

Lívia Bueno Lima

# Análise comparativa da degradação de alguns polímeros em etanol

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Escola Politécnica da USP

São Paulo

2013

Lívia Bueno Lima

# Análise comparativa da degradação de alguns polímeros em etanol

Trabalho de formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo.

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo  
2013

Ao meu avô.

## **Resumo**

Esse trabalho objetiva comparar propriedades químicas, mecânicas e visuais de três diferentes materiais poliméricos envelhecidos por contato com etanol à temperatura ambiente e à 60°C. A avaliação foi realizada para os polímeros Poliuretano Poliéter, Poliuretano Poliéster, Poliamida 6,6 Heramid, Poliamida 6,6 Radilon RV 300, Poliamida 6,6 Radilon HSLW e Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. Para a avaliação foram feitas análises de aspecto visual, grau de inchamento, análise de micrografia, ensaio de tração e de espectrofotometria de infravermelho.

Os materiais avaliados apresentaram resultados bem distintos entre si e em cada uma das condições, mas dentro do esperado. Nas análises após imersão em etanol à 60°C notou-se degradação mais intensa assim como perda de resistência à tração na maioria dos casos. Em cada uma das análises um dos materiais se apresentou melhor que os demais, entretanto, o que mais vezes figurou entre os com propriedades comparativamente melhores foi o PEUAPM.

## **Abstract**

This work aim to compare chemical, mechanical and visual properties of three different polymeric materials by contact with ethanol aged at room temperature and 60 ° C. The evaluation was made for Polyurethane Polyether, Polyurethane Polyester, Polyamide 6.6 Heramid, Polyamide 6.6 RADILON RV 300, Polyamide 6.6 RADILON HSLW and Ultra High Molecular Weight Polyethylene. For the evaluation analyzes visual appearance, degree of swelling, micrograph analysis, tensile test and infrared spectrophotometry were made.

The materials evaluated showed quite distinct results from each other in both condition, but within the expected. In the analysis after immersion in ethanol at 60 ° C was noted more intense degradation and loss of tensile strength in most cases. In each of the analyzes one of the materials performed better than others, however, that most often ranked among the top properties with comparatively was the UHMWPE.

## **Lista de Figuras**

Figura 1 Esquema de uma reação de polimerização por adição. ....	18
Figura 2 Classificação de materiais poliméricos quanto ao seu desempenho (HEMAIS, 2003). ....	21
Figura 3 Reação geral de obtenção de poliuretanos, a partir de isocianatos e poliol (Kloss, 2007). ....	23
Figura 4 Obtenção de Poliamida 6 a partir do ácido $\epsilon$ -aminocapróico (Factori, 2009). ....	25
Figura 5 Obtenção da poliamida 6 a partir da polimerização por abertura de anel da caprolactama (Factori, 2009). ....	25
Figura 6 Reação de obtenção da Poliamida 6,6 (Factori, 2009). ....	26
Figura 7 Reação de obtenção da aramida conhecida comercialmente como Kevlar. ....	27
Figura 8 Reação de polimerização do Polietileno a partir do etileno (Lodi, 2003). ....	28
Figura 9 Desenho esquemático de uma cadeia de polietileno de baixa densidade (Coutinho, et al., 2003). ....	29
Figura 10 Representação esquemática de molécula de PEAD (Coutinho, et al., 2003). ....	30
Figura 11 Diferença entre as ramificações do PEBD e do PELBD (Coutinho, et al., 2003). ....	31
Figura 12 Corpos de prova de PU poliéster laranja e amarelo utilizados na análise de degradação (Seixas, 2013). ....	35
Figura 13 Corpo de prova de PU poliéster, verde, utilizado na análise de degradação (Seixas, 2013). ....	36
Figura 14 Corpo de prova de PA 6,6 Heramid (Seixas, 2013). ....	37
Figura 15 Corpo de prova de PA 6,6 Radilon RV300 (Seixas, 2013). ....	37
Figura 16 Corpo de prova de PA 6,6 Radilon HSLW (Seixas, 2013). ....	37
Figura 17 Corpos de prova de PEUAPM (Seixas, 2013). ....	38
Figura 18 Amostras de PU submersas em etanol (Seixas, 2013). ....	39
Figura 19 Equipamento de Banho Maria utilizado para manter a temperatura do ensaio em 60°C (Seixas, 2013). ....	39

Figura 20 Vistas interna (a) e superior (b) do equipamento Banho Maria ultratermostático utilizado (Seixas, 2013). .....	40
Figura 21 Representação esquemática da relação entre propriedades mecânicas do material obtidas por um ensaio mecânico e sua complexidade e custo (Morais, 2004). .....	42
Figura 22 Desenho esquemático, mostra o princípio de um ensaio de tração ( <a href="http://www.infoescola.com/fisica/ensaio-de-tracao/">http://www.infoescola.com/fisica/ensaio-de-tracao/</a> ). .....	43
Figura 23 Equipamento de ensaio de tração INSTRON 5567 (Seixas, 2013). .	43
Figura 24 Especificações para produção de corpos de prova, de acordo com norma ASTM D638 tipo IV (Seixas, 2013). .....	44
Figura 25 Especificações para produção de corpos de prova, de acordo com norma ASTM D638 tipo I (Seixas, 2013). .....	44
Figura 26 Espectro de radiação eletromagnética (fonte: <a href="http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CHYMICA/REM/REM.html">http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CHYMICA/REM/REM.html</a> ). .....	45
Figura 27 Equipamento de análise de infravermelho com acesso de refletância (Seixas, 2013). .....	46
Figura 28 Diferença entre dimensões do corpo de prova de PU poliéster antes da imersão em álcool etílico (b) e após imersão em álcool etílico à temperatura ambiente (a) (Seixas, 2013). .....	47
Figura 29 Corpos de prova de PU poliéster não imerso em álcool (a), após imersão em álcool à temperatura ambiente (b) e após imersão em álcool à 60°C (c) (Seixas, 2013). .....	47
Figura 30 Corpos de prova de PA 66 Heramid não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). .....	48
Figura 31 Corpos de prova de PA 66 Radilon RV 300 não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (Seixas, 2013). .....	48
Figura 32 Corpos de prova de PA 66 Radilon HSLW não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). .....	49
Figura 33 Corpos de prova de PEUAPM não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). .....	49

Figura 34 Grau de inchamento em massa médio do PU poliéster submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C. ....	51
Figura 35 Grau de inchamento em massa médio do PU poliéster submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C. ....	52
Figura 36 Grau de inchamento em massa médio do PA 6,6 Heramid submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C. ....	53
Figura 37 Grau de inchamento em massa médio da PA 6,6 Radilon RV 300 submersa em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.....	54
Figura 38 Grau de inchamento em massa médio do PA 6,6, Radilon HSLW submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.....	55
Figura 39 Grau de inchamento em massa médio do PEUAPM submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C. ....	56
Figura 40 Grau de inchamento, em relação à massa inicial, dos materiais analisados após 30 dias de ensaio de imersão em álcool etílico P.A. à temperatura ambiente e à 60°C. ....	57
Figura 41 Microscopia óptica de PU poliéster antes da imersão (a) e após 30 dias imerso em etanol à temperatura ambiente (Seixas, 2013). ....	59
Figura 42 Microscopia óptica de amostras de PU poliéster antes do contato com etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). ....	60
Figura 43 Microscopia óptica da amostra de PA 6,6 Heramid antes do ensaio de imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b), e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). ....	61
Figura 44 Microscopia óptica da amostra de PA 6,6 Radilon RV 300 antes da imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). ....	62
Figura 45 Microscopia óptica da amostra de PA 6,6 Radilon HSLW antes da imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas). ....	63
Figura 46 Microscopia óptica da amostra de PEUAPM antes da imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013). ....	64



Figura 47 Ensaio de tração do PU poliéster não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).....	66
Figura 48 Ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	67
Figura 49 Ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à 60C (Seixas, 2013).....	68
Figura 50 Ensaio de tração do PA 6,6 Heramid que não passou por imersão em álcool etílico (Seixas, 2013). ....	69
Figura 51 Ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	70
Figura 52 Ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).....	71
Figura 53 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013). ....	73
Figura 54 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	74
Figura 55 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	75
Figura 56 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013). ....	76
Figura 57 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	77
Figura 58 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).....	78
Figura 59 Ensaio de tração do PEUAPM não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).....	80
Figura 60 Ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013). ....	81
Figura 61 Ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).....	82
Figura 62 Carga na ruptura (N) média para os materiais avaliados.....	82
Figura 63 Alongamento na ruptura (%) médio para os materiais avaliados.....	83
Figura 64 Espectro de infravermelho do corpo de prova de PU poliéter.....	85
Figura 65 Espectro de infravermelho do corpo de prova de PU poliéster.....	86

Figura 66 Espectro do infravermelho do corpo de prova de PA 6,6 Heramid. ...	87
Figura 67 Espectro do infravermelho do corpo de prova do PA 6,6 Radilon RV 300. ....	88
Figura 68 Espectro do infravermelho do corpo de prova de PA 6,6 Radilon HSLW. ....	89
Figura 69 Espectro do infravermelho do corpo de prova do PEUAPM. ....	90

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1 Polímeros de adição e seus respectivos monômeros.....	19
Tabela 2 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do Poliuretano Poliéter à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).....	51
Tabela 3 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do Poliuretano Poliéster à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013). ....	52
Tabela 4 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PA 6,6 Heramid à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).....	53
Tabela 5 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PA 6,6 Radilon RV 300 à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013). .	54
Tabela 6 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PA 6,6 Radilon HSLW à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013). ....	55
Tabela 7 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PEUAPM à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).....	56
Tabela 8 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PU poliéster não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013). ....	65
Tabela 9 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	66
Tabela 10 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).....	67
Tabela 11 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Heramid não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013). ....	69
Tabela 12 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	70
Tabela 13 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).....	71
Tabela 14 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).....	72
Tabela 15 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	73
Tabela 16 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).....	74

Tabela 17 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013). .....	76
Tabela 18 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013). .....	77
Tabela 19 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013). .....	78
Tabela 20 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PEUAPM não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013). .....	79
Tabela 21 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013). .....	80
Tabela 22 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013). .....	81

## Sumário

1. Introdução e justificativa .....	16
2. Objetivo .....	17
3. Revisão Bibliográfica .....	17
Polímeros .....	17
Poliuretano .....	22
Poliamida.....	24
Polietileno.....	27
Degradação de Polímeros .....	32
4. Materiais e Métodos .....	34
Materiais Utilizados.....	34
Etanol .....	35
Poliuretano .....	35
Poliamida 6,6.....	36
Polietileno de ultra alto peso molecular.....	38
Métodos Empregados.....	38
Análise Visual.....	40
Análise do Grau de Inchamento .....	40
Análises Microscópicas .....	41
Ensaio de Resistência à Tração.....	41
Espectrofotometria de Infravermelho (IV).....	44
5. Resultados e Discussão .....	46
Análise Visual .....	46
Poliuretano .....	46
Poliamida 6,6.....	47
Polietileno.....	49

Análise de Variação de Massa .....	50
Poliuretano .....	50
Poliamida.....	52
Polietileno.....	55
Microscopia óptica .....	58
Poliuretano .....	58
Poliamida.....	60
Polietileno.....	63
Ensaio de Tração.....	64
PU poliéster.....	65
PA 6,6 Heramid .....	68
PA 6,6 Radilon RV 300 .....	72
PA 6,6 Radilon HSLW .....	75
PEUAPM .....	79
Análise de Infravermelho .....	84
PU Poliéter .....	84
PU Poliéster .....	85
PA 6,6 Heramid .....	86
PA 6,6 Radilon RV 300 .....	87
PA 6,6 Radilon HSLW .....	88
PEUAPM .....	89
6. Conclusão .....	90
Poliuretanos.....	90
Poliamida 6,6.....	91
Polietileno .....	92
Referência Bibliográfica .....	93

## 1. Introdução e justificativa

Ao olhar ao nosso redor, podemos ver inúmeros artefatos plásticos e, hoje, inclusive, corremos o risco de perder a noção da importância dessa classe de materiais para a sociedade moderna, até por não ter conhecimento de todas as aplicações possíveis para um polímero.

Até 1920 todo estudo acerca de polímeros era empírico e acidental. Apesar dessa classe de materiais já ser amplamente utilizada naquela época, somente após a Primeira Grande Guerra é que os materiais plásticos passaram a ser investigados com maior rigor, sendo proposta a Teoria das Macromoléculas. A indústria dos plásticos, por sua vez, prosperou apenas após a segunda grande Guerra, sendo freada anos depois (década de 70) pela crise do petróleo, já que a principal matéria prima dos plásticos é o petróleo.

O nome plástico refere-se à uma classe de materiais com propriedades muito diferentes entre si. São formados por longas cadeias de moléculas, compostas por unidades de repetição, que podem ser das mais simples (etileno, monômero do polietileno) às mais complexas, e estão divididos em três grandes grupos: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros.

Os plásticos apresentam algumas propriedades muito interessantes e úteis à diversas aplicações; são leves, de fácil processamento, podem ser reciclados, aceita adição de aditivos (corantes, antichamas, fibras para aprimorar a resistências mecânicas) e são resistentes à muitos compostos químicos. Os polímeros são, em geral, bem resistentes à ácidos e bases e, em alguns casos, à alcoóis e combustíveis.

Em condições normais de utilização, um polímero pode levar muito tempo até precisar ser inutilizado devido à degradação, que acarreta na diminuição de suas propriedades mecânicas. A degradação de um material polimérico pode se dar pela ação do meio ambiente ou de fatores como temperatura e contato com produtos químicos decorrentes da utilização. E, se por um lado, a busca por polímeros degradáveis aumenta visando a redução de resíduos, por outro, há a busca por materiais cada vez mais duráveis e que mantenham, ao longo

de toda sua vida útil, as mesmas propriedades para redução de custos com trocas de componentes e manutenção bem como custos e emissões atmosféricas durante a produção e consumo de recursos para fabricação, além de reduzir a quantidade de material descartada e que não pode passar por processo de reciclagem, já que após degradado o processo de reciclagem é dificultado.

## **2. Objetivo**

Esse trabalho tem como objetivo analisar, comparativamente, a resistência à degradação dos polímeros poliuretano, poliamida-6,6 e polietileno de ultra alto peso molecular quando em contato com álcool etílico em duas condições de temperatura a partir da avaliação de suas propriedades físicas e químicas.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **Polímeros**

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da união de pequenas estruturas químicas, chamados monômeros, que se repetem, unindo-se por ligação covalente, formando uma cadeia de alta massa molecular.

Há diferentes formas de classificação de polímeros:

Quanto à sua ocorrência:

- a) Polímeros Naturais: são os polímeros encontrados na natureza; apresentam estruturas mais complexas. Exemplo: proteínas, polissacarídeos, borracha natural e celulose.
- b) Polímeros artificiais: são os polímeros obtidos a partir de modificações nas cadeias dos polímeros naturais. Exemplo: nitrocelulose, acetato.
- c) Polímeros sintéticos: são os polímeros obtidos industrialmente, são produzidos a partir de moléculas de baixa massa molecular. Exemplo: Polipropileno, Polietileno e Poliamida (Lucas, et al., 2001).



Quanto ao tipo de estrutura química:

- a) Homopolímeros: são os polímeros formados por apenas um tipo de mero.
- b) Copolímeros: são os polímeros formados a partir de dois ou mais monômeros diferentes (Lucas, et al., 2001).

Quanto à natureza da cadeia polimérica:

- a) Homogêneo: são os polímeros que apresentam em sua cadeia principal apenas átomos de carbono. Exemplo: poliolefinas, polímeros estirênicos, polímeros clorados, polímeros fluorados e polímeros acrílicos (Canevarolo Jr., 2002).
- b) Heterogêneos: são polímeros que apresentam átomos diferentes do carbono na cadeia principal. Exemplo: poliésteres, policarbonato, poliamidas e poliuretanos (Canevarolo Jr., 2002).

Quanto ao método de preparação:

- a) Polímeros de Adição: são polímeros formados a partir de adição repetida de monômeros com ligações insaturadas. A reação de polimerização ocorre sem perda de massa, como pode ser visto na Figura 1, que mostra o esquema de uma reação de polimerização por adição. Os polímeros de adição caracterizam-se pela alta massa molecular desde o início da reação. Na Tabela 1, pode-se ver os principais polímeros formados a partir de reação de adição e os monômeros a partir dos quais são formados.

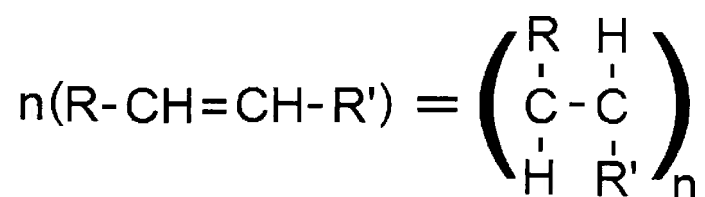


Figura 1 Esquema de uma reação de polimerização por adição.

Tabela 1 Polímeros de adição e seus respectivos monômeros.

Polímeros	Monômeros
Polietileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Polipropileno	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$
Poli(cloreto de vinila)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
Poli(metacrilato de metila)	$\text{CH}_3-\text{CCH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$
Poliisobutileno	$\text{CH}_3-\text{CCH}_2-\text{CH}_3$
Poliacrilonitrila	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
Poliestireno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

- b) Polímeros de Condensação: são polímeros produzidos a partir de repetidas reações entre monômeros com grupos bi ou tri-funcionais. Na reação de polimerização por condensação ocorre liberação de moléculas menores, tais como água, cloreto de hidrogênio e amônia, como pode ser visto na figura, abaixo. Exemplo: poliésteres e polifenol (Canevarolo Jr., 2002) (Lucas, et al., 2001).

Quanto ao comportamento mecânico

- a) Plásticos: são materiais formados principalmente por um polímero orgânico sintético, sólido em temperatura ambiente e que sob calor e pressão pode ser moldado. Os plásticos podem ser subdivididos em termoplásticos e termorrígidos (Canevarolo Jr., 2002) (Lucas, et al., 2001).
- Termoplásticos: São polímeros que, embora possam ser ramificadas, não tem ligações cruzadas entre si, possibilitando que sejam amolecidos e solidificados diversas vezes sem perder suas propriedades, o que os torna facilmente recicláveis.
  - Termorrígidos: Ao contrário dos termoplásticos os termorrígidos, também conhecidos por termofixos ou polímeros de rede,

apresentam ligações cruzadas entre as macromoléculas, formadas durante a polimerização. Por esse motivo os termorrígidos podem ser moldados através da ação do calor e da pressão quando ainda são pré-polímeros, ou seja, ainda não sofreram a cura, mas uma vez solidificados não são mais fusíveis, sofrem amolecimento, mas passam a apresentar aspecto borrachoso e com a contínua exposição ao calor passa a se decompor.

- b) Elastômeros: Também chamados de borrachas são as macromoléculas que apresentam grande elasticidade em decorrência de cadeias flexíveis que se unem umas às outras por ocasionais ligações cruzadas, que são formadas após a vulcanização ou cura. São essas ligações cruzadas que, mesmo em baixo número, conferem aos elastômeros memória fazendo com que ao cessar as ações externas o material retorne às suas características originais. As ligações cruzadas se fundem mesmo à temperatura ambiente, o que torna esses materiais reversíveis quanto a deformações e com boa resistência mecânica e módulo de elasticidade mesmo durante a deformação. Como exemplo tem-se a borracha natural e a borracha de isopreno (poliisopreno) (Canevarolo Jr., 2002) (Lucas, et al., 2001).
- c) Fibras: são compostos principalmente por macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente e apresentam elevada razão entre comprimento e espessura, e alta resistência mecânica, principalmente à tração, devida a orientação de suas cadeias poliméricas e à ligações de hidrogênio entre as cadeias. A orientação se dá através da intervenção no processo de polimerização por filamento do material que está sendo processado. Muitos materiais naturais também são classificados como fibras, como por exemplo, a madeira, o algodão e o sisal, que são fibras formados à partir de celulose ou proteína, que são polímeros naturais. Outros exemplos são: Nylons (fibras de poliamida) e poliésteres (Canevarolo Jr., 2002) (Mano, 1990).

Quanto ao desempenho:

De acordo com (HEMAIS, 2003), os materiais poliméricos podem ser classificados de acordo com seu desempenho e valor agregado, como mostrado na Figura 2, sendo que essa classificação não é rígida, uma vez que polímeros commodities e quasi-commodities podem, através de modificações e misturas, passar a serem polímeros de engenharia, com aplicações específicas e alta exigência mecânica.

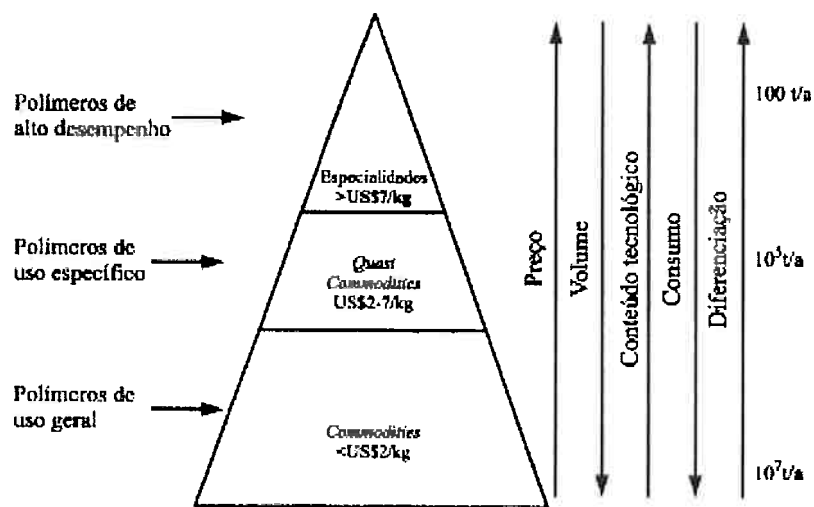


Figura 2 Classificação de materiais poliméricos quanto ao seu desempenho (HEMAIS, 2003).

- a) Commodities: conhecidos também por termoplásticos convencionais, são os polímeros de baixa exigência mecânica e baixa complexidade, no que diz respeito à processamento, e apresentam baixo valor agregado. As commodities são largamente consumidas em aplicações comuns. Corresponde a cerca de 90% de todo polímero produzido. Exemplos: Poliestireno, Policloreto de Vinila (PVC) e Polipropileno (Canevarolo Jr., 2002) (HEMAIS, 2003).

- b) Quasi-commodities: também chamados de termoplásticos especiais, diferenciam-se das commodities por apresentar características e custo ligeiramente superiores e propriedades diferenciadas, tornando-os opção para determinadas aplicações. Poliamidas e poliuretanos são exemplos de quasi-commodities, bem como o PET, que apesar de produzido em larga escala, pode apresentar boas propriedades mecânicas (Canevarolo Jr., 2002) (HEMAIS, 2003).
  
- c) Especialidades: também conhecidos como Polímeros de Engenharia, são materiais de alto desempenho, alto custo e propriedades específicas e tecnológicas e são utilizados em aplicações que exigem propriedades mecânicas elevadas, portanto, tem alto valor agregado e é produzido em baixa escala. São utilizados, por exemplo, em peças e estruturas na indústria automobilística, ou em situações agressivas, como meios corrosivos e altas temperaturas. Como exemplos de polímeros de alto desempenho, pode-se citar o poli(óxido de metileno), politetrafluoroetileno, poli(tereftalato de butileno) (Canevarolo Jr., 2002) (HEMAIS, 2003).

### Poliuretano

A primeira produção de poliuretanos (PU) ocorreu em 1937 na Alemanha por Otto Bayer. Inicialmente eram produzidas espumas rígidas, adesivos e tintas. Com o passar do tempo a síntese foi se aprimorando, e na década de 40 já eram produzidos também os poliuretanos elastômeros. A partir da década de 50, passou-se a produzir espumas flexíveis e na década de 60, com a utilização de CFC como agente de expansão de cadeia, o poliuretano passou a ser aplicado como isolante térmico. Nas décadas de 70 e 80 espumas de poliuretano, semirrígidas e semiflexíveis, revestidas com termoplásticos passaram a ser empregadas na indústria automotiva. Nas décadas de 80 alavancou-se ainda mais as aplicações e a importância comercial de

poliuretanos devido à moldagem por injeção e reação (RIM) que permite a fabricação de PU elastoméricos e PU rígidos com cargas de fibra de vidro e poliúréias. A partir da década de 90 voltou-se a atenção para os problemas ambientais, levando à substituição do CFC como agente expensor por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e ciclopentano (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) e desenvolvendo técnicas de reciclagem desse polímero. Hoje o maior consumo de poliuretanos é na fabricação de colchões e estofados, seguido pela indústria automobilística, mas também são encontrados em adesivos, colas e como elastômeros, que podem ser utilizados em solas de sapato (Vilar, 1999) (Ram, 1997).

O poliuretano é produzido a partir da reação entre di ou poliisocianatos e polióis, como pode ser observado no esquema de obtenção de um poliuretano genérico apresentado na Figura 3. As formulações mais comumente utilizadas, que geram poliuretanos termorrígidos, termoplásticos e elastoméricos, utilizam poliésteres e poliéteres. Os isocianatos mais utilizados na fabricação de poliuretanos são o tolueno diisocianato (TDI) e o metileno difenil isocianato (MDI). A depender do tipo de poliuretano que se deseja obter são adicionados à síntese agentes de cura, expansão de cadeia, aditivos e cargas (Vilar, 1999) (Piva, et al., 2004) (Ram, 1997).

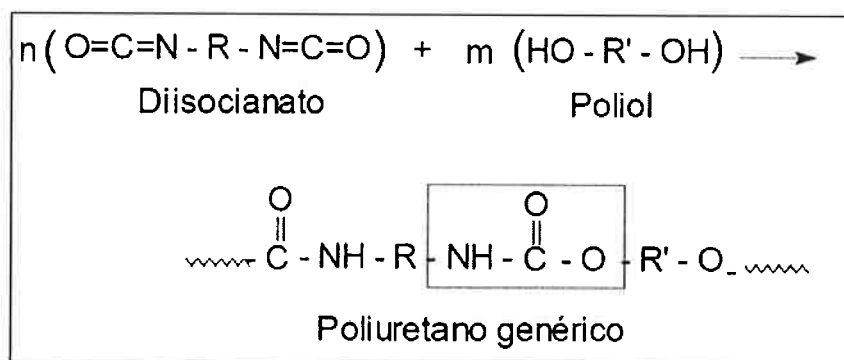


Figura 3 Reação geral de obtenção de poliuretanos, a partir de isocianatos e polioli (Kloss, 2007).

As propriedades dos poliuretanos variam com sua estrutura, que por sua vez varia com o sistema adotado para sua produção. Poliuretanos produzidos com sistemas formados por poliésteres tendem a apresentar boa resistência à

óleos, graxas, benzeno e combustíveis em geral enquanto que os PU com sistema formado por poliéteres tendem a resistir bem à degradação por água em temperaturas mais elevadas, entretanto o contato direto com a água leva a uma redução das propriedades mecânicas do material; não são resistentes a vapor saturado, ácido concentrados e soluções alcalinas, além de alcoóis, amoníaco e hidrocarbonatos clorados (Charrier, 1990). Propriedades mecânicas e térmicas dos poliuretanos dependem da densidade da espuma formada e da estrutura molecular, mas em geral possuem elevada resistência à tração e compressão, elevado módulo de elasticidade, significativa resistência química à álcool etílico, gasolina, acetona, ácidos e óleos, além de elevada resistência à abrasão, que é uma das suas características mais importantes (Ram, 1997) (Wiebeck, et al., 2005).

### Poliamida

A primeira poliamida (PA) sintética foi produzida em 1927 pela DuPont, empresa norte-americana, que implantou um programa de pesquisa em química orgânica para desenvolvimento de novos produtos químicos, no ano seguinte, o químico Wallace Hume Carothers, da Universidade de Harvard assume as pesquisas. Em 1935 foi realizado, em laboratório, o primeiro processo de obtenção de um polímero sintético produzido a partir da reação de hexametileno diamina e ácido adípico, chamado de polímero 6,6. No início da década de 40 o polímero 6,6 foi produzido em escala industrial e lançado comercialmente sob o nome de Nylon (Factori, 2009).

Há diversas famílias de poliamidas produzidas a partir de monômeros diferentes, porém todas apresentam uma unidade de repetição com um grupo R, um grupo amida (-CO-NH-) e um grupo R', ou então, um grupo R, um grupo amida, um grupo R' e outro grupo amida. É o grupo R que determina as propriedades e as diferenças entre as famílias de poliamidas (Charrier, 1990).

As poliamidas podem ser divididas em dois grupos principais, as poliamidas alifáticas e as poliamidas aromáticas, porém também são comercializadas as

poliamidas mistas. As poliamidas alifáticas são o tipo mais comum de poliamidas, e incluem as principais representantes do grupo: Poliamida 6 e Poliamida 6,6; são formadas por segmentos de polietileno (grupo R) ligados à grupos amidas (Factori, 2009).

A poliamida 6 foi produzida, inicialmente, através do aquecimento do ácido  $\epsilon$ -aminocaproíco, com liberação de água, formando ligações entre as moléculas iguais originando cadeias de poliamidas (Figura 4). Mais tarde, descobriu-se a possibilidade de obter a PA 6 a partir da polimerização por abertura de anel da caprolactama (Figura 5) (Factori, 2009).

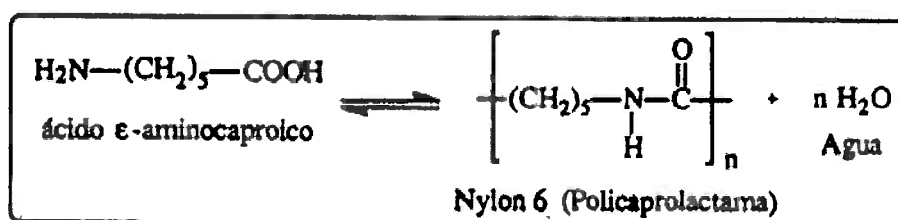


Figura 4 Obtenção de Poliamida 6 a partir do ácido  $\epsilon$ -aminocaproíco (Factori, 2009).

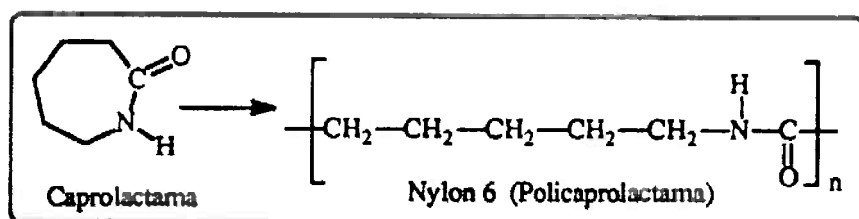


Figura 5 Obtenção da poliamida 6 a partir da polimerização por abertura de anel da caprolactama (Factori, 2009).

A poliamida 6,6 é obtida a partir da policondensação de um diácido e uma diamina (Figura 6), industrialmente, assim como na primeira obtenção em 1935, são utilizados o ácido adípico e o hexametileno diamina. Ao aquecer a mistura de ácido e amina há liberação de uma molécula de água e formação de uma amida. A ocorrência dessa reação inúmeras vezes leva a obtenção de uma grande cadeia de amidas (Factori, 2009).



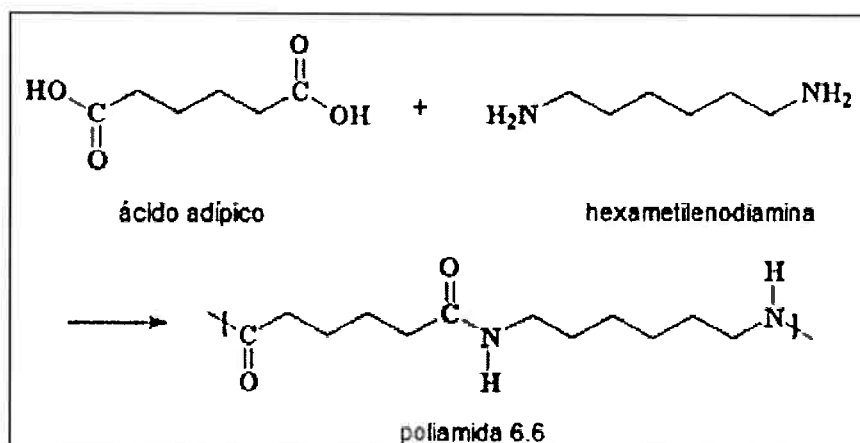


Figura 6 Reação de obtenção da Poliamida 6,6 (Factori, 2009).

As poliamidas apresentam resistência química à hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, óleos, cetonas, alcoóis e ácido orgânicos, porém tem resistência limitada á ácido acético, ácido fórmico e fenóis. Apresentam boa resistência ao impacto e ao desgaste. Suas aplicações mais comuns são em formas de fios, aplicados em tecidos para confecção de vestuário, mas também são utilizados em suturas, além de serem utilizados em equipamentos para práticas de esportes, paraquedas e cintos de segurança.

As poliamidas aromáticas, também conhecidas por aramidas, são constituídas por duas unidades repetitivas: poli(m-fenileno isoftalamida) (PMMI) e poli(p-fenileno tereftalamida) (PPPT). Os anéis aromáticos na cadeia das aramidas conferem a estas uma maior rigidez. As fibras de aramidas são produzidas hoje através da tecnologia de cristal líquido de polímero.

A primeira produção comercial de aramida data do início da década de 60, foi produzida uma cadeia de PMMI que ficou conhecida como Nomex, apresenta boa resistência à temperatura e à chama e não é um bom condutor elétrico. É utilizado como isolante de motores elétricos e geradores, e também, como tecido para vestuários utilizados em incêndios ou que requerem resistência à temperatura.

O segundo polímero da família das poliamidas aromáticas comercializado foi introduzido no mercado em 1972. É uma poliamida do tipo PPPT, produzido

através da reação entre p-benzenodiamida e ácido tereftálico (Figura 7) e é conhecido como Kevlar. O Kevlar-29 apresenta boas propriedades mecânicas e resistência ao calor. É utilizado em pneus, cordas, cabos e telas de proteção. Já o Kevlar-49 inicialmente era utilizado como fibra de reforço para polímeros termorrígidos.

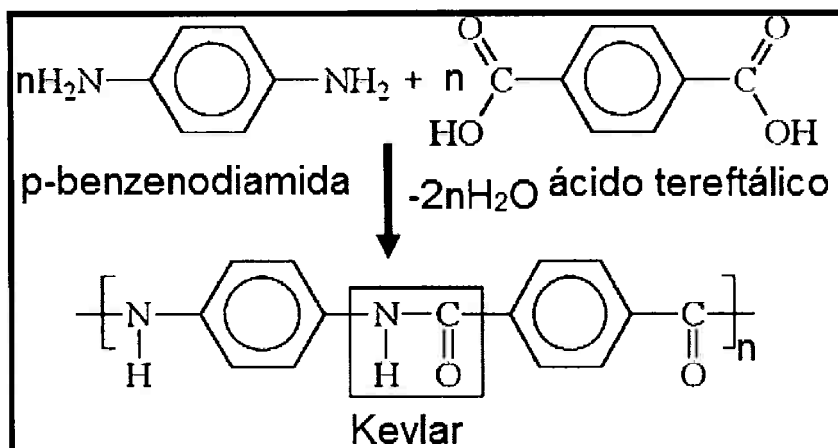


Figura 7 Reação de obtenção da aramida conhecida comercialmente como Kevlar.

As fibras de aramidas apresentam baixa densidade e alta resistência se comparados à fibras de vidro ou carbono, e são utilizadas em equipamentos esportivos, como raquetes de tênis e esquis, em vestimentas à prova de balas, como jaquetas e coletes, além de serem muito utilizados em aplicações que requerem alto desempenho dos materiais, como aplicações marítimas e aeroespaciais (Charrier, 1990).

### Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero da família das poliolefinas, ou seja, suas unidades repetitivas são formadas por carbono e hidrogênio ligados linearmente (Figura 8) (Charrier, 1990). Apesar de sua cadeia simples, formada apenas por átomos de carbono e hidrogênio, é o polímero mais utilizado hoje e,

consequentemente, o mais popular e facilmente encontrado em uso no cotidiano (Wiebeck, et al., 2005).

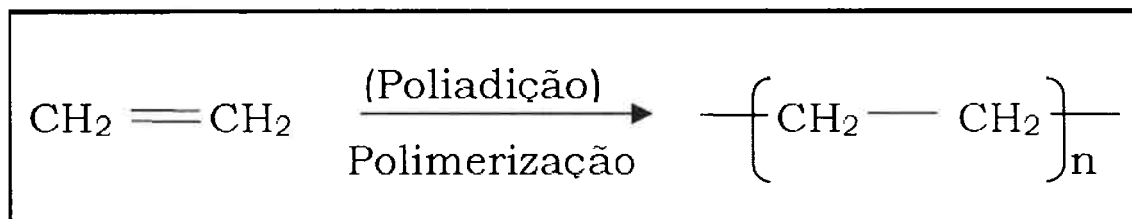


Figura 8 Reação de polimerização do Polietileno a partir do etileno (Lodi, 2003).

O PE foi descoberto em 1930 pela empresa inglesa ICI, e foi um marco na história dos polímeros. Seu primeiro processo de fabricação envolvia elevada pressão, gerando um polímero muito ramificado, de baixíssima densidade e flexível, conhecido hoje por PEBD ou LDPE (sigla de *low density polyethylene*, que em inglês quer dizer polietileno de baixa densidade). Em seguida desenvolveu-se uma nova técnica de produção, utilizando pressões bem mais baixas, gerando um polietileno linear, com maior cristalinidade, maior densidade e mais rígido, conhecido por PEAD ou HDPE (sigla de *high density polyethylene*, que em inglês quer dizer polietileno de alta densidade).

As propriedades do polietileno são determinadas por seu processo de obtenção, a partir do uso de catalisadores, condições de pressão e temperatura e aditivos durante a polimerização o produto obtido terá uma estrutura molecular diferente, podendo ser mais ou menos ramificado, o que difere grande parte dos polietilenos comercializados, e determina sua cristalinidade, que por sua vez interfere nas propriedades finais, como resistência mecânica, química, térmica e na densidade, que é outra característica que distingue os diferentes tipos de polietileno. (Fraga, 2010) (Charrier, 1990)

Diversos são os tipos de polietileno comercializados hoje, dentre eles os mais comuns são:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD): também conhecido por polietileno de alta pressão, é polimerizado por adição sob altas

temperatura e pressão, como já comentado acima, o que leva a formação de muitas ramificações (Figura 9). Devido ao grande número de ramificações a cristalinidade e a densidade do PEBD são baixas e sua rigidez é alta. As principais aplicações para esse tipo de polietileno são em embalagens, filmes e embalagens plásticas e utensílios domésticos (Fraga, 2010).

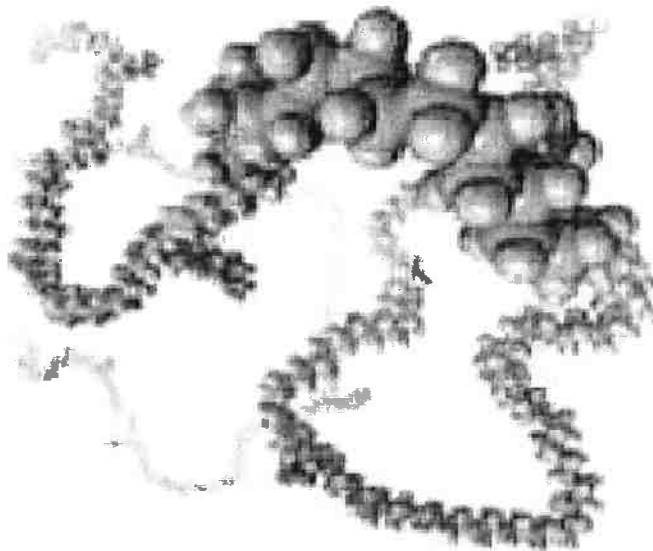


Figura 9 Desenho esquemático de uma cadeia de polietileno de baixa densidade (Coutinho, et al., 2003).

- Polietileno de alta densidade (PEAD): é polimerizado a baixa pressão e temperatura e os processos mais comuns utilizam catalisador Ziegler-Natta ou trietil-alumínio. Como é um polímero linear, ou seja, não apresenta ramificações, como pode ser visto na Figura 10, é altamente cristalino e apresenta alta densidade. O PEAD quando apresenta baixo peso molecular é frágil e tem baixa resistência ao impacto. Conforme o número de ramificações aumenta, e consequentemente a cristalinidade diminui e o peso molecular aumenta, o polímero tem suas propriedades mecânicas melhoradas. O PEAD apresenta boa resistência química, é estável em soluções alcalinas e salinas, não reage com ácidos orgânicos. É resistente ao calor, mas sofre degradação foto-oxidativa em

baixas temperaturas. O PEAD é utilizado para fabricação de brinquedos, baldes, bacias, bombonas, recipiente para alimentos, tampas de garrafas e assentos sanitários (Coutinho, et al., 2003).

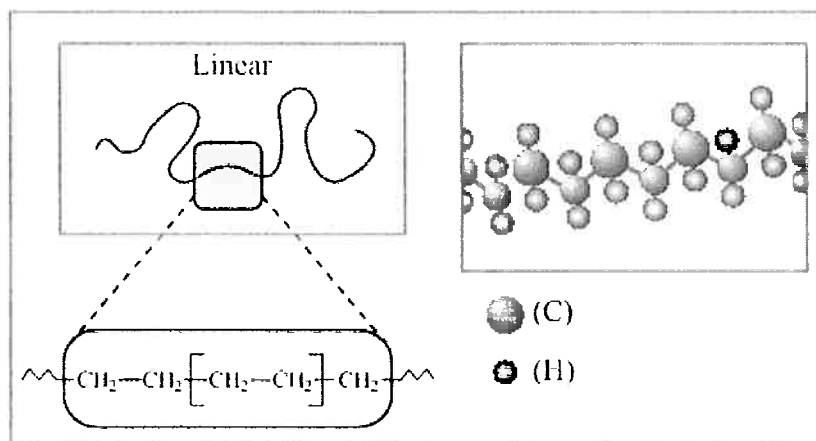


Figura 10 Representação esquemática de molécula de PEAD (Coutinho, et al., 2003).

- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD): São produzidos a partir de copolimerização a baixa pressão na presença de catalisadores (em geral metais de transição) e com pequenas quantidades de  $\alpha$ -oleofinas (buteno, hexeno, octeno), que formam pequenas ramificações ao longo da cadeia principal, praticamente linear, de polietileno (Figura 11). A morfologia e cristalinidade do PELBD dependem do tipo de comonômero utilizado, da quantidade de ramificações e do peso molecular do produto obtido. Devido às ramificações curtas e a cadeia principal linear, que tornam o PELBD mais cristalino que o PEBD, as propriedades mecânicas daquele se apresentam melhores do que deste (Coutinho, et al., 2003) (Charrier, 1990).

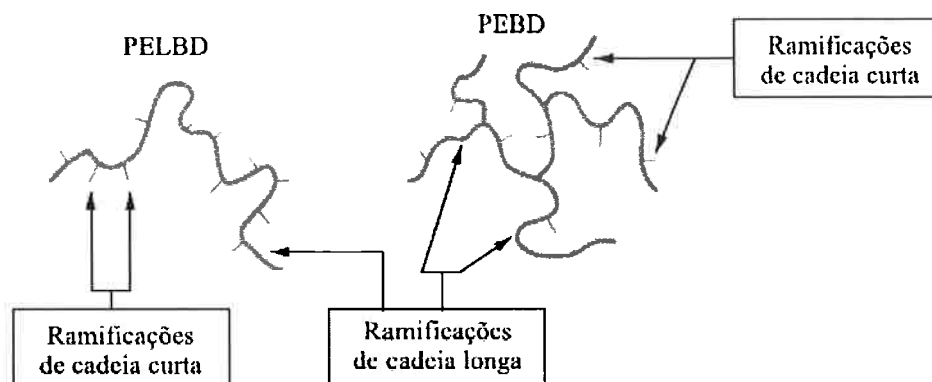


Figura 11 Diferença entre as ramificações do PEBD e do PELBD (Coutinho, et al., 2003).

- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE): O processo de polimerização utiliza um catalisador Ziegler-Nata constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e trialquilalumínio. A cadeia do PEUAPM é essencialmente linear como a do PEAD, e também é um polímero de alta densidade e baixa cristalinidade, porém seu peso molecular chega a ser de  $3 \times 10^6$  a  $6 \times 10^6$  maior que do polímero em comparação. Por conta do alto peso molecular, da alta densidade e da linearidade e do grande comprimento da cadeia há um incremento nas propriedades físicas do material, que apresenta como propriedades notáveis sua inércia química, alta resistência à abrasão, resistência à corrosão, resistência à fadiga, alta resistência ao impacto e muito baixo coeficiente de atrito. Um das principais característica do PEUAPM é a sua inércia química, sendo muito resistente à ácidos, álcalis, solventes, combustíveis e oxidantes, o que faz com que possa ser aplicado em diversos ambientes, mesmo os mais agressivos, sob temperaturas moderadas. Em altas temperaturas somente solventes aromáticos ou halogenados e oxidantes fortes atacam o PEUAPM. Está sujeito à reação de degradação induzida por oxigênio e radiação ultravioleta, e quando degradado apresenta alterações visuais, aumento de densidade e redução de suas

propriedades físicas resistência à abrasão, resistência ao impacto e resistência à tração, principalmente (Charrier, 1990) (Coutinho, et al., 2003).

As excelentes propriedades aliadas ao custo moderado levam à extensiva aplicação do PEUAPM em diversas áreas, como mineração (revestimentos, mancais e tubos), indústria química (tubos, bombas, válvulas e filtros), indústria alimentícia, indústria têxtil, além de ser aplicado em galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, engrenagens, superfície de desgaste de próteses cirúrgicas e pontas de caneta (Charrier, 1990) (Coutinho, et al., 2003).

### **Degradação de Polímeros**

Segundo (Rodriguez, 1989), degradação é qualquer alteração nas propriedades do material que ocorre quando o mesmo está sendo utilizado, mas alterações químicas e físicas podem ser observadas também durante o processamento dos polímeros e durante seu armazenamento. Essas alterações nas propriedades podem ocorrer devido à ação de esforços mecânicos ou quando expostos à altas temperaturas, luz, umidade ou agentes químicos. Por serem formados, em sua grande maioria, por elementos como oxigênio e carbono, apresentam ligações covalentes, típicas de compostos orgânicos, com baixa energia de ligação, diferentemente de materiais metálicos e cerâmicos, e, por esse motivo, apresentam maior sensibilidade quando expostos à altas temperaturas e a luz (Billingham, 2002) (Navarro, 2009).

Para uma melhor análise de cada forma de degradação, o tema pode ser dividido por agentes (temperatura, luz, umidade, etc), porém, raramente as circunstâncias são de degradação apenas por um agente. Nas situações mais comuns, facilmente identifica-se a participação de todos os agentes de degradação, o que torna o processo ainda mais rápido (Rodriguez, 1989).

Os mais importantes tipos de degradação sofrida por polímeros são descritas a seguir:

#### a) Termodegradação

A degradação térmica, ou termodegradação, ocorre quando o material polimérico é exposto à alta temperatura ou à ciclos térmicos, no vácuo ou em atmosfera inerte. Para cada polímero existe uma temperatura abaixo da qual não há degradação. Essa temperatura é função da energia de ligação que constituem o polímero, que, por sua vez, sofre influência de fatores como substituintes e ramificações na cadeia polimérica (Navarro, 2009) (Paoli, 2008). Devido à complexidade dos mecanismos que regem a termodegradação, é difícil prever o comportamento de um polímero acima da temperatura na qual ainda é estável. Além disso, por serem bom isolantes térmicos, o tempo em que ficam expostos à uma dada temperatura, chamado de tempo de residência, bem como a velocidade de aquecimento a que está sujeito, tornam-se variáveis da degradação, dificultando ainda mais a previsão do seu comportamento (Navarro, 2009) (Paoli, 2008).

A degradação térmica em atmosfera oxidante é conhecida como termooxidação, e ocorre de forma mais rápida (Navarro, 2009).

#### b) Fotodegradação

Consiste na degradação por absorção, por uma molécula do polímero ou por uma impureza presente no interior da cadeia, de irradiação Ultravioleta com energia suficiente para promover quebra de ligações, seguida por reações oxidantes em processos autocatalíticos, ocasionando a quebra de ligações químicas, que, por sua vez, ocasiona a redução do peso molecular e alteração da estrutura química do material polimérico, culminando na falha estrutural do componente (Navarro, 2009) (Rabello, et al., 1997) (Billingham, 2002).

#### c) Degradação química

A degradação química pode ocorrer devia à contaminações durante o processo produtivo ou por contato com poluentes e substancias químicas potencialmente degradantes (óleos lubrificantes, combustíveis, soluções e produtos químicos para lavagem, álcool, e até mesmo água e oxigênio) (Paoli, 2008). O tempo de



exposição e a temperatura na qual o artefato polimérico irá trabalhar são grandes influenciadores do nível de degradação que o material sofrerá.

#### d) Degradação Mecânica:

A degradação mecânica ocorre devida a solicitações de tensão ou de cisalhamento durante o processamento, a fabricação ou utilização do material polimérico, e pode gerar tanto modificações químicas quanto fraturas nas peças plásticas. Podem ocorrer, basicamente, três tipos de alterações: alteração da forma com manutenção do volume, alteração do volume com manutenção da forma, (dilatação ou compressão) e alteração mútua (alteração de forma e volume) (Paoli, 2008).

#### e) Biodegradação

Ocorre devido à ataque de microorganismos que liberam enzimas capazes de levar à quebra de ligações da cadeia principal do polímero. Para que ocorra a quebra de ligações os polímeros biodegradáveis devem ser expostos à condições adequadas de pH, oxigênio e temperatura. A velocidade de degradação está intimamente relacionada à proliferação da colônia de microorganismos, uma vez que, quanto mais rápidos a colônia de multiplicar, maior e mais rápida será a degradação (Paoli, 2008).

### **4. Materiais e Métodos**

#### **Materiais Utilizados**

Nesse trabalho serão analisados polímeros classificados como polímeros de engenharia, ou quasi-commodities. Foram utilizadas amostras de Poliuretano poliéter e poliéster, Polietileno de ultra alto peso molecular e poliamida 6,6 (HERAMID, RADILON RV 300 e RADILON HSLW ).

Foi feita análise de propriedades químicas e físicas desses materiais antes e após imersão dos mesmos em álcool etílico de pureza analítica.

## Etanol

Foi utilizado para análise de degradação álcool etílico absoluto PA 99 INPM, MM = 46,07g/mol.

## Poliuretano

Poliuretanos poliéter e poliéster, termofixos, na forma de corpos de prova (produzidos de acordo com a norma ASTM D 638 tipo IV), foram fornecidos pela Hausthene Poliuretanos. Os poliuretanos poliéster foram moldados por vazamento, e apresentam cor laranja e amarela (Figura 12). Já os poliuretanos poliéter, também moldados por vazamento, apresentam a cor verde (Figura 13). A fim de permitir a comparação entre propriedades físicas e químicas dos materiais, dos corpos de prova de PU poliéster cedidos, somente quatro foram submetidos à imersão em álcool enquanto quatro não entraram em contato com etanol, e dos corpos de prova de PU poliéter, um sofreu imersão em etanol, e um não.

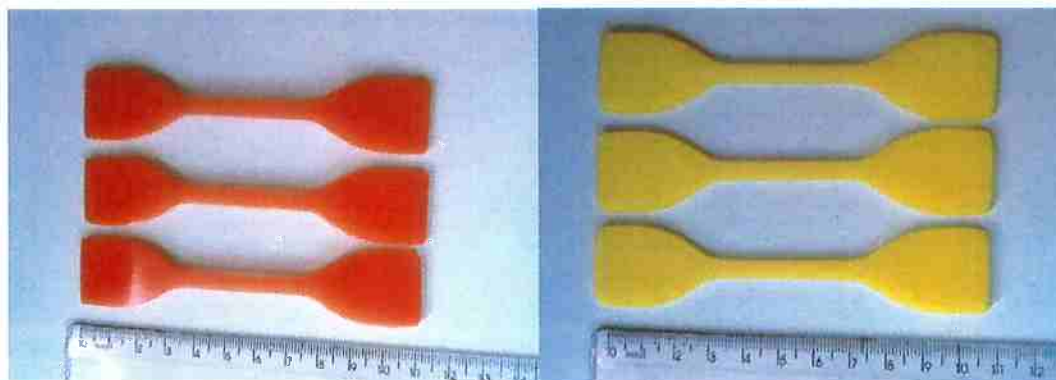


Figura 12 Corpos de prova de PU poliéster laranja e amarelo utilizados na análise de degradação (Seixas, 2013).

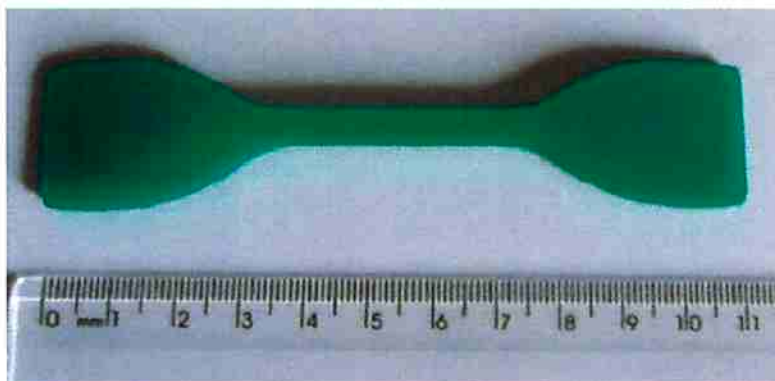


Figura 13 Corpo de prova de PU poliéter, verde, utilizado na análise de degradação (Seixas, 2013).

A polimerização do PU termofixo é feita a partir da mistura de dois monômeros líquidos, um poliisocianato e uma mistura de catalisadores (que aceleram o processo de polimerização e surgimento de ligações cruzadas), surfactantes, retardadores de chama, e outros aditivos-que podem ser fibras para reforço, agentes de expansão (para fabricação de espumas) e corantes. O tempo de polimerização varia entre 1,5 segundos e 5 minutos (Gorni, 2003).

O método de produção conhecido por vazamento consiste em inserir as duas misturas para que a polimerização ocorra no interior do molde (Gorni, 2003).

### Poliamida 6,6

Os corpos de prova de PA 6,6, produzidos de acordo com a norma ASTM D 638 tipo I, foram fornecidos pela empresa Radici de três diferentes formas:

- a) HERAMID GFCA4020K 333 BK RADICI: PA 6,6 reforçada com 20% de fibras de vidro e 20% de sílica. Corpo de prova na cor preta (Figura 14).



Figura 14 Corpo de prova de PA 6,6 Heramid (Seixas, 2013).

- b) RADILON RV 300 100 NAT RADICI: PA 66 reforçado com 30% de fibra de vidro. Corpo de prova na cor branca (Figura 15).



Figura 15 Corpo de prova de PA 6,6 Radilon RV300 (Seixas, 2013).

- c) RADILON HSLW 156 NATURAL RADICI: PA 66 com aditivação inorgânica. Corpo de prova na cor branca (Figura 16).



Figura 16 Corpo de prova de PA 6,6 Radilon HSLW (Seixas, 2013).

Para que fosse possível comparar aspectos físicos e químicos das amostras antes e após a degradação em álcool, quatro corpos de prova de cada um dos materiais foram submersos em álcool, enquanto quatro outros corpos de prova de cada um dos tipos de PA 6,6 foram mantidos sem contato com etanol.

#### Polietileno de ultra alto peso molecular

Os corpos de prova de PEUAPM (Figura 17), produzidos de acordo com a norma ASTM D 638 tipo IV, foram cedidos pela empresa Solidur. A resina foi produzida por processo de polimerização do gás etileno (eteno). Para fins comparativos, foram submersos quatro corpos de prova em etanol, e outros quatro forma mantidos sem contato com o álcool.

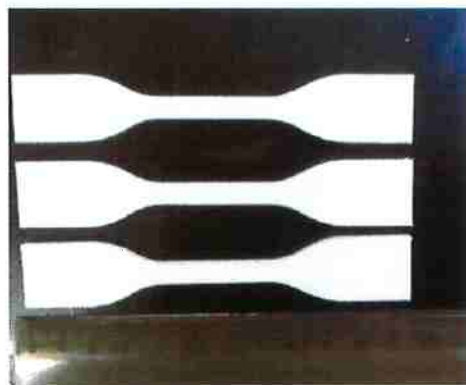


Figura 17 Corpos de prova de PEUAPM (Seixas, 2013).

#### **Métodos Empregados**

Para possibilitar a avaliação da degradação dos materiais acima citados, os corpos de prova foram imersos em álcool etílico, a temperatura ambiente e a 60°C, por 30 dias. Para esse ensaio foram utilizados erlenmeyers de vidro, para minimizar os riscos de contaminação e degradação do próprio recipiente quando em contato com etanol.

Foi adicionado álcool até que o corpo de prova estivesse totalmente submerso em líquido, o erlenmeyer foi fechado com papel alumínio para evitar contaminações e evaporação do etanol (Figura 18).



Figura 18 Amostras de PU submersas em etanol (Seixas, 2013).

Para o ensaio à 60°C também foi utilizado um equipamento de Banho Maria ultratermostático da FANEM, modelo 116 mostrado nas Figura 19 e Figura 20.



Figura 19 Equipamento de Banho Maria utilizado para manter a temperatura do ensaio em 60°C (Seixas, 2013).

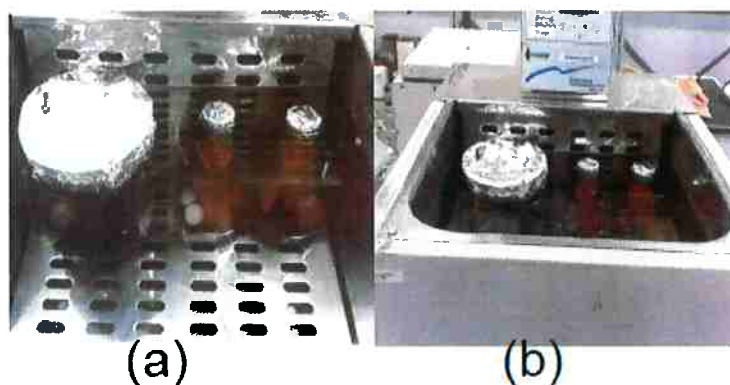


Figura 20 Vistas interna (a) e superior (b) do equipamento Banho Maria ultratermostático utilizado (Seixas, 2013).

Após a imersão dos corpos de prova foram feitas diversas análises a fim de avaliar a resistência dos materiais frente à degradação: avaliação visual, análise de variação de massa, teste de tração para avaliar as alterações de propriedades mecânicas, espectroscopia IV como método espectrométrico para avaliação de alterações estruturais e microscopia óptica.

### Análise Visual

A análise visual foi feita comparando-se aspectos visuais dos corpos de prova que foram submetidos à imersão em álcool por 30 dias com os corpos de prova do mesmo material que não passaram pela imersão.

### Análise do Grau de Inchamento

Para avaliar o grau de inchamento das amostras, os corpos de prova foram avaliados quanto ao ganho de massa em função do tempo. A resistência de um determinado material à um determinado solvente pode ser avaliada através da absorção de umidade pelo material. A absorção de umidade pode levar à microfaturas, além de alterações nas propriedades físicas e químicas.

As amostras submersas em etanol foram retiradas, secas em papel filtro, pesadas e então repostas no erlenmeyer com álcool. O resultado é a média de quatro pesagens, exceto para o PU poliéter, pois só havia um corpo de prova desse material submerso.

O grau de inchamento ( $\alpha$ ) em massa foi calculado através da equação abaixo:

$$\alpha = \frac{(W_f - W_i)}{W_i} \times 100$$

Onde:

$W_f$  é a massa final em gramas.

$W_i$  é a massa inicial em gramas.

### Análises Microscópicas

Para análise de microscopia ótica foi utilizado o microscópio ótico Olympus modelo BX60. Como os polímeros em teste são opacos e possuem uma boa superfície refletora, utilizou-se o método de luz refletida.

### Ensaio de Resistência à Tração

Apesar de ser difícil simular todas as condições nas quais um material estará sujeito em trabalho para poder especificá-lo a ponto desse componente nunca romper, o ensaio de tração é o que traz informações bem próximas da realidade, no que diz respeito às solicitações mecânicas, com relação ao seu custo e complexidade, como pode ser visto no gráfico da Figura 21 (Moraes, 2004).





Figura 21 Representação esquemática da relação entre propriedades mecânicas do material obtidas por um ensaio mecânico e sua complexidade e custo (Morais, 2004).

O ensaio de tração pode ser utilizado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais de grande importância em projetos e controle das especificações da matéria-prima, tais como: limite de resistência à tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade, módulo de resiliência, módulo de tenacidade, ductilidade, coeficiente de encruamento e coeficiente de resistência (Lopes, 2010).

Os principais parâmetros obtidos pelo ensaio de tração são resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade. A resistência à tração é a máxima tensão suportada por um material durante um ensaio de tração, expressa em MPa. O alongamento é uma medida de quanto a força aplicada alterou as dimensões do corpo de prova; essa medida é apresentada como um percentual do comprimento inicial do corpo de prova. O módulo de elasticidade fornece uma indicação da rigidez do material, e é expressa pela taxa de variação da deformação em função da tensão.

O ensaio de tração consiste em submeter um corpo de prova à esforços gradativos de tração uniaxial nas extremidades do corpo de prova (Figura 22), tendo como resultado a variação no comprimento como função da carga aplicada (Lopes, 2010).

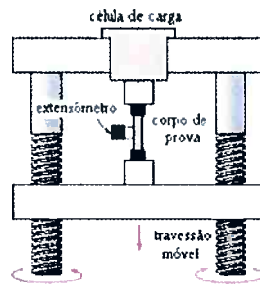


Figura 22 Desenho esquemático, mostra o princípio de um ensaio de tração (<http://www.infoescola.com/fisica/ensaio-de-tracao/>).

Para o ensaio de tração foi utilizada a máquina de ensaio INSTRON 5567 (Figura 23), na qual uma garra é fixa e a outra se move para cima por um mecanismo de tração acoplado a um computador que controla sua velocidade de deslocamento. Na garra superior é acoplado um sensor, também ligado ao computador, que registra a força necessária para tracionar o corpo de prova em função do deslocamento, que, para todos os corpos de prova testado foi constante igual a 50mm/min.



Figura 23 Equipamento de ensaio de tração INSTRON 5567 (Seixas, 2013).

Para todos os corpos de prova submersos em etanol foram realizados ensaios mecânicos de tração, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638-95.

Para o PEUAPM, PU Poliéter e PU poliéster foram produzidos corpos de prova de acordo com a norma ASTM D638 tipo IV (Figura 24). Já os corpos de prova de PA 66 Heramid, RV 300 e HSLW foram produzidos de acordo com a norma ASTM D638 tipo I (Figura 25).

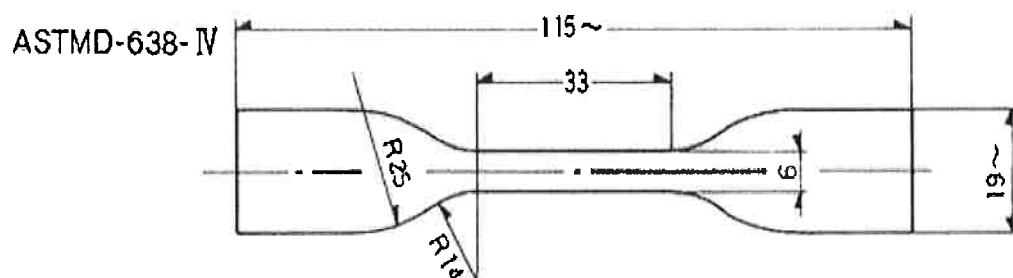


Figura 24 Especificações para produção de corpos de prova, de acordo com norma ASTM D638 tipo IV (Seixas, 2013).

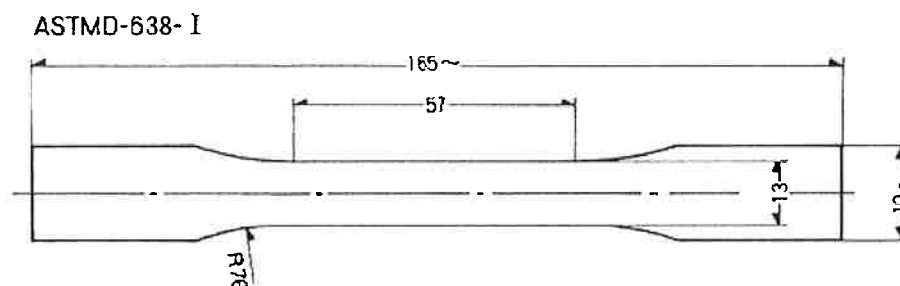


Figura 25 Especificações para produção de corpos de prova, de acordo com norma ASTM D638 tipo I (Seixas, 2013).

#### Espectrofotometria de Infravermelho (IV)

As técnicas espectroscópicas podem ser utilizadas para caracterização de materiais, ou seja, através de análises é possível obter informações, por exemplo, sobre o tipo de ligações entre átomos e sobre a composição da amostra, além de detectar a presença e a concentração de substância alheias ao material (Leite, et al., 2012).

O conjunto de ondas eletromagnéticas é chamado de espectro de radiação eletromagnética (Figura 26), algumas das ondas desse espectro são visíveis, outras não (como por exemplo, o infravermelho), mas podem ser detectadas por dispositivos apropriados. Ondas eletromagnéticas são caracterizadas pela oscilação de campos elétricos e magnéticos. As faixas do espectro diferenciam-se, no vácuo, pela sua frequência ou por seu comprimento de onda (Leite, et al., 2012).

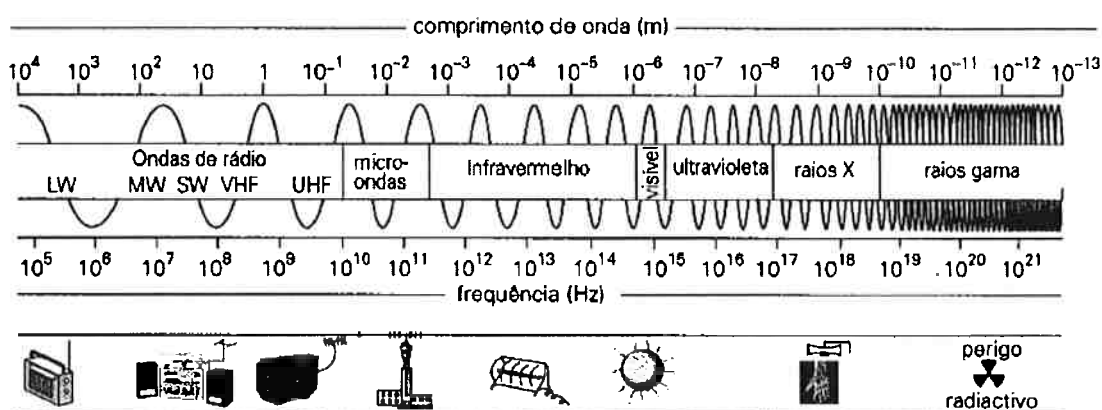


Figura 26 Espectro de radiação eletromagnética (fonte: <http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CHYMICA/REM/REM.html>).

A radiação no infravermelho é caracterizada por comprimento de onda entre 730 e 1000000 nm.

As análises para obtenção dos espectros de infravermelho dos materiais analisados nesse trabalho foram feitas no modo de refletância total atenuada (ATR), em um espectrofotômetro FTIR Nicolet Nexus 670 (Thermo Nicolet Corporation) (Figura 27), com acessório de refletância total atenuada horizontal (Zn-Se, 45°) e detector DTGS (deuterated triglycine sulfate).

Os corpos de prova foram analisados no início do processo de imersão e após 30 dias submersos em etanol, diretamente sobre o cristal. Foram gerados espectros de absorbância com média de 100 varreduras no intervalo 4000-600

$\text{cm}^{-1}$  e resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . As medidas das amostras foram divididas pelo background de ar, ou seja, sem nada sobre o cristal.



Figura 27 Equipamento de análise de infravermelho com acesso de refletância (Seixas, 2013).

## 5. Resultados e Discussão

### Análise Visual

#### Poliuretano

Após imersão, os corpos de prova de PU poliéter e PU poliéster apresentaram aumento significativo de volume. O PU poliéter, como pode ser visto na Figura 28, apresentou alterações em seu aspecto após imersão em álcool à temperatura ambiente. O PU poliéster apresentou escurecimento após imersão em álcool à  $60^{\circ}\text{C}$ , como poder ser visto na Figura 29.

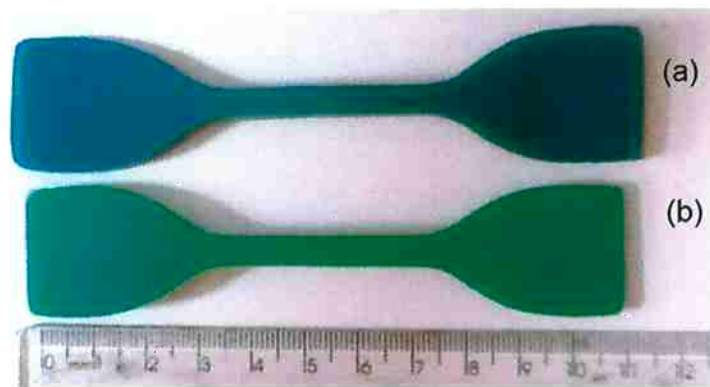


Figura 28 Diferença entre dimensões do corpo de prova de PU poliéster antes da imersão em álcool etílico (b) e após imersão em álcool etílico à temperatura ambiente (a) (Seixas, 2013).

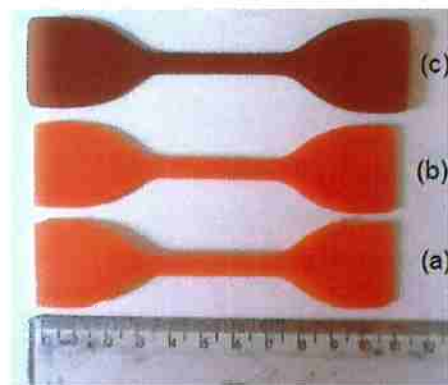


Figura 29 Corpos de prova de PU poliéster não imerso em álcool (a), após imersão em álcool à temperatura ambiente (b) e após imersão em álcool à 60°C (c) (Seixas, 2013).

### Poliamida 6,6

Após imersão em etanol, os corpos de prova de poliamida 6,6 Heramid não sofreram aumento considerável de suas dimensões, ao contrário dos corpos de prova de poliamida 6,6 Radilon RV 300 e Radilon HSLW (Figura 30, Figura 31 e Figura 32). Os corpos de prova de PA 6,6 Heramid e PA 6,6 Radilon RV 300 não apresentaram alteração de coloração nem inchamento, como pode ser visto nas Figura 30 e Figura 31, já os corpos de prova do material PA 6,6

Radilon HSLW adquiriram cor amarelada após contato com etanol à temperatura de 60°C (Figura 32).



Figura 30 Corpos de prova de PA 66 Heramid não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013).



Figura 31 Corpos de prova de PA 66 Radilon RV 300 não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (Seixas, 2013).

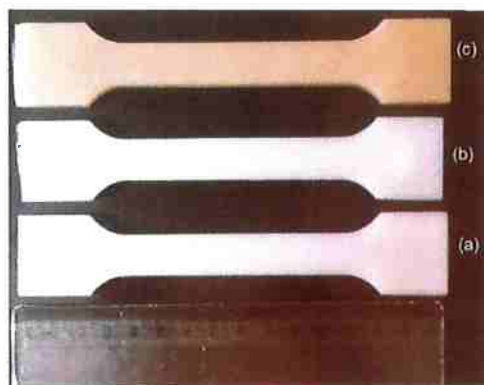


Figura 32 Corpos de prova de PA 66 Radilon HSLW não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013).

### Poliétileno

Através de análise visual nenhuma alteração na coloração ou nas dimensões do corpo de prova do PEUAPM foi percebida, como pode ser visto na Figura 33.

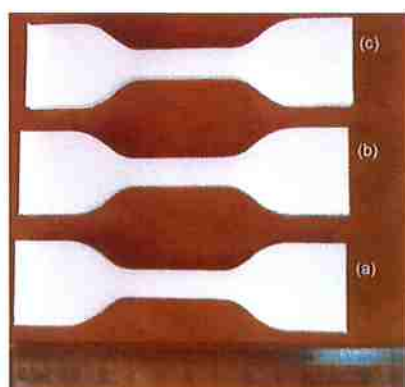


Figura 33 Corpos de prova de PEUAPM não imerso em etanol (a), após imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após imersão em etanol à 60°C (c).



## **Análise de Variação de Massa**

Quanto maior for a semelhança estrutural entre o polímero e o solvente, maior será o grau de absorção, e portanto, de inchamento. Dessa forma, espera-se que o polímero com cadeia mais polar apresente um maior grau de inchamento, uma vez que o solvente, etanol, é um composto polar.

Abaixo são apresentadas as variações de massa que cada material apresentou ao longo do tempo de imersão em álcool à temperatura ambiente e à 60°C (Tabela 2, Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7) e os gráficos do comportamento cinético do inchamento (Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39), que expressa o grau de inchamento dos materiais (aumento da massa do corpo de prova em relação à massa inicial), em cada uma das duas condições em função do tempo; além de um gráfico (Figura 40) comparativo entre os graus de inchamento de cada um dos materiais testados após 30 dias (720h) de imersão em álcool etílico P.A.

### **Poliuretano**

- a) PU poliéter: observando os resultados obtidos através do cálculo do grau de inchamento médio em massa da amostra de PU poliéter nas duas condições de temperatura, nota-se que o aumento de massa à 60°C (em torno de 15%) após o equilíbrio foi significativamente maior que à temperatura ambiente (em torno de 9%). Além disso, é possível notar, através da Figura 34, que o material atingiu o equilíbrio de inchamento com, aproximadamente, 48 horas de imersão em ambas as condições.

Tabela 2 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do Poliuretano Poliéter à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).

Massa (g)/ Tempo (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
T. ambiente	4,835	4,947	4,938	5,028	5,056	5,083	5,123	5,158	5,187	5,192	5,294	5,312
60°C	4,911	5,162	5,263	5,348	5,405	5,488	5,517	5,565	5,613	5,636	5,638	5,640

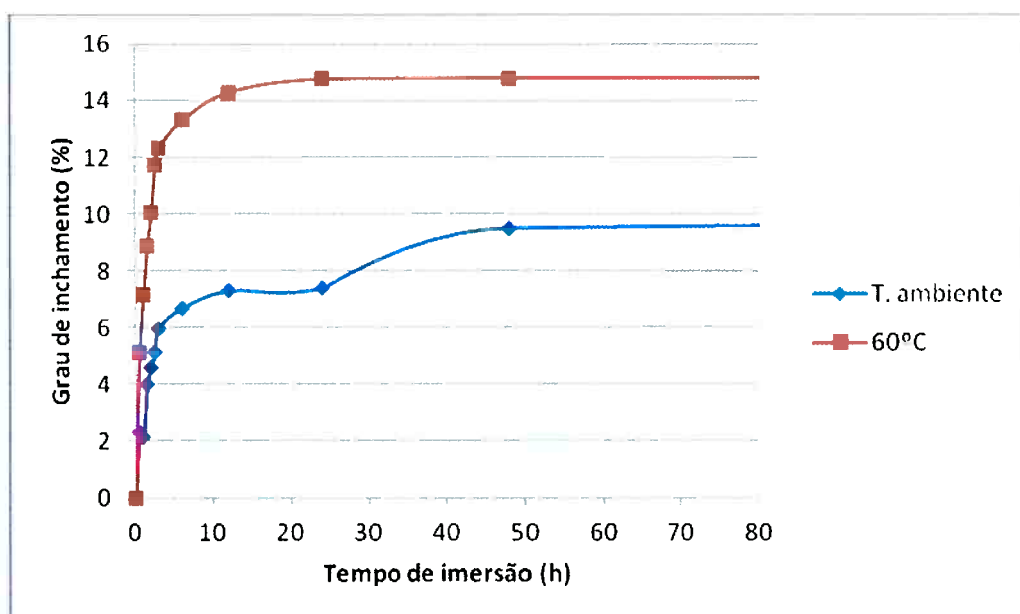


Figura 34 Grau de inchamento em massa médio do PU poliéter submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.

- b) PU Poliéster: observando o gráfico da Figura 35, nota-se que o inchamento atingiu seu equilíbrio por volta de 48 horas do início do ensaio de imersão. Além disso, é possível ver que novamente o grau de inchamento é maior no ensaio feito à 60°C. Ao final do ensaio o material que estava à 60°C apresentava grau de inchamento próximo à 16%, enquanto que o material que foi ensaiado à temperatura ambiente apresentava grau de inchamento de cerca de 13%.

Tabela 3 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do Poliuretano Poliéster à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).

Massa (g)/ Tempo (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
T. ambiente	3,834	3,883	3,901	3,921	3,935	3,948	3,964	4,082	4,191	4,324	4,335	4,338
60°C	3,834	3,974	4,002	4,058	4,102	4,119	4,158	4,231	4,358	4,453	4,462	4,464

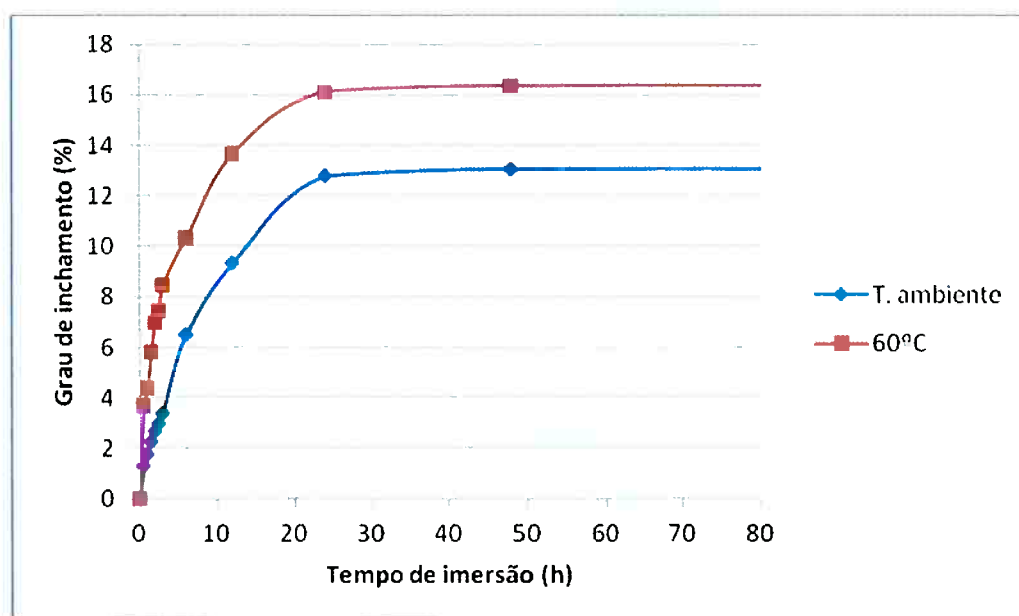


Figura 35 Grau de inchamento em massa médio do PU poliéster submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.

## Poliamida

- a) PA 6,6 Heramid (PA 6,6 com 20% de fibra de vidro e 20% de sílica):  
 Nota-se pela observação ao gráfico da Figura 36 que o inchamento sofrido pela amostra à 60°C é significativamente maior que o inchamento sofrido à temperatura ambiente. O equilíbrio de inchamento da amostra deu-se, em ambas as condições, próximo de 48h após o início do ensaio de imersão em etanol e foi de cerca de 2% em temperatura ambiente e de 9% a 60°C.

Tabela 4 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PA 6,6 Heramid à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).

Massa (g)/ Tempo (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
ambiente	11,660	11,670	11,690	11,712	11,738	11,752	11,784	11,785	11,821	11,891	11,902	11,903
60°C	11,660	11,790	11,930	12,059	12,190	12,316	12,420	12,555	12,608	12,718	12,729	12,732

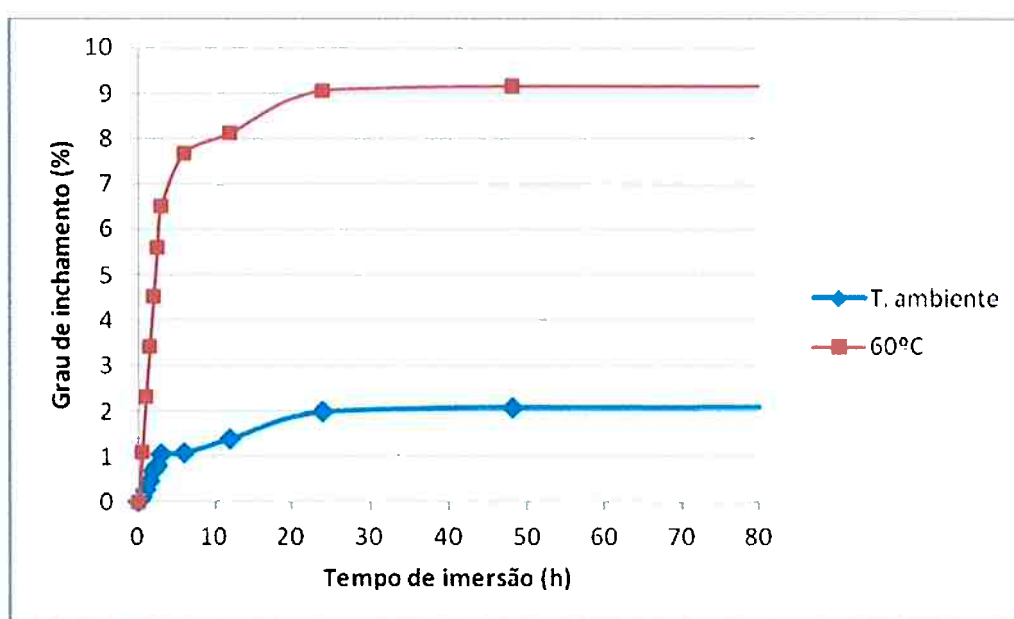


Figura 36 Grau de inchamento em massa médio do PA 6,6 Heramid submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.

- b) PA 6,6 Radilon RV 300 (PA 6,6 com 30% de fibra de vidro): Apresenta maior inchamento à 60°C, como pode ser observado no gráfico da Figura 37. O equilíbrio do inchamento deu-se em torno de 48h após o início do ensaio de imersão, tanto à temperatura ambiente quanto à 60°C.

Tabela 5 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PA 6,6 Radilon RV 300 à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).

Massa (g)/ Tempo (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
Temperatura ambiente	11,867	11,882	11,894	11,933	11,970	11,999	12,024	12,046	12,078	12,085	12,094	12,105
60°C	11,855	11,971	12,030	12,160	12,294	12,398	12,560	12,664	12,809	13,003	13,076	13,076

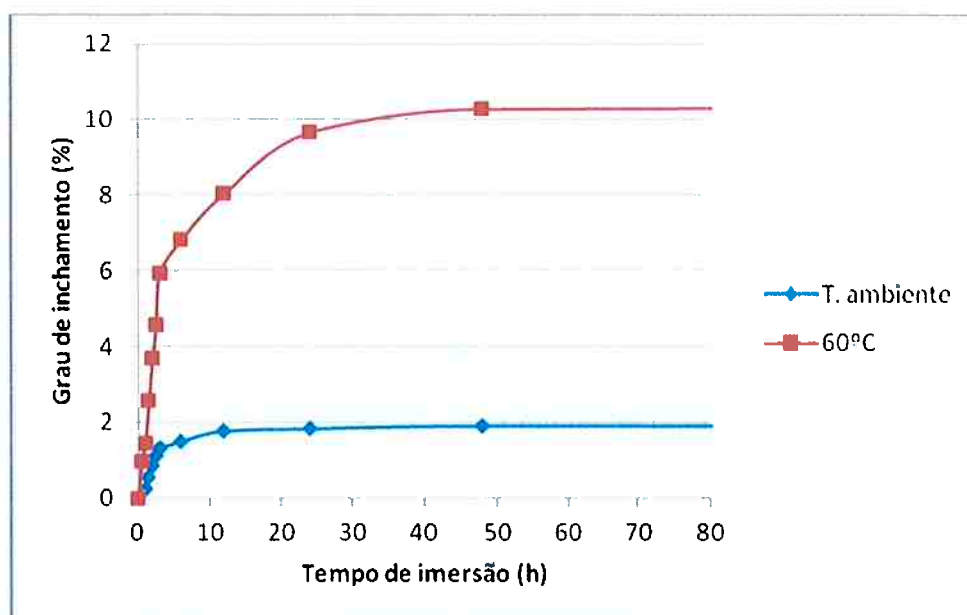


Figura 37 Grau de inchamento em massa médio da PA 6,6 Radilon RV 300 submersa em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.

- c) PA 6,6 Radilon HSLW (PA 6,6 com aditivação inorgânica): Assim como as outras amostras de poliamida, o equilíbrio de inchamento foi atingido próximo à 48h de duração do ensaio de imersão. E também, como pode ser visto na Figura 38, o inchamento à 60°C é muito superior ao inchamento observado à temperatura ambiente.

Tabela 6 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PA 6,6 Radilon HSLW à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).

Massa (g)/ tempo (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
ambiente	9,669	9,673	9,680	9,703	9,724	9,745	9,755	9,782	9,831	9,851	9,859	9,857
60°C	9,657	9,795	9,921	10,037	10,186	10,272	10,340	10,524	10,644	10,723	10,826	10,827

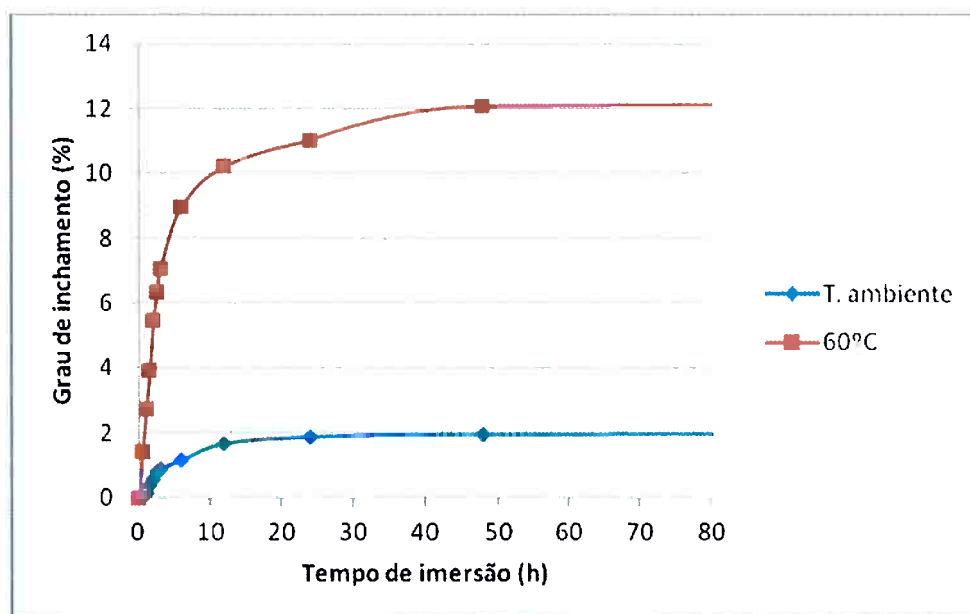


Figura 38 Grau de inchamento em massa médio do PA 6,6, Radilon HSLW submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.

### Polietileno

Os resultados obtidos após o ensaio com o PEUAPM mostram que, assim como em todos os outros casos, o grau de inchamento é sensivelmente maior à 60°C, como pode ser visto na Figura 39, e nesse caso em especial, o grau de inchamento à temperatura ambiente é próximo de zero. Essa amostra, diferentemente das anteriores, atingiu o equilíbrio de inchamento antes das 48h de ensaio de imersão.

Tabela 7 Variação de massa (g) no decorrer de tempo (h) submerso em etanol do PEUAPM à temperatura ambiente e a 60°C (Seixas, 2013).

Tempo (h)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	6	12	24	48	720
Temperatura ambiente	11,662	11,672	11,687	11,712	11,738	11,752	11,784	11,785	11,821	11,891	11,902	11,903
60°C	11,661	11,793	11,933	12,059	12,190	12,316	12,420	12,555	12,608	12,718	12,729	12,732

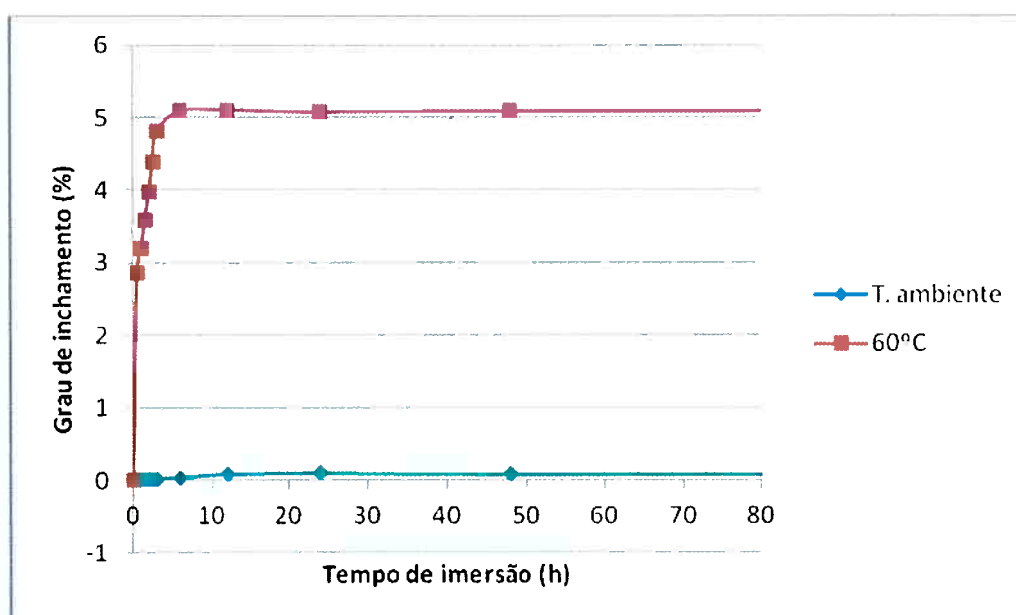


Figura 39 Grau de inchamento em massa médio do PEUAPM submerso em álcool etílico à temperatura ambiente e à 60°C.

Com os dados fornecidos na **Tabela 7**, pode-se comparar os graus de inchamento de cada um dos materiais após 30 dias de imersão em álcool etílico, como mostra a Figura 40.

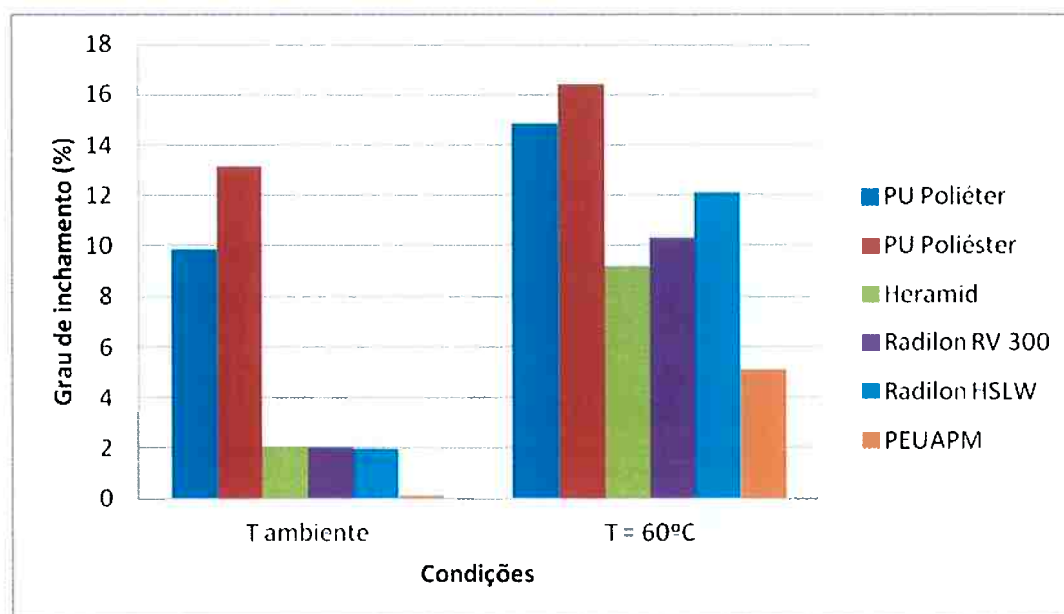


Figura 40 Grau de inchamento, em relação à massa inicial, dos materiais analisados após 30 dias de ensaio de imersão em álcool etílico P.A. à temperatura ambiente e à 60°C.

Das análises anteriores, para cada material analisado, e do gráfico da Figura 40, chega-se aos seguintes resultados:

-O tempo para que o equilíbrio de inchamento fosse atingido foi de aproximadamente 48h para a maioria dos materiais analisados, com exceção do PEUAPM, que atingiu o equilíbrio em menos tempo.

-Em todos os casos, o grau de inchamento médio foi maior à 60°C do que a temperatura ambiente.

-Os poliuretanos foram os materiais que apresentaram maior grau de inchamento médio, entre todos os materiais avaliados, em ambas as condições.

-De todos os materiais avaliados, o que apresentou maior grau de inchamento foi o PU poliéster, com grau de inchamento de aproximadamente 17% em massa ao final dos 30 dias de ensaio de imersão em álcool.



-As poliamidas apresentaram grau de inchamento intermediário entre os poliuretanos e o polietileno. À temperatura ambiente os três grades de poliamida 6,6 apresentaram grau de inchamento com valores próximos (cerca de 2%), entretanto, à 60°C o Radilon HSLW apresentou maior grau de inchamento médio, seguido pelo Radilon RV 300, e, portanto, o grade que apresentou menor grau de inchamento nessa temperatura foi o Heramid. Nota-se que as amostras que apresentaram menor grau de inchamento à 60°C são de materiais contendo fibra de vidro (Radilon RV 300 e Heramid), o que, de alguma forma, pode estar relacionado à absorção do etanol pelo polímero.

-De todos os materiais avaliados o que apresentou menor grau de inchamento médio em qualquer condição de temperatura foi o PEUAPM. O grau de inchamento médio do polietileno à temperatura ambiente fica muito próximo de zero (0,09%), enquanto à 60°C fica em torno de 5%. Pode-se atribuir os valores baixos para o grau de inchamento à baixa interação entre o polietileno e o etanol, devido à apolaridade da estrutura do PEUAPM.

### **Microscopia óptica**

Abaixo são mostradas as microscopias superficiais obtidas após 30 dias de imersão dos corpos de prova em etanol.

#### **Poliuretano**

##### **a) PU poliéter**

Observando-se a microscopia da amostra de PU poliéter (Figura 41) nota-se que não houve alterações significativas na microestrutura do material após 30 dias de ensaio de imersão à temperatura ambiente.

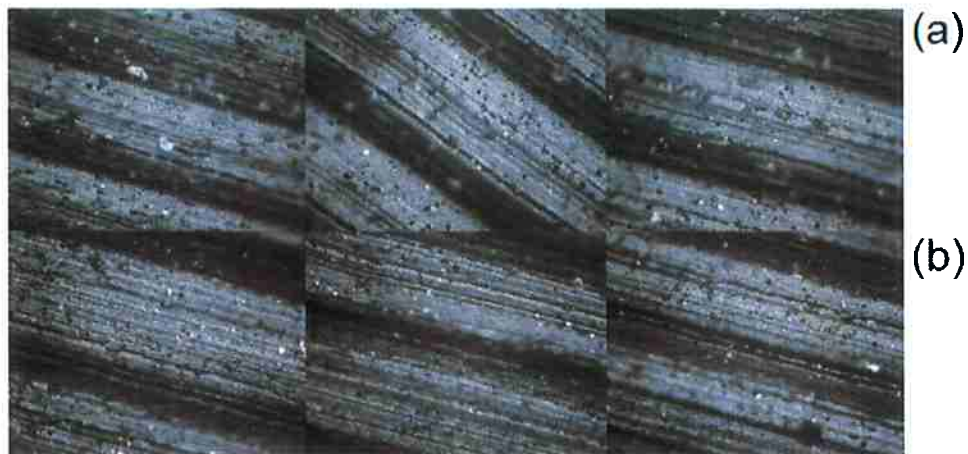


Figura 41 Microscopia óptica de PU poliéster antes da imersão (a) e após 30 dias imerso em etanol à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

#### b) PU poliéster

Após ensaio de imersão em etanol por 30 dias à temperatura ambiente apresentou pequenas alterações microestruturais, como pode ser visto na Figura 42. Nota-se que as pequenas cavidades presente na microestrutura inicial tornaram-se levemente maiores após o ensaio (na Figura 42 (a) aparecem pequenos pontos mais escuros na estrutura, já na Figura 42 (b) esses mesmo pontos aparecem levemente aumentados).

À 60°C (Figura 42 (c)), as modificações são mais perceptíveis. Houve significativo aumento do número de cavidades e grande aumento do diâmetro das mesmas.



Figura 42 Microscopia óptica de amostras de PU poliéster antes do contato com etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013).

### Poliamida

#### a) PA 6,6 Heramid

É possível observar na microscopia apresentada na Figura 43 as fibras de vidro que compõe esse material. Além disso, nota-se que após o ensaio à temperatura ambiente (Figura 43 (b)) a presença de pequenas cavidades e algumas poucas fissuras. Já após o ensaio à 60°C (Figura 43 (c)) há um pequeno aumento no número de fissuras e um aumento um pouco mais perceptível do número de cavidades, bem como de seu tamanho.



Figura 43 Microscopia óptica da amostra de PA 6,6 Heramid antes do ensaio de imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b), e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013).

b) PA 6,6 Radilon RV 300

Na micrografia da amostra antes do ensaio (Figura 44 (a)) notam-se as fibras de vidro, presentes na composição desse material. Após ensaio à temperatura ambiente (Figura 44 (b)) percebe-se que há surgimento de fissuras, que tornam-se visíveis após o ensaio à 60°C (Figura 44 (c)).



Figura 44 Microscopia óptica da amostra de PA 6,6 Radilon RV 300 antes da imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013).

c) Radilon HSLW

Nota-se, através da observação da microscopia da amostra após ensaio à temperatura ambiente (Figura 45 (a)), a presença de fissuras na superfície do material.





Figura 45 Microscopia óptica da amostra de PA 6,6 Radilon HSLW antes da imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas).

### Polietileno

Como o PEUAPM é um polímero cristalino, não foi possível localizar indicativos do ataque químico por etanol através da microscopia óptica com o aumento utilizado (Seixas, 2013).

As imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica (Figura 46) não mostram grandes detalhes da microestrutura do material.



Figura 46 Microscopia óptica da amostra de PEUAPM antes da imersão em etanol (a), após 30 dias de imersão em etanol à temperatura ambiente (b) e após 30 dias de imersão em etanol à 60°C (c) (Seixas, 2013).

### **Ensaio de Tração**

Foram realizados ensaios de tração com corpos de prova dos materiais PU poliéster, PA 6,6 Heramid, PA 6,6 Radilon RV 300, PA 6,6 Radilon HSLW e PEUAPM, em 3 condições: corpos de prova que não entraram em contato com etanol, corpos de prova que passaram 30 dias imersos em etanol à temperatura ambiente e corpos de prova que passaram 30 dias imersos em etanol à 60°C.

Os resultados obtidos através do ensaio mecânico de tração para cada material em cada condição segue abaixo.

Além disso, foi feita uma comparação entre os alongamentos na ruptura (%) e as tensões na ruptura (N) (Figura 62 Figura 63).

## PU poliéster

No ensaio de tração realizado com PU poliéster que não passou por imersão em etanol foram obtidos os dados apresentados na Tabela 8 e na Figura 47. Para o ensaio realizado com PU poliéster que passou por imersão em etanol à temperatura ambiente, os dados são apresentados na Tabela 9 e no gráfico da Figura 48. Para o ensaio realizado com PU poliéster que passou por imersão em etanol à 60°C, os dados são apresentados na Tabela 10 e no gráfico da Figura 49.

Observa-se que a tensão na ruptura após contato com etanol à temperatura ambiente foi bastante reduzida percentualmente, e à 60°C foi ainda menor, indicando que o material irá romper com uma força de tração aplicada menor quando em contato com etanol.

Tabela 8 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PU poliéster não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	180	434,6	180,36	462,05	38,15
2	201,33	503,54	201,41	609,26	50,9
3	221,83	554,58	221,83	667,77	55,79
Coefficiente de Variação	10,4	12,1	10,31	18,29	18,86
Média	201,1	497,57	201,2	579,69	48,28
Desvio padrão	20,92	60,21	20,74	106	9,11



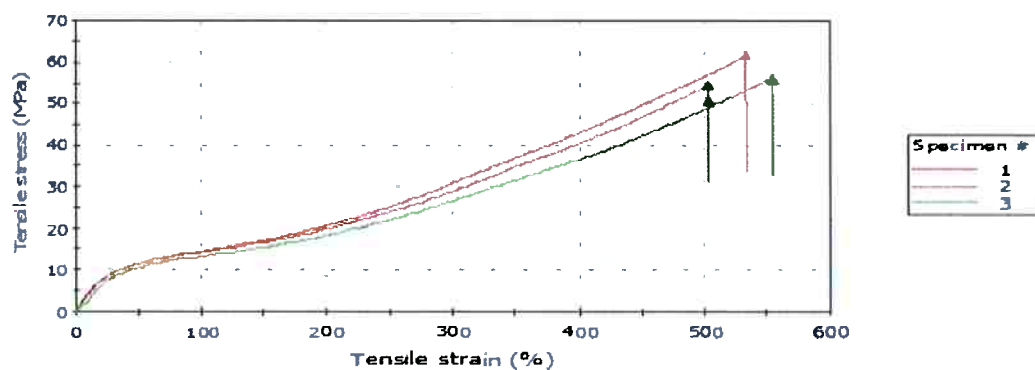


Figura 47 Ensaio de tração do PU poliéster não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Tabela 9 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	26,92	493,54	197,42	203,97	15,84
2	28,83	508,13	203,25	214,81	16,68
3	27,58	499,79	199,92	197,04	15,3
Coefficiente de Variação	3,5	1,46	1,46	4,36	4,36
Média	27,78	500,49	200,19	205,27	15,94
Desvio padrão	0,97	7,32	2,93	8,95	0,7

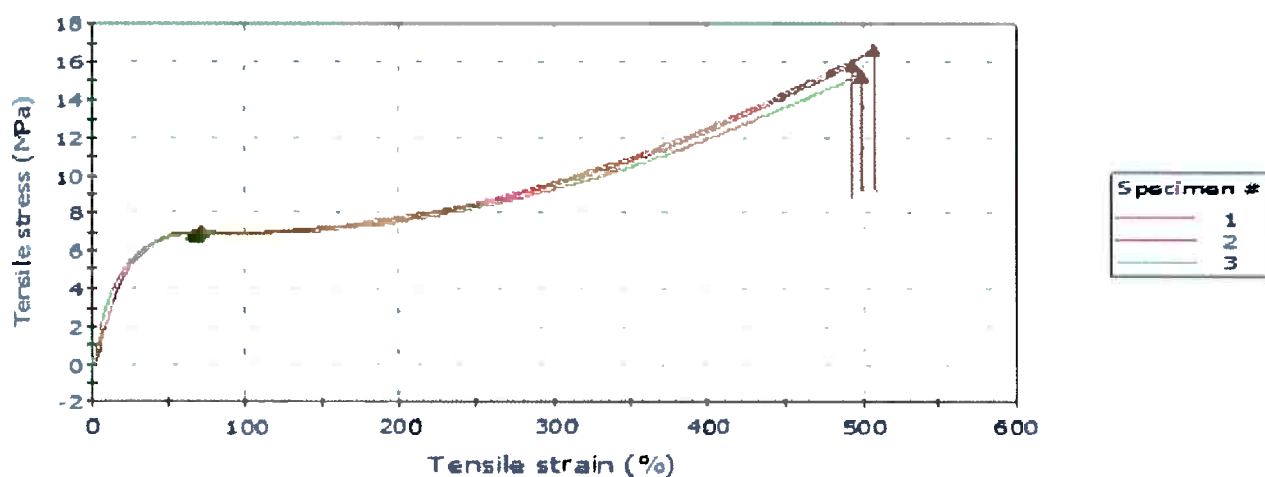


Figura 48 Ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Tabela 10 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	30,83	433,73	180	109,83	9,07
2	30,83	524,1	217,5	148,98	12,3
3	32,08	441,06	183,04	0,38	0,03
Coefficiente de Variação	2,31	10,76	10,76	89,15	89,15
Média	31,25	466,3	193,51	86,4	7,13
Desvio padrão	0,72	50,19	20,83	77,02	6,36

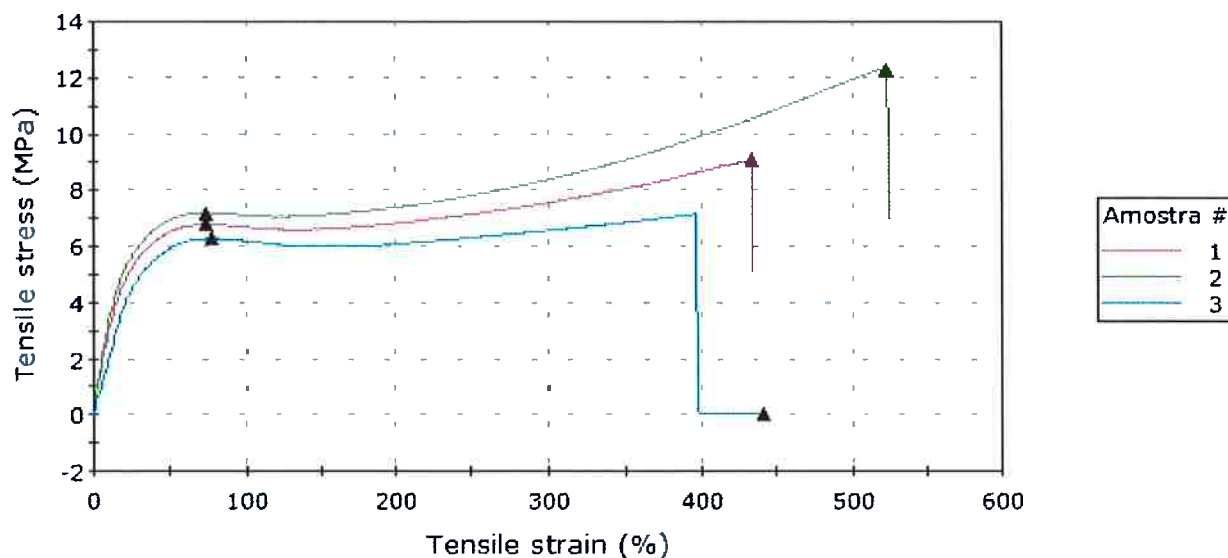


Figura 49 Ensaio de tração do PU poliéster imerso em álcool etílico à 60°C  
(Seixas, 2013).

#### PA 6,6 Heramid

Os resultados do ensaio de tração dos corpos de prova de PA 6,6 Heramid que não passaram por ensaio de imersão em etanol são apresentados na Tabela 11, e no gráfico da Figura 50. Os resultados do ensaio realizado com os corpos de prova desse material que passaram por imersão em etanol à temperatura ambiente são apresentados na Tabela 12 e na Figura 51. Os resultados dos corpos de prova da terceira condição, imersão em etanol à 60°C, são apresentados na Tabela 13 e na Figura 52.

Nota-se que, a carga de ruptura média não sofreu grande variação quando o corpo de prova foi posto em contato com etanol à temperatura ambiente, em relação à situação inicial, mas, quando à 60°C houve uma grande variação percentual desse parâmetro.

Tabela 11 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Heramid não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	14,18	18,05	14,76	2205,83	50,43
2	10,55	13,1	10,71	2325,03	53,15
3	6,13	7,49	6,13	2156,59	49,3
4	6,66	8,15	6,66	2188,92	50,04
5	7,04	8,61	7,04	2313,41	52,89
<b>Coefficiente de Variação</b>	38,33	40,4	40,4	3,41	3,41
<b>Média</b>	8,91	11,08	9,06	2237,96	51,16
<b>Desvio padrão</b>	3,42	4,48	3,66	76,38	1,75

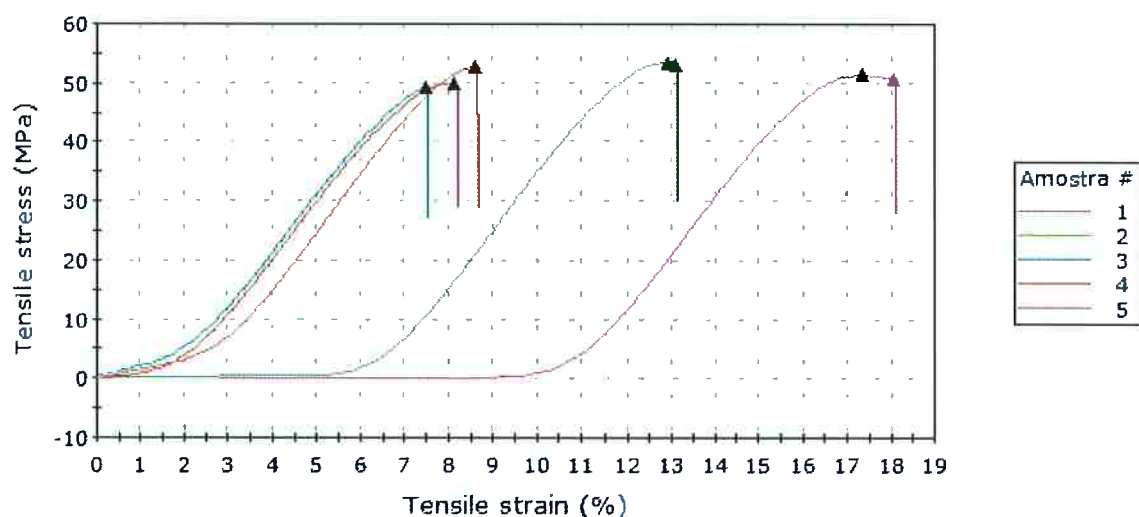


Figura 50 Ensaio de tração do PA 6,6 Heramid que não passou por imersão em álcool etílico (Seixas, 2013).

Tabela 12 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	-	7,57	6,19	2316,41	52,95
2	-	6,85	5,61	2043,68	46,72
3	-	7,25	5,93	2227,94	50,93
4	-	7,19	5,88	2168,22	49,57
<b>Coefficiente de Variação</b>	-	4,08	4,08	5,23	5,23
<b>Média</b>	-	7,22	5,9	2189,06	50,04
<b>Desvio padrão</b>	-	0,29	0,24	114,45	2,62

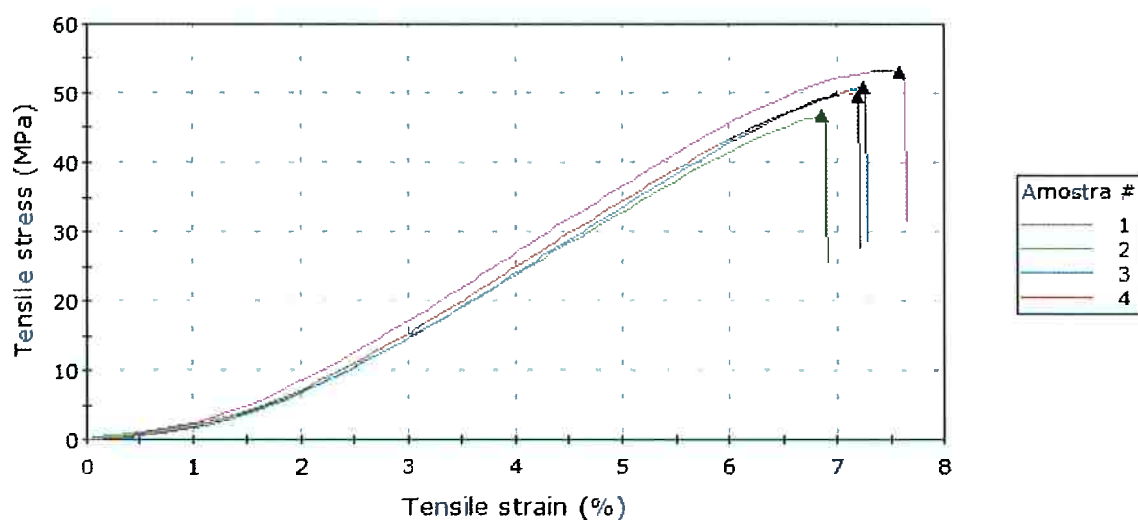


Figura 51 Ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Tabela 13 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	11,08	14,57	11,92	1073,16	24,53
2	10,83	13,55	11,08	1103,62	25,23
3	13,33	20,48	16,75	1088,75	24,89
4	14,58	21,9	17,92	1090,98	24,94
Coefficiente de Variação	14,52	23,71	23,71	1,15	1,15
Média	12,46	17,62	14,42	1089,13	24,9
Desvio padrão	1,81	4,18	3,42	12,5	0,29

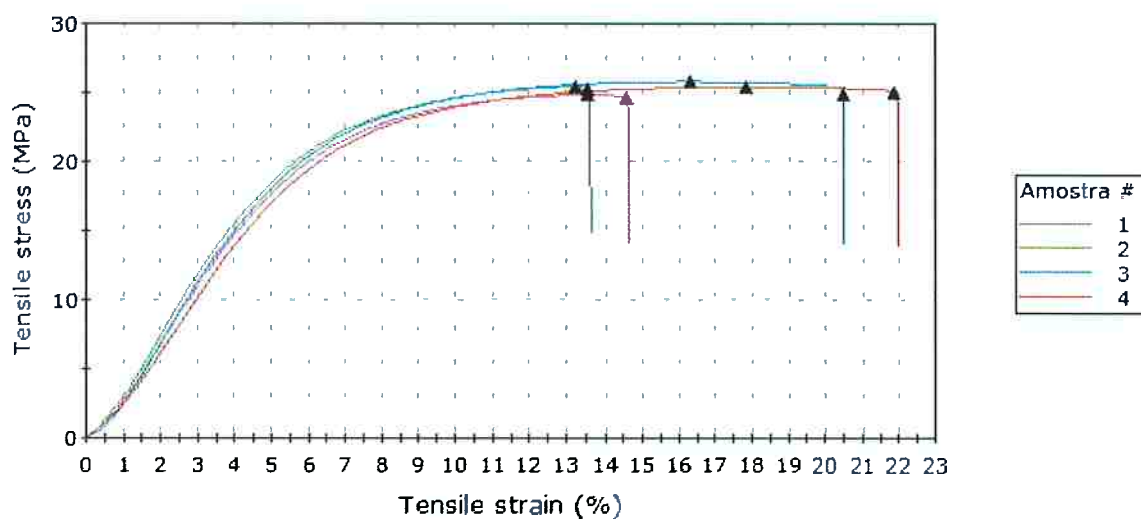


Figura 52 Ensaio de tração do PA 6,6 Heramid imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).

### PA 6,6 Radilon RV 300

Os resultados obtidos no ensaio de tração desse material são apresentados nas Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16 e nos gráficos apresentados nas Figura 53, Figura 54 e Figura 55. O material não apresenta grandes variações na tensão de ruptura nas três condições, sendo que a tensão de ruptura é menor no caso da imersão em etanol à 60°C.

Tabela 14 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	-	13,26	10,84	5978,25	136,67
2	10,48	12,91	10,56	6022,06	137,67
3	11,67	14,27	11,67	5979,55	136,7
4	10,39	12,8	10,47	5952,3	136,07
Coefficiente de Variação	6,62	5,03	5,03	0,48	0,48
Média	10,85	13,31	10,89	5983,04	136,78
Desvio padrão	0,72	0,67	0,55	28,88	0,66

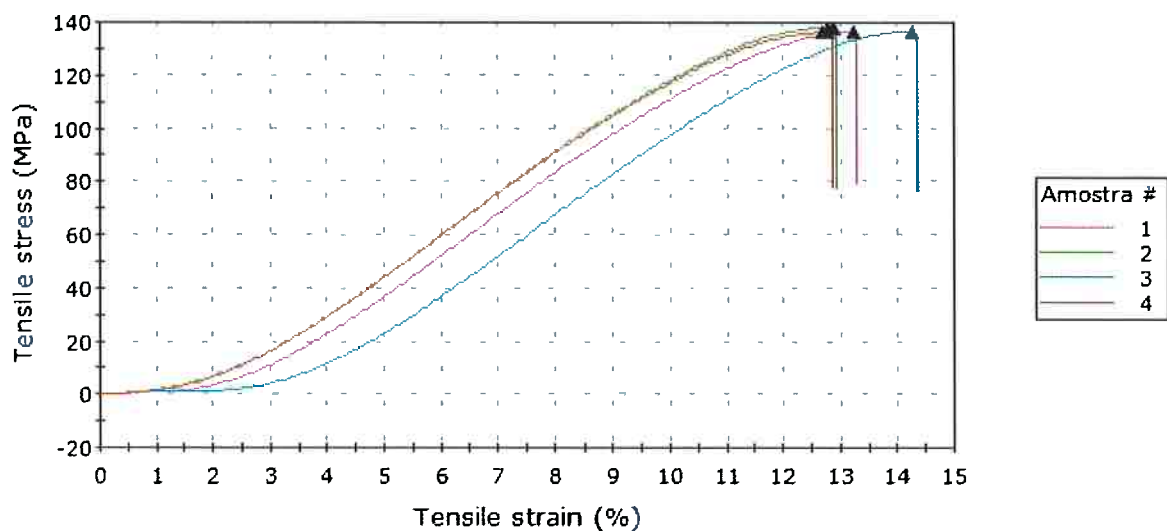


Figura 53 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Tabela 15 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	-----	12,44	10,17	5784,41	132,23
2	10,1	12,35	10,1	5831,46	133,31
3	10,01	12,24	10,01	5791,27	132,39
4	10	12,22	10	5909,33	135,09
<b>Coefficiente de Variação</b>	0,58	0,83	0,83	0,98	0,98
<b>Média</b>	10,04	12,31	10,07	5829,12	133,26
<b>Desvio padrão</b>	0,06	0,1	0,08	57,36	1,31



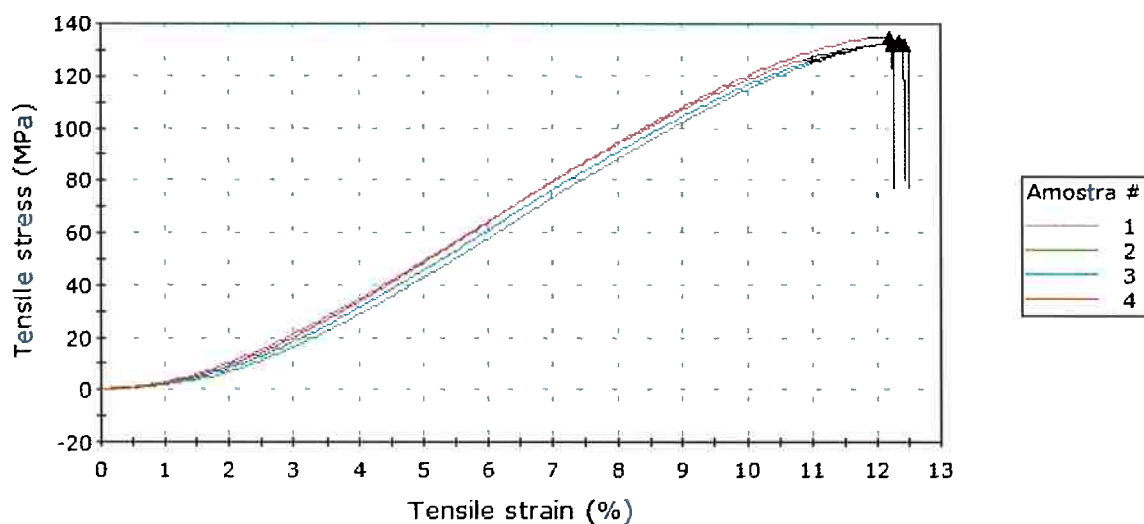


Figura 54 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Tabela 16 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	14,25	17,82	14,58	4221,55	96,51
2	13,27	16,52	13,51	4110,34	93,96
3	12,86	15,93	13,03	4257,81	97,34
4	-----	16,44	13,45	4269,67	97,61
<b>Coeficiente de Variação</b>	5,29	4,84	4,84	1,72	1,72
<b>Média</b>	13,46	16,68	13,64	4214,84	96,35
<b>Desvio padrão</b>	0,71	0,81	0,66	72,62	1,66

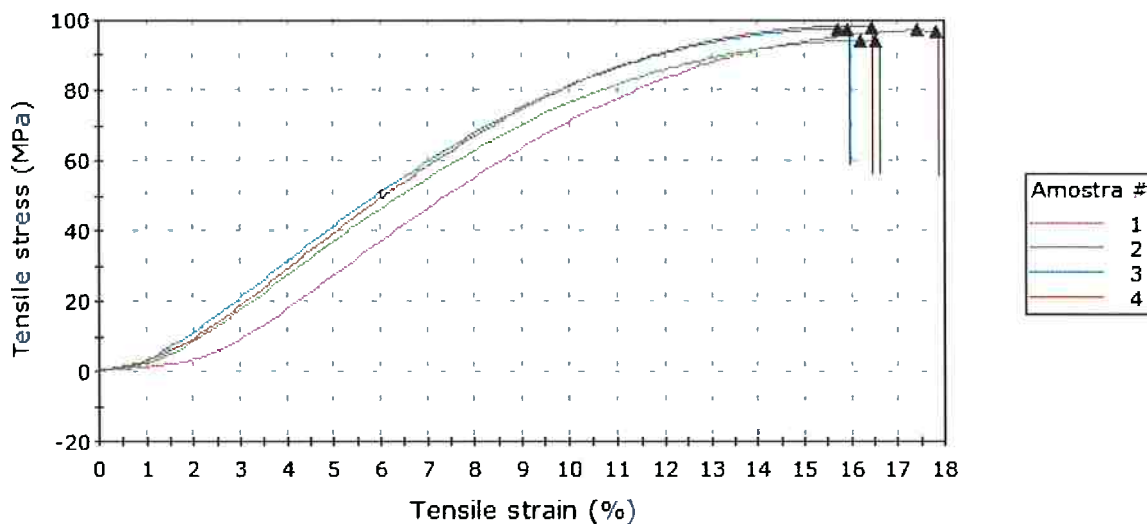


Figura 55 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon RV 300 imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

#### PA 6,6 Radilon HSLW

Os resultados dos ensaios feitos com o PA 6,6 Radilon HSLW são apresentados nas Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19, os gráficos do ensaio nas Figura 56, Figura 57 e Figura 58.

Percebe-se que, também nesse caso, não houve grande alteração no valor da tensão necessária para romper o corpo de prova. Porém, o alongamento na ruptura foi significativamente maior para o ensaio feito à 60°C.

Tabela 17 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	8,28	10,22	8,36	1862,9	42,59
2	11,33	13,86	11,33	1833,47	41,91
3	-----	15,22	12,45	1832,57	41,89
4	7,68	9,39	7,68	1983,66	45,35
Coeficiente de Variação	21,54	23,08	23,08	3,82	3,82
Média	9,1	12,17	9,96	1878,15	42,94
Desvio padrão	1,96	2,81	2,3	71,74	1,64

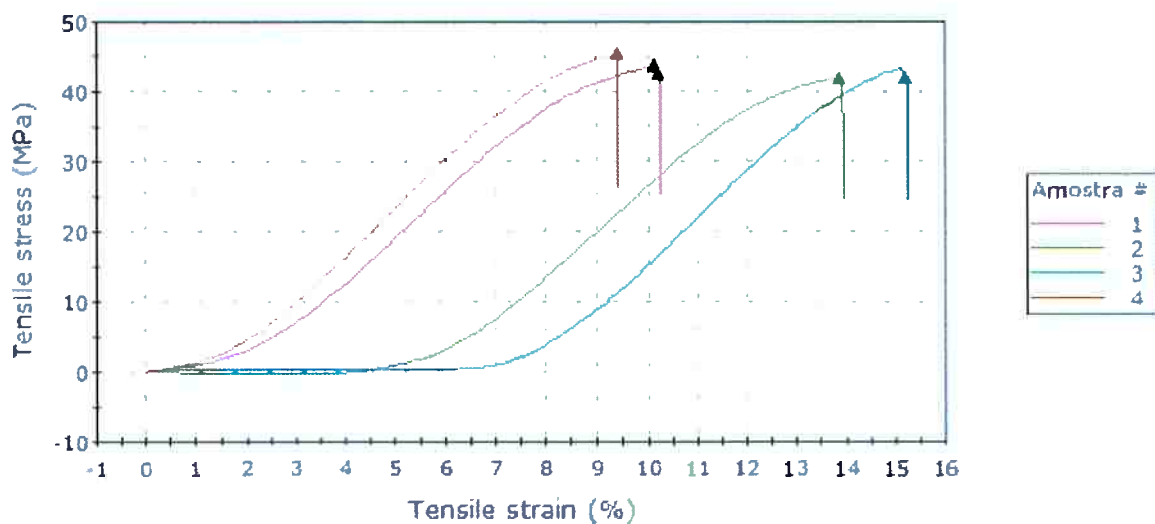


Figura 56 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Tabela 18 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	9,49	11,61	9,49	2148,25	49,11
2	-	5,56	4,55	1020,93	23,34
3	8,91	10,89	8,91	2191,27	50,09
4	-	9,65	7,89	2008,35	45,91
Coefficiente de Variação	4,52	28,67	28,67	30,02	30,02
Média	9,2	9,42	7,71	1842,2	42,11
Desvio padrão	0,42	2,7	2,21	553,05	12,64

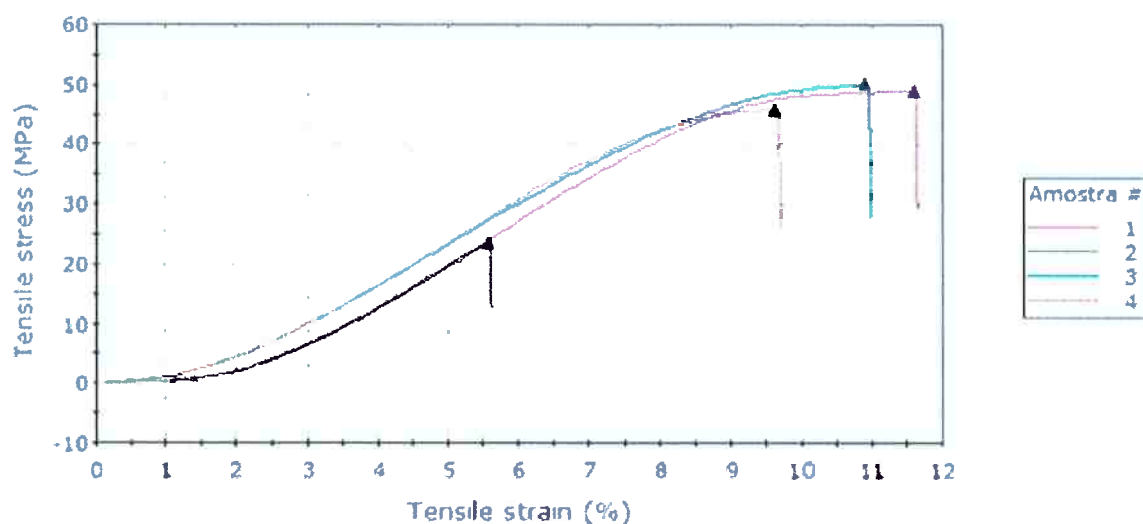


Figura 57 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Tabela 19 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	27,25	76,2	62,33	1363,54	31,17
2	35,08	299,71	245,17	1947,41	44,52
3	38,08	77,82	63,65	1402,52	32,06
4	37,67	299,21	244,75	1932,54	44,18
Coefficiente de Variação	14,56	68,23	68,23	19,38	19,38
Média	34,52	188,23	153,98	1661,5	37,98
Desvio padrão	5,03	128,43	105,06	322	7,36

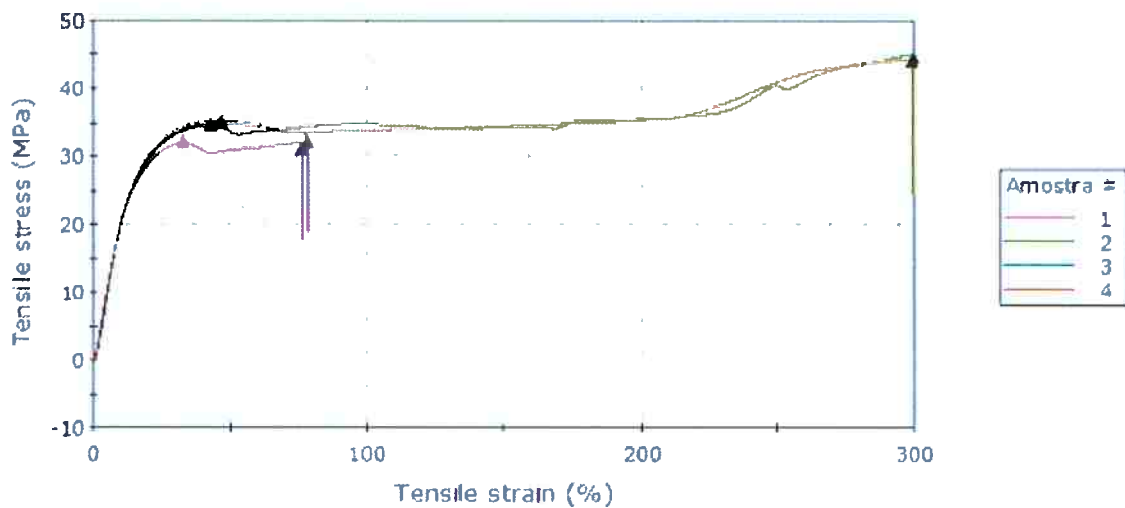


Figura 58 Ensaio de tração do PA 6,6 Radilon HSLW imerso em álcool etílico à 60°C (Seixas, 2013).

## PEUAPM

As

Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22, e os gráficos das Figura 59, Figura 60 e Figura 61 mostram os resultados obtidos com a realização do ensaio de tração nas amostras de PEUAPM.

Através da observação desses resultados percebe-se que não houve grande alteração da condição inicial para as ensaiadas em etanol.

Tabela 20 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PEUAPM não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	15,27	442,3	174,27	836,34	25,93
2	13,71	397,75	156,71	831,93	25,79
3	26,05	507,75	200,05	938,71	29,1
Coeficiente de Variação	36,63	12,32	12,32	6,95	6,95
Média	18,35	449,27	177,01	868,99	26,94
Desvio padrão	6,72	55,33	21,8	60,41	1,87

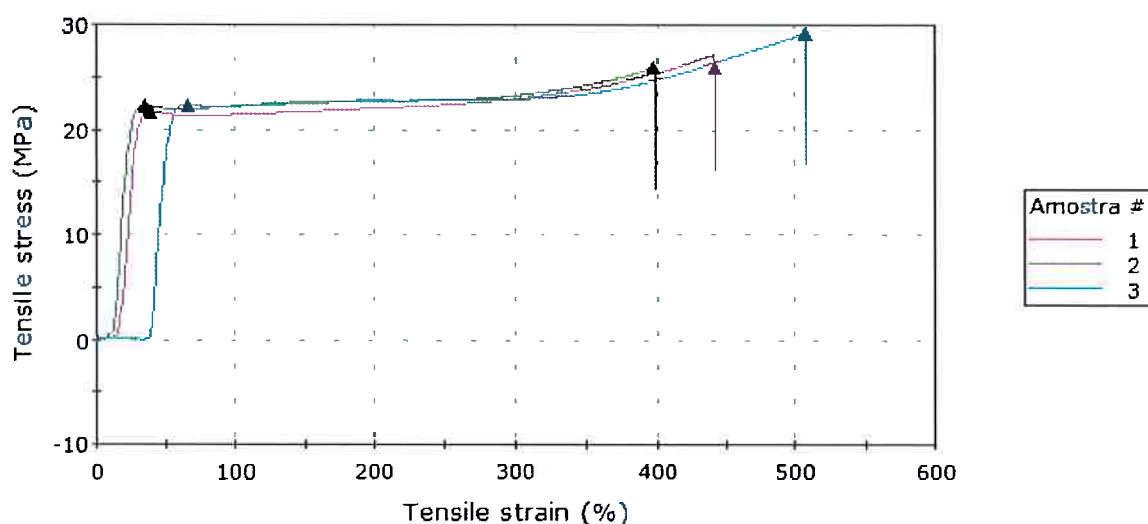


Figura 59 Ensaio de tração do PEUAPM não imerso em álcool etílico (Seixas, 2013).

Tabela 21 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	15,34	417,09	164,33	781,66	24,23
2	13,25	481,18	189,59	941	29,17
3	13,91	477,77	188,24	943,07	29,23
4	16,05	428,21	168,71	872,23	27,04
<b>Coefficiente de Variação</b>	8,76	7,35	7,35	8,6	8,6
<b>Média</b>	14,64	451,06	177,72	884,49	27,42
<b>Desvio padrão</b>	1,28	33,15	13,06	76,05	2,36

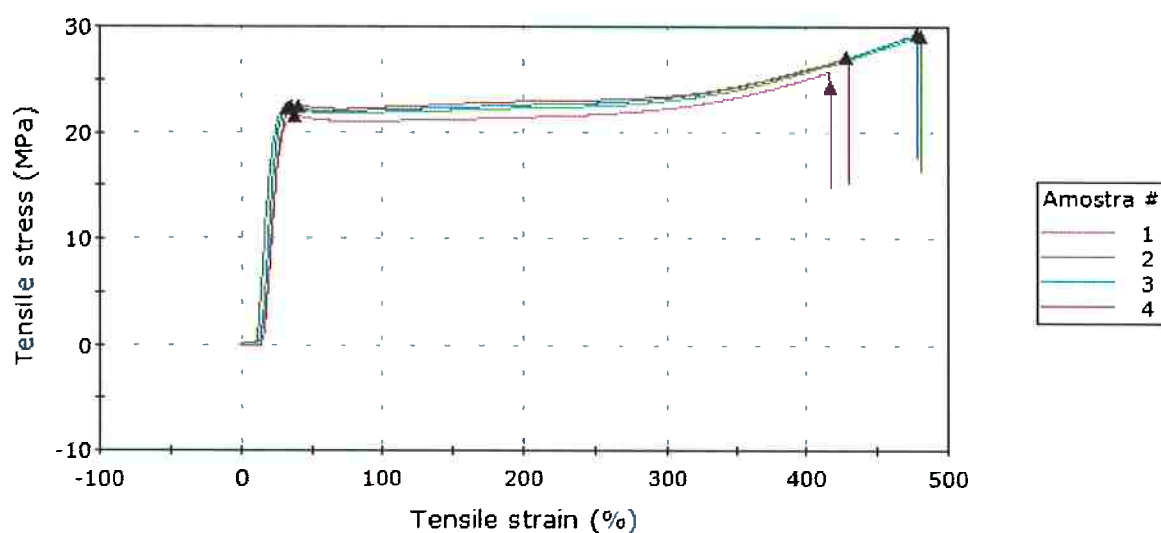


Figura 60 Ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à temperatura ambiente (Seixas, 2013).

Tabela 22 Resultados obtidos através do ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à 60<sup>a</sup>C (Seixas, 2013).

Ensaio	Alongamento até limite de escoamento (mm)	Alongamento na ruptura (%)	Alongamento na ruptura (mm)	Carga de ruptura (N)	Tensão de ruptura (MPa)
1	16,03	467,07	184,03	891,93	27,65
2	17,79	451,18	177,77	829,77	25,72
3	16,03	419,71	165,37	817,98	25,36
4	15,2	398,14	156,87	820,25	25,43
<b>Coefficiente de Variação</b>	6,7	7,14	7,14	4,17	4,17
<b>Média</b>	16,26	434,03	171,01	839,98	26,04
<b>Desvio padrão</b>	1,09	30,98	12,21	35,01	1,09



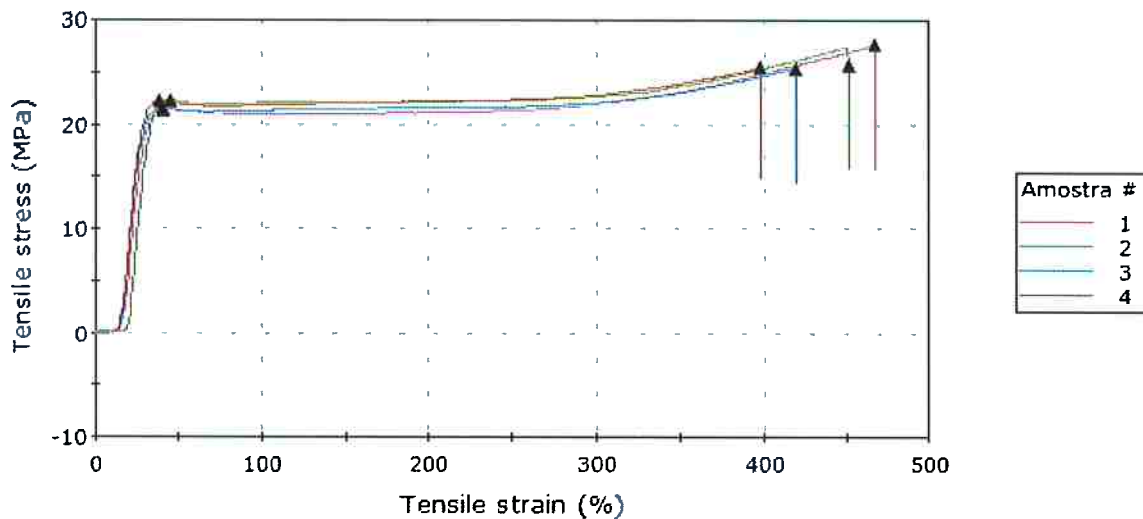


Figura 61 Ensaio de tração do PEUAPM imerso em álcool etílico à 60°C  
(Seixas, 2013).

Abaixo (Figura 62 e Figura 63), são feitas análises comparativas entre todas as condições (sem contato com etanol, imerso em etanol à temperatura ambiente e imerso em etanol à 60°C) e todos os materiais analisados no ensaio mecânico de tração.

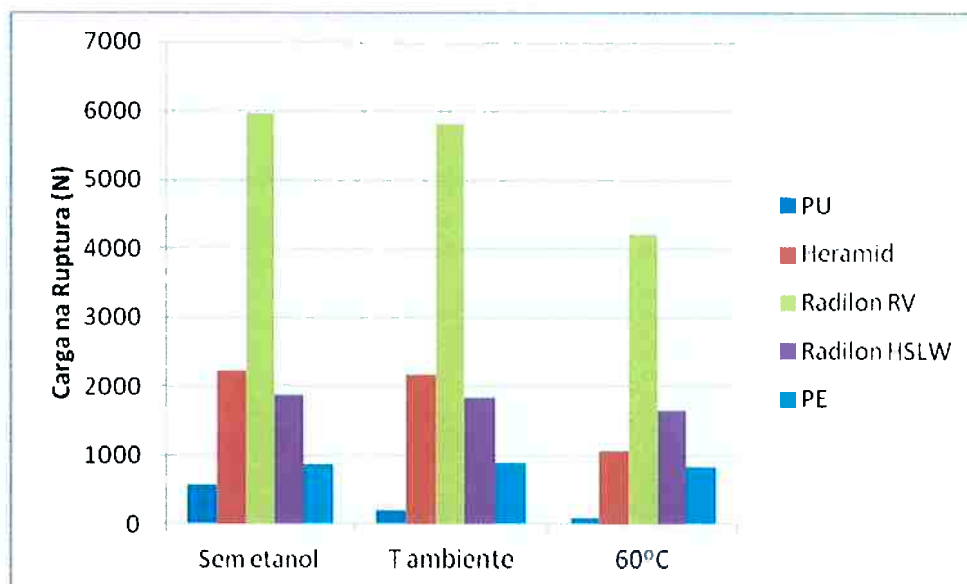


Figura 62 Carga na ruptura (N) média para os materiais avaliados.

Comparando os valores apresentados no gráfico mostrado na Figura 62 nota-se que o material que apresenta maior valor de carga na ruptura é o Radilon RV, provavelmente isso se deve à grande quantidade de fibra de vidro em sua composição (30%). O Radilon RV também apresenta significativa queda do valor de carga na ruptura após imersão em etanol, sobretudo quando o ensaio é feito à 60°C.

Já o PU poliéster é o material que apresenta o menor valor para carga na ruptura, dentre todos os materiais avaliados e também apresenta uma diminuição considerável após imersão em etanol.

Os materiais Radilon HSLW e PEUAPM apresentaram valores de carga na ruptura muito próximos nas três condições.

O corpo de prova de Heramid apresenta valor de carga na ruptura aproximadamente constante após imersão em etanol à temperatura ambiente, mas redução nesse valor após imersão à 60°C.

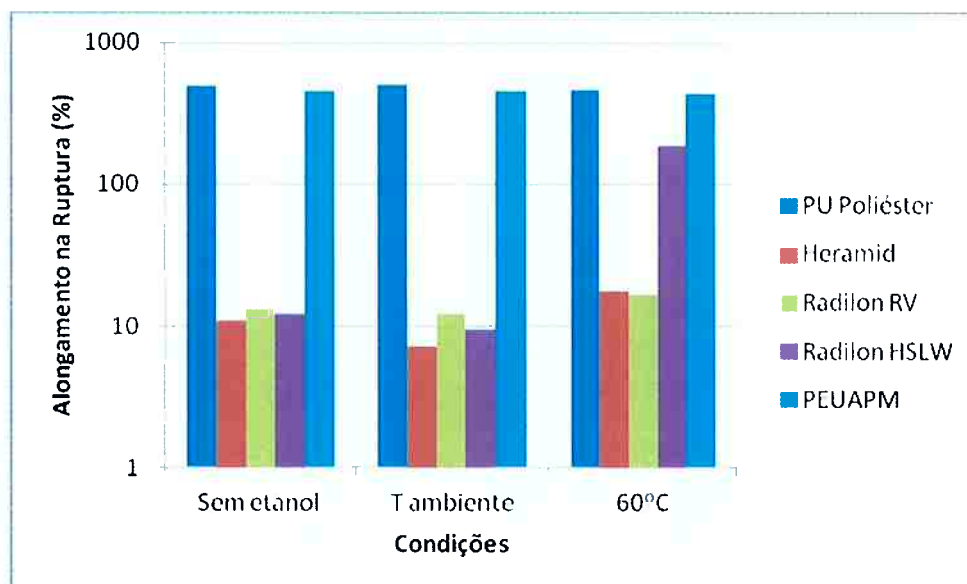


Figura 63 Alongamento na ruptura (%) médio para os materiais avaliados.

Observando os valores apresentados no gráfico da Figura 63 é possível notar que os materiais PU poliéster e PEUAPM apresentam valores de alongamento

na ruptura (%) muito elevados, comparados aos dos materiais com carga de reforço (Heraamid, Radilon RV 300 e Radilon HSLW), e praticamente constante nas três condições.

O Heraamid apresentou diminuição no valor de alongamento na ruptura médio quando exposto ao etanol à temperatura ambiente, e aumento no valor do alongamento quando à 60°C, em relação ao valor inicial.

O Radilon RV 300 manteve o valor do alongamento na ruptura médio quando em etanol à temperatura ambiente semelhante à condição inicial e teve um leve aumento quando exposto à etanol à 60°C.

O Radilon HSLW teve significativo aumento no valor do alongamento na ruptura médio quando exposto à etanol à 60°C.

### **Análise de Infravermelho**

O objetivo da análise por infravermelho é identificar qualitativamente a composição química e as fases presentes nos materiais avaliados antes e após imersão em etanol.

Abaixo, são apresentados os resultados da análise para cada um dos materiais, medidos no modo de absorbância: PU poliéter (Figura 64), PU poliéster (Figura 65), PA 6,6 Heraamid (Figura 66), PA 6,6 Radilon RV 300 (Figura 67), PA 6,6 Radilon HSLW (Figura 68) e PEUAPM (Figura 69).

#### **PU Poliéter**

A partir da observação do resultado do espectro de infravermelho para a amostra de PU poliéter (Figura 64) nota-se um pico por volta de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação N-H. Já a banda entre  $2800$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada à ligação O-H ou C-H, como no PU Poliéter não há ligação O-H, conclui-se que a banda está relacionada à ligação C-H. Há bandas próximas à

1100 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  que são referentes às ligações C-O e C=O, respectivamente, das ligações éteres e ésteres.

Não nota-se grande alteração após imersão em álcool à temperatura ambiente, porém, à 60°C, observa-se uma redução na absorbância no pico próximo à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , relativo à ligação C-O, o que pode indicar ataque químico.

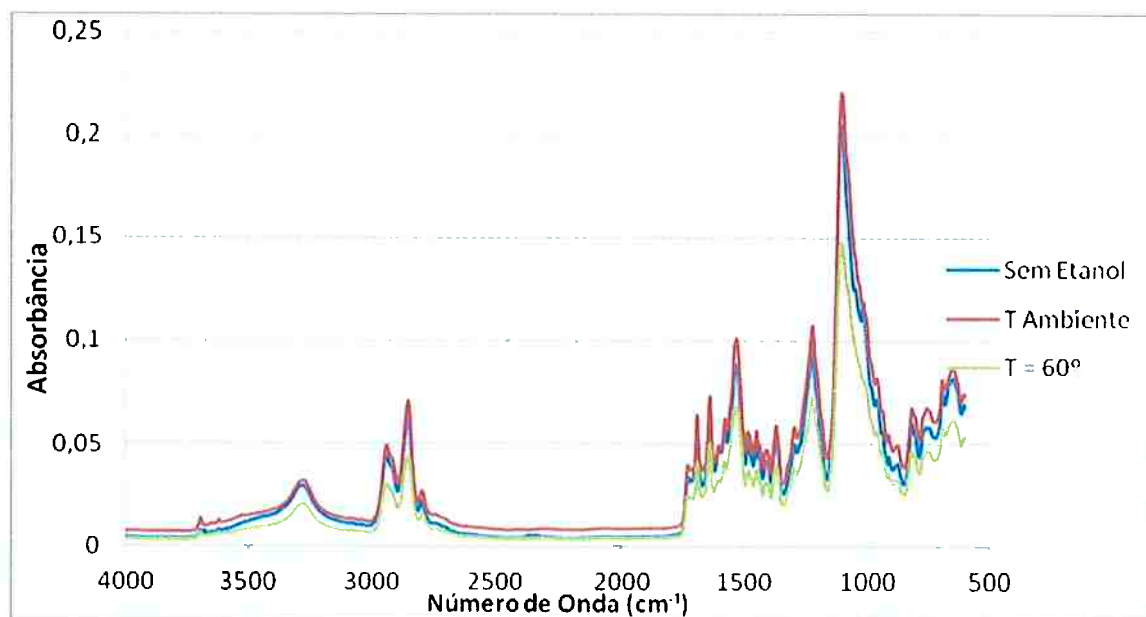


Figura 64 Espectro de infravermelho do corpo de prova de PU poliéster.

### PU Poliéster

Analisando o espectro de infravermelho do PU Poliéster mostrado na Figura 65, observa-se a presença de uma banda entre 2800 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada à ligação C-H. Os picos na faixa de 1000 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados às ligações C-O e C=O, de éteres e ésteres, respectivamente.

Comparando as curvas, nota-se que não há grandes alterações na absorbância após a imersão em álcool.

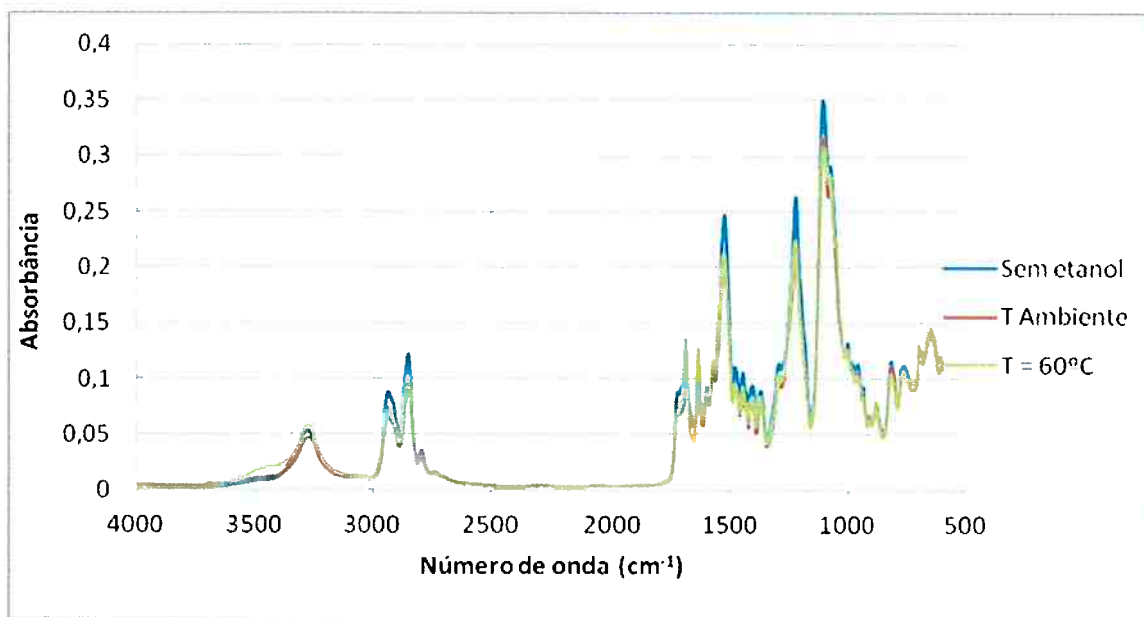


Figura 65 Espectro de infravermelho do corpo de prova de PU poliéster.

### PA 6,6 Heramid

No espectro de infravermelho do PA 6,6 Heramid, mostrado Figura 66, nota-se um pico próximo ao  $3300\text{ cm}^{-1}$ , relativo à ligação N-H. Entre  $2800$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  há uma banda, relativa à ligação C-H. Já na região próxima à  $1500\text{ cm}^{-1}$  o pico é relativo à ligação C=O. Em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , nota-se um pico relativo à ligação C-N e na região próxima à  $900\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação C-C.

Pode-se observar que para o ensaio em etanol à temperatura ambiente o Heramid apresenta os valores mais baixos de absorbância, significando maior degradação nessa condição. A curva referente à imersão à  $60^\circ\text{C}$  mostra valores levemente menores que a condição inicial, o que também indica degradação.

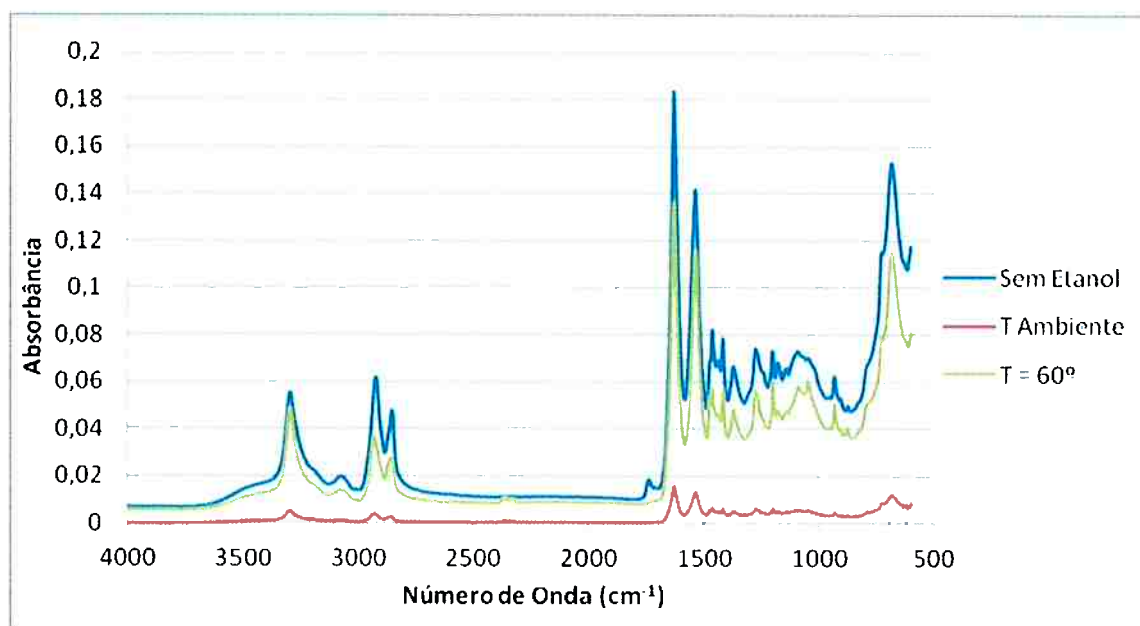


Figura 66 Espectro do infravermelho do corpo de prova de PA 6,6 Heramid.

#### PA 6,6 Radilon RV 300

O espectro obtido para o material Radilon RV 300 (Figura 67) mostra picos na região próxima à  $3300\text{ cm}^{-1}$  relativo à ligação N-H. Uma banda surge entre  $2800$  e  $3050\text{ cm}^{-1}$ , e tudo indica ser relativa à ligação C-H. Próximo à  $1500\text{ cm}^{-1}$  aparecem picos relativos à ligação C=O. Já próximo à  $1200\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda relativa à ligação C-N, e, próximo à  $900\text{ cm}^{-1}$  uma outra, relativa à ligação C-C.

A curva de absorção para a condição com contato em etanol apresentam menores valores de absorbância, indicando que houve degradação do material; sendo que, a curva que apresentou valores mais baixos foi a do corpo de prova imerso em álcool à  $60^\circ$ , indicando degradação mais acentuada para esse ensaio.

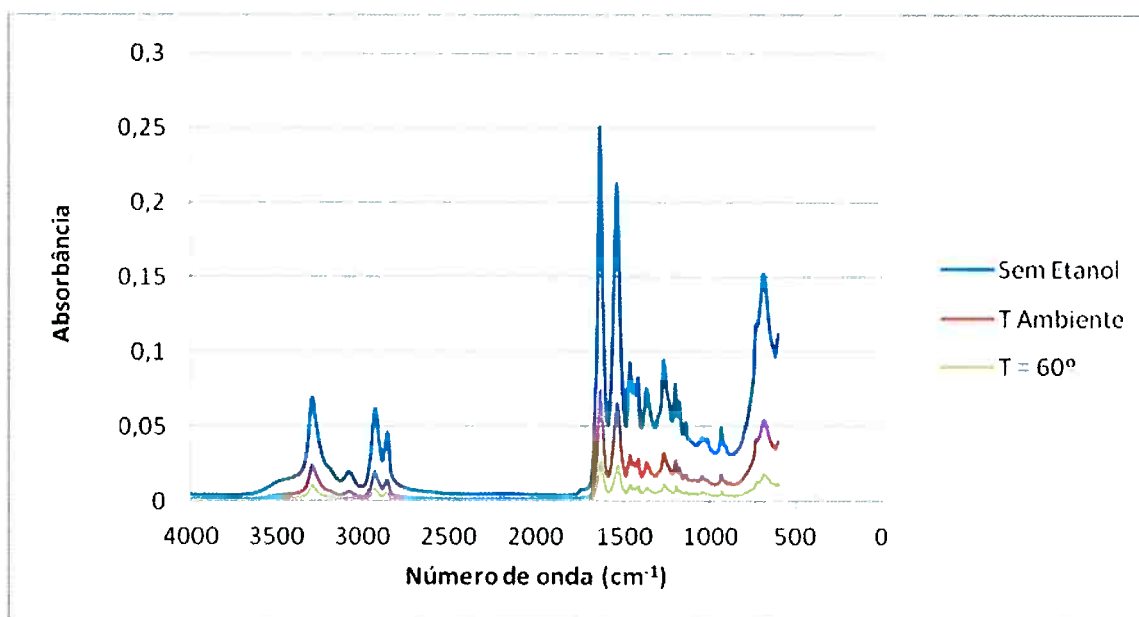


Figura 67 Espectro do infravermelho do corpo de prova do PA 6,6 Radilon RV 300.

#### PA 6,6 Radilon HSLW

Observando o espectro obtido pela análise do corpo de prova de Hadilon RV 300 (Figura 68) nota-se a banda de absorção próxima à  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que indica presença de ligações N-H. Já a banda na região entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  é referente à ligação C-H. Os picos que aparecem em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à ligação C=O. Os picos presentes na região próxima à  $1250\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à ligação C-N. E os picos na região próxima à  $900\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às ligações C-C.

As curvas para os corpos de prova imersos em etanol à temperatura ambiente e à  $60^\circ\text{C}$  são muito próximas e, diferentemente dos outros casos e do esperado, apresentam valores mais altos de absorbância que a curva para o estado inicial. Isso pode dar-se pela degradação dos aditivos inorgânicos presentes no material Radilon HSLW pelo álcool, que impediam a absorbância das bandas características da estrutura.

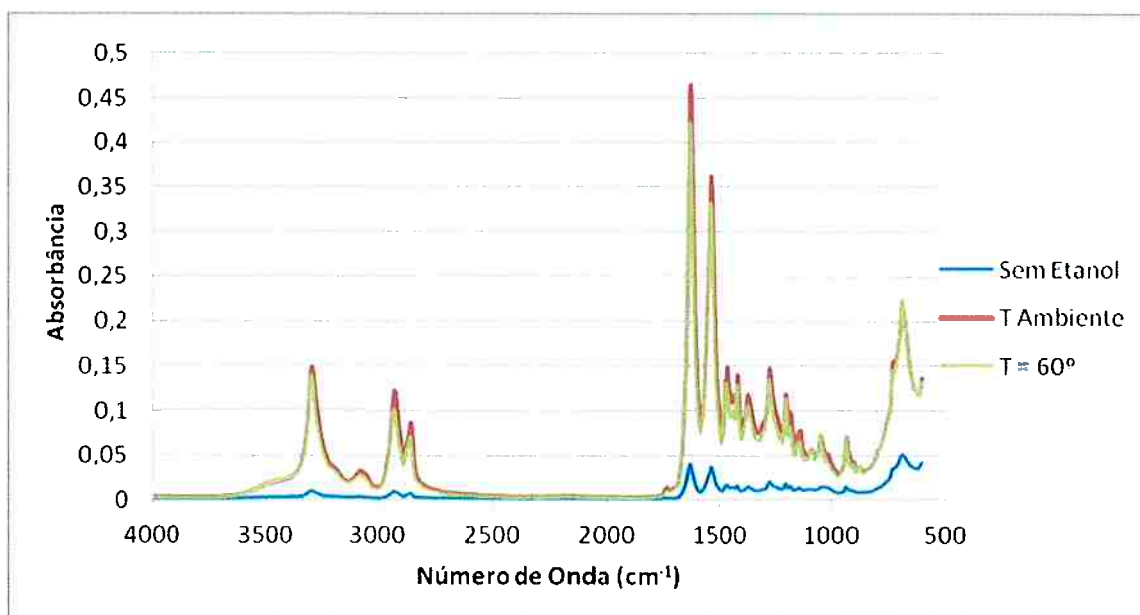


Figura 68 Espectro do infravermelho do corpo de prova de PA 6,6 Radilon HSLW.

### PEUAPM

Observando o espectro resultante da análise do PEUAPM no infravermelho (Figura 69) nota-se a presença de uma banda de absorção próxima ao comprimento de onda  $2900\text{ cm}^{-1}$  referente à absorção pela ligação C-H. Já os picos mostrados na região entre  $1000$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às ligações C-C.

As curvas dos corpos de prova que passaram por imersão em etanol estão significativamente abaixo da curva do corpo de prova que não passou por ensaio de imersão em etanol. Indicando degradação na presença de etanol, e uma degradação ainda mais acentuada quando, além do contato com etanol, o material é exposto à temperaturas elevadas.



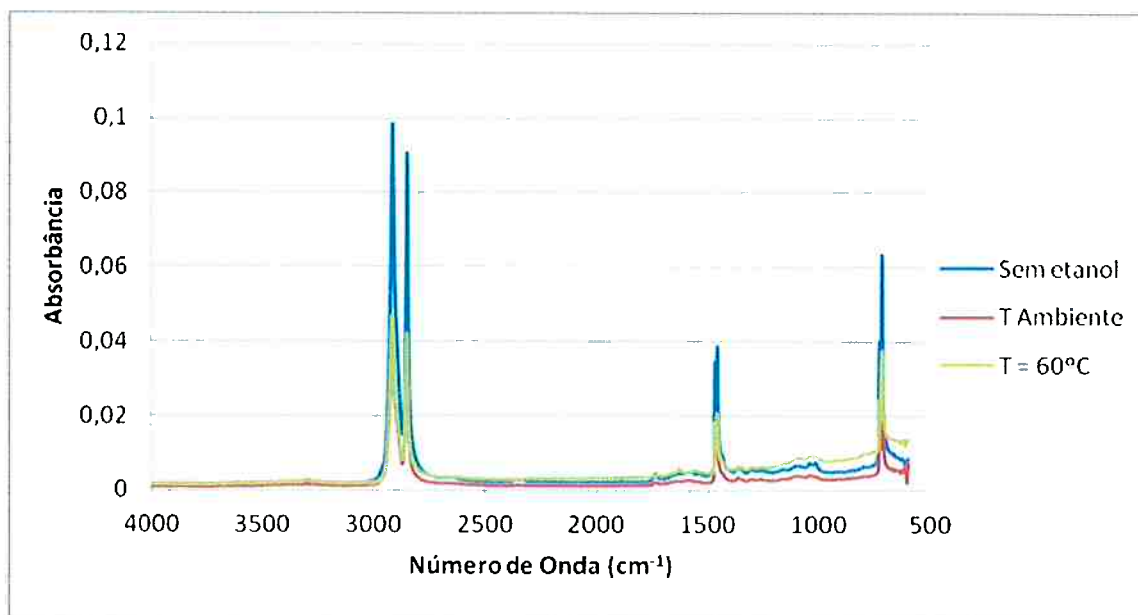


Figura 69 Espectro do infravermelho do corpo de prova do PEUAPM.

## 6. Conclusão

O intuito desse trabalho era fazer uma avaliação da degradação de diversos materiais quando em contato com álcool etílico de pureza analítica à temperatura ambiente e à 60° através da análise de suas propriedades físicas e químicas.

Analisando os resultados obtidos com os métodos experimentais, percebe-se que os materiais têm comportamentos bem distintos. Percebe-se também que o comportamento de todos os materiais avaliados foi pior quando a variável temperatura foi introduzida, sendo possível concluir que a temperatura tem grande influência sobre a degradação.

### Poliuretanos

Os corpos de prova de poliuretano apresentaram, após ensaio de imersão alterações nas suas dimensões e na coloração após imersão, sobretudo no

ensaio à 60°C. Além disso, foram os materiais que apresentaram maior grau de inchamento, dentre todos os avaliados, principalmente à 60°C.

Na análise microscópica, o PU poliéster apresentou aumento do número de do diâmetro das cavidades na estrutura, o que pode indicar adsorção de álcool na superfície do material.

No ensaio de tração, apresentou redução no valor da carga na ruptura após ensaio de imersão, mas manteve boa flexibilidade, sem alterações significativas no alongamento após imersão. Dentre todos os materiais avaliados, os poliuretanos foram os que apresentaram maior alongamento na ruptura. A carga de ruptura média apresentada após imersão, para os poliuretanos, foi a mais baixa dentre todos os materiais avaliados.

Com análise no infravermelho mostrou indícios de degradação após imersão em etanol, porém, essa degradação não foi intensa.

### Poliamida 6,6

As 3 amostras de poliamida apresentaram resultados distintos nos ensaios realizados. Os três apresentaram alto grau de inchamento após imersão em etanol, sobretudo no ensaio de imersão à 60°C, sendo que o HSLW foi o que apresentou o maior grau de inchamento dentre as poliamidas, e o Heramid o menor. Não apresentaram alterações significativas nas suas dimensões.

O aspecto visual do Heramid e do RV 300 após imersão manteve-se muito próximo do estado inicial, entretanto, o HSLW apresentou amarelamento após imersão à 60°C.

Na avaliação microscópica, o RV 300 apresentou fissuras após imersão em álcool à 60°C. O HSLW apresentou pequenas fissuras após ensaio de imersão à temperatura ambiente, enquanto que o Heramid manteve sua estrutura.

As amostras de PA 6,6 apresentaram pequena redução no alongamento na ruptura após ensaio à temperatura ambiente e um leve aumento à 60°C devido ao efeito plastificante do álcool. O valor da carga na de ruptura média reduziu

após imersão em etanol, mas a redução foi significativa somente após imersão à 60°C.

Os espectros de absorção resultantes do ensaio de infravermelho mostram que o Heramid sofreu intensa degradação no ensaio à temperatura ambiente, enquanto que o Radilon RV 300 sofreu degradação mais intensa à 60°C.

### Polietileno

O Polietileno não teve seu aspecto visual alterado após o ensaio de imersão e foi o material que apresentou o menor grau de inchamento nas duas condições de ensaio.

No ensaio de tração, não sofreu alteração significativa no valor do alongamento na ruptura nem na carga de ruptura média.

Os espectros de absorção de radiação infravermelho do polietileno mostrou que o material sofreu degradação após o ensaio nas duas condições.

As avaliações mostram que o material com maior potencial para aplicações em contato com etanol é o PEUAPM, devido à baixa variação nas propriedades mecânicas.

## Referência Bibliográfica

- Bastioli, Catia, [ed.]. 2005.** *Handbook of Biodegradable Polymer*. Crewe : Rapra Technology Limited, 2005.
- Billingham, N. C. 2002.** *Degradation. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Brighton : John Wiley & Sons, Inc, 2002. Vol. 6.
- Bomtempo, José Vitor. 2001.** A competição em plásticos de engenharia. *Estudo realizado para a FINEP*. Rio de Janeiro : s.n., 2001.
- Canevarolo Jr., Sebastião V. 2002.** *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo : Artliber, 2002.
- Charrier, Jean-Michael. 1990.** *Polymeric Materials and Processing-Plastics, Elastomers and Composites*. s.l. : Hanser, 1990.
- Coutinho, Fernanda M. B., Mello, Ivana L. e Maria, Luiz C. de Santa. 2003.** Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. 2003, Vol. 13, 1, pp. 1-13.
- Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização.* **Agnelli, J. A. M. e Chinelatto, M. A. 1992.** São Carlos : Associação Brasileira de Polímeros - ABPol, 1992, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vols. 2, nº3. 1678-5169.
- Ebewele, Robert O. 2000.** *Polymer Science and technology*. Boca Raton : CRC Press, 2000.
- Factori, Irina Marinho. 2009.** Processamento e Propriedades de Compósitos de Poliamida 6,6 Reforçada com Partículas de Vidro Reciclado. *Dissertação para obtenção do Título de Mestre*. São Paulo : s.n., 2009.
- Fraga, Isabel Matos. 2010.** APROVEITAMENTO DE CAREPA E E-CAT NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO RECICLADO E MODIFICADO COM AGENTES OXIDANTES. *Dissertação para obtenção do título de Mestre*. [Dissertação para obtenção de grau de Mestre.]. Seropédica : s.n., 2010.

**Gorni, Antonio Augusto. 2003.** Dossiê PU. [Online] 10 de Setembro de 2003. [Citado em: 10 de novembro de 2013.] <http://www.gorni.eng.br/pu.html>.

**HEMAIS, Carlos A. 2003.** *Polímeros e a indústria automobilística*. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104-14282003000200008&lng=en&nrm=iso] São Carlos : s.n., junho de 2003. Polímeros, Vol. 13.

**Kloss, Juliana regina. 2007.** Síntese de caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis a Base de Poli( $\epsilon$ -caprolactona diol). *Dissertação para obtenção do título de Doutor*. Curitiba : s.n., 2007.

**Kumar, Anil e Gupta, Rakesh K. 2003.** *Fundamentals of Polymer Engineering*. 2ª. Nova Iorque : Marcel Dekker, 2003.

**Leite, Diego de Oliveira e Prado, Rogério Junqueira. 2012.** Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 2012, Vol. 34.

**Lodi, Paulo César. 2003.** Aspectos de Degradação de Geomembranas Poliméricas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC). *Dissertação para obtenção do título de Doutor*. São Carlos : s.n., 2003.

**Lopes, Jorge Teófilo de Barros. 2010.** Apostila de Estrutura e Propriedades dos Materiais. [Online] 2010. [Citado em: 12 de novembro de 2013.] <http://jorgeteofilo.files.wordpress.com/2010/08/epm-apostila-capitulo09-ensaios-mod1.pdf>.

**Lucas, Elizabete F., Soares, Bluma G. e Monteiro, Elisabeth. 2001.** *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro : e-papers, 2001.

**Mano, Eloisa Biasotto. 1990.** *Introdução à Polímeros*. São Paulo : Edgard Blücher, 1990.

**McCrum, N.G., Buckley, C. P. e Bucknall, C. B. 1992.** *Principles of Polymer Engineering*. Oxford : Oxford Science Publications, 1992.

**Mesquita, Fábio Agnelli. 2010.** Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. *Dissertação para obtenção de título de mestre*. São Paulo : s.n., 2010.

**Morais, Willy Ank de. 2004.** Apostila de Conformação Plástica de Metais. [Online] 2004. [Citado em: 12 de novembro de 2013.] <http://cursos.unisanta.br/mecanica/ciclo8/Capitulo1-parte2.pdf>.

**Navarro, Rômulo Feitosa. 2009.** *Aspectos da Degradação de Polímeros*. 2ª. Campina Grande : Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

**Painter, Paul C e Coleman, Michael M. 2009.** *Essential of Polymer Science and Enginnering*. s.l. : Destec Publications, 2009.

**Painter, Paul C. e Coleman, Michael M. 2009.** *Essentials of Polymer Science and Engineering*. s.l. : DEStech Publications, 2009.

**Paoli, Marco-Aurélio de. 2008.** *Degradação e Estabilização de Polímeros*. [ed.] João Carlos de Andrade. s.l. : Chemkeys, 2008.

**Piva, Ana Magda e Wiebeck, Hélio. 2004.** *Reciclagem do Plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo*. São Paulo : Artliber, 2004.

**Rabello, Marcelo S. e White, James R. 1997.** Fotodegradação do Polipropileno: Um processo essencialmente heterogêneo. 1997, Vols. 7, nº2.

**Ram, Arie. 1997.** *Fundamentals of Polymer Engineering*. Nova Iorque : Plenum Publishing Corporation, 1997.

**Rodriguez, Ferdinand. 1989.** *Principles of Polymer Systems*. 3ª. Michigan : Hemisphere Pub. Corp, 1989.

**Seixas, Marcus Vinícius de Souza. 2013.** MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA CONTATO COM ETANOL EM CONDIÇÕES AGRESSIVAS. *Dissertação para obtenção de título de Mestre em Ciências*. São Paulo : s.n., 2013.

**Vilar, W. 1999.** *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. Rio de Janeiro : Vilar, 1999.

**Wiebeck, H. e Harada, J. 2005.** *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo : Artliber, 2005.