM D 4603 (1994). Este método permite determinar a viscosidade intrínseca de uma amostra de PET medindo o tempo de fluxo da solução com uma única concentração. As soluções de PET foram preparadas utilizando uma mistura de solventes composta de fenol/1,1,2,2-tetracloreto em uma razão de 6:4 em

massa. A concentração de polímero foi de ~0,5% g/dL. Não foi realizada secagem prévia do PET como também não se utilizou temperatura durante a dissolução do polímero. Visto que o teste consistia em verificar se o NaOH estava degradando o polímero durante ensaio de ESC, e como a degradação hidrolítica do PET é ativada com temperatura, pelo menos em temperaturas superiores à sua transição vítrea (Buxbaum, 1968), em caso de diminuição da massa molar não poderíamos comprovar se estaria acontecendo durante os testes de ESC ou pela aplicação de temperatura durante o ensaio de viscosimetria ou secagem. Sendo assim, cada amostra de polímero foi raspada da superfície do corpo de prova e dissolvida na mistura de solventes a temperatura ambiente e, após completa solubilização, cada solução foi filtrada, colocada no viscosímetro e as medidas conduzidas a exatos 30,5°C. Este teste foi conduzido em amostras submetidas ao ensaio de relaxação de tensão, na condição de maior e menor esforço inicial, possibilitando desta maneira fazer um comparativo entre concentrações e cargas utilizadas e suas influencias na massa molar do polímero.

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa usando a relação de Billmeyer (1949):

$$[\eta] = 0,25(\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel})/C \quad (4)$$

Onde:

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

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

t<sub>0</sub> = 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 Kokkallas et al. (1995) para determinação de M<sub>n</sub> e por Berkowitz (1984) para determinação de M<sub>w</sub>, através das Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\overline{Mn} = 0.73 \sqrt{\frac{\eta}{3.72 \times 10^{-4}}} \quad (5)$$

$$\overline{Mw} = 0.68 \sqrt{\frac{\eta}{4.68 \times 10^{-4}}} \quad (6)$$

Onde:

$M_n$  = Massa molar média numérica

$M_w$  = Massa molar média ponderal

$\eta$  = Viscosidade intrínseca

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

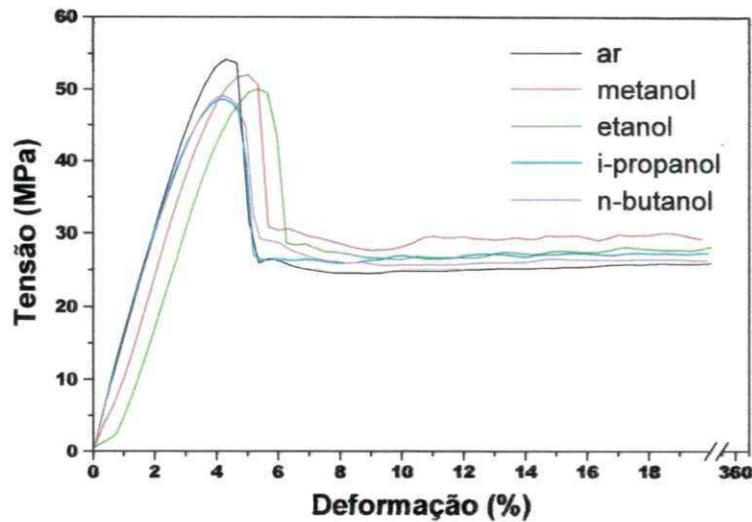
### 4.1 ESC em Alcoóis Sob Tensão-Deformação

A análise de resistência ao *stress cracking* (ESCR) do PET utilizando a série de álcoois (metanol, etanol, i-propanol, n-butanol) teve como objetivo avaliar o efeito da massa molar (e polaridade) do agente de ESC. De acordo com a literatura (Jansen, 2004), agentes com baixa massa molar são mais agressivos devido à maior facilidade para penetrar entre as moléculas do polímero, mas apenas a massa molar não basta para definir a agressividade do agente de ESC, é preciso avaliar também a compatibilidade química entre o agente e o polímero. Essa compatibilidade tem sido mensurada pelo parâmetro de solubilidade (Wright, 1996; Hansen, 2002). Na Tabela 4.1 encontram-se os valores de parâmetros de solubilidade dos referidos agentes e do PET, como também suas respectivas massas molares. Na Tabela 4.2 e Figuras 4.1-4.3, estão mostrados os resultados dos ensaios dinâmicos de resistência ao ESC.

Tabela 4.1 – Massas molares e parâmetros de solubilidade dos álcoois e do PET.

Substância	Parâmetro de Solubilidade (MPa <sup>1/2</sup> )*	Massa Molar (g/mol)
metanol	29,7	32,04
etanol	26,6	46,07
l-propanol	23,5	60,09
n-butanol	23,1	74,12
PET	23,5	—

\*Fonte: Wright, 1996; Moskala & Jones, 1998

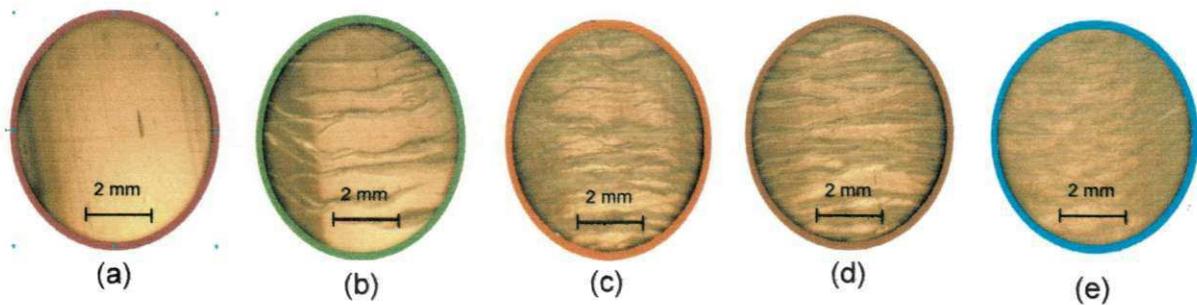


**Figura 4.1** – Tensão versus deformação para amostras de PET testadas em diferentes agentes de ESC e na ausência deles (ar).

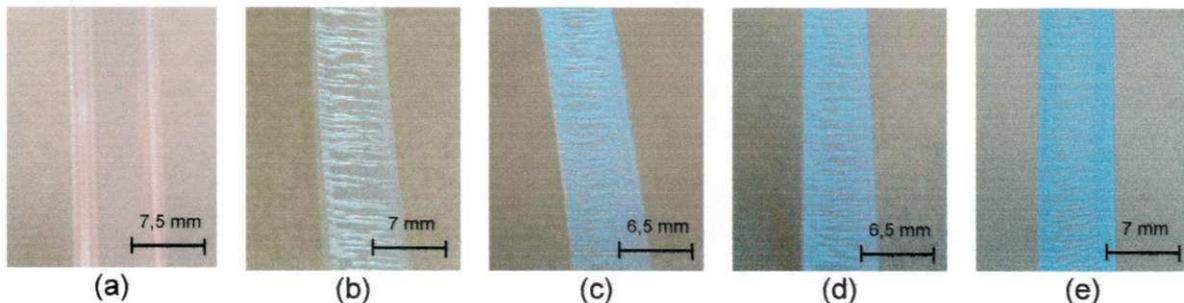
**Tabela 4.2** – Propriedades tênséis do PET sem solvente (PET ar) e em contato com metanol, etanol, i-propanol e n-butanol.

Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Deformação* (%)
PET ar	53 ± 2	>350
PET metanol	52 ± 1	>350
PET etanol	50 ± 1	>350
PET i-propanol	49 ± 1	>350
PET n-butanol	50 ± 1	>350

\*Todos os testes foram interrompidos com 350% de deformação devido a limitação de deslocamento das garras do equipamento.



**Figura 4.2** – Microscopia ótica da superfície dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de tração com taxa de deformação de 5 mm/min (a) sem solvente, (b) com metanol, (c) com etanol, (d) com i-propanol e (e) com n-butanol.



**Figura 4.3** – Fotografias das superfícies dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de tração com taxa de deformação de 5 mm/min (a) sem solvente, (b) com metanol, (c) com etanol, (d) com i-propanol e (e) com n-butanol. As imagens mostram a região de estrição dos corpos de prova.

Os dados evidenciam que os agentes utilizados não afetaram significativamente as propriedades mecânicas do polímero, com a manutenção dos mecanismos de deformação do polímero original (Figura 4.1). Todas as amostras apresentaram alongamento máximo (até o limite de deslocamento do equipamento) sem romper. Entretanto, com o aumento na massa molar dos agentes, aparentemente houve uma pequena diminuição na resistência a tração do PET (Figura 4.1 e Tabela 4.2), mas de acordo com os erros experimentais pode ser que essa diminuição não tenha ocorrido. Porém, se considerarmos a ocorrência dessa discreta diminuição, poderíamos dizer que só foi possível devido os agentes de maiores massas molares possuírem

parâmetros de solubilidade mais próximos ao do polímero, e nesse caso teríamos a predominância do efeito de compatibilidade química sobre o efeito de massa molar. Nisto, o metanol, apesar de ser o agente de menor tamanho molar, não seria o mais agressivo devido seu parâmetro de solubilidade ser mais distante do parâmetro do polímero. Já o propanol e o butanol apesar de possuírem parâmetros muito próximos ao do PET, provavelmente teriam a difusão entre as moléculas do polímero mais dificultada pelos seus tamanhos molares, o que impediria uma maior ação agressiva.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 observa-se a ação dos fluidos na aparência superficial do polímero. Fica evidenciado que houve a formação de microfissuras nas superfícies, embora não tenha impedido o desenvolvimento de grandes deformações após a estricção. É possível que a ação desses agentes tenha sido restrita apenas às camadas mais superfícies dos corpos de prova. As microfissuras geradas podem não ter atingido um nível de concentração de tensão suficiente para superar o valor crítico ( $K_{Ic}$ ) para a sua propagação e conseqüente desenvolvimento de trincas para causar a falha catastrófica. Assim, apesar dos agentes testados não afetarem significativamente as propriedades do polímero, afetam radicalmente sua aparência superficial. Esse tipo de efeito, a depender do campo de aplicação do produto, pode também se constituir em falha prematura uma vez que, em muitas situações, a perda de aparência resulta em encurtamento da vida útil do componente (Scheirs, 2000; Ezrin, 1996). Na Figura 4.3 observa-se que as microfissuras aparecem perpendicularmente à direção do esforço e que sua quantidade aumenta com a redução do parâmetro de solubilidade, resultando em maior interação com o PET. Visualmente, há uma redução na transparência das amostras (Figura 4.3).

#### **4.2 ESC em Alcoóis Sob Relaxação de Tensão**

Dentre os alcoóis testados, o butanol foi que ocasionou maior quantidade de microfissuras superficiais no PET, daí escolheu-se esse agente para a análise de relaxação de tensão. Quando essa análise é feita na

presença de um fluido ativo, ocorre liberação de energia devido à plastificação localizada, com formação e propagação de *crazes*, o que reduz a força aplicada sob deformação constante (Sousa *et. al.*, 2007). Nisto, a maior relaxação em presença de fluido pode ser atribuída a maior formação de *crazes* na amostra. De fato, a relaxação de tensão pode ser considerada como um dos principais testes quantitativos para a avaliação de agentes de *stress cracking* em polímeros (Wright, 1996; Sousa *et. al.*, 2006).

Para o ensaio de relaxação utilizou-se as cargas de 700, 1000, 1300, 1600 e 1900 N. Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.4 – 4.6 e Tabela 4.3. Observa-se que a relaxação de tensão é proporcional ao aumento da carga. Para o PET testado sem butanol a relaxação observada é de aproximadamente 50 e 300 N na menor e maior carga testada, respectivamente (Figura 4.4). Já para o PET testado na presença de butanol esses valores aumentam respectivamente para 210 e 1140 N. A razão para uma maior relaxação na presença de um agente tenso-ativo resulta da plastificação local, aumentando a mobilidade molecular na região de formação do *craze* e facilitando a difusão do fluido (Timóteo *et. al.*, 2007). Esta difusão é intensificada em cargas maiores pelo maior afastamento das cadeias poliméricas proporcionado pelo tracionamento inicial (até atingir a carga estipulada). Na Figura 4.5 as taxas de relaxação de tensão foram plotadas em função das forças utilizadas (seus valores encontram-se na Tabela 4.3). Na Figura 4.6 tem-se uma visualização dos corpos de prova após o teste de relaxação, com intensificação dos *crazes* com o aumento da força aplicada.

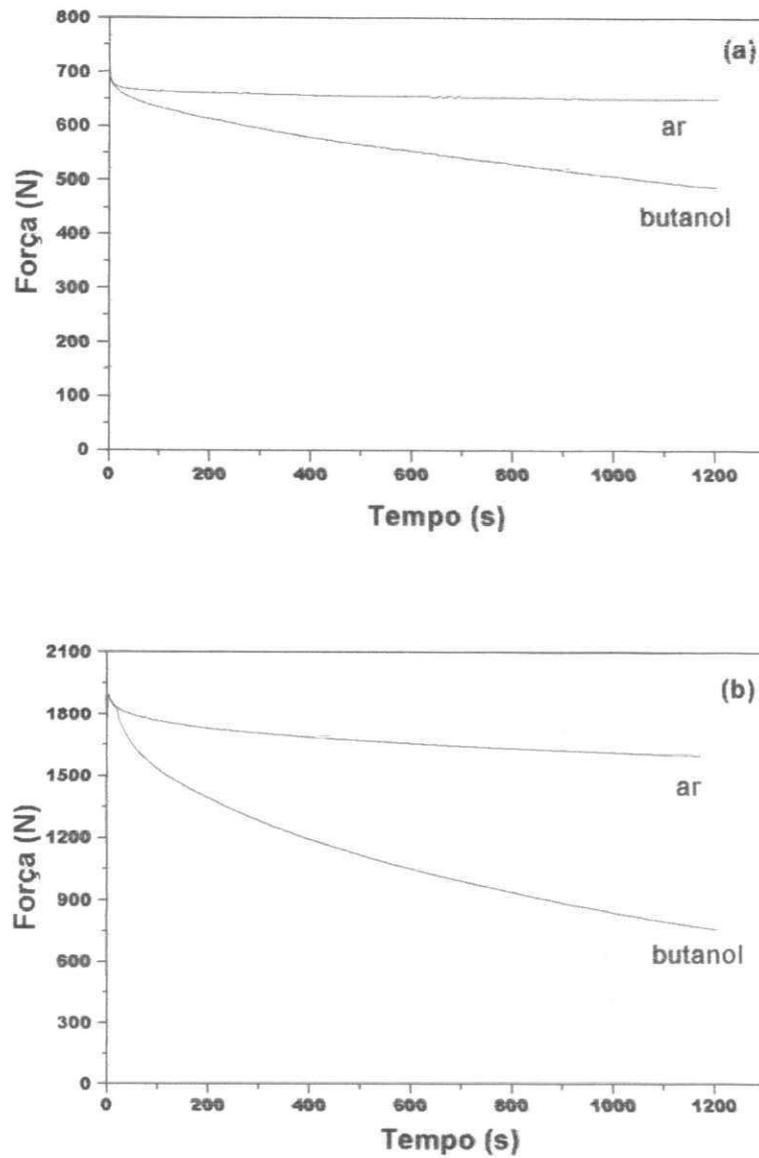
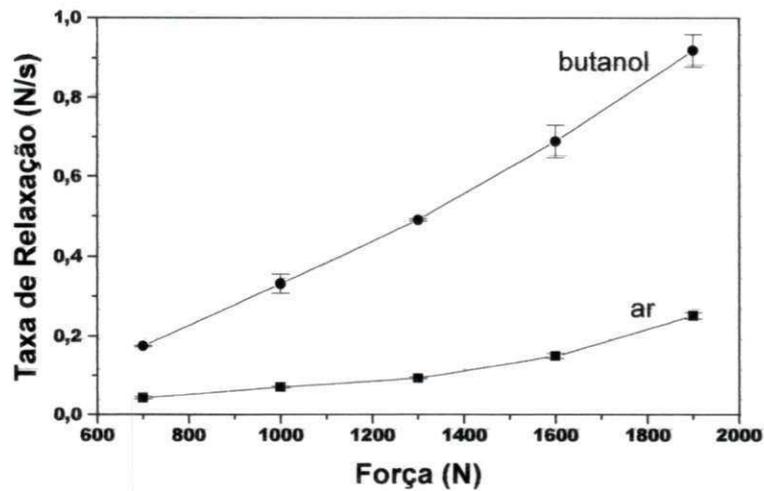


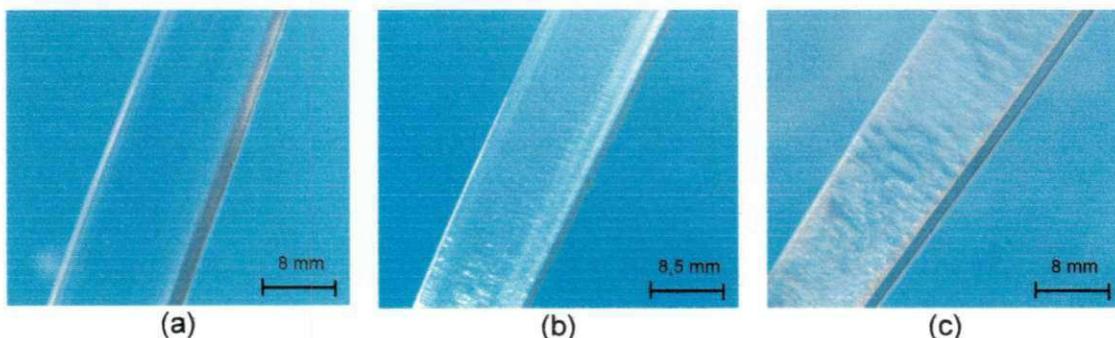
Figura 4.4 – Curvas de relaxação de tensão do PET, na presença e na ausência de butanol (ar), nas cargas mínima (a) e máxima (b) utilizadas.



**Figura 4.5** – Taxa de relaxação de tensão em função da carga para o PET na presença e na ausência de butanol (ar)

**Tabela 4.3** – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PET na ausência (ar) e na presença de butanol nas diferentes cargas testadas.

PET	700 N	1000 N	1300 N	1600 N	1900 N
ar	0,042 ± 0,003	0,069 ± 0,002	0,097 ± 0,002	0,143 ± 0,007	0,251 ± 0,008
butanol	0,174 ± 0,002	0,331 ± 0,024	0,489 ± 0,003	0,688 ± 0,041	0,919 ± 0,041

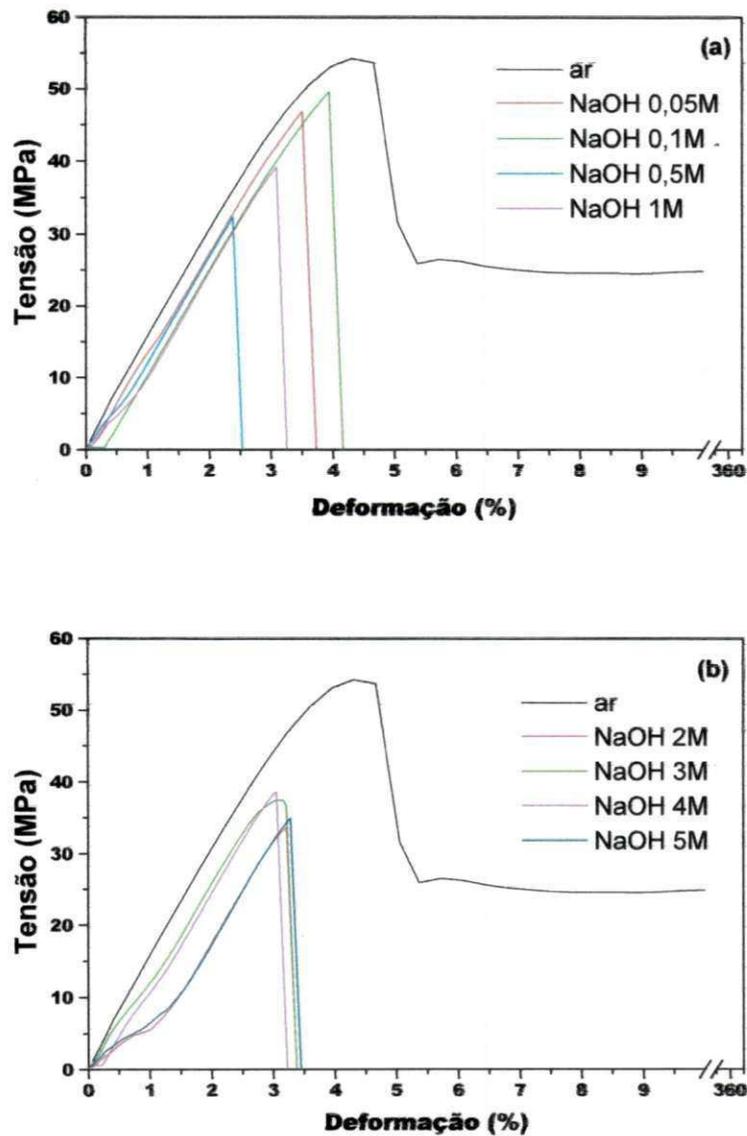


**Figura 4.6** – Fotografias de superfícies de corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão (a) sem solvente, (b) com butanol na carga de 700N e (c) com butanol na carga de 1600N

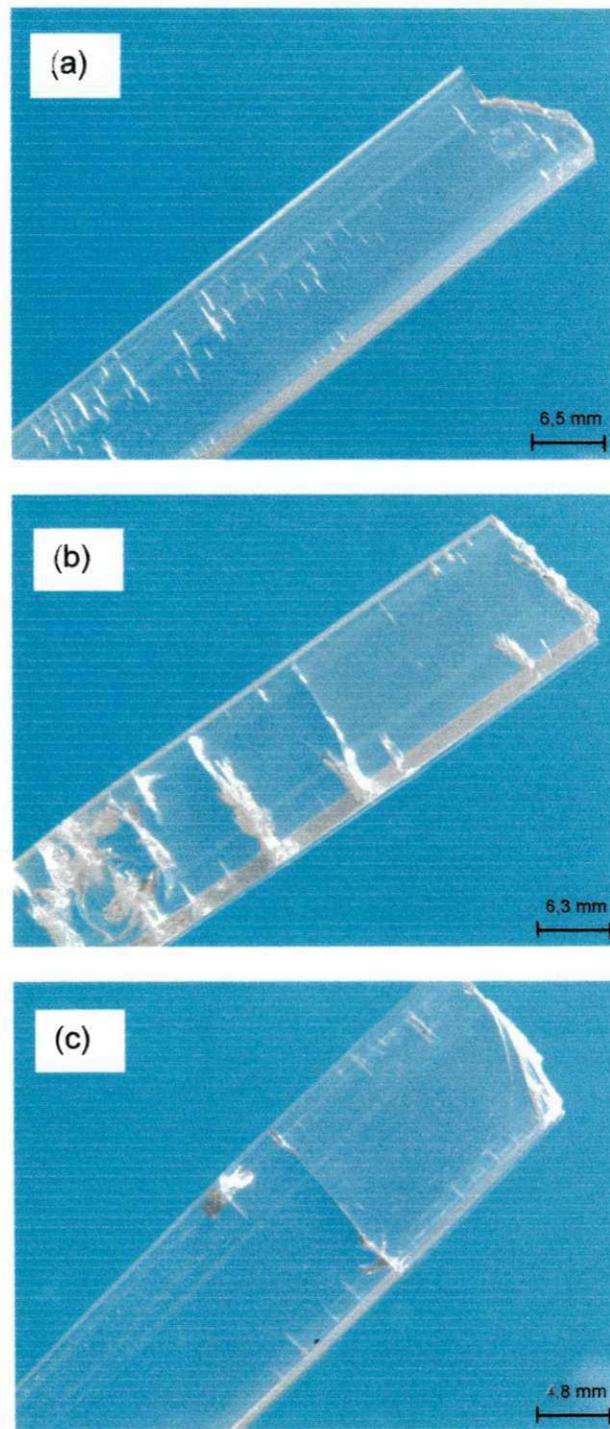
### **4.3 ESC em Soluções Aquosas de NaOH Sob Tensão-Deformação com Velocidade de Alongamento de 5mm/min**

Hidróxido de sódio (NaOH), ou soda cáustica, é conhecidamente um agente de ESC para o PET (Moskala, 1998; Morrison *et. al.*, 2008). Entretanto, sua ação nas propriedades desse polímero ainda não foi suficientemente esclarecida. Nos poucos estudos que se encontra não há um consenso se a ação é de ESC, degradação química (hidrólise) ou de ambos os fenômenos agindo simultaneamente. É um agente que merece ser investigado mais profundamente.

No presente estudo o comportamento de ESC do PET foi avaliado em diferentes concentrações de solução de NaOH em água destilada. As soluções preparadas foram divididas em dois grupos: baixas concentrações (0,05; 0,1; 0,5 e 1M) e altas concentrações (2; 3; 4 e 5M). Na Tabela 4.4 e Figuras 4.7 – 4.9, estão apresentados os resultados dos ensaios dinâmicos com taxa de deformação de 5 mm/min.



**Figura 4.7** - Tensão versus deformação para amostras de PET testadas a uma taxa de deformação de 5 mm/min em presença de soluções aquosas de NaOH e na ausência delas (ar): (a) baixas concentrações e (b) altas concentrações.



**Figura 4.8** – Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH de (a) 1M, (b) 3M e (c) 5M, testados a uma taxa de deformação de 5 mm/min.

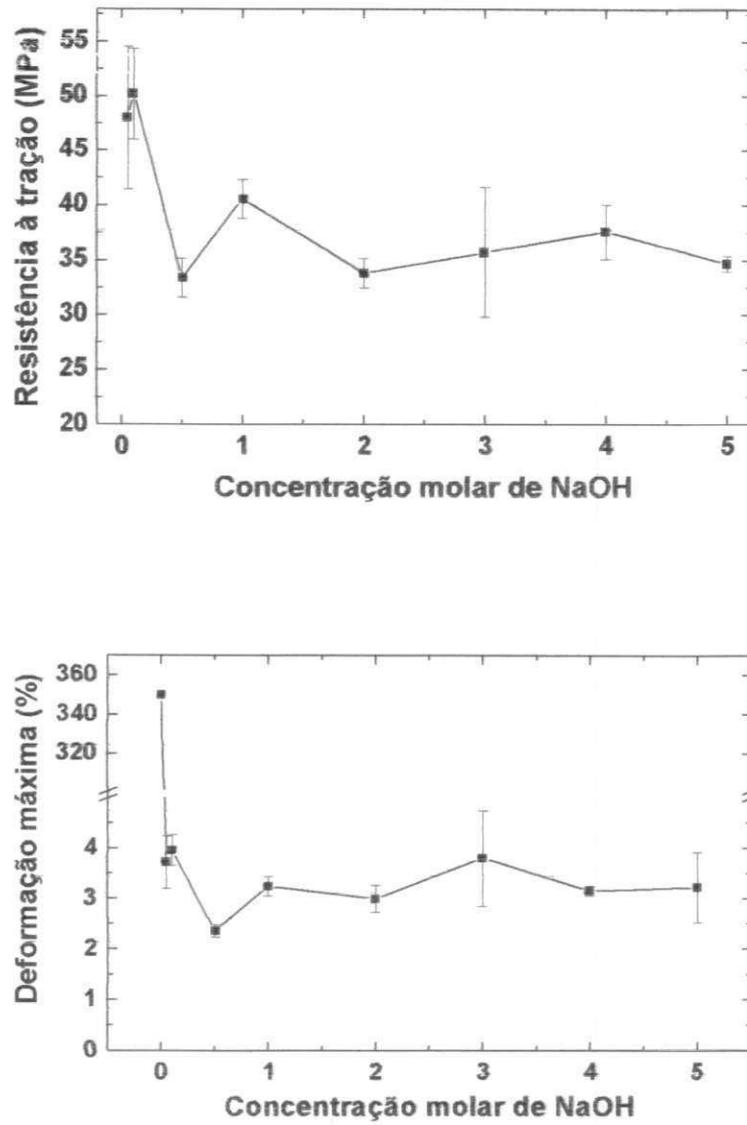


Figura 4.9 – Propriedades tênsis do PET em função da concentração de NaOH a uma taxa de deformação de 5 mm/min.

Tabela 4.4 – Propriedades tênsis do PET sem solvente (PET ar) e em contato com diferentes concentrações de NaOH a uma taxa de deformação de 5mm/min.

Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Deformação (%)
PET ar	53 ± 2	>350
PET NaOH 0,05M	48 ± 7	<4
PET NaOH 0,1M	50 ± 4	<4
PET NaOH 0,5M	33 ± 2	<3
PET NaOH 1M	41 ± 2	<4
PET NaOH 2M	34 ± 1	<4
PET NaOH 3M	36 ± 6	<4
PET NaOH 4M	38 ± 2	<4
PET NaOH 5M	35 ± 1	<4

Fica evidenciado com esses resultados que esse agente de ESC é muito mais agressivo para o PET do que os anteriormente reportados (série de alcoóis), pois todas as amostras romperam com níveis baixos de deformação, indicando a ocorrência de fratura frágil do material em todas as concentrações estudadas, além de uma redução apreciável na resistência tênsil a partir de 0,5M. Para concentrações abaixo de 1M, não houve alteração significativa na aparência superficial das amostras, ou seja, não se formaram nem *crazes*, nem microtrincas visíveis. Entretanto, as deformações máximas foram reduzidas para valores na faixa de 2,5 a 4% (Figura 4.7a). Este comportamento está de acordo com a afirmação de Bernie & Kambour (1968) de que nos casos de alta agressividade do líquido tem-se uma tendência de se formar uma trinca que se propaga rapidamente (com ausência de *crazes*), devido à alta instabilidade da trinca existente. Em soluções de 1M as microtrincas começam a aparecer discretamente (Figura 4.8a), sendo a falha catastrófica ocasionada pela rápida propagação de uma delas. O mesmo perfil de falha se observa em altas

concentrações de NaOH, sendo que a fratura ocorre com deformações entre 3 e 3,5% (Figura 4.7b). As microtrincas formadas nas concentrações de 2, 4 e 5M são semelhantes às apresentadas com 1M, com pouca densidade de trincas, exceto para a concentração de 3M (Figura 4.8b-c). Aparentemente, ocorre uma descontinuidade de comportamento na concentração de 3M que, além de falha catastrófica, apresenta fissuramentos instáveis, ora mais amenos (não foram mostrados aqui, mas se assemelham ao fissuramento com 1M – Figura 4.8a) e ora mais agressivos (Figura 4.8b), na superfície do material. Aparentemente, a não uniformidade de fissuramento pode estar relacionada com descontinuidades locais no produto, como variações de orientação molecular, cristalinidade, defeitos internos, etc. Em outras palavras, podem existir regiões mais propícias para o desenvolvimento do *stress cracking*. Rabello & White (1996; 1997 a; 1997 b) discutiram uma relação entre a estrutura interna e o padrão de fissuramento em estudos detalhados sobre a fotodegradação do polipropileno. Nesses estudos observou-se que o fissuramento ocorre preferencialmente ao longo de linhas de fluxo geradas durante o processamento. Uma dependência semelhante com o local de fissuramento também pode ocorrer no atual estudo, uma vez que o *stress cracking* deve ocorrer preferencialmente em regiões com maior concentração de tensão (Al-Saidi *et. al.*, 2003) e/ou com menor densidade de emaranhados moleculares. Uma análise detalhada nas Figuras 4.8a e 4.8c também mostra descontinuidades na incidência de fissuras em amostra em contato com soluções a 1 e 5M.

As propriedades tênséis do PET são afetadas pelo teor de NaOH nas soluções, mas não se observa linearidade nestas alterações (Figura 4.9). A instabilidade existente é alta (principalmente no grupo de baixas concentrações), com oscilações de comportamento. Porém, observa-se um maior decaimento nas propriedades a partir de 0,5M, sendo mais significativo para esta concentração, que apresenta a menor deformação dentre todas as concentrações estudadas (Tabela 4.4) como também um dos menores valores de resistência à tração. É possível que o maior grau de afinidade entre a solução de hidróxido de sódio e o PET para provocar ESC ocorra em

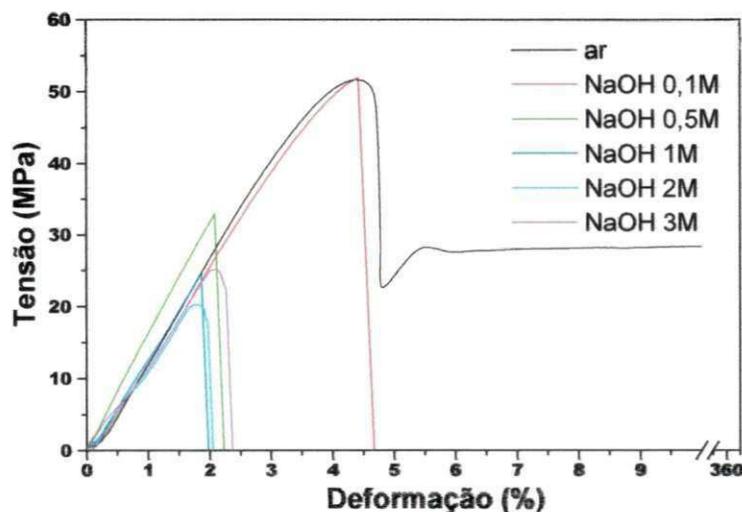
concentrações intermediárias, sendo os resultados mais instáveis para concentrações abaixo de 1M. Esta observação, de certa forma, está de acordo com Moskala (1998) que, em seu estudo sobre taxa de crescimento de trinca no PET, observou que em baixas concentrações de NaOH tem-se menores valores de  $K_{Ic}$  (fator de intensificação de tensão crítico), conseqüentemente, uma menor resistência ao ESC. De qualquer forma, as variações mostradas no atual estudo em concentrações de NaOH acima de 0,5M (Figura 4.9) são consideradas pequenas – dentro dos erros experimentais.

#### 4.4 ESC em Soluções Aquosas de NaOH Sob Tensão-Deformação Com Velocidade de Alongamento de 2mm/min

Como não houve formação (visual) de *crazes* na velocidade de 5mm/min para as concentrações de NaOH abaixo de 1M, como também poucos *crazes* para as demais concentrações estudadas (com exceção de 3M). Um estudo complementar de stress cracking do PET em presença de soluções de NaOH foi realizado utilizando uma velocidade menor de deformação (2mm/min). Em menores velocidades de aplicação do esforço mecânico possibilita-se um maior tempo de contato entre o polímero e o agente de ESC, havendo assim um maior tempo para a deformação *inelástica*, condição necessária para o surgimento de *crazes* (Arnold, 1998).

Para essa análise utilizou-se as concentrações de 0,1; 0,5; 1; 2 e 3M. Os resultados estão apresentados na Figura 4.10. Neste caso já se observa certa consistência na ação do NaOH nas propriedades tênséis do PET, com a agressividade do agente aumentando com o aumento da concentração de NaOH. Observa-se claramente pelo gráfico tensão-deformação (Figura 4.10) que a resistência à tração diminui com o aumento da concentração até 2M, e o mesmo se reflete, de certa forma, para a deformação. A alta agressividade do agente mais uma vez é confirmada por ocasionar falha catastrófica, sem formação de *craze*, na faixa de deformação de 2 a 2,5% para a maioria das concentrações. A exceção se deu mais uma vez na concentração de 3M, que

repetiu os mesmos fissuramentos instáveis observados na velocidade de 5mm/min. A Figura 4.11 mostra um comparativo entre curvas tensão-deformação nas duas velocidades de teste realizadas e a Figura 4.12 um resumo das propriedades. Até 0,5M não se observa influência da velocidade de teste, mas para concentrações superiores observa-se maior agressividade do agente na velocidade de 2mm/min. O maior tempo de ação entre o PET e as soluções de NaOH, proporcionado pela menor velocidade de teste, faz com que a falha ocorra em valores de tensão e deformação menores. Em baixas taxas de deformação há um maior tempo disponível para a difusão do agente de ESC e, assim, acomodação das deformações aplicadas. Como resultado tem-se um menor número de fissuras (conforme Figura 4.13, em comparação com a Figura 4.8), com maior concentração de tensão e, assim, menor resistência mecânica do produto (Arnold, 1995).



**Figura 4.10** - Gráficos tensão versus deformação para amostras de PET testadas a uma taxa de deformação de 2 mm/min em diferentes concentrações de NaOH e na ausência delas (ar).

**Tabela 4.5** – Propriedades tênséis do PET sem solvente (PET ar) e em contato com diferentes concentrações de NaOH a uma taxa de deformação de 2 mm/min.

Amostras	Resistência a Tração (MPa)	Deformação (%)
PET ar	51 ± 1	>350
PET NaOH 0,1M	50 ± 4	<4
PET NaOH 0,5M	32 ± 1	<2
PET NaOH 1M	25 ± 1	<2
PET NaOH 2M	21 ± 1	<2
PET NaOH 3M	25 ± 1	<2

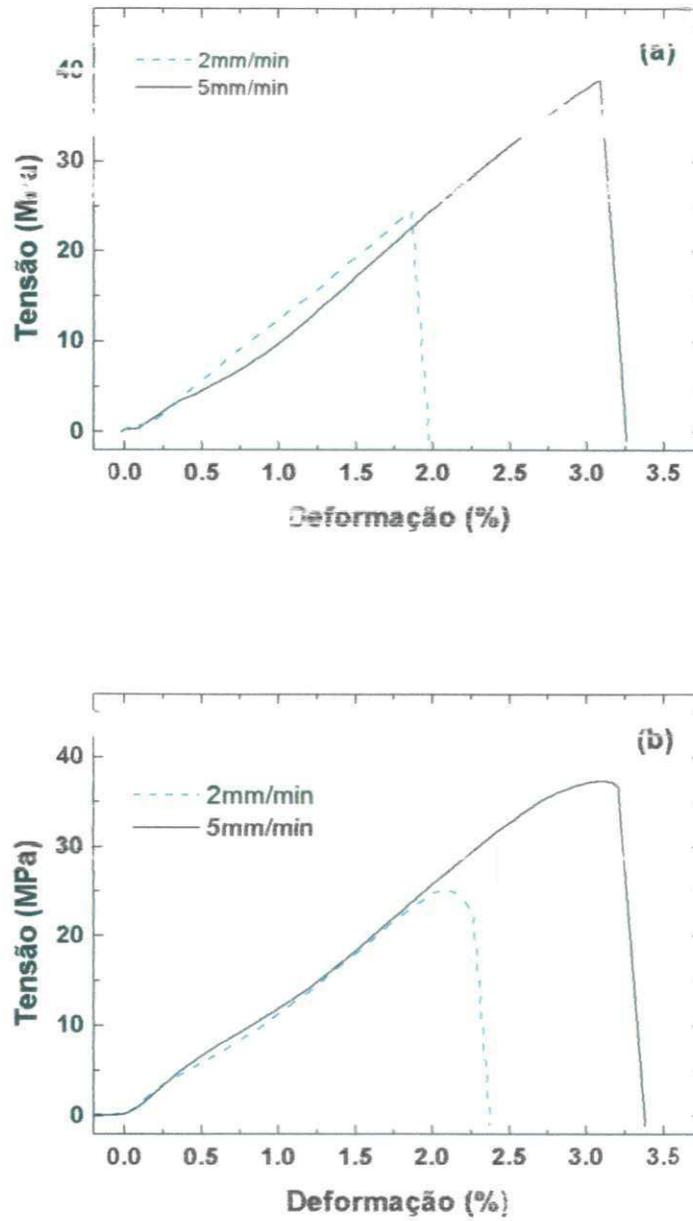


Figura 4.11 – Curvas tensão-deformação em duas velocidades de teste para o PET em contato com soluções aquosas a 1M (a) e 3M (b) de NaOH.

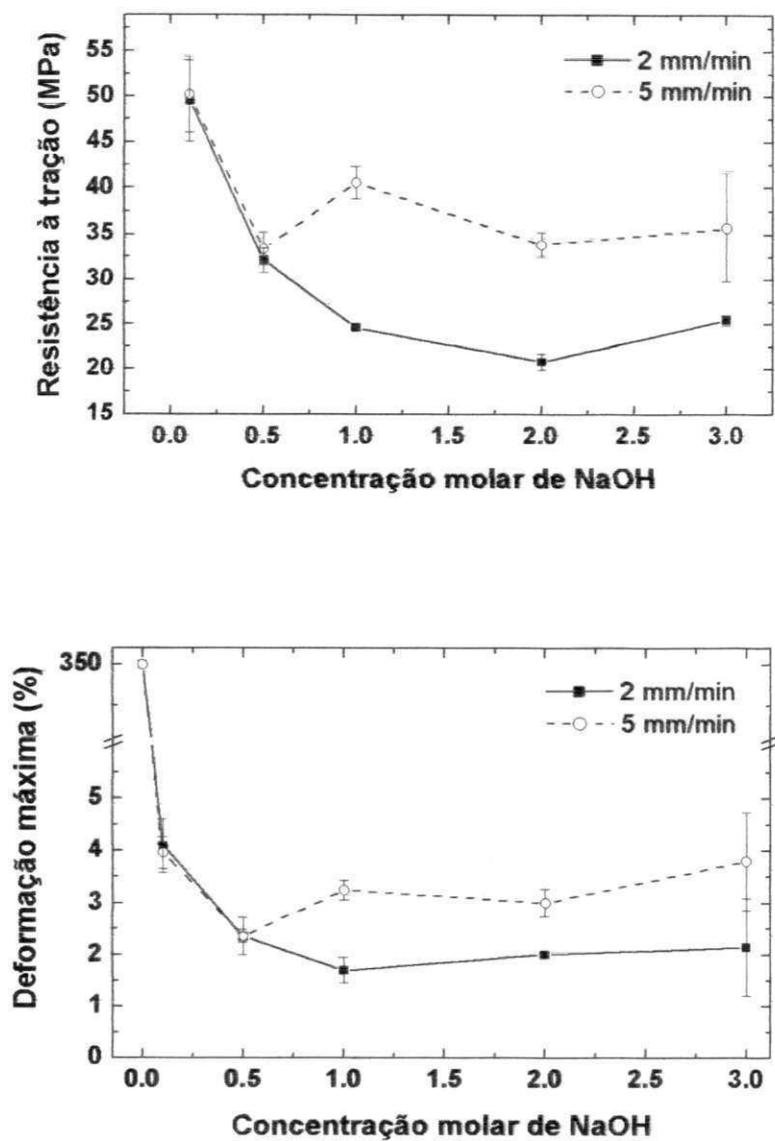
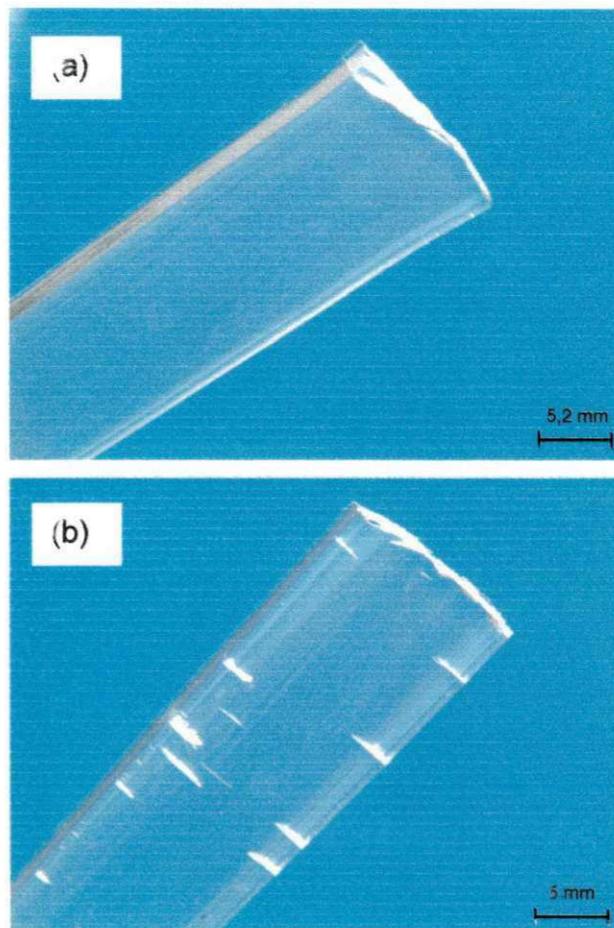


Figura 4.12 - Comparação de propriedades tênsis dos corpos de prova testados em diferentes concentrações de NaOH e nas taxas de deformação de 5 mm/min e 2 mm/min.



**Figura 4.13** - Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH de (a) 1M e (b) 3M, testados a uma taxa de deformação de 2mm/min.

#### 4.5 ESC em Soluções Aquosas de NaOH Sob Relaxação de Tensão

A Figura 4.14 ilustra curvas de relaxação de tensão nos dois grupos de concentrações estudados. Para o grupo de baixas concentrações escolheu-se a de 1M, devido ter sido a mais agressiva do grupo no teste de tração a 2mm/min, conforme dados de resistência à tração. Para altas concentrações o valor escolhido foi o de 3M, em virtude do comportamento diferenciado em termos de fissuramento superficial. Para esse ensaio de relaxação utilizou-se forças de 1000, 1300, 1600 e 1900N (o que equivale a tensões de aproximadamente 25, 33, 40 e 47MPa). Todas as amostras em contato com

NaOH romperam durante o teste em todas as cargas e concentrações estudadas, e em tempos inferiores a 25 segundos. Fissuras perpendiculares à direção de aplicação do esforço foram formadas em todos os corpos de prova testados, com quantidade e profundidade variando com a concentração e carga utilizadas (Figura 4.15). Para a concentração de 1M observa-se que, na menor força estudada, essas fissuras são pequenas, em pouca quantidade, mas com profundidade relevante, e que se concentram preferencialmente nas extremidades do corpo de prova (Figura 4.15a). Quando forças maiores são aplicadas, a quantidade de fissuras também aumenta, porém suas profundidades diminuem, de forma que ficam mais superficiais e menos perceptíveis na maior carga testada (Figura 4.15d). No caso da concentração de 3M as fissuras são bem visíveis e profundas em todas as cargas utilizadas, sendo que na menor carga são em menor quantidade e mais distantes umas das outras (Figura 4.15e). À medida que a força aumenta o espaçamento entre elas vai diminuindo (pelo aumento da quantidade) e a profundidade vai aumentando, de forma que, na carga de 1900N atravessam o corpo de prova, deixando a superfície oposta a de contato com o líquido, rugosa. Nota-se também na Figura 4.14 que o padrão de decaimento da força é diferente com as duas concentrações utilizadas. Enquanto que para 1M o decaimento é abrupto, para 3M a curva de relaxação apresenta uma certa sinuosidade. Essa diferença pode estar relacionada com o padrão de fissuramento (Figura 4.15). Para amostras expostas a uma concentração de 1M poucas fissuras foram formadas, tornando-as críticas em situação de concentração de tensão. Por outro lado, o grande número de fissuras na amostra exposta à 3M aumenta o número de pontos concentradores de tensão, oferecendo, assim, um prolongamento no processo de fratura, tornando-o em etapas. Outra explicação para esse comportamento diferente do material exposto à concentração de 3M seria o excesso de plastificação localizada, o que levaria a um certo amolecimento do material e, daí, uma ruptura em etapas.

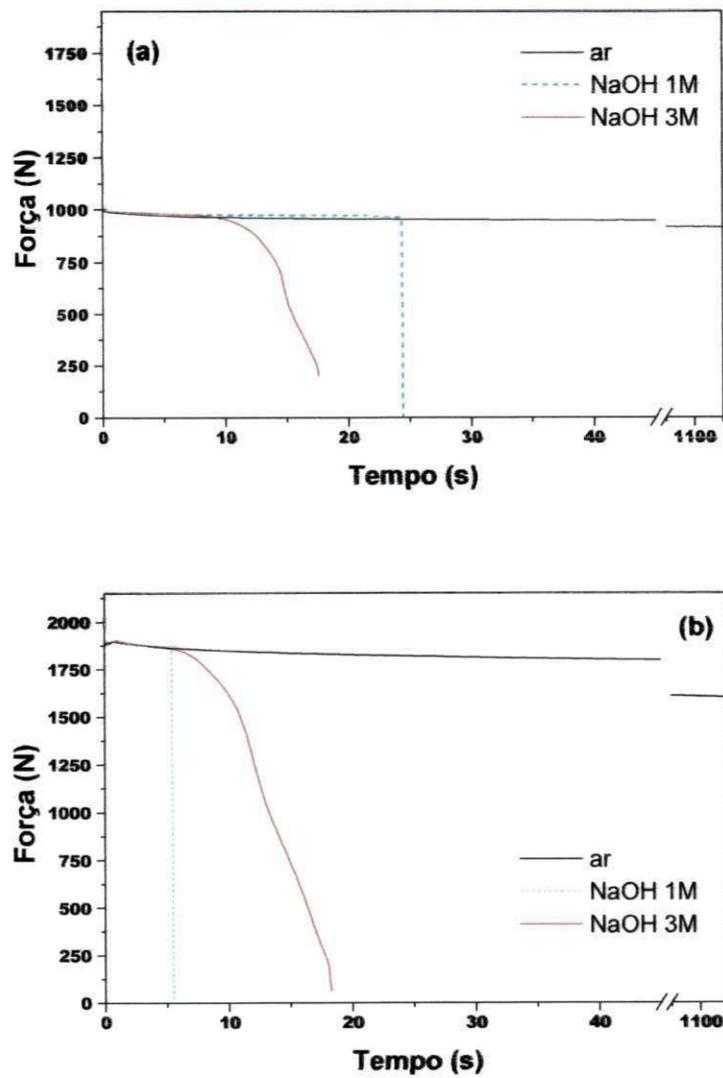
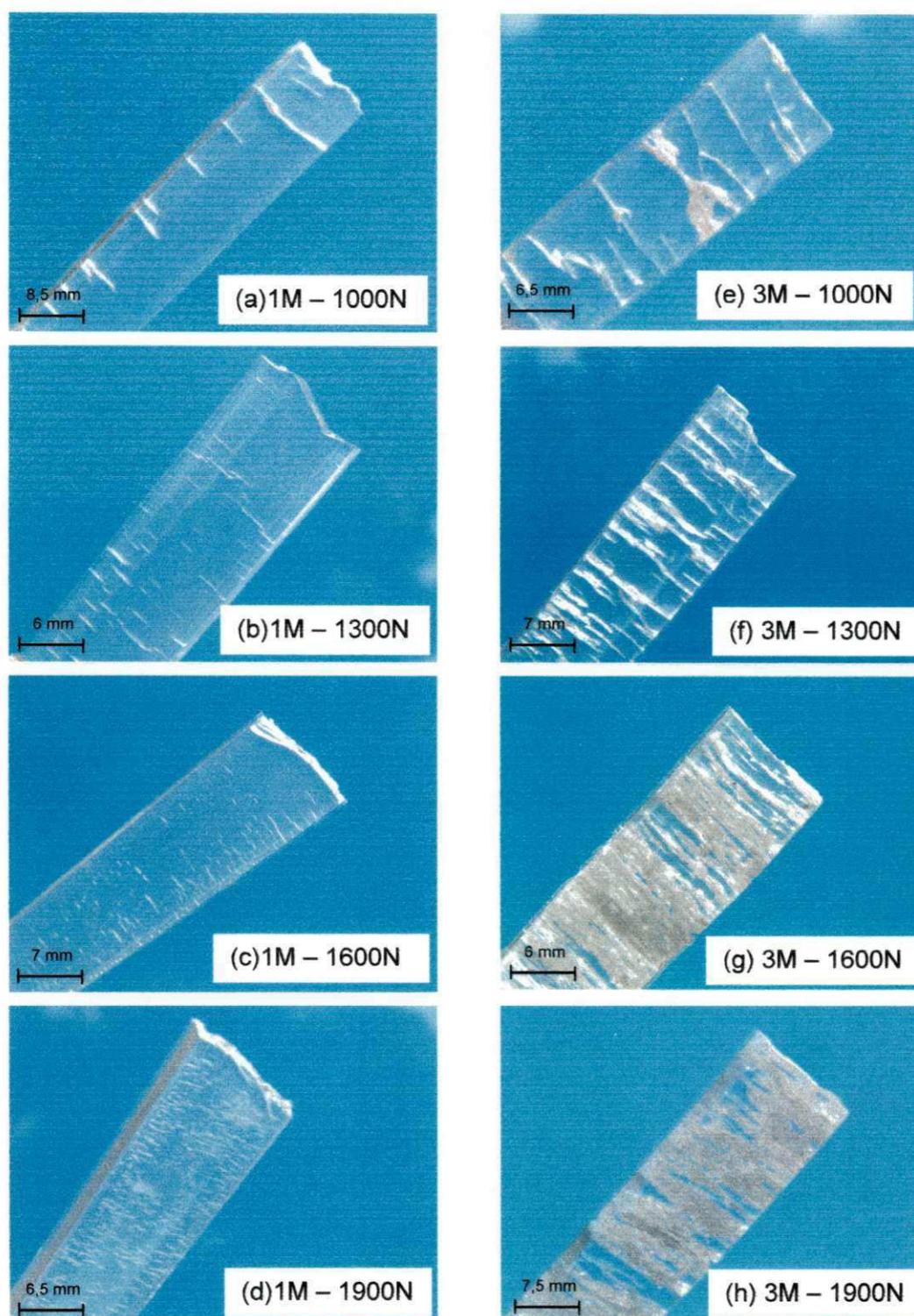


Figura 4.14 - Curvas de relaxação de tensão do PET nas forças de (a) 1000N e (b) 1900N



**Figura 4.15** - Fotografias dos corpos de prova fraturados no ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com soluções aquosas de NaOH nas concentrações de 1 e 3M.

Na Figura 4.16 e Tabela 4.6 estão mostrados os resultados de taxa de relaxação em função das cargas utilizadas. Assim como no caso do butanol (Figura 4.4), a relaxação aumenta com a carga, provavelmente devido ao maior espaçamento proporcionado para a difusão do agente de ESC. Entretanto, enquanto que com butanol a taxa de relaxação máxima não chegou a 1N/s (Figura 4.5), com o hidróxido de sódio já se observa notável relaxação na concentração de 1M, com o valor máximo ultrapassando 6 N/s. O efeito se torna mais intenso com 3M, chegando o valor máximo a ultrapassar 90 N/s. Observa-se ainda que a taxa de relaxação com 3M é relativamente estável até 1300N, aumentando consideravelmente e, a partir daí, chegando a ser mais que o dobro nas maiores cargas (Figura 4.16). Isso é coerente com o perfil de fissuramento apresentado pelas amostras. O fissuramento mais agressivo foi observado nas maiores forças (Figura 4.15h), uma vez que a tensão mecânica potencializa os efeitos de *stress cracking*.

Além do grande fissuramento provocado no teste de relaxação, outro aspecto interessante diz respeito ao tempo de ruptura das amostras, cujos resultados estão compilados na Tabela 4.7 e Figura 4.17. Observa-se que para 1M o tempo de ruptura diminui gradativamente com o aumento da carga, sugerindo que, apesar das microfissuras nas maiores cargas serem superficiais (Figura 4.15d), tem efeito suficiente para aumentar a susceptibilidade ao ESC. Já para 3M, observa-se o tempo de ruptura diminuindo com o aumento da carga até 1300N, a partir daí aumenta, como se a grande quantidade de *crazes* formada nas maiores cargas aumentasse a resistência ao ESC. Nota-se também que, a partir de 1300N, o tempo de ruptura foi maior para as amostras submetidas às soluções de 3M. Isso parece paradoxal, mas Souza (2009) afirma em seu estudo sobre o efeito combinado de radiação gama e ESC no PMMA, que o fato de se constatar uma grande quantidade de *crazes* visíveis em amostras não-irradiadas é uma indicação da maior resistência do polímero ao ESC, isso quando as condições do ensaio favorecem a nucleação de novos *crazes* (que é um mecanismo mais eficiente de absorção de energia). Situações de certa forma semelhante foram observadas em estudos de fotodegradação do polipropileno desenvolvidos por Rabello & White (1997 a;

1997 c). Nesses estudos observou-se que exposições prolongadas poderiam ocasionar uma maior resistência à tração dos produtos em comparação com exposições intermediárias. Uma das possíveis explicações, também válida para o presente estudo, seria fundamentada na hipótese de que as fissuras presentes em grande número poderiam mutuamente se anular, diminuindo os efeitos de concentração de tensão que existem em peças com poucas fissuras (White & Turnbull, 1994).

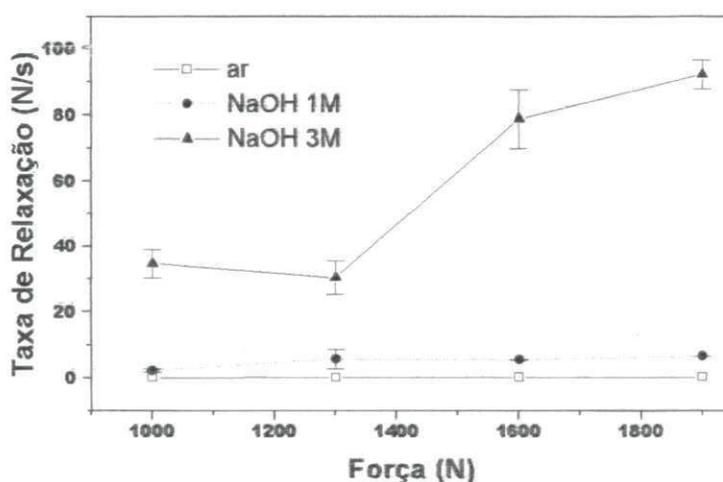


Figura 4.16 - Taxa de relaxação de tensão em função da força para o PET nas concentrações de 1 e 3M de NaOH e na ausência delas (ar)

Tabela 4.6 – Valores das taxas de relaxação (N/s) do PET na ausência (ar) e na presença das concentrações de 1 e 3M de NaOH nas diferentes forças testadas.

PET	1000 N	1300 N	1600 N	1900 N
ar	0,069 ± 0,002	0,097 ± 0,002	0,143 ± 0,007	0,251 ± 0,008
NaOH 1M	2,198 ± 0,530	5,662 ± 3,047	5,439 ± 0,097	6,543 ± 0,445
NaOH 3M	34,604 ± 4,436	30,303 ± 5,155	78,787 ± 8,881	92,433 ± 4,431

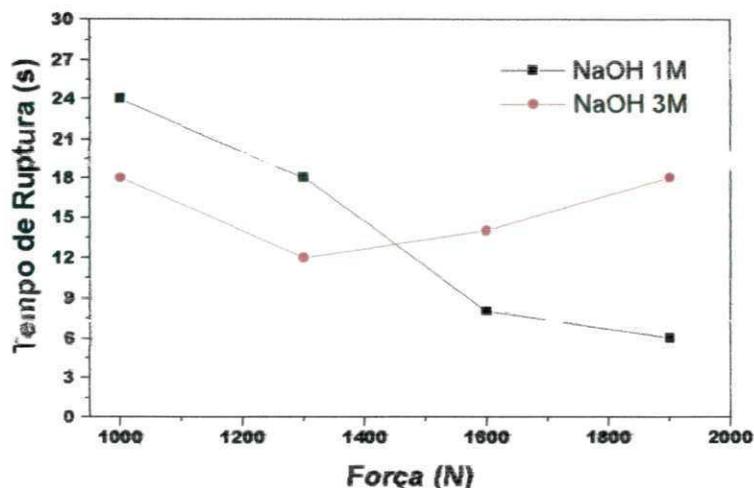


Figura 4.17 – Tempo de ruptura em função da carga para as amostras de PET testadas sob relaxação de tensão para as duas concentrações de NaOH testadas.

Tabela 4.7 – Tempo de ruptura durante o ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e na presença das concentrações de 1 e 3M de NaOH.

Força (N)	Tempo de Ruptura (s)	
	PET NaOH 1M	PET NaOH 3M
1000	24	18
1300	18	12
1600	8	14
1900	6	18

Outra questão a ser considerada no presente estudo é a possibilidade de haver reações de hidrólise nas moléculas de PET em presença de soluções aquosas de NaOH. Sabe-se que este tipo de solução pode ser empregada na indústria para a limpeza química do PET reciclado (Barbosa, 2008) ou mesmo para a reciclagem química desse tipo de material (Karayannidis & Achilias, 2007). Em ambos os casos, entretanto, os tratamentos envolvem tempos prolongados e/ou temperaturas elevadas, o que não ocorreu no atual estudo. Experimentos de viscosimetria foram conduzidos em algumas amostras

selecionadas e os resultados estão mostrados na Figura 4.18 e Tabela 4.8. Observa-se uma apreciável redução no peso molecular do PET durante os experimentos de ESC, apesar de terem sido conduzidos à temperatura ambiente e tempos muito curtos de exposição (menos de 25 segundos). Em comparação com os resultados de Barbosa (2008), desenvolvido no mesmo laboratório, tem-se uma apreciável diferença na magnitude dos efeitos. Enquanto o tratamento com soluções aquosas de NaOH na concentração de 1M por 10 minutos, conduzido por Barbosa, reduziu a massa molar do PET em 15%, no presente estudo, a mesma solução reduziu a massa molar do PET em 67% com menos de 25 segundos de exposição (sob uma força de 1000N). Certamente, o experimento de ESC está causando reações de hidrólise nas cadeias do PET com redução nos tamanhos moleculares e uma possibilidade a ser considerada é a influência da tensão mecânica. Em trabalhos pioneiros sobre a influência da tensão aplicada na cinética de degradação de polímeros, Zhurkov e colaboradores (1972) observaram que a oxidação é acelerada na presença de forças externas e propuseram que essa dependência segue uma expressão do tipo Arrhenius:

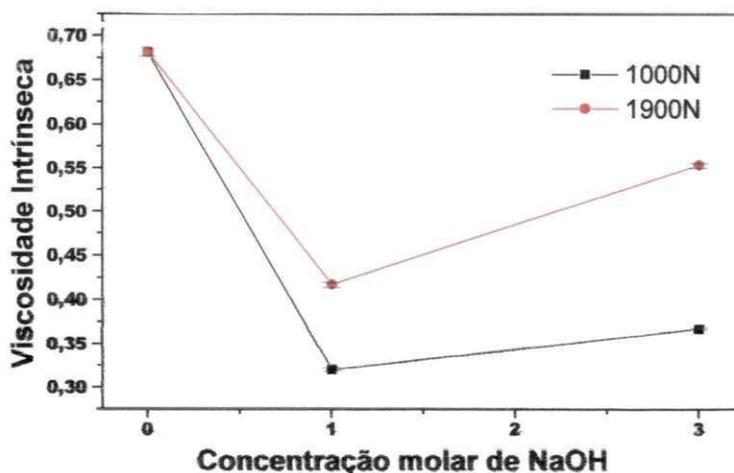
$$r = A \exp \left[ \frac{-(\Delta G - B\sigma)}{kT} \right] \quad (7)$$

onde  $r$  é a velocidade de reação,  $\Delta G$  é a barreira de energia livre,  $B$  é o volume de ativação,  $\sigma$  a tensão aplicada,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. De acordo com essa equação, a presença de tensão mecânica reduz o termo energético para a reação química, favorecendo as reações de degradação. Fenômeno semelhante pode acontecer com reações de hidrólise durante os experimentos de ESC, causando redução nos tamanhos moleculares do PET. Isso caracteriza o fenômeno de ataque químico durante os experimentos, podendo, evidentemente, o *stress cracking* estar ocorrendo simultaneamente. Essa possibilidade foi considerada recentemente por Morrison *et al.* (2008), que observou uma maior tendência de garrafas de PET à falha prematura quando soluções alcalinas de bicarbonato de sódio eram

utilizadas como agentes de ESC. Esses autores, entretanto, não realizaram medidas de massa molar para comprovação dessa hipótese.

Os dados da Tabela 4.8, todavia, mostram que a redução na massa molar do PET é menor quando forças maiores são aplicadas. Essa tendência também foi observada anteriormente em estudos de oxidação de polímeros (White & Rapoport, 1994), podendo ser atribuído a efeitos de orientação molecular em tensões mais elevadas, reduzindo a capacidade de difusão do agente químico. Outro fato que desperta a atenção na Tabela 4.8 é um efeito mais acentuado de ataque químico quando soluções menos concentradas foram utilizadas. Nesse caso, o sinergismo entre hidrólise e tensão mecânica parece ter sido mais significativo na concentração de 1M. Esses resultados também ajudam a explicar o menor tempo de ruptura nessas amostras para tensões elevadas (Tabela 4.7), uma vez que tamanhos moleculares menores implicam em menor concentração de emaranhados, resultando em maior tendência à falha prematura. O maior nível de fissuramento nas amostras expostas a 3M (Figura 4.15) indica que, nessa concentração, o nível de interação com o PET potencializou o *stress cracking*, mesmo que não tenha provocado o máximo em termos de ataque químico, ou seja, para essa concentração o efeito predominante foi o de ESC.

Também foi feita a determinação de massa molar do PET em contato com solução de NaOH na concentração de 3M e na ausência de tensão, para que verificar se o pequeno tempo de contato da amostra com a solução estaria causando degradação. Para tanto a solução foi passada na superfície da amostra (sem tensão mecânica) por 25 segundos (~ o maior tempo de ruptura dos corpos de prova em contato com NaOH – Tabela 4.7). Após o ensaio obteve-se um  $M_n = 30.500 \pm 300$  e  $M_w = 46.300 \pm 460$ , valores esses muito próximos ao do PET puro, comprovando dessa forma, que o pouco tempo de contato do agente com o polímero é insuficiente para provocar por si só o efeito degradativo, e que este só ocorre na presença de tensão durante ensaios de ESC. Sendo assim, pode-se afirmar que durante esses ensaios ocorre simultaneamente os efeitos de ESC e degradação química.



**Figura 4.18** – Viscosidade intrínseca em função da concentração molar de NaOH para amostras de PET em diferentes forças.

**Tabela 4.8** – Massas molares médias numérica e ponderal de amostras selecionadas.

O PET puro apresentou um  $M_n = 29.500 \pm 170$  e  $M_w = 44.600 \pm 260$

Força (N)	$M_n$		$M_w$	
	NaOH 1M	NaOH 3M	NaOH 1M	NaOH 3M
<b>1000</b>	10.500 ± 60	12.600 ± 50	14.700 ± 80	18.000 ± 70
<b>1900</b>	15.000 ± 100	22.150 ± 100	21.700 ± 150	32.800 ± 160

#### 4.6 Absorção em Soluções Aquosas de NaOH

Quando um material polimérico está em contato com um fluido, pode sofrer várias alterações. Isso inclui 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 baixo peso molecular do polímero), dissolução (se o fluido for um bom solvente) ou outras alterações, tais como variações de opacidade ou cor (Moskala & Jones, 1998).

Procurando obter mais informações a respeito das interações ocorridas entre o PET e soluções aquosas de hidróxido de sódio para, dessa forma, melhor elucidar o comportamento do PET em contato com esse agente de ESC, realizou-se ensaios de absorção nas concentrações de 1 e 3M. Para tanto o polímero ficou submerso nesses líquidos por um período de 65 dias. A intenção era finalizar o ensaio quando os corpos de prova obtivessem massa constante, mas como isso não ocorreu o teste foi interrompido no período acima especificado. Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.19 e 4.20.

Nos início dos testes observou-se um ganho de massa de até 0,053% para a amostra imersa em 1M e de 0,036% para a amostra imersa em 3M. Sugere-se, dessa maneira uma melhor interação do PET com baixas concentrações de NaOH, e conseqüentemente uma menor resistência ao ESC (como foi visto nos testes de tensão-deformação). Porém, esse discreto ganho de massa foi observado apenas no 1º dia de imersão dos corpos de prova nos líquidos de ESC. Após esse período as amostras já começaram a perder massa continuamente, chegando ao final dos 65 dias de experimento com reduções de aproximadamente 4,5% e 14,2% para as amostras imersas em 1 e 3M, respectivamente (Figura 4.19). Esses percentuais de redução sugerem que os agentes de ESC estão não apenas extraindo moléculas de baixo peso molecular como também degradando o polímero, conforme já foi confirmado pelos ensaios de viscosimetria. Mas diferentemente do ensaio de viscosimetria (onde se observou maior degradação para as amostras expostas a 1M), agora é a concentração de 3M que se apresenta mais danosa, nos levando a sugerir que para longos períodos de exposição e na ausência de tensão, o efeito desta concentração sobre o PET é de degradação. Entretanto, em presença de tensão, onde se proporciona tempo de contato mínimo, o efeito predominante é de ESC.

Após ensaio de absorção observou-se também que a amostra que foi submersa na concentração de 3M apresentou-se mais opaca do que a outra, imersa em solução de 1M. A análise microscópica dessas amostras demonstrou que essa opacidade é ocasionada pela porosidade oriunda da abstração de material do PET. E como a concentração de 3M degradou mais o

polímero nesse ensaio, apresenta-se com maior quantidade de poros (Figura 4.20).

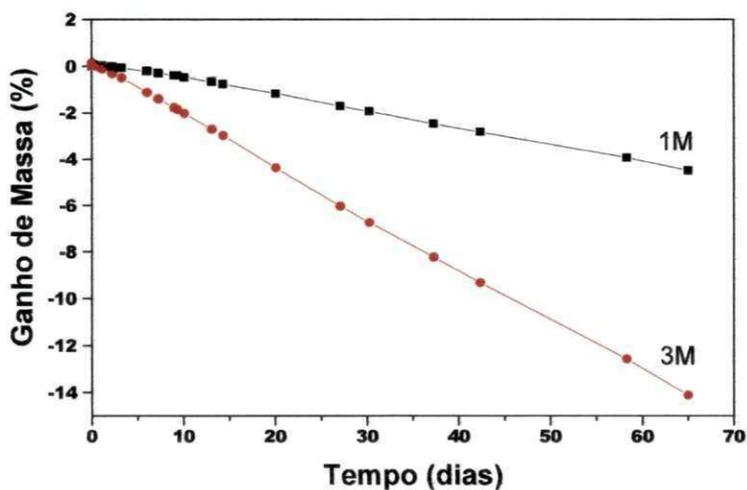


Figura 4.19 – Variação de massa do PET em soluções aquosas de NaOH

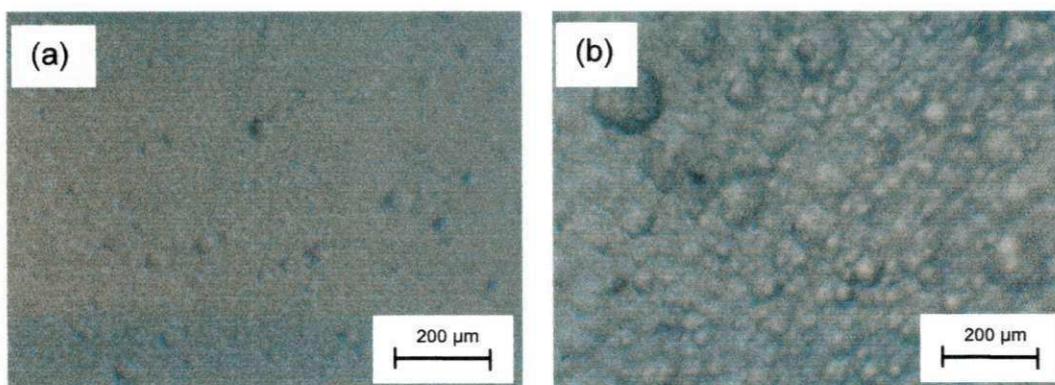
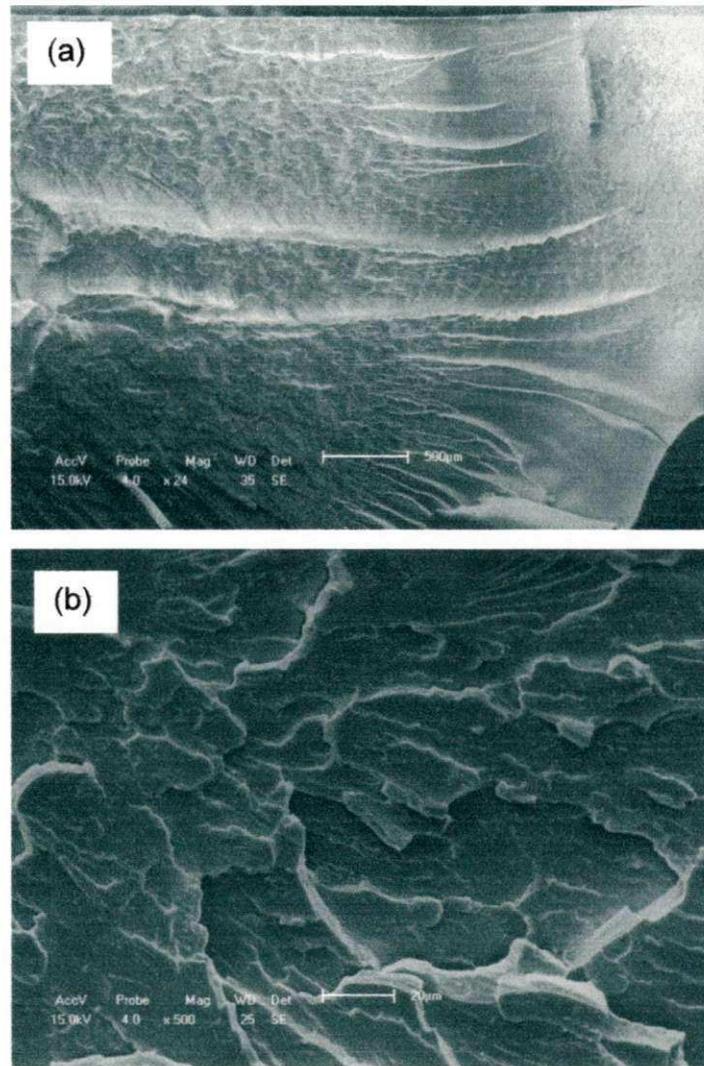


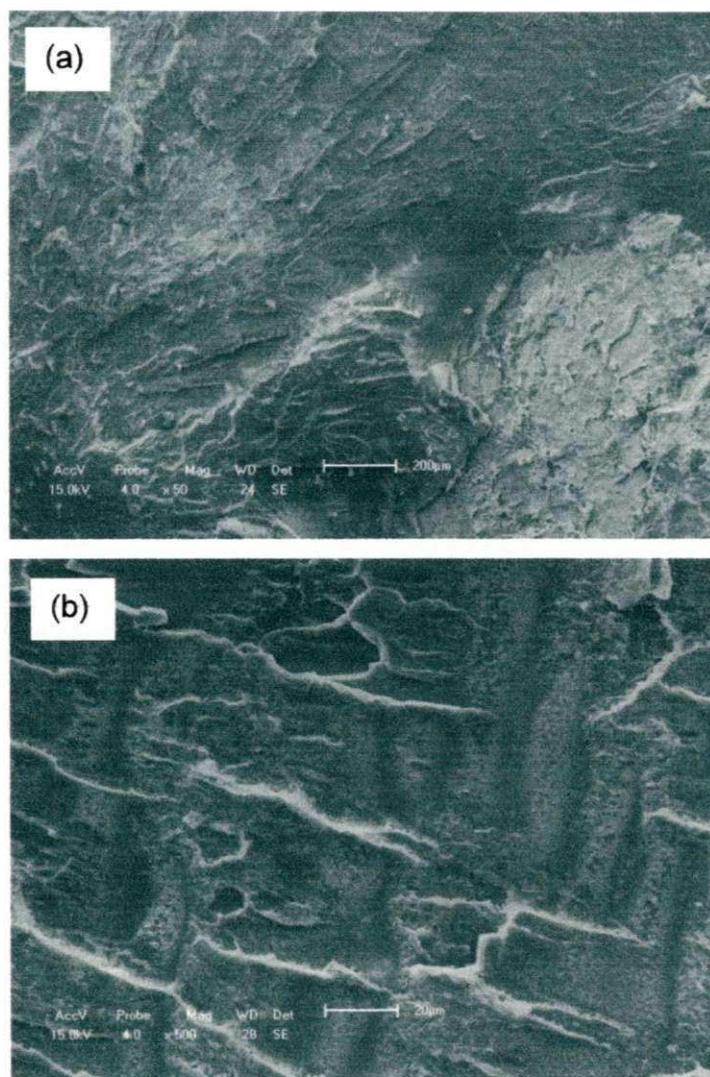
Figura 4.20 – Microscopia óptica de superfícies de corpo de prova após ensaio de absorção em (a) 1M e (b) 3M.

#### **4.7 Superfícies de Fratura de Amostras de PET em Contato com NaOH, Ensaçadas por Tensão-Deformação**

As figuras 4.21 e 4.22 mostram as superfícies de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio de tensão-deformação a velocidade de 5 mm/min e em contato com solução de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,05 e 3M. Procurou-se com essa análise avaliar o efeito da concentração de NaOH no processo de propagação da falha. As Figuras 4.21a e 4.22a mostram regiões que elucidam o início da fratura na superfície de aplicação do fluido, e as Figuras 4.21b e 4.22b, mostram regiões de propagação rápida da trinca. Observa-se que a propagação da falha é um pouco diferenciada para as duas concentrações. A amostra em contato com 3M aparentemente apresenta um pequeno ponto de início da trinca (região lisa no canto inferior esquerdo – Figura 4.22a), comprovando que começou na extremidade em contato com o fluido e se propagou rapidamente. Já com 0,05M observa-se uma zona lisa maior (indicando uma propagação mais lenta), começando na extremidade direita superior, alcançando o lado oposto e formando uma concavidade da direita para a esquerda (Figura 4.21a). Na análise comparativa das Figuras 4.21b e 4.22b, evidencia-se uma superfície de fratura muito mais rugosa nas amostras submetidas à solução de 0,05M, indicando mais ductilidade. Isso está consistente com os resultados de propriedades mecânicas.

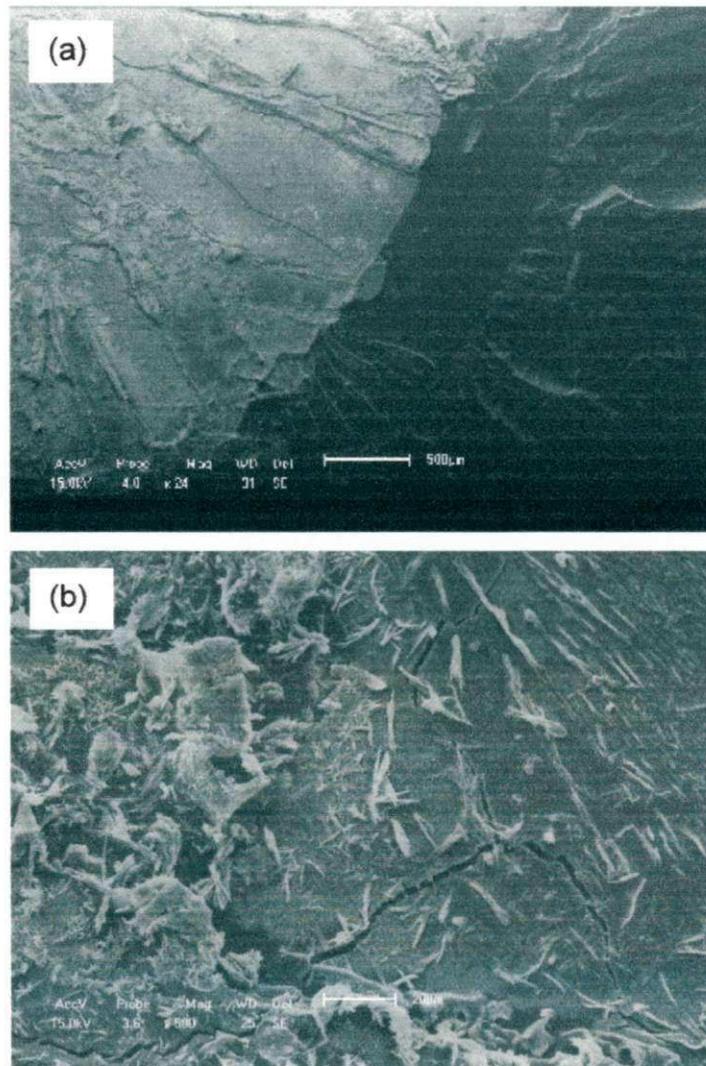


**Figura 4.21-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob 0,05M de NaOH. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) ampliação na parte central de (a).



**Figura 4.22-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob 3M de NaOH. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte inferior da seção transversal); (b) ampliação da região central de (a).

A Figura 4.23 mostra a superfície de fratura de corpos de prova em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 3M, ensaiados por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 2 mm/min. Um comparativo com a Figura 4.22 permite avaliar o efeito da velocidade na formação e propagação da trinca sob NaOH. Pela Figura 4.23a percebe-se que a iniciação da trinca também se deu na superfície de contato com o fluido (parte superior), mas o diferencial é que a região lisa apresenta-se nitidamente e com aspecto ondulatório, uma evidência da maior fragilidade imposta pelo fluido na condição de menor velocidade de ensaio, e isto está coerente com os dados de propriedades mecânicas. A Figura 4.23b, confirma esse aspecto frágil pela formação de trincas internas durante o processo de falha. Nota-se também na Figura 4.23b uma formação inusitada, aparentando agulhas. Essa formação não foi observada na amostra tratada a 0,05M, mas foi observada em outras situações (a seguir). Isso pode ser indicativo de estiramento devido à plastificação localizada e ataque químico.

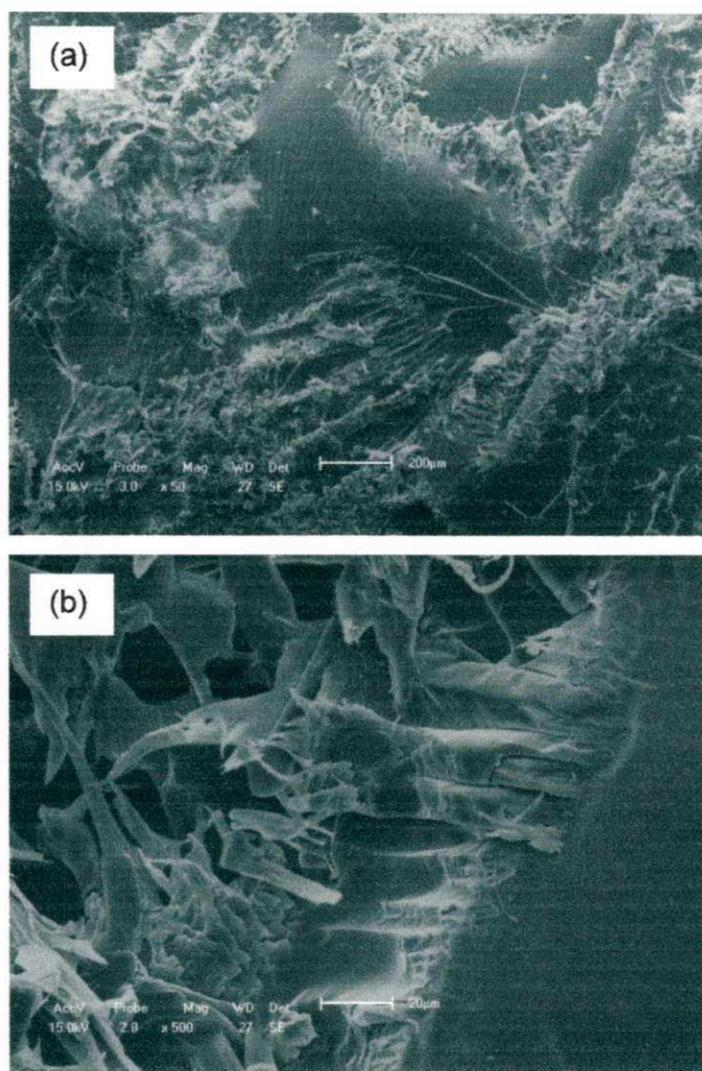


**Figura 4.23-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por tensão-deformação na velocidade de alongamento de 2 mm/min, sob 3M de NaOH. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) região rugosa com trincas internas

#### **4.8 Superfícies de Fratura de Amostras de PET em Contato com NaOH, Ensaçadas por Relaxação de Tensão**

Nas figuras 4.24 - 4.26 estão mostradas as superfícies de fratura de corpos de prova submetidos ao ensaio relaxação de tensão na concentração de 3M, nas cargas máxima e mínima utilizadas, e na concentração de 1M na carga mínima utilizada, respectivamente. A análise de tais imagens nos permite avaliar os efeitos conjuntos da concentração e carga na propagação da falha.

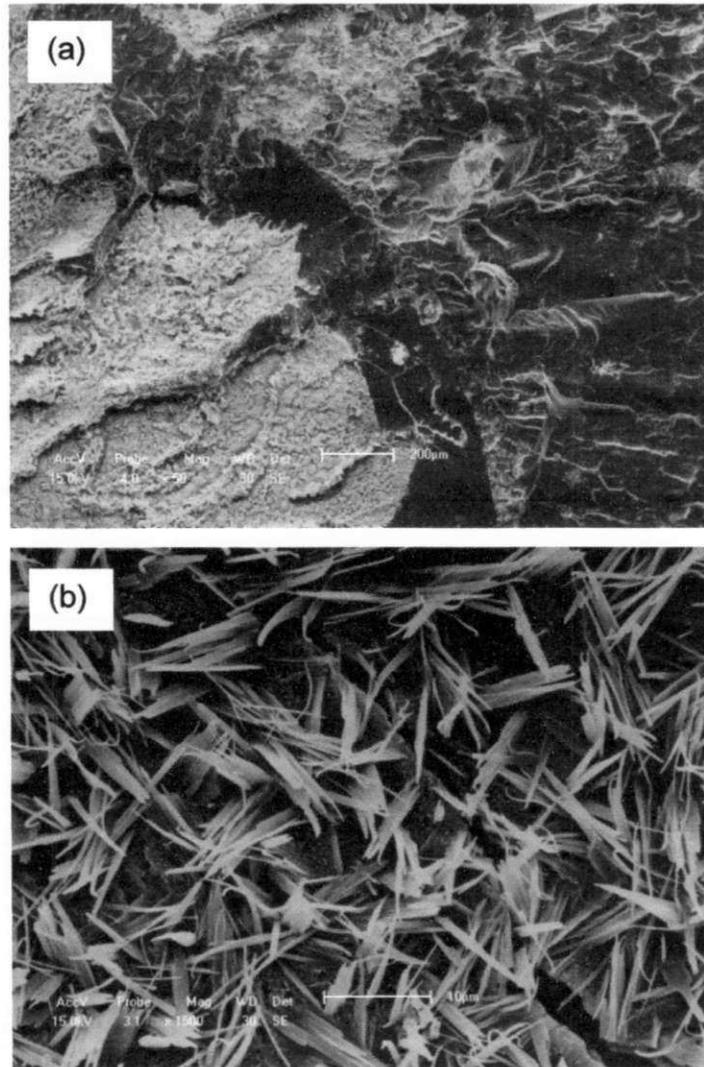
Na Figura 4.24a tem-se a ação da concentração de 3M na força de 1900N, observa-se uma área heterogênea, com superfícies lisas intercaladas por áreas rugosas; não se tem uma propagação rápida de trincas, mas um processo em etapas, de forma a prolongar o processo de fratura. A imagem não ampliada (não mostrada aqui) segue esse mesmo padrão, ou seja, com áreas lisas ao longo de toda a superfície indicando a difusão do líquido ao longo da espessura do corpo de prova. Observam-se também trincas internas, confirmando a agressividade desse agente de ESC. Na Figura 4.24b uma ampliação de uma área da superfície anterior mostra a interface de uma superfície lisa e rugosa, onde esta última evidencia a plastificação localizada, que culminou com o amolecimento do material, levando a um estiramento molecular e a conseqüente ruptura em etapas



**Figura 4.24-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por relaxação de tensão sob 3M de NaOH com força inicial de 1900N. (a) proximidades da superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) detalhe da interface de uma região lisa e rugosa.

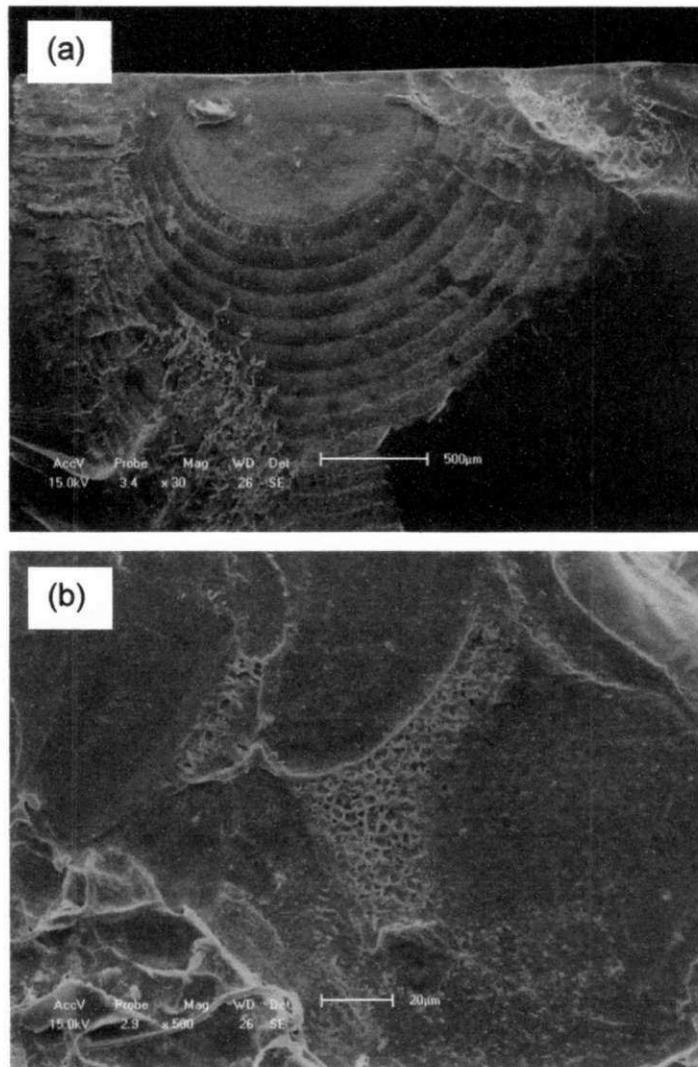
A Figura 4.25 traz os detalhes da superfície de fratura da mesma concentração de 3M, sendo que ensaiada com força inicial de 1000N. Observa-se na visão geral da área (Figura 4.25a) a incidência de maiores áreas esbranquiçadas referentes à maior plastificação localizada ocorrida nessa amostra. E isto está coerente com os dados de peso molecular, que evidenciaram maior degradação para a amostra de 3M na força de 1000N do que a mesma amostra na força de 1900N. Na figura 4.25b temos a ampliação

de uma área plastificada, mostrando a incidência de estiramento parcial, evidenciando a grande deterioração das camadas internas do corpo-de-prova.



**Figura 4.25-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por relaxação de tensão sob 3M de NaOH com força inicial de 1000N. (a) visão geral da área (a superfície em contato com o fluido é a parte inferior da seção transversal); (b) ampliação da superfície plastificada.

Na Figura 4.26 tem-se a superfície de fratura de corpos de prova em contato com soluções de 1M com força inicial de 1000N. A região de início da trinca (superfície superior da seção transversal – Figura 4.26a) está claramente visualizada, evidenciando que começou no lado de aplicação do fluido. Seu padrão é de fratura rápida, com aspecto ondulado que lembra a propagação por fadiga. Essa superfície indica uma grande fragilidade, o que está coerente com os dados de viscosimetria, que demonstrou maior diminuição de massa molar para essa amostra. Massas molares menores implicam em menor concentração de emaranhados, resultando em maior tendência à falha prematura. Mas também esse padrão de fissuramento pode ser resultado da pouca quantidade de fissuras formadas para essa amostra (conforme Figura 4.15a), daí tem-se maior concentração de tensão e fratura com rápida propagação. A figura 4.26b mostra uma ampliação de uma região interna com visualização de *crazes* formados.



**Figura 4.26-** Micrografia da superfície de fratura do PET, ensaiado por relaxação de tensão sob 1M de NaOH com força inicial de 1000N. (a) visualização do início da fratura em contato com a superfície de aplicação do fluido (parte superior da seção transversal); (b) ampliação da região ondulada.

## 5. CONCLUSÕES

Para a série de alcoóis utilizada houve deterioração na aparência superficial das amostras, mas sem grandes conseqüências para as propriedades mecânicas.

Na quantidade de crazes e microfissuras formada com a série de alcoóis, houve predominância do efeito de compatibilidade química polímero-fluido sobre o efeito de massa moiar dos alcoóis.

Todas as soluções de hidróxido de sódio testadas são agentes agressivos de ESC para o PET por diminuírem drasticamente suas propriedades mecânicas.

A concentração de 3M foi a mais danosa para a aparência superficial do polímero, ocasionando fissuramentos intensos em todos os testes realizados. As demais concentrações, em sua maioria, ocasionaram falha catastrófica sem formação de um significativo número de crazes.

Os crazes formados na velocidade de 2mm/min foram em menor quantidade que os ocasionados pelas mesmas concentrações na velocidade de 5mm/min.

Até 0,5M não houve influência da velocidade de teste, mas para concentrações superiores observou-se maior agressividade do agente na menor velocidade.

Todas as amostras em contato com NaOH romperam durante o teste de relaxação em todas as forças e concentrações estudadas, e em tempos inferiores a 25 segundos.

A quantidade e profundidade das fissuras aumentaram com a força aplicada para a concentração de 3M. Enquanto que para 1M a profundidade diminuiu.

A relaxação de tensão aumentou com a força tanto para o álcool testado como para as concentrações de NaOH, mas com notável aumento para as concentrações de 3M.

Apesar dos experimentos de ESC terem sido conduzidos à temperatura ambiente e em tempos muito curtos de exposição, observou-se uma apreciável redução no peso molecular do PET, sendo mais acentuada na menor força e concentração utilizada.

Não houve redução de massa molar para amostras em contato com o fluido e na ausência de tensão para pequenos tempos de exposição. Demonstrando que apenas a ação do fluido no pequeno tempo de exposição observado é insuficiente para causar degradação, esta só ocorre simultaneamente aos efeitos de ESC.

Houve grande perda de massa do polímero durante os ensaios de absorção (sendo mais acentuada para a concentração de 3M), evidenciando a degradação do polímero para grandes períodos de exposição às soluções aquosas de NaOH.

Para longos períodos de exposição ao NaOH e na ausência de tensão, o efeito da concentração de 3M sobre o PET é de degradação. Enquanto que, em presença de tensão, onde se tem tempo de contato mínimo, o efeito predominante é de ESC.

As análises das superfícies de fratura do PET demonstraram que as trincas iniciaram-se nas superfícies de contato com os agentes de ESC.

As imagens de MEV mostraram-se coerentes com os resultados de propriedades mecânicas e viscosimetria.

## 6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Incorporar silicatos em camadas (bentonita) ao PET, de forma a obter *microcompositos e nanocompósitos poliméricos* e avaliar a resistência ao ESC nesses materiais,
- Avaliar os efeitos das demais concentrações de NaOH (0,05; 0,1; 0,5; 2; 4 e 5M) sob relaxação de tensão;
- Avaliar os efeitos das concentrações de NaOH utilizadas nesse estudo sob menores velocidades de deformação, tipo 1mm/min e 0,5 mm/min;
- Realizar os mesmos testes sob temperatura controlada, avaliando dessa forma o efeito da temperatura de teste.
- Avaliar os efeitos de outros fluidos (a exemplo de aminas e soluções de bicarbonato de sódio) na ESCR do PET nas mesmas condições de ensaio utilizadas no presente estudo.
- Avaliar PET de diferentes fabricantes para investigar o efeito de co-mônômeros.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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 4603**: Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET), Philadelphia, v.08.01, 1994.

ARNOLD, J. C. Environmental stress cracking in glassy polymers, **Trends in Polymer Science**, v. 4, n. 12, 403-408, 1996.

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.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v 41, p. 1453-1477, 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.

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.

BILLMEYER, F. W. Methods for estimating intrinsic viscosity. **Journal of Polymer Science**, v. 4, p. 83-86, 1949.

BOESEL, L. F. **Nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e argila**. 2001. 88f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

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

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

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

FRASER, R. "Environmental stress cracking of plastics", **Plastics & Polymers** v. 43, p. 102-103, 1975.

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

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.

KE, Z.; YONGPING, B. Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization, **Materials Letters**, v. 59, p. 3348-3351, 2005.

KOKKALLAS, D.; BIKIARIS, D.; KARAYANNIDIS, G. P. Effect of the  $Sb_2O_3$  Catalyst on the Solit-Stat Postpolycondensation of Poly(ethyleneterephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v.55, p. 787-791, 1995.

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

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.

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.

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**, May, 1998.

PILLATI, F.; TOSELLI, M.; MESSORI, M.; MANZONI, C.; TURTURRO, A.; GATTIGLIA, E. G. On specific factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate, **Polymer**, v. 38, p. 4469-4476, 1997.

RABELLO, M. S. 2007 - **Comunicação Oral**.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Photodegradation of polypropylene mouldings containing weld lines: mechanical properties and surface cracking. **Plast. Rubb. Compos. Proc. Appl**, v. 25, p.237-248, 1996.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.7 (2), p. 47-57, 1997 a.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. The role of physical structure and morphology on the photodegradation behaviour of polypropylene. **Polym. Degrad. Stab.** v. 56, p. 55-73, 1997 b.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Photodegradation of polypropylene containing a nucleating agent. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 64, p. 2505-2517, 1997 c.

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.

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, E. B. A. V. Environmental stress cracking behavior of bottle and fiber grade poly(ethylene terephthalate) in contact with aqueous amine solutions. **Polym. Eng. Sci.** v. 48, p. 1953-1962, 2006.

SANTOS, H. L. **Influência da concentração de fosfito de trifenila e das condições de processamento na extensão de cadeia do poli(tereftalato de etileno)**. 2002. 88f. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Paraíba.

SCHEIRS, J. **Compositional and Failure Analysis of Polymers**. Chicester: Wiley, 2000.

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.

SO. P. K.; BROUTMAN, L. J. Fractography. In: **Engineering Materials Handbook Engineering Plastics**, **ASM International**, v. 2, p. 805-810, 1988.

SOUSA, A. R., AMORIM, K. L. E., MEDEIROS, E. S., MELO, T. J. A., RABELLO, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 91, p. 1504-1512, 2006.

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.

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.

TIMÓTEO, G. A. V.; FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S. Stress cracking and photodegradation: the combination of two major causes of HIPS failure. **Macromol. Symp.**, 258, p. 162-169, 2007.

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.

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.

WHITE, J. R.; RAPOPORT, N. Ya. Stress effects on polymer durability in the oxidative environment. **Trends Polym. Sci.** v. 2, p.197-202, 1994.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. **J. Mater. Sci.** v.29, p. 584-613, 1994.

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

[www.esc-plastics.com](http://www.esc-plastics.com) acessado em abril de 2008.

[www.mspc.eng.br/matr/resmat0110.shtml](http://www.mspc.eng.br/matr/resmat0110.shtml), acessado em março de 2009

[www.plasticomoderno.com.br/revista/pm356/noticias1.htm](http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm356/noticias1.htm), acessado em fevereiro de 2008

ZAGAROLA, S. W. PET containers stress cracking: myth versus science. **Plastics Technology**, v. 53, n. 8, p. 39-41, August 2007.

ZHANG, G.; SHICHI, T.; TAKAGI, K. PET-clay hybrids with improved tensile strength, **Materials Letters**, v. 57, p. 1858-1862, 2003.

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.

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