

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

FELIPE FERNANDO DA COSTA TAVARES

**INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E
ESTRUTURAL DE CHAPA DE POLIÉSTER**

Rio de Janeiro

2007

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

FELIPE FERNANDO DA COSTA TAVARES

**INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO E ESTRUTURAL DE CHAPA DE POLIÉSTER**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

Rio de Janeiro

2007

c2007

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

<p>T231i Tavares, Felipe Fernando da Costa Influência da irradiação gama no comportamento mecânico e estrutural de chapa de poliéster / Felipe Fernando da Costa Tavares. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2007. 151p.: il., graf., tab.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2007.</p> <p>1. Polímeros. 2. Degradação de polímeros. 3. Irradiação Gama. 4. Recozimento.</p> <p style="text-align: right;">CDD 620.192</p>

FELIPE FERNANDO DA COSTA TAVARES

INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E

ESTRUTURAL DE CHAPA DE POLIÉSTER

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

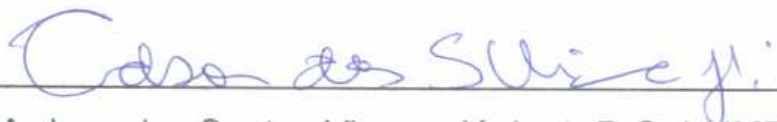
Aprovada em 06 de março de 2007 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. João Carlos Miguez Suarez – D. C. do IME - Presidente



Prof. Marcos Lopes Dias – D. C. do IMA/UFRJ



Prof. Ardson dos Santos Vianna Júnior – D.C do IME



Ricardo Pondé Weber – MC do IME

Rio de Janeiro

2007

À Deus por está sempre ao meu lado, ajudando e dando-me forças.

À meus pais, Honorato Rodrigues Tavares e Rosemary da Costa Tavares, por terem possibilitado as condições de estudo necessárias para que eu pudesse galgar mais este nível em minha vida e a minhas irmãs, Lys Daniele da Costa Tavares e Larissa Gabriele da Costa Tavares, pelo estímulo transmitido.

À Patrícia Iara Costa Rodrigues; que mesmo pela distância, acreditou em mim, apoiando-me com toda sua compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Exército Brasileiro, em particular ao Instituto Militar de Engenharia – IME, por disponibilizar meios, recursos e pessoal para a realização desta Dissertação.

Ao meu orientador, Professor João Carlos Miguez Suarez, por ter facilitado de forma competente o andamento deste trabalho, mostrando ser, além de um excelente orientador, um amigo, com inesgotável compreensão e paciência.

Aos professores que compõe esta banca, Prof. Marcos Lopes Dias, Ardson dos Santos Vianna Júnior e Ricardo Pondé Weber,

Aos integrantes do grupo de estudo do Professor João Carlos Miguez Suarez, os professores Amal Elzubair e Ricardo Pondé Weber.

Aos funcionários do setor técnico da SE/4 Leonardo Francisco da Cruz, Joel Fonseca dos Santos e o colega de mestrado da SE/4, Clesianu Rodrigues de Lima, que ajudaram muito para que eu pudesse realizar os ensaios de caracterização mecânica.

A todos os integrantes do SE/4, que, de forma direta e indireta, me apoiaram dando condições para a realização deste trabalho.

Ao colega Nilson Belo Mendonça, que colaborou na caracterização físico-química.

Ao Centro Tecnológico do Exército – CTEx, em especial: ao chefe da área de carbono, Capitão Alexandre Taschetto de Castro; ao responsável pela análises térmicas, Capitão Fabio Franceschi Pereira e pelos responsáveis pela análise de infravermelho, os Subtenentes Daniel Fernandes da Silva e Paulo Sérgio Shuinor.

Ao Instituto de Macromoléculas – IMA, em especial: ao professor Marcos Lopes Dias e colaboradores, pelo grande apoio durante as análises de difração de raios – X e cromatografia por exclusão de tamanho.

A Empresa Brasileira de Radiações LTDA. – EMBRARAD, em especial ao Diretor Presidente, Professor Dr. Dirceu Martins Vizeu, pelo auxílio prestado na realização da irradiação dos materiais.

“Sem publicação, a ciência é morta”

GERARD PIEL

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE TABELAS.....	18
1. INTRODUÇÃO	24
1.1 Considerações iniciais	24
1.2 Objetivo da Dissertação de Mestrado.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Introdução a polímeros	26
2.1.1 Forças moleculares	26
2.1.2 Classificação	27
2.1.3 Peso molecular	28
2.1.4 Estrutura molecular no estado sólido.....	28
2.1.5 Comportamento mecânico dos polímeros	30
2.1.6 Temperaturas de transição características.....	31
2.2 Degradação em polímeros (SHANABEL, 1882)	32
2.2.1 Considerações gerais	32
2.2.2 Efeito das radiações ionizantes	33
2.3 Poli(tereftalato de etileno) (PET)	37
2.4 Poli(tereftalato de etileno) – glicol (PETG).....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Equipamentos.....	53
3.2 Material empregado.....	54
3.3 Preparo das amostras para os ensaios	54
3.4 Irradiação gama.....	55
3.5 Recozimento.....	56
3.6 Método de avaliação e de caracterização	56
3.6.1 Exame visual	56
3.6.2 Caracterização físico-química	57

3.6.2.1	Determinação da densidade	57
3.6.2.2	Determinação do Peso molecular	58
3.6.2.3	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	58
3.6.2.4	Análise termogravimétrica (TGA)	59
3.6.2.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	59
3.6.2.6	Difração de raios-X.....	59
3.6.3	Caracterização mecânica	60
3.6.3.1	Microdureza Knoop.....	60
3.6.3.2	Tração	60
3.6.3.3	Flexão.....	61
3.6.3.4	Impacto Charpy	62
3.6.4	Exame microscópico.....	63
3.6.4.1	Análise fratógráfrica	63
3.6.4.2	Análise morfológica	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Exame visual	65
4.1.1	Material irradiado	65
4.1.2	Material recozido	66
4.2	Caracterização físico-química.. ..	67
4.2.1	Densidade	67
4.2.1.1	Material irradiado	67
4.2.1.2	Material recozido	68
4.2.2	Determinação do peso molecular	69
4.2.2.1	Material irradiado	69
4.2.2.2	Material recozido	71
4.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho.....	75
4.2.3.1	Material irradiado	76
4.2.3.3	Material recozido	77
4.2.4	Análise térmica	78
4.2.4.1	Análise termogravimétrica (TGA)	78
4.2.4.1.1	Material irradiado	79
4.2.4.1.2	Material recozido	80

4.2.5.2	Calorimetria de varredura diferencial.....	81
4.2.5.2.1	Material irradiado.....	82
4.2.5.2.2	Material recozido.....	83
4.2.6	Difração de raios - X.....	85
4.2.6.1	Material irradiado.....	85
4.2.6.2	Material recozido.....	86
4.3	Caracterização mecânica.....	88
4.3.1	Ensaio de microdureza Knoop.....	88
4.3.1.1	Material irradiado.....	88
4.3.1.2	Material recozido.....	89
4.3.2	Ensaio de tração.....	90
4.3.3	Ensaio de flexão em três pontos.....	93
4.3.4	Ensaio de impacto Charpy.....	95
4.4	Análise fractográfica.....	96
4.4.1	Tração.....	96
4.4.2	Impacto Charpy.....	99
4.5	Análise morfológica.....	102
5.	CONCLUSÃO.....	105
6.	SUGESTÕES.....	107
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
8.	APÊNDICES.....	114

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1	Variação das propriedades dos polímeros em função do peso molecular (MANO, 1991).....	28
FIG.2.2	Mecanismo de deformação plástica (CALLISTER, 2002).....	30
FIG.2.3	Curvas tensão x deformação (CALLISTER).	31
FIG.2.4	Variação do volume com a temperatura, com indicação da T_g e da T_m (CANEVARO Jr).....	32
FIG.2.5	Variação da percentagem de gel (a) e da razão de inchamento (b), em função da dose de radiação gama para o UHMWPE (ELZUBAIR et al, 2003)	36
FIG.2.6	Influência da dose de radiação gama no alongamento em tração de mistura 75/25 LPDE/HPDE reciclados (MIGUEZ SUARES, MANO, 2001).....	37
FIG.2.7	Unidade repetitiva do PET, no detalhe o grupo funcional éster.....	37
FIG.2.8	Reação de esterificação do ácido tereftálico com etileno glicol (NASCIMENTO, 2003).....	38
FIG.2.9	Reação de transesterificação do tereftalato de dimetila (NASCIMENTO, 2003).....	39
FIG.2.10	Difratogramas de raios-X em amostras de PET após recozimento em diferentes temperaturas (FLORES et al, 2005).	40
FIG.2.11	Variação da transparência do PET com cristalinidades produzidas com diferentes temperaturas de tratamento: (a) 255°C, (b) 259°C e (c) 270°C.....	41
FIG.2.12	Curva calorimétrica por DSC para uma amostra de PET pós-consumo (ALONSO et al, 2005).....	41
FIG.2.13	Curva termogravimétrica por TG para amostra de 100% PET (BANDI et al, 2005)	42
FIG. 2.14	Espectro no infravermelho para uma amostra de PET (HOLLANDY, HAY, 2002).....	42
FIG.2.15	Pontos de cisão das cadeias do PET devido à exposição às radiações ultravioleta (FAGERBURG, 2002).	44
FIG.2.16	Variação da corrente com a dose e o tempo de radiação para amostras de PET (ZAHARESCU, CIUPRIMA, 2005).....	45
FIG.2.17	Mecanismo proposto para formação de DEG na exposição a baixas	

	doses de radiação gama (JEONet al, 204)	46
FIG.2.18	Termodegradação proposta para o PET usando EBD (BOTELHO et al, 2005)	47
FIG.2.19	Termo-oxidação proposta para PET usando EBD (BOTELHO et al, 2001).....	48
FIG.2.20	Copolímero PETG (GROSSETÊTE et al, 1999).....	49
FIG.2.21	Variação em propriedades do poli(tereftalato de etileno – glicol) (PETG) após exposição ao tempo: (a) coloração; (b) energia de impacto (FAGERBURG, 2002).....	50
Fig.2.22	Variação da densidade óptica, em 400nm, em função do tempo de irradiação para o PET e o PETG (COP) (GROSSETETE et al, 200).	51
FIG.2.23	Curvas calorimétricas por DSC de mistura PET/LCP: (A) 100/0 (B) 95/5 (C) 90/10, (D) 80/20, (E) 70/30, (F) 0/100 (HWANG et al, 1998).	51
FIG.3.1	Visão geral esquemática da instalação de irradiação.....	55
FIG.3.2	Configuração do corpo de prova de tração tipo M-III.....	61
FIG.3.3	Configuração do corpo de prova de flexão em três pontos.	61
FIG.3.4	Configuração do corpo de prova de impacto Charpy.....	62
FIG.4.1	Aspecto visual típico das amostras de PETG, antes e após irradiação gama... ..	65
FIG.4.2	Aspecto visual das amostras de PETG, antes e após recozimento: (a) aspectos típicos; (b) corpo de prova recozido a 180°C.....	66
FIG.4.3	Densidade das amostras de PETG, antes e após irradiação gama. 68	
FIG.4.4	Densidade das amostras de PETG, em função da temperatura de recozimento (o valor correspondente à temperatura de 0°C indica o material “como recebido”).	69
FIG.4.5	Variação dos valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, em função da dose de radiação gama.	70
FIG.4.6	Cromatogramas do GPC para o PETG, antes (0kGy) e após irradiação (50 kGy, 100 kGy, 150 kGy e 200 kGy).....	71
FIG.4.7	Variação dos valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, em função da temperatura de recozimento (o valor correspondente à temperatura de 0°C indica o material	

	“como recebido”)	73
FIG.4.8	Cromatogramas do GPC para o PETG, antes (0°C) e após recozimento (140 °C, 160 °C e 180 °C) (a curva 180 °C S corresponde aos dados da superfície da amostra, enquanto que a 180°C I corresponde ao interior).	74
FIG.4.9	Espectro típico, em absorvância, obtido no ensaio de infravermelho do PETG “como recebido”	75
FIG.4.10	Variação do índice de oxidação do PETG, antes e após irradiação gama	77
FIG.4.11	Variação do índice de oxidação do PETG, antes e após recozimento.....	78
FIG.4.12	Curva de decomposição térmica típica do PETG “como recebido”, podendo-se identificar a curva de decomposição térmica (TG) e curva da derivada da tg (DTG).....	79
FIG.4.13	Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após irradiação gama.	80
FIG.4.14	Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após recozimento.	81
FIG.4.15	Curva calorimétrica por DSC do PETG “como recebido”, podendo-se identificar as curvas referentes à 1 ^o e à 2 ^o varredura.....	82
FIG.4.16	Variação da temperatura de transição vítrea (T _g) do PETG, antes e após irradiação gama (1 ^a e à 2 ^a varredura).....	83
FIG.4.17	Variação da temperatura de transição vítrea (T _g) do PETG, antes e após recozimento (o valor correspondente à temperatura de 0°C indica o material “como recebido”).....	84
FIG.4.18	Difratograma de raios-X do PETG “como recebido”, tratado com o programa Fullprof.....	85
FIG.4.19	Difratogramas de raios-X (WAXD) do PETG, tratados com o programa fullproof, antes e após irradiação, no intervalo angular 2θ de 2° a 50°.....	86
FIG.4.20	Difratogramas de raios-X para o PETG como recebido (0°C) e recozido a 140°C, 160°C e 180°C.....	87
FIG.4.21	Grau de cristalinidade por difração de raios-X do PETG, antes e após recozimento (o valor correspondente à temperatura de 0°C	

	indica o material “como recebido”).	87
FIG.4.22	Varição da microdureza Knoop do PETG com a dose de radiação gama.	89
FIG.4.23	Varição da microdureza Knoop do PETG com a temperatura de recozimento.	90
FIG.4.24	Curvas tensão-deformação em tração do PETG “como recebido”: (a) CP longitudinal; (b) CP transversal.	91
FIG.4.25	Resistência e alongamento no escoamento e na ruptura em tração, em função da dose de radiação e do sentido de retirada dos corpos de prova.	92
FIG.4.26	Curvas tensão-deformação em flexão do PETG, “como recebido”: (a) CP longitudinal; (b) CP transversal.	93
FIG.4.27	Resistência à flexão e alongamento para 5% de deformação em função da dose de radiação e do sentido de retirada dos corpos de prova.	94
FIG.4.28	Resistência ao impacto em função da dose de radiação e do sentido de retirada dos corpos de prova.	95
FIG.4.29	Aspecto macrográfico típico de corpos de prova longitudinais do PETG ensaiados em tração, antes e após irradiação gama.	97
FIG.4.30	Micrografias, por SEM, da superfície de fratura nos corpos de prova longitudinais do PETG ensaiado em tração, antes e após irradiação: (a) como recebido (0kGy), (b) 50kGy, (c) 100kGy, (d) 150kGy, (e) 200kGy.	97
FIG.4.31	Aspecto microfratográfico, por SEM, da região central das superfícies de fratura de corpos de prova longitudinais do PETG ensaiados em tração, antes e após irradiação: (a) “como recebido” (0kGy), (b) 50, (c) 100kGy, (d) 150kGy, (e) 200kGy	99
FIG.4.32	Microfotografias, por SEM, da superfície de fratura nos corpos de prova de longitudinais do PETG ensaiado por impacto, antes e após irradiação.	100
FIG.4.33	Microfotografia, por SEM, da superfície de fratura de corpo de prova ensaiado por impacto Charpy do PETG “como recebido” onde estão identificadas as 3 (três) regiões de fratura	101
FIG.4.34	Microfotografia, por SEM, da região final da fratura de corpo de	

	prova ensaiado por impacto Charpy do PETG, irradiado a 200kGy.	101
FIG.4.35	Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura da amostra de PETG recozida a 140°C após ataque químico com reativo permangânico de composição A: (a) vista geral; (b), detalhe de (a) na região 1; (d) idem na região 2; (d) idem na região 3	102
FIG.4.36	Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura da amostra de PETG recozida a 140°C após ataque químico com o reativo permangânico de composição B: (a) vista geral; (b) detalhe da região assinalada em em (a).....	103
FIG.8.3.1	Tempo de retenção para amostra como recebido (0 kGy).	117
FIG.8.3.2	Tempo de retenção para a amostra irradiada com 50kGy.....	117
FIG.8.3.3	Tempo de retenção para a amostra irradiada com 100kGy.....	118
FIG.8.3.4	Tempo de retenção para a amostra irradiada com 150kGy.....	118
FIG.8.3.5	Tempo de retenção para a amostra irradiada com 200kGy.....	119
FIG.8.4.1	Tempo de retenção para a amostra como recebido (0°C).....	120
FIG.8.4.2	Tempo de retenção para a amostra recozida a 140°C.	120
FIG.8.4.3	Tempo de retenção para a amostra recozida a 160°C.	121
FIG.8.4.4	Tempo de retenção para a amostra recozida a 180°C (superfície).	121
FIG.8.4.5	Tempo de retenção para a amostra recozida a 180°C (interior).	122
FIG.8.5.1	Espectro de absorbância para a amostra como recebido (0kGy)...	122
FIG.8.5.2	Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 50kGy.	123
FIG.8.5.3	Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 100kGy. ...	124
FIG.8.5.4	Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 150kGy. ...	124
FIG.8.5.5	Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 200kGy. ...	125
FIG.8.6.1	Espectro de absorbância para a amostra como recebido (0°C).	126
FIG.8.6.2	Espectro de absorbância para a amostra recozida a 140°C.....	126
FIG.8.6.3	Espectro de absorbância para a amostra recozida a 160°C.....	127
FIG.8.6.4	Espectro de absorbância para a amostra recozida a 180°C.....	127
FIG.8.7.1	Curva termogravimétrica com derivada (0kGy).	128
FIG.8.7.2	Curva termogravimétrica com derivada (50kGy)	128
FIG.8.7.3	Curva termogravimétrica com derivada (100kGy)	128
FIG.8.7.4	Curva termogravimétrica com derivada (150kGy)	129

FIG.8.7.5	Curva termogravimétrica com derivada (200kGy)	129
FIG.8.8.1	Curva termogravimétrica com derivada (0°C).....	130
FIG.8.8.2	Curva termogravimétrica com derivada (140°C).....	130
FIG.8.8.3	Curva termogravimétrica com derivada (160°C).....	130
FIG.8.8.4	Curva termogravimétrica com derivada (180°C).....	131
FIG.8.9.1	Curvas de DSC (0kGy).....	132
FIG.8.9.2	Curvas de DSC (50kGy).....	132
FIG.8.9.3	Curvas de DSC (100kGy).....	132
FIG.8.9.4	Curvas de DSC (150kGy).....	133
FIG.8.9.5	Curvas de DSC (200kGy).....	133
FIG.8.10.1	Curvas de DSC (0°C).	134
FIG.8.10.2	Curvas de DSC (140°C).....	134
FIG.8.10.3	Curvas de DSC (160°C).....	134
FIG.8.10.4	Curvas de DSC (180°C).....	135
FIG.8.11.1	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra como recebido (0kGy).	136
FIG.8.11.2	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra radiada a 50kGy.....	136
FIG.8.11.3	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra radiada a 100kGy.	137
FIG.8.11.4	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra radiada a 150kGy.....	137
FIG.8.11.5	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra radiada a 200kGy.....	138
FIG.8.12.1	Difratograma de raios _ X tratado com o programa “Fullprof” para amostra como recebido (0°C).....	139
FIG.8.12.2	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra recozida a 140°C.....	139
FIG.8.12.3	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra recozida a 160°C.....	140
FIG.8.12.4	Difratograma de raios – X tratado com o programa “Fullprof” para amostra recozida a 180°C.....	140
FIG.8.15.1	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (0kGy/longitudinal)	143

FIG.8.15.2	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (50kGy/longitudinal)	143
FIG.8.15.3	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (100kGy/longitudinal)	143
FIG.8.15.4	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (150kGy/longitudinal)	144
FIG.8.15.5	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (200kGy/longitudinal)	144
FIG.8.15.6	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (0kGy/transversal)	144
FIG.8.15.7	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (50kGy/transversal).	145
FIG.8.15.8	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (100kGy/transversal).	145
FIG.8.15.9	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (150kGy/transversal)	145
FIG.8.15.10	Curva tensão-deformação do ensaio de tração (200kGy/transversal)	146
FIG.8.16.1	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (0kGy/longitudinal)	147
FIG.8.16.2	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (50kGy/longitudinal)	147
FIG.8.16.3	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (100kGy/longitudinal)	147
FIG.8.16.4	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (150kGy/longitudinal)	148
FIG.8.16.5	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (200kGy/longitudinal).	148
FIG.8.16.6	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (0kGy/transversal).	148
FIG.8.16.7	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (50kGy/transversal).	149
FIG.8.16.8	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (100kGy/transversal).	149

FIG.8.16.9	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (150kGy/transversal).	149
FIG.8.16.10	Curva tensão-deformação do ensaio de flexão (200kGy/transversal).	150

LISTA DE TABELAS

TAB.2.1	Classificação dos polímeros.	27
TAB.2.2	Tipos de degradação em polímeros (MANO et al, 2005).....	33
TAB.2.3	Efeitos da irradiação gama nas propriedades de materiais poliméricos (MIGUEZ SUAREZ,1999).	35
TAB.2.4	Resistência do PET na presença de agentes químicos (SEYMOUR, 1987).....	43
TAB.3.1	Valores típicos de características comerciais da chapa de PETG tipo	

	SPECTAR COPOLYESTER® com 3mm de espessura (EASTMAN, 2006).....	54
TAB.4.1	Densidade das amostras de PETG, antes e após irradiação gama	67
TAB.4.2	Densidade das amostras de PETG, antes e após recozimento..	68
TAB.4.3	Valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, antes e após irradiação gama.	70
TAB.4.4	Valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, antes e após recozimento.	73
TAB.4.5	Valores de absorbância de bandas características e do índice de oxidação do PETG, antes e após irradiação.	76
TAB.4.6	Valores de absorbância de bandas características e do índice de oxidação do PETG, antes e após recozimento ao ar.	77
TAB.4.7	Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após irradiação.	79
TAB.4.8	Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após recozimento.	81
TAB.4.9	Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG, antes e após irradiação gama (1ª e à 2ª varredura).....	82
tab.4.10	Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG, antes e após recozimento (1ª e à 2ª varredura)	84
TAB.4.11	Grau de cristalinidade por difração de raios-X do PETG, antes e após recozimento.....	87
TAB.4.12	Valores da microdureza Knoop para o PETG, antes e após irradiação.	88
TAB.4.13	Valores da microdureza Knoop para o PETG, antes e após recozimento.....	90
TAB.4.14	Valores da resistência e do alongamento no escoamento (σ_e e A_e) e na ruptura (σ_r e A_e) em tração, antes e após irradiação, conforme o sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal e transversal.	91
TAB.4.15	Resistência à flexão e alongamento para 5% de deformação, antes e após irradiação, conforme o sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal e transversal.....	94
TAB.4.16	Resistência ao impacto, antes e após irradiação, conforme o	

	sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal e transversal	95
TAB.8.1.1	Resultados individuais da densidade absoluta para o PETG radiado.....	115
TAB.8.2.1	Resultados individuais da densidade absoluta para o PETG recozido	116
TAB.8.7.1	Propriedades do ensaio de TG (0kGy).	128
TAB.8.7.2	Propriedades do ensaio de TG (50kGy).	128
TAB.8.7.3	Propriedades do ensaio de TG (100kGy)	128
TAB.8.7.4	Propriedades do ensaio de TG (150kGy).	129
TAB.8.8.5	Propriedades do ensaio de TG (200kGy)	129
TAB.8.8.1	Propriedades do ensaio de TG (0°C).....	130
TAB.8.8.2	Propriedades do ensaio de TG (140°C).....	130
TAB.8.8.3	Propriedades do ensaio de TG (160°C)	130
TAB.8.8.4	Propriedades do ensaio de TG (180°C).....	131
TAB.8.9.1	Propriedades do DSC (0kGy).	132
TAB.8.9.2	Propriedades do DSC (50kGy).	132
TAB.8.9.3	Propriedades do DSC (100kGy)	132
TAB.8.9.4	Propriedades do DSC (150kGy).	133
TAB.8.9.5	Propriedades do DSC (200kGy)	133
TAB.8.10.1	Propriedades do DSC (0°C).....	134
TAB.8.10.2	Propriedades do DSC (140°C).....	134
TAB.8.10.3	Propriedades do DSC (160°C)	134
TAB.8.10.4	Propriedades do DSC (180°C).....	135
TAB.8.13.1	Resultados individuais de ensaio de microdureza para o PETG radiado	141
TAB.8.14.1	Resultados individuais de ensaio de microdureza para o PETG recozido.....	142
TAB.8.15.1	Resistência à tração e alongamento na ruptura (0kGy/longitudinal).143	
TAB.8.15.2	Resistência à tração e alongamento na ruptura (50kGy/longitudinal)	143
TAB.8.15.3	Resistência à tração e alongamento na ruptura (100kGy/longitudinal)	143
TAB.8.15.4	Resistência à tração e alongamento na ruptura	

	(150kGy/longitudinal)	144
TAB.8.15.5	Resistência à tração e alongamento na ruptura (200kGy/longitudinal)	144
TAB.8.15.6	Resistência à tração e alongamento na ruptura (0kGy/transversal)	144
TAB.8.15.7	Resistência à tração e alongamento na ruptura (50kGy/transversal)	145
TAB.8.15.8	Resistência à tração e alongamento na ruptura (100kGy/transversal)	145
TAB.8.15.9	Resistência à tração e alongamento na ruptura (150kGy/transversal)	145
TAB.8.15.10	Resistência à tração e alongamento na ruptura (200kGy/transversal)	146
TAB.8.16.1	Resistência à flexão e alongamento (0kGy) para 5% de deformação.	147
TAB.8.16.2	Resistência à flexão e alongamento (50kGy) para 5% de deformação	147
TAB.8.16.3	Resistência à flexão e alongamento (100kGy) para 5% de deformação	147
TAB.8.16.4	Resistência à flexão e alongamento (150kGy) para 5% de deformação	148
TAB.8.16.5	Resistência à flexão e alongamento (200kGy) para 5% de deformação	148
TAB.8.16.6	Resistência à flexão e alongamento (0kGy) para 5% de deformação.	148
TAB.8.16.7	Resistência à flexão e alongamento (50kGy) para 5% de deformação	149
TAB.8.16.8	Resistência à flexão e alongamento (100kGy) para 5% de deformação	149
TAB.8.16.9	Resistência à flexão e alongamento (150kGy) para 5% de deformação	149
TAB.8.16.10	Resistência à flexão e alongamento (200kGy) para 5% de deformação	150
TAB.8.17.1	Resultados individuais da resistência ao impacto (sentido	

	longitudinal).....	151
TAB.8.17.2	Resultados individuais da resistência ao impacto (sentido transversal)	151

RESUMO

Atualmente, com o mercado cada vez mais competitivo e exigente, torna-se importante avaliar e prever com antecedência, o comportamento físico-químico e mecânico de materiais que trabalham sob condições ambientais agressivas.

Neste trabalho uma chapa comercial de poli(tereftalato de etileno) – glicol, PETG, foi submetida à dois tipos de procedimentos: irradiação gama nas doses de 50kGy, 100kGy, 150kGy e 200kGy e recozimento nas temperaturas de 140°C, 160°C e 180°C.

As modificações produzidas nas propriedades do PETG pela exposição aos agentes ambientais existentes nesses procedimentos (radiação gama e calor), foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (determinação da densidade, determinação do peso molecular, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X), ensaios mecânicos (dureza, tração, flexão e impacto), exame visual e análise microscópica. Os resultados obtidos nesses ensaios foram comparados com os valores das mesmas propriedades determinadas para o material “como recebido”.

Os resultados dos ensaios das amostras irradiadas de PETG, na faixa de doses estudada, mostraram que as propriedades físico-químicas e mecânicas do material foram pouco afetadas pela exposição à radiação gama, confirmando que o copolímero apresenta uma boa resistência à degradação por irradiação.

Os resultados dos ensaios das amostras recozidas de PETG, nas temperaturas estudadas, mostraram que o PETG, quando aquecido e resfriado lentamente, apresenta cristalização e a ocorrência de degradação termo-oxidativa no material, que é mais pronunciada na superfície do que no interior do copolímero.

A análise fractográfica das amostras irradiadas caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no PETG, confirmando os resultados numéricos obtidos nos ensaios de tração e de impacto.

A análise morfológica das amostras recozidas mostrou a existência de domínios cristalinos que apresentam esferulitos dispersos na matriz polimérica, confirmando a ocorrência de cristalização no PETG quando aquecido nas temperaturas estudadas.

ABSTRACT

Actually, for a market more and more competitive and hard to satisfy, it is important evaluate and foresee, in advance, the physical-chemical and mechanical behavior of materials that work under aggressive environmental conditions.

In this work a commercial plate of polyethylene terephthalate glycol (PETG) was submitted to two proceedings: gamma irradiation in doses of 50kGy, 100kGy, 150kGy and 200kGy and annealing in temperatures of 140°C, 160°C and 180°C.

The modifications produced in the PETG properties due to exposure to environmental agents related to these proceedings (gamma radiation and heat), was evaluated by physical-chemical tests (determination of density and molecular weight, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy and X-ray diffraction), mechanical tests (hardness, tension, bending and impact), visual examination and microscopical analysis. The obtained tests results were compared with the values of the same properties in the "as received" material.

The tests results of the irradiated samples, in the studied doses range, showed that the physical-chemical and mechanical properties of the material were small affected by the exposure to gamma radiation, confirming that the copolymer has a good resistance to degradation by irradiation.

The tests results of the annealed samples, in the studied temperatures, showed that the PETG, after heating and slow cooled, presents crystallization and occurrence of thermo-oxidative degradation, that is higher in the surface than in the internal region.

The fractographic analysis of the irradiated samples characterized, successfully, the PETG fracture modes, confirming the numerical results of the tension and impact tests.

The morphologic analysis of the annealed samples showed the existence of crystalline domains with dispersed spherulites in the polymeric matrix, confirming the occurrence of crystallization in the PETG after heating in the studied temperatures.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Desde a antiguidade o homem vem utilizando os recursos naturais para a sua manutenção. Ao longo do tempo e com a necessidade de materiais que suprissem a deficiência de recursos, foram desenvolvidos produtos sintéticos. Dentre estes materiais encontram-se os polímeros que utilizam como matéria-prima base os derivados do petróleo.

A partir da 2ª Guerra Mundial, o estudo dos polímeros foi incentivado, levando ao melhoramento de suas propriedades físico-químicas e mecânicas, permitindo que alcançassem um lugar importante no mercado mundial.

Entre os diversos tipos de materiais poliméricos, o poli(tereftalato de etileno) (PET), por ser matéria-prima para a fabricação de embalagens para bebidas gasosas, é, atualmente, um polímero muito utilizado e provavelmente, um dos mais conhecido pela humanidade fazendo parte do seu dia a dia (HARADA, WIEBECK, 2005).

A tendência atual, na fabricação de garrafas, está direcionada para a utilização de copolímeros de PET, em especial o *poly(ethylene terephthalate)-co-(ethylene isophthalate)*, (PET/PEI), em substituição ao homopolímero, face apresentarem menor cristalinidade, superior ductilidade, melhor processabilidade e melhor transparência. Outros copolímeros de PET, tais como *poly(ethylene terephthalate)-co-(ethylene 2,6-naphthalate)* (PET/PEN) e *poly(ethylene terephthalate)-co-(ethylene 2,5-bis(4-carboxyphenyl) 1,3,4-oxadiazole)*, (PET/PEOD) encontram-se disponíveis comercialmente para serem utilizados em diversas aplicações específicas (AWAJA, PAVEL, 2005). Pode-se destacar, ainda, dentre os copolímeros de PET, o poli(tereftalato de etileno) - glicol [*poly(ethylene co-1,4-cyclohexylene terephthalate)* ou *poly(ethylene terephthalate) glycol*] ou, simplesmente, *poly(ethylene terephthalate) - glycol*], designado, usualmente, como PETG, que, face não se cristalizar nas condições normais de processamento, apresenta uma maior transparência e que é empregado na produção de chapas para, por exemplo, aplicações ao ar livre (HARADA, WIEBECK, 2005; DUPAIX, BOYCE, 2005).

Desta forma, é importante estudar o comportamento destes materiais após

exposição aos agentes ambientais que, ao ocasionar alterações nas propriedades mecânicas, químicas, estéticas e visuais, podem produzir degradação dos mesmos.

1.2. OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da exposição a agentes ambientais, radiação gama e calor, no comportamento mecânico e estrutural do poli(tereftalato de etileno-glicol) (PETG).

O comportamento do material foi avaliado por ensaios físico-químicos (determinação da densidade, determinação do peso molecular, análise termogravimétrica, TG, calorimetria diferencial de varredura, DSC e espectroscopia no infravermelho, FTIR) e mecânicos, realizados antes e após a exposição aos agentes ambientais. As amostras irradiadas foram caracterizadas mecanicamente por meio dos ensaios de dureza, tração, flexão e impacto, enquanto que nas termo-tratadas foi realizado, apenas, o ensaio de dureza.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão apresentados conceitos básicos à compreensão dos capítulos posteriores.

2.1 INTRODUÇÃO A POLÍMEROS

A união de um número elevado de átomos origina uma molécula muito grande, uma macromolécula, que, quando possui uma unidade que se repete em sua estrutura, é denominada polímero. O termo polímero, de origem grega, **poli** (muitos) e **mero** (unidade de repetição), significa, assim, muitas unidades de repetição. Na prática, é comum empregar, mesmo havendo esta distinção, o termo macromolécula para designar um polímero (MANO, 2001, LUCAS et al, 2001, CANEVAROLO Jr., 2004, MARINHO, 2005).

As propriedades físicas dos materiais poliméricos são influenciadas, principalmente, pelo comprimento da molécula, pelo peso molecular e pela cristalinidade. Quanto maior a molécula e, conseqüentemente, o seu peso molecular, menor será a variação nas propriedades do material (CANEVAROLO Jr., 2004).

Para se formar um polímero é necessário que o monômero (molécula simples que dá origem ao polímero), tenha, no mínimo, funcionalidade 2; desta forma, o mesmo poderá reagir (polimerização) com mais dois monômeros e assim, formar a estrutura desejada.

Os polímeros podem apresentar as seguintes estruturas: **linear**, quando a cadeia não possui ramificações; **ramificada**, quando a cadeia possui segmentos, ou seja, ramificações da cadeia e **reticulada**, quando as cadeias estão unidas formando uma rede (MANO, 2001).

2.1.1 FORÇAS MOLECULARES

As ligações existentes entre os meros da cadeia de um material polimérico são ligações primárias fortes ou intramoleculares, que podem ser de um dos seguintes tipos: iônica ou eletrovalente, coordenada, metálica e covalente.

As existentes entre as cadeias, ramificações e grupos laterais, são ligações secundárias fracas ou intermoleculares, podendo ser: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e ponte de hidrogênio.

2.1.2 CLASSIFICAÇÃO

Os polímeros podem ser classificados segundo diversos critérios, um dos quais é apresentado na Tabela 2.1 (MANO, 2001).

TAB. 2.1 - Classificação dos polímeros

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	Natural Sintético
Número de meros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero de adição Polímero de condensação Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster etc.
Encadeamento da cadeia polimérica	Seqüência cabeça-cauda Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos na cadeia polimérica	Seqüência cis Seqüência trans
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico Termorrígido
Comportamento mecânico	Borracha ou elastômero Plástico Fibra

2.1.3 PESO MOLECULAR

Os polímeros se caracterizam por apresentar cadeias longas; quanto maior o tamanho da cadeia, maior é o peso molecular. Na polimerização, onde as macromoléculas são sintetizadas a partir de pequenas moléculas, nem todas as

cadeias poliméricas irão crescer com o mesmo comprimento. Em consequência, os polímeros apresentam uma distribuição no comprimento das cadeias ou dos pesos moleculares. Na grande maioria dos polímeros industriais, o peso molecular (PM) se encontra entre 10^4 e 10^6 ; sendo que os polímeros de baixo peso molecular, abaixo de 10^4 , são denominados oligômeros.

As propriedades dos polímeros que, de uma maneira geral, são influenciadas pelo peso molecular, variando de uma maneira assintótica, conforme ilustrado na Figura 2.1 (MANO, 1991). Em baixos pesos moleculares ocorre uma significativa variação nas propriedades, mas, à medida que aumenta o peso molecular, ocorre uma menor variação.

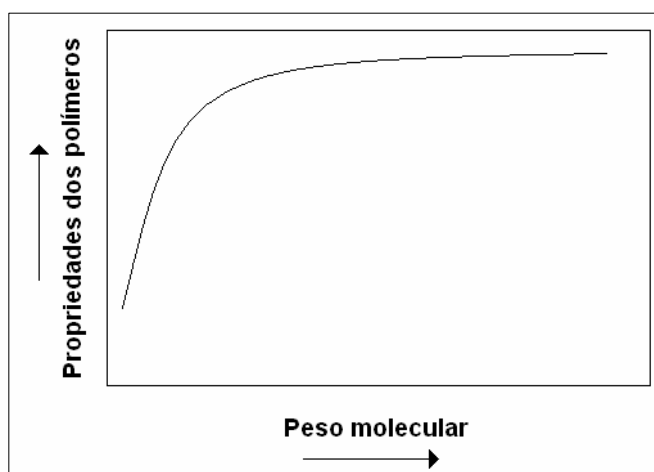


FIG. 2.1 - Variação das propriedades dos polímeros em função do peso molecular (MANO, 1991)

2.1.4 ESTRUTURA MOLECULAR NO ESTADO SÓLIDO

Os polímeros, conforme o modo de empacotamento das cadeias macromoleculares, podem ser cristalinos, quando a massa sólida se apresenta ordenada, regular e repetitiva, ou amorfos, se desordenada. Todavia, como os polímeros são formados por grandes cadeias moleculares, os arranjos atômicos são muito complexos. O grau de cristalinidade de um determinado polímero, quando resfriado da fusão, vai depender da taxa de resfriamento e da configuração da cadeia. Para se atingir uma situação de equilíbrio, onde os segmentos poliméricos assumam conformações favoráveis à obtenção de estruturas repetidas, ordenadas e regulares, é necessário certo tempo. Desta maneira é praticamente impossível a

ocorrência de uma estrutura 100% cristalina; na realidade, regiões cristalinas convivem com regiões amorfas e, em conseqüência, os polímeros são semicristalinos. Em contrapartida existem polímeros inteiramente amorfos.

Várias teorias têm sido propostas para descrever a morfologia de polímeros semicristalinos, existindo, atualmente, dois modelos básicos:

- a) Modelo da micela franjada: é o modelo mais antigo e mais simples, onde a estrutura semicristalina é considerada constituída de cristalitos pequenos dispersos em uma matriz amorfa. É utilizado para descrever a morfologia de polímeros com uma cristalinidade muito baixa.
- b) Modelo das cadeias dobradas: é o que tem, atualmente, a maior aceitação. Neste modelo as cadeias moleculares estão dobradas sobre si mesmas, entre as lamelas e orientadas perpendicularmente às mesmas (MANO, 2001).

No resfriamento a partir do estado fundido de um polímero cristalizável ocorre a formação, na matriz, de vários pontos individuais de nucleação. De acordo com as condições de cristalização esses núcleos podem crescer de forma radial, formando os esferulitos, com vários tamanhos e perfeições, ou pode ser favorecido um crescimento axial dando origem aos axialitos (MANO, 2001, CANEVAROLO Jr., 2004).

Os polímeros formados por meros de estrutura quimicamente complexa apresentam baixa susceptibilidade para a formação de cristais, enquanto que, uma estrutura polimérica mais simples, como o polietileno, favorece a formação de cristais. Diversos outros fatores podem afetar a cristalinidade dos polímeros, dos quais podem ser destacados os seguintes: linearidade da cadeia, taticidade, polaridade, rigidez da cadeia e existência de impurezas (CANEVAROLO Jr., 2004).

2.1.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS

Os polímeros apresentam uma característica muito importante que é sua viscoelasticidade, ou seja, são viscosos como os líquidos e, ao mesmo tempo, elásticos como os sólidos Hookeanos. O comportamento viscoelástico depende da estrutura molecular; a porção elástica depende dos ângulos e distâncias

interatômicas, enquanto que a fração viscosa ou plástica é influenciada pelo atrito e escoamento das moléculas (CANEVAROLO Jr., 2004).

Em uma sollicitação elástica ocorre um deslocamento dos ângulos e das distâncias entre os átomos, o que permite uma certa deformação elástica na direção da tensão aplicada. Pode existir um pequeno deslocamento das moléculas adjacentes, que será “freado” pelas ligações secundárias ou de Van de Waals. Em uma sollicitação plástica o mecanismo de deformação é mais complexo. Neste caso, conforme mostrado na Figura 2.2, de uma maneira esquemática, o polímero, que na sua situação inicial é constituído de lamelas com cadeias dobradas unidas por uma região amorfa (1) apresenta durante a sollicitação as seguintes modificações na sua estrutura macromolecular: as cadeias amorfas se alongam pelo deslizamento de uma cadeia sobre a outra (2); com a continuação da aplicação da sollicitação, as lamelas se alinham seguindo a direção de carregamento (3); ocorre a separação de segmentos de blocos (4); e, por fim, os segmentos de bloco e as cadeias se orientam com o eixo da sollicitação (5) (CALLISTER, 2002).

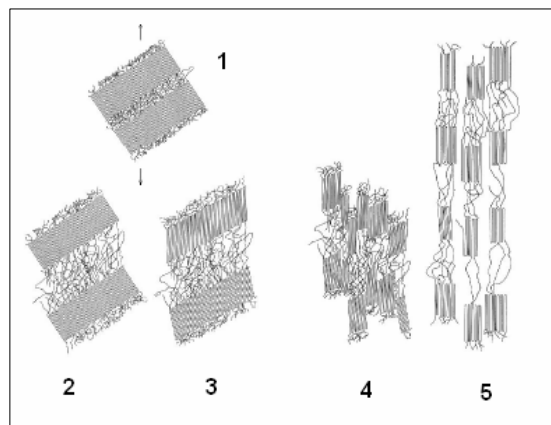


FIG. 2.2 - Mecanismo de deformação plástica (CALLISTER, 2002)

O comportamento mecânico dos materiais poliméricos é caracterizado pelas suas propriedades mecânicas, tais como, módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência à flexão, ao impacto, alongamento etc. Na Figura 2.3 estão mostrados, por meio de curvas tensão-deformação, os comportamentos típicos dos polímeros. Na curva **A**, o material fratura quando ainda está se deformando elasticamente, o que é típico de um polímero frágil. A curva **B**, onde o material apresenta deformação elástica seguida de deformação plástica, representa o comportamento de um material plástico. Na curva **C** observa-se o comportamento

característico dos elastômeros, que apresentam um elevado alongamento até atingirem a ruptura.

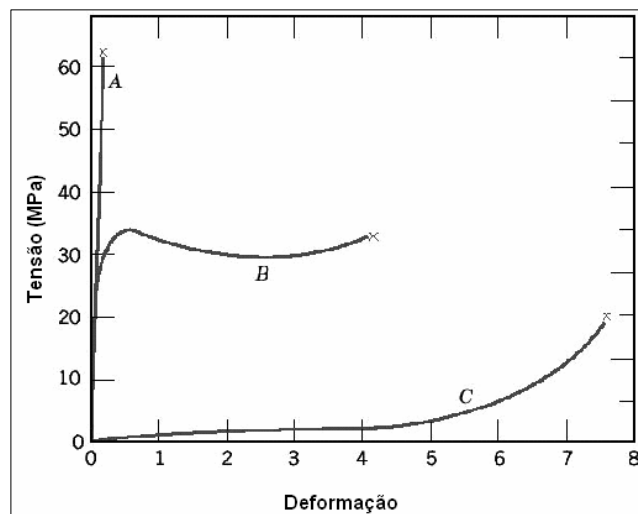


FIG. 2.3 - Curvas tensão x deformação (CALLISTER, 2002)

2.1.6. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO CARACTERÍSTICAS

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do material. Esta mobilidade depende da agitação dos átomos nas moléculas e, em conseqüência, da temperatura, pois a agitação varia diretamente com a temperatura do material. Nos polímeros, as temperaturas de transição mais importantes são: de transição vítrea, de fusão cristalina e de cristalização.

A temperatura de transição vítrea T_g é aquela em que as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade (mudança de conformação). Abaixo da T_g , o polímero não possui energia interna suficiente para o deslocamento das cadeias, estando no estado vítreo, apresentando-se duro, rígido e quebradiço (CANEVAROLO Jr., 2004).

A temperatura de fusão cristalina (T_m), na realidade um valor médio, é onde, no aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Em conseqüência, esta transição só deve ser considerada para os polímeros semicristalinos, pois os polímeros amorfos não possuem fase cristalina.

Diversos fatores interferem nessas transições, T_g e T_m , dentre os quais podem ser citados: rigidez da cadeia principal, polaridade, grupo lateral, simetria e massa molecular. A variação do volume específico, que mede o volume total das cadeias poliméricas, é uma maneira conveniente para de determinar praticamente estas duas temperaturas. A Figura 2.4 mostra, de uma maneira esquemática, a variação do volume considerando que os polímeros são divididos em apenas dois grandes grupos, amorfos e cristalinos (CANEVAROLO Jr., 2004).

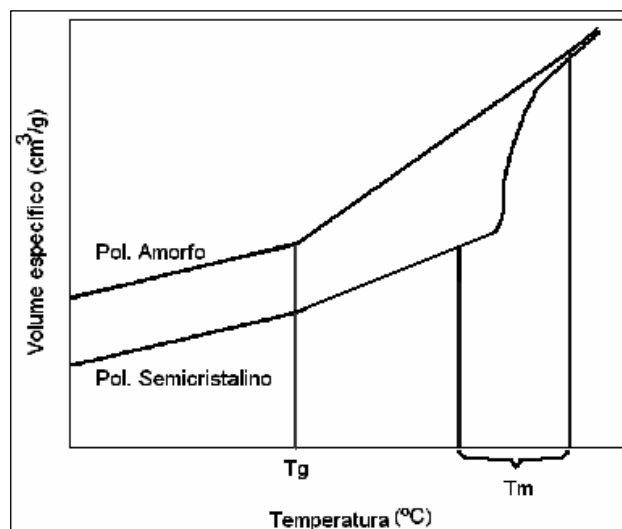


FIG. 2.4 - Variação do volume com a temperatura, com indicação da T_g e da T_m .
(CANEVAROLO Jr., 2004)

2.2 DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS (SCHNABEL, 1982)

2.2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os materiais metálicos e os poliméricos apresentam diferentes mecanismos de deterioração. Nos metais a deterioração é, normalmente, de natureza eletroquímica, enquanto que nos polímeros é devida, principalmente, a fenômenos físico-químicos. Assim, a deterioração nos metais é designada como corrosão, enquanto que nos polímeros é conhecida como degradação.

A degradação em polímeros está associada a mudanças que ocorrem nas propriedades desses materiais causadas, normalmente, por reações químicas que produzem cisões da cadeia macromolecular dos mesmos. Essas reações podem ser iniciadas pela presença de diversos agentes ambientais, podendo ocorrer no

processamento, na estocagem, sua utilização etc. Os tipos de degradação podem ser classificados de acordo com o agente responsável pela modificação do polímero conforme apresentado na Tabela 2.2 (MANO et al, 2005).

TAB. 2.2 - Tipos de degradação em polímeros (MANO et al, 2005)

Tipo de degradação	Agente	Exemplos
Fotodegradação	Radiação luminosa	Luz solar (UV próximo e visível)
Termodegradação	Calor	Sol, vulcões
Degradação química	Ar (oxidação)	Atmosfera, ventos
	Água (hidrólise)	Chuva, mares, rios
	Produtos químicos	Ácidos, bases, solventes
Biodegradação	Microrganismos (enzimas)	Bactérias e fungos
	Seres inferiores	Insetos e roedores
	Seres superiores	Seres humanos
Degradação mecânica	Forças de cisalhamento	Processamento de plásticos
	Usinagem	
Radiações ionizantes (alta energia)	Radiação corpuscular	Nêutrons, elétrons, produtos de fissão nuclear
	Radiação eletromagnética	Raios X, raios gama

2.2.2 EFEITO DAS RADIAÇÕES IONIZANTES

A expressão radiação de alta energia ou radiação ionizante compreende todos os tipos de radiação que têm um nível de energia quântica ou cinética muito superior ao da energia de ligação atômica.

O interesse pelo estudo dos efeitos das radiações começou à época da 2ª Guerra Mundial, durante os trabalhos de desenvolvimento dos primeiros reatores nucleares. Nesta época, pesquisadores constataram que os nêutrons produzidos no processo de fissão poderiam deslocar átomos de suas posições de equilíbrio na estrutura cristalina dos sólidos, mesmo distantes do combustível nuclear. Como conseqüência, os materiais de engenharia apresentavam efeitos desastrosos prejudicando propriedades importantes para o projeto e a construção dos reatores nucleares (MIGUEZ SUAREZ, 1999).

O uso industrial de polímeros que ficam expostos, no campo estrutural, mecânico, elétrico e óptico, aos efeitos de algum tipo de radiação vem crescendo ao longo dos tempos, pois a irradiação ionizante tem encontrado diversas aplicações, tais como, preservação de alimentos, esterilização de produtos médicos-odontológicos, modificação de polímeros etc. (HNATOWICH, 2005, LIU et al, 2000, BUTTAFAVA et al, 2002, JEON et al, 2004, MOURA et al, 2004).

A radiação de alta energia é geralmente dividida em dois grupos: a radiação corpuscular, devida às partículas energéticas (nêutrons, íons, elétrons, fragmentos de fissão etc.), e a radiação eletromagnética, em que estão incluídas todas as radiações que apresentam oscilações elétricas e magnéticas, as quais são ondas que se propagam com a mesma velocidade e se diferenciam somente pelo seu comprimento de onda (raios-X, raios gama etc) (MIGUEZ SUAREZ, 1999).

Raios X e raios gama são radiações de elevada energia, com comprimento de onda muito pequeno, abaixo de 1\AA , possuindo um poder de penetração muito elevado. Ao contrário da degradação por exposição à radiação ultravioleta (UV) ou à luz visível, as radiações ionizantes não são absorvidas especificamente por grupos cromóforos e sim via interação com os núcleos de átomos e nuvens de elétrons em volta deles. Essa interação leva a danos no material, pois desloca os átomos da sua posição de equilíbrio. A quantidade e intensidade vão depender do tipo e da estrutura do material, assim como do nível da exposição (MIGUEZ SUAREZ, 1999).

A irradiação produz cisão das cadeias poliméricas, criação de radicais livres, formação de gases e produtos de baixo peso molecular, liberação de produtos gasosos, reticulação etc. (HNATOWICH et al, 2005, LIU et al, 2000, BUTTAFAVA et al, 2002). Os processos de cisão e reticulação das cadeias podem ocorrer simultaneamente acompanhados de mudanças na estrutura e nas propriedades físico-químicas dos polímeros (MOURA et al, 2004). O nível de degradação depende da estrutura química de cada material polimérico, sendo maior quando a exposição é realizada na presença de oxigênio (BUTTAFAVA et al, 2002).

A degradação por exposição às radiações ionizantes modifica o peso molecular, alterando as propriedades mecânicas, podendo levar a perda de transparência, amarelamento, microfissuramento, fragilização etc. A Tabela 2.3 apresenta alguns efeitos da irradiação gama nas propriedades de materiais poliméricos.

Entretanto, o equilíbrio entre reticulação e cisão pode, em alguns casos, permitir a obtenção de novas propriedades e, conseqüentemente, novas aplicações para o

material polimérico (MIGUEZ SUAREZ et al, 2001).

TAB. 2.3 - Efeitos da irradiação gama nas propriedades de materiais poliméricos
(MIGUEZ SUAREZ,1999)

PROPRIEDADE	RETICULAÇÃO	CISÃO
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Solubilidade	Diminui	Aumenta

A caracterização dos efeitos da irradiação gama nos polímeros pode ser realizada de várias maneiras: determinação do peso molecular, determinação do percentual de gel formado ou de inchamento, análise do comportamento mecânico, espectroscopia no infravermelho, análise microestrutural etc.

Os fenômenos de cisão e reticulação são muito usados como indicadores de degradação. Uma das maneiras para quantificar esses fenômenos é a determinação do percentual de gel ou do inchamento do material. A quantidade de gel indica o grau de reticulação do material, ao mesmo tempo em que o polímero degradado apresenta menor inchamento, pois o material reticulado, ao oferecer maiores dificuldades para a difusão do solvente, tem um menor aumento de volume devido a uma menor penetração do solvente na estrutura polimérica.

Na Figura 2.5 é mostrado, para uma amostra de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE), a variação dos percentuais de gel (Figura 2.5a) e de inchamento (Figura 2.5b) com o aumento da dose de radiação gama. Observa-se que, quanto maior a dose, maior a porcentagem de gel e menor o inchamento (ELZUBAIR et al., 2003).

Outra maneira seria observar o comportamento mecânico do material, identificando o modo de fratura, dúctil ou frágil. Na Figura 2.6 observa-se que o alongamento dos corpos de prova diminui com o aumento da dose, indicando uma redução na plasticidade aumento na fragilidade do polímero com o aumento da dose de radiação. Verifica-se, também, que as superfícies de fratura ficam mais planas,

mostrando a ocorrência de uma transição dúctil-frágil na plasticidade (MIGUEZ SUAREZ , MANO, 2001).

De uma maneira geral pode ocorrer aumento na resistência mecânica de polímeros expostos a doses relativamente baixas de radiação gama. Todavia, com o aumento da dose esses polímeros podem se tornar duros e frágeis.

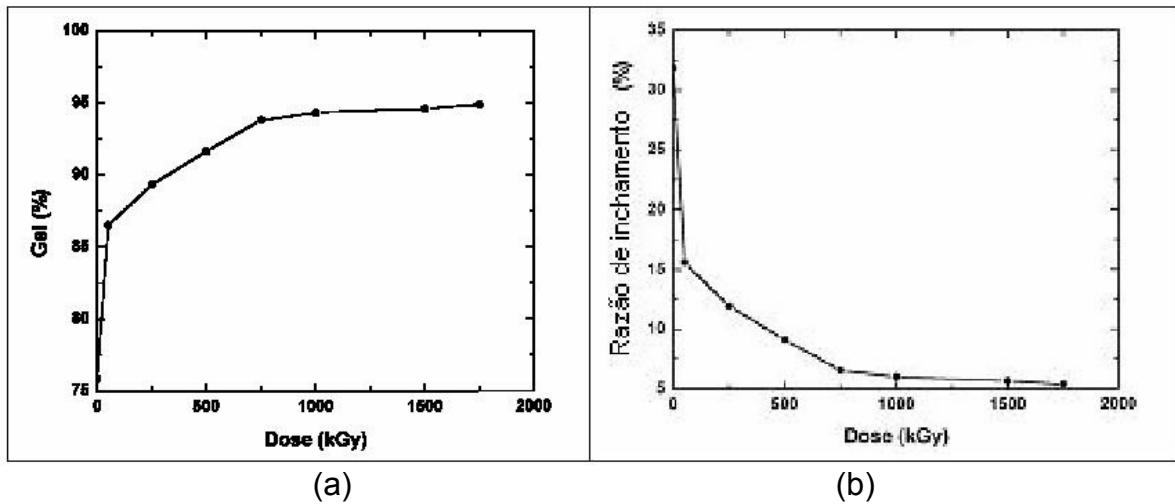


FIG. 2.5 - Variação da percentagem de gel (a) e da razão de inchamento (b), em função da dose de radiação gama para o UHMWPE (ELZUBAIR et al., 2003)

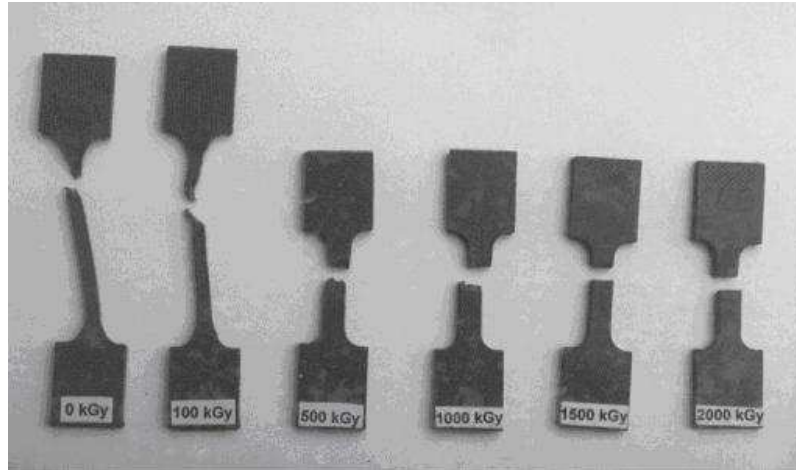


FIG. 2.6 - Influência da dose de radiação gama no alongamento em tração de mistura 75/25 LDPE/HDPE reciclados (MIGUEZ SUAREZ, MANO, 2001)

2.3 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

O poli(tereftalato de etileno), PET, é um polímero sintético, termoplástico de engenharia, pertencente à família dos poliésteres apresentando, na sua cadeia principal, o grupo éster conforme mostrado na Figura 2.7.

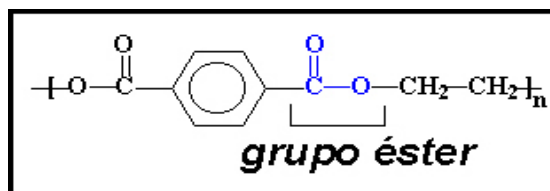


FIG. 2.7 - Unidade repetitiva do PET, no detalhe o grupo funcional éster

O PET apresenta uma combinação única de propriedades tais como: boa transparência, alta resistência ao impacto, estabilidade dimensional ao calor excelente, propriedades elétricas e é auto-extinguível à chama.

O PET foi obtido, em 1941, pelos pesquisadores ingleses Whinfield e Dickson, e os trabalhos de desenvolvimento, em laboratórios dos EUA e da Europa, foram inicialmente direcionados para aplicações têxteis. A sua produção em larga escala ocorreu a partir dos anos 50 e, no início dos anos 70, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens, sendo, atualmente, conhecido mundialmente pela sua utilização na fabricação de garrafas de refrigerantes. No Brasil, o PET surgiu em 1988 em utilizações semelhantes às do resto do mundo, primeiramente na indústria

têxtil e, a partir de 1993, passou a ter forte expressão no mercado de embalagens. Atualmente, o principal mercado para o PET é o de garrafas para bebidas carbonatadas, pois o seu uso, em lugar do vidro, traz inúmeras vantagens, incluindo menor peso, maior resistência ao impacto e menor custo de transporte. Possui aplicações altamente diversificadas, em face de apresentar cristalinidade variável e propriedades facilmente controladas pelos processos de fabricação (ABIPET, 2005).

O PET apresenta cadeia linear e heterogênea, tendo densidade entre 1,33 e 1,40 g/cm³. Apresenta um peso molecular variando entre 12000 e 40000, com uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ em torno de 0,65dl/g. O PET utilizado na fabricação de embalagens sopradas (garrafas) deve ter peso molecular acima de 30000g/mol e $[\eta]$ superior a 0,74dl/g. Na produção de fibras industriais, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do PET deve ser, aproximadamente, de 1,0dl/g.

O PET, quanto ao método de preparação, é um polímero de condensação. O processo de síntese se dá com a presença de um diácido e de um diálcool dando origem a um termoplástico de cadeia linear. A polimerização do PET ocorre em duas etapas envolvendo os monômeros ácido tereftalático (TPA) e etilenoglicol (EG) (NASCIMENTO, 2003).

A primeira etapa pode ser executada a partir de duas diferentes reações. Na primeira reação, que é de esterificação, o TPA reage com o EG em temperatura de 240°C a 260°C e pressão entre 300 e 500kPa, obtendo-se um intermediário de baixo peso molecular, tereftalato de bis-hidroxi-etileno (BHET) (Figura 2.8). Na segunda, que é uma reação de policondensação do tereftalato de dimetila (DMT), entre 150°C e 220°C e 100 kPa, produzindo, também, o BHET.

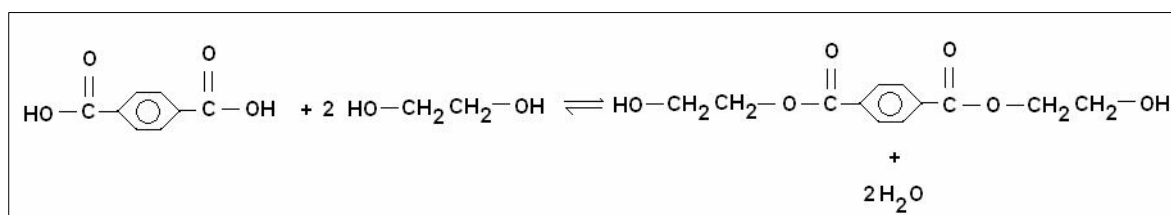


FIG. 2.8 - Reação de esterificação do ácido tereftálico com etileno glicol

(NASCIMENTO, 2003)

Na segunda etapa acontece o processo de policondensação do BHET, obtendo-se um PET de baixo peso molecular, destinado para aplicações que não exigem alto peso molecular ou com uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ adequada para fibras (Figura

2.9).

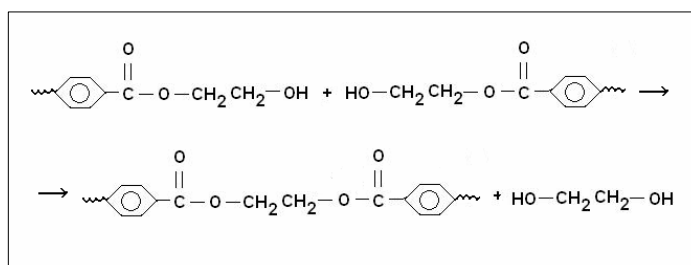


FIG. 2.9 - Reação de transesterificação do tereftalato de dimetila

(NASCIMENTO, 2003)

Durante a formação do polímero ocorrem reações químicas, etapa por etapa, de onde é gerado um subproduto de menor peso molecular, água ou um álcool simples como metanol (CH_3OH). A polimerização do PET depende da quantidade relativa dos dois monômeros, donde, uma vez que um dos dois tenha se esgotado o processo é interrompido.

Para a produção de PET com alto peso molecular pode ser necessário um processo de polimerização no estado sólido (AWAJA, PAVEL, 2005).

O PET é semicristalino, tendo um grau de cristalinidade variável, que atinge, no máximo, 70%. A célula unitária do PET é triclínica, os três lados e os três ângulos são diferentes, tendo seguintes parâmetros de rede: **$a = 4,56\text{Å}$; $b = 5,94\text{Å}$; $c = 10,75\text{Å}$ e $\alpha = 98,5^\circ$; $\beta = 118^\circ$; $\gamma = 112^\circ$.**

No PET, em face da cadeia linear, não existem, praticamente, restrições ao alinhamento das cadeias, o que facilita a sua cristalização. Todavia, a recristalização demanda muito tempo, pois a sua velocidade de cristalização é muito baixa. A taxa de resfriamento deve ser muito lenta para que haja tempo suficiente para que ocorra o alinhamento das cadeias poliméricas, umas em relação às outras, permitindo que sejam alcançados valores substancialmente elevados para o grau de cristalinidade. Assim, o PET, quando resfriado rapidamente do estado fundido, é um material amorfo, porém, para menores taxas de resfriamento ocorre a formação de núcleos cristalinos dando origem a uma estrutura semicristalina. No polímero ocorre o agrupamento dos cristais lamelares em forma de placas juntamente com regiões amorfas, com formatos esféricos, os esferulitos. Estes núcleos cristalinos podem ser observados microscopicamente após um ataque químico adequado (SAWYER, GRUBB, 1994).

Existem, ainda, discussões a respeito da nano-estrutura do PET, que tem sido explicada ser constituída por lamelas separadas por regiões amorfas ou por lamelas homoganeamente distribuídas. Em adição às regiões amorfas móveis e às regiões cristalinas, tem sido sugerido, ainda, a existência de um terceiro domínio, uma fração amorfa rígida (*rigid amorphous fraction, RAF*) (FLORES et al, 2005).

O aumento da temperatura de recozimento facilita a organização da fase amorfa, aumentando o grau de cristalinidade. Na Figura 2.10, estão mostrados difratogramas de raios-X de amostras de PET com temperaturas de recozimento crescentes, onde se pode observar que a cristalinidade do PET aumenta para maiores valores em função da temperatura de recozimento.

De acordo com o grau de cristalinidade, o PET pode variar de transparente até opaco; transparente quando amorfo, translúcido quando parcialmente cristalino e opaco quando altamente cristalino. Na Figura 2.11 a transparência do PET é comparada para três graus de cristalinidade, gerados a partir de diferentes temperaturas de tratamento.

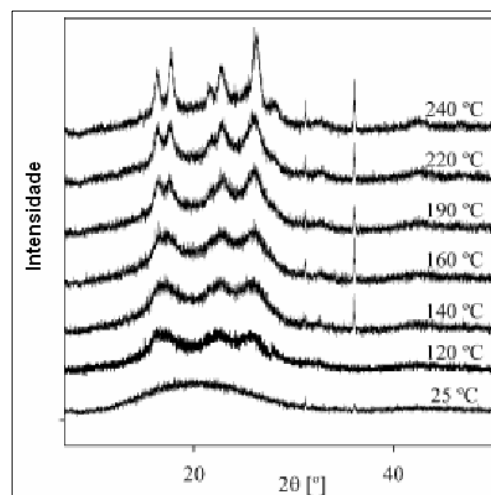


FIG. 2.10 - Difratogramas de raios-X em amostras de PET após recozimento em diferentes temperaturas (FLORES et al, 2005)

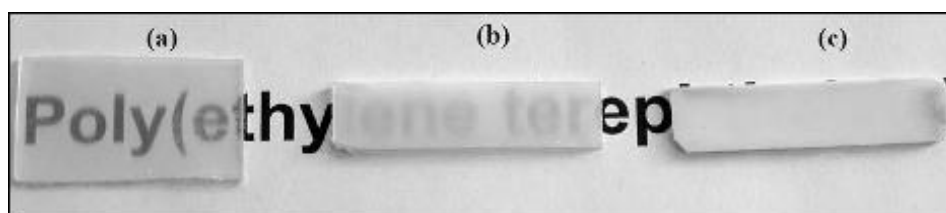


FIG 2.11 - Variação da transparência do PET com cristalinidades produzidas com diferentes temperaturas de tratamento: (a) 255°C, (b) 259°C e (c) 270°C

(ROJANAPITAYAKORN, 2005)

O PET apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre 68°C e 74°C e uma temperatura de fusão cristalina (T_m) entre 250°C e 270°C. A temperatura de distorção ao calor, que avalia a adequação do material às condições de serviço, está entre 60°C e 90 °C e o coeficiente de expansão térmica, que avalia a sensibilidade dos materiais às variações de temperatura, é igual, aproximadamente, à $0,5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$.

Na Figura 2.12 é mostrada, para uma amostra de PET pós-consumo, a curva calorimétrica obtida por calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde podem ser identificados os valores da T_g , da T_m e da temperatura de cristalização (T_c).

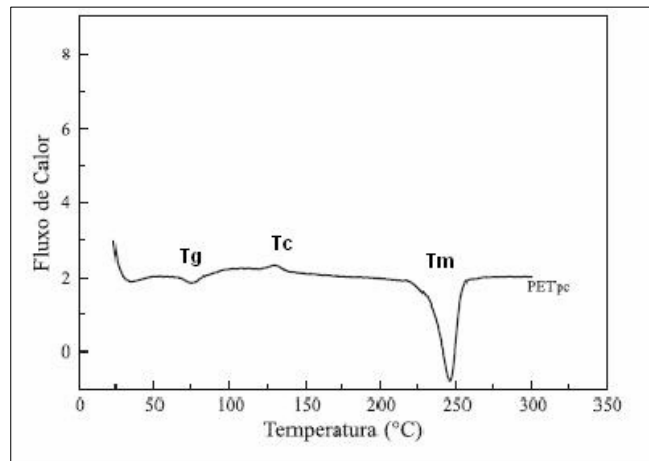
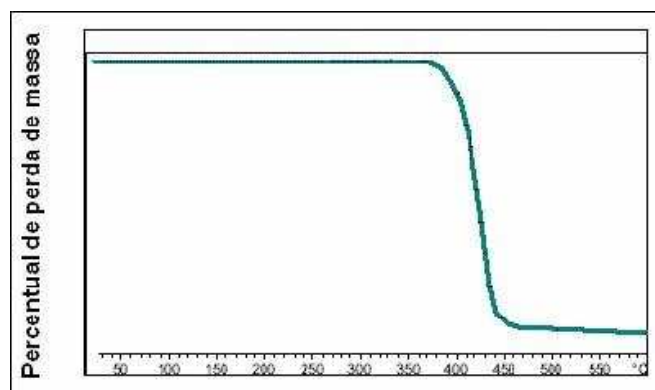


FIG. 2.12 - Curva calorimétrica por DSC para uma amostra de PET pós-consumo (ALONSO et al, 2005)

Na Figura 2.13 é apresentada uma curva de análise termogravimétrica (TG) de uma amostra de 100% PET, onde se verifica que a degradação térmica ocorre na faixa de temperaturas de 350°C à 400°C.

FIG. 2.13 - Curva termogravimétrica por TG para uma amostra de 100% PET



(BANDI et al, 2005)

A Figura 2.14 é um espectro de infravermelho do PET, onde podem ser identificados os grupos funcionais característicos: 730 cm^{-1} , relativo a substituição “para” do anel aromático, conjugado com a carbonila; 980 cm^{-1} , grupo O-CH₂; faixas 1175 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} , indicativas de substituição 1,4 na estrutura do anel aromático; 1270 cm^{-1} , grupo éster C(O)-O; 1720 cm^{-1} , indica a presença do grupo carbonila C = O; 2800 cm^{-1} , grupo C – O; 2860 cm^{-1} e 2960 cm^{-1} , indica o estiramento C – H alifático, a presença do 3060 cm^{-1} grupo C – H do anel aromático e 3560 cm^{-1} que está referido a unidade absorvida (ZOHDY, 2005; HOLLANDY, HAY, 2001).

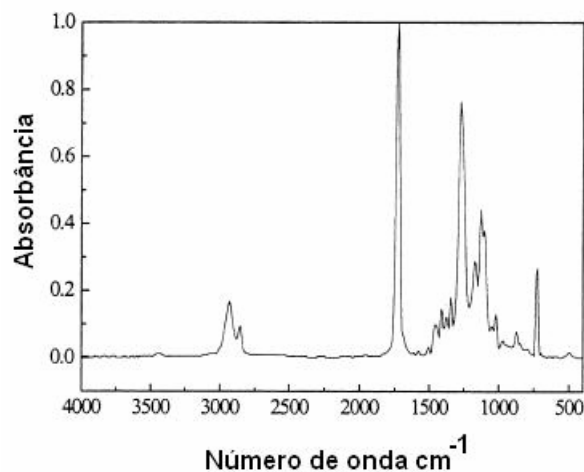


FIG. 2.14 – Espectro no infravermelho para uma amostra de PET
(HOLLANDY, HAY, 2001)

As propriedades do PET dependem do seu grau de cristalinidade que pode ser modificado pelas diversas transformações que podem ocorrer no processamento, no recozimento, no estiramento etc. Em consequência, as propriedades do PET, dependendo do seu estado ou da sua estrutura, podem variar, podendo-se destacar que uma maior cristalinidade confere ao PET maior rigidez, menor resistência ao impacto, maior resistência térmica e menor transparência.

As propriedades mecânicas do PET são influenciadas, como nos demais polímeros, pelo peso molecular e pela cristalinidade. As propriedades, em especial a tenacidade, dependem, ainda, se o material é isotrópico (sem orientação) ou se possui uma orientação (textura) preferencial. Assim, as propriedades do PET,

quando medidas no sentido da orientação da estrutura, são excelentes, mas o material, quando isotrópico, pode apresentar-se frágil e quebradiço. O PET apresenta uma resistência à tração variando entre 48,3 e 72,4MPa e um alongamento na ruptura entre 30 e 300%. O seu módulo de elasticidade varia de 2,76 a 4,14GPa. A resistência à compressão varia de 60 a 86MPa e a resistência ao impacto, com entalhe, está entre 4 e 6 kgf.mm/mm.

Em relação à degradação química, os poliésteres em geral e o PET em particular são resistentes à água, ácidos, bases fracas, álcoois, cetonas, éteres, hidrocarbonetos alifáticos e alifáticos clorados a temperatura ambiente. Na presença de soluções alcalinas, o grupo funcional éster pode ser fortemente atacado. Solventes altamente polares podem ser prejudiciais as interações intermoleculares da ponte de hidrogênio. A Tabela 2.4 apresenta a resistência do PET na presença de diversos agentes químicos (SEYMOUR, 1987).

TAB. 2.4 - Resistência do PET na presença de agentes químicos (SEYMOUR, 1987)

Agente químico	Resistência
Ácidos não-oxidantes (H ₂ SO ₄ , 20%)	Satisfatória
Ácidos não-oxidantes (HNO ₃ , 10%)	Questionável
Soluções salinas aquosas (NaCl)	Satisfatória
Álcalis aquosos (NaOH)	Satisfatória
Solventes polares (C ₂ H ₅ OH)	Satisfatória
Solventes não-polares (C ₆ H ₆)	Satisfatória

O PET apresenta uma elevada resistência à oxidação, pois é um polímero saturado sem ligações duplas ou triplas. É susceptível à degradação oxidativa e à degradação térmica, na presença de umidade (água) e/ou ar (oxigênio), ocorrendo quebra de cadeias, redução do peso molecular e gerando, geralmente, acetaldeído como um subproduto.

O PET degrada sob a ação de raios ultravioleta (UV), ocorrendo a cisão das cadeias em três pontos do esqueleto macromolecular conforme mostrado na Figura 2.15 (FAGERBURG, 2002). Sempre que o material for trabalhar sujeito à ocorrência de foto-oxidação proveniente da exposição ao sol deve-se adicionar estabilizantes ao PET para melhorar a sua resistência à radiação UV.

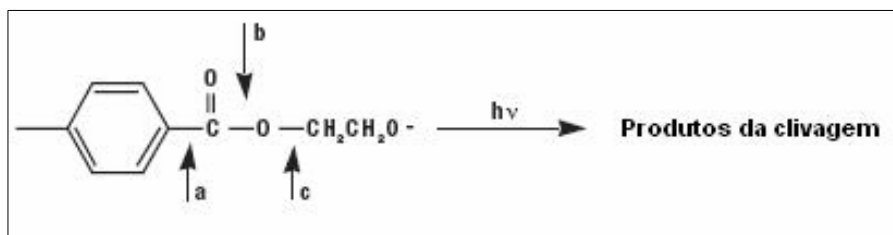


FIG. 2.15 - Pontos de cisão das cadeias do PET devido à exposição às radiações ultravioleta (FAGERBURG, 2002)

A presença de anéis aromáticos na cadeia do PET, que são capazes de dispersar a energia da radiação ionizante, melhoram a resistência à irradiação do polímero. A exposição à radiação gama induz mudanças na morfologia do PET devido à ocorrência de cisão das cadeias com redução do peso molecular e aumento na cristalinidade. O PET apresenta uma degradação severa somente quando irradiado em doses superiores a 30MGy (BUTTAFAVA et al, 2002).

O PET, exposto à radiação gama em doses entre 0 e 200kGy, apresenta cisão de cadeias e redução do peso molecular. Em baixas doses, de 5 a 10kGy, ocorre aumento na viscosidade intrínseca e no peso molecular. Verifica-se que a degradação é mais expressiva em doses iguais ou maiores do que 60kGy, pois nesta faixa de dose, o segmento alifático, sendo menos resistente que o aromático, leva ao rompimento da cadeia (JEON et al, 2004).

O PET, quando irradiado na presença de argônio (Ar) mostra modificações na superfície do material, quebra de ligações e formação de grupos terminais alquino e de ligações C=C, ocorrendo, para uma dose de radiação por volta de 40 MGy, uma significativa perda na cristalinidade ou transformação amorfa. As cisões das cadeias ocorrem nas posições “para” do anel benzênico, -C=O e C-O (LIU et al, 2000).

O PET, quando comparado com outros polímeros (HDPE, PP, PS, PVC), apresenta maior estabilidade às radiações, mesmo quando irradiado na dose de 60kGy, em virtude da presença de anéis aromáticos na cadeia. Tendo em vista que o alongamento na ruptura é a propriedade mais sensível aos efeitos da radiação, sugere-se que esta propriedade seja usada como parâmetro para a análise da degradação (MOURA et al, 2004, GOULAS et al, 2004).

Foi verificado que a capacidade de isolamento elétrico do PET decresce com o aumento da dose de irradiação, conforme mostrado na Figura 2.16 (ZAHARESCU, CIUPRIMA, 2005).

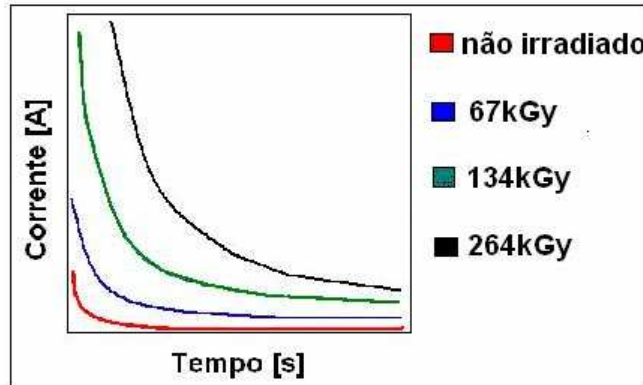


FIG. 2.16 - Variação da corrente com a dose e o tempo de radiação para amostras de PET (ZAHARESCU, CIUPRIMA, 2005)

O PET é levemente atacado por fungos e bactérias, o que, devido à extração de pequenos segmentos de moléculas do polímero, pode produzir degradação biológica.

O PET é higroscópico, podendo absorver cerca de 0,03% de umidade. A permeabilidade aos gases e vapores é muito baixa no PET, sendo este um dos principais motivos da sua aplicação na fabricação de embalagens. Esta propriedade pode ser melhorada com a incorporação de aditivos durante o processamento.

O PET pode sofrer degradação térmica e térmica oxidativa entre 377°C e 477°C, podendo apresentar até 80% de perda de massa, através de decomposição randômica das ligações ester. Na degradação podem ser gerados diversos subprodutos, tais como: aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos, cetonas, ésteres, etc (URBANOVÁ et al, 2006, GIRIJA et al, 2005).

Um outro fator importante a se considerar na degradação térmica do PET é a existência de dietileno glicol (DEG) na estrutura, seja adicionado no processo, ou produzido, por exemplo, durante a irradiação gama (Figura 2.17).

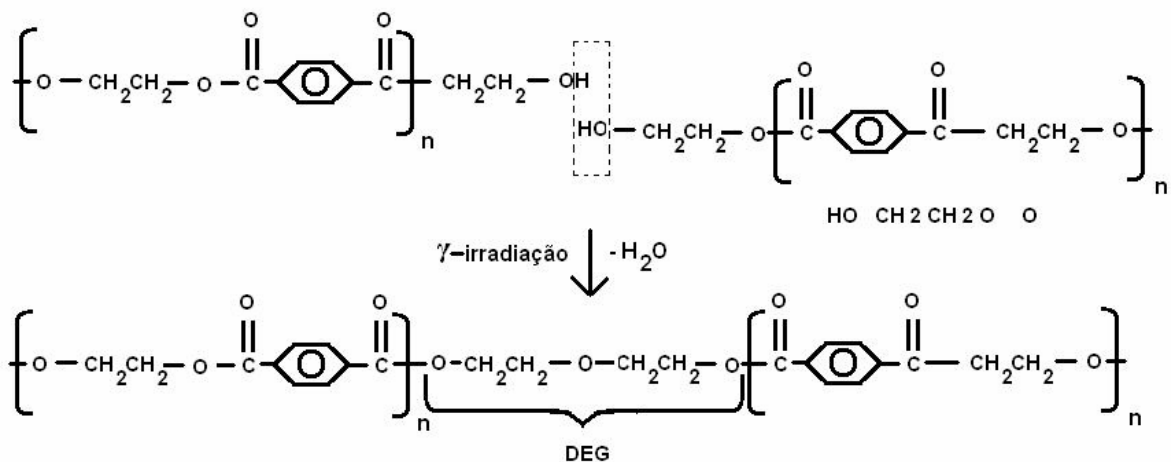


FIG. 2.17 - Mecanismo proposto para formação de DEG na exposição a baixas doses de radiação gama (JEON et al, 2004)

Este segmento vem sendo apontado como um ponto fraco na degradação térmica e na térmica oxidativa do PET (LECOMTE, LIGGAT, 2005). Um exemplo é o PDEGT, poli(dietileno tereftalato glicol), que, devido possuir dietileno glicol (DEG) na estrutura, é sensível à degradação termo-oxidativa, degradando-se em uma temperatura inferior a do PET.

As degradações, térmica e térmica oxidativa, do PET a 160°C foram comparadas usando-se um composto modelo do PET, o dibenzoato de etileno (*ethylene dibenzoate*, EDB), considerando-se dois mecanismos reacionais, um para termodegradação e outro para a termo-oxidação (BOTELHO et al, 2001). Na termodegradação, Figura 2.18, ocorre a formação dos compostos (A) e (B), que são subprodutos comuns na termodegradação de compostos modelo de PET. Entretanto, o aparecimento do composto (D1), dibenzoato de butileno, que não é um subproduto comum neste caso, é possivelmente explicado pelo passo (3) da reação, onde ocorre cisão homolítica do éster, seguido por dimerização, passo (5), formando, então, o dibenzoato de butileno (BOTELHO et al, 2001).

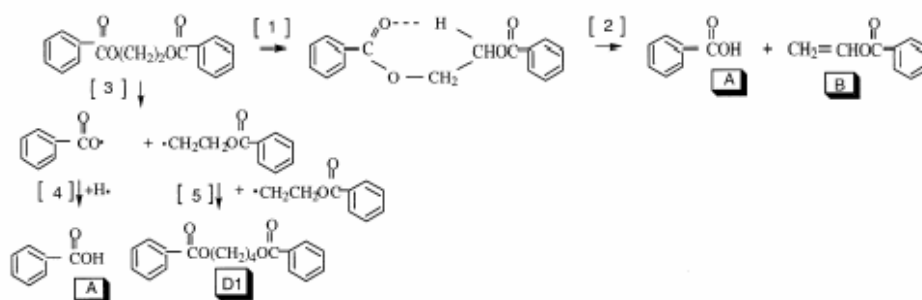


FIG. 2.18 - Temodegradação proposta para o PET usando EDB
(BOTELHO et al, 2001)

Na termo-oxidação, Figura 2.19, como a formação de hidroperóxidos é instável, ocorre liberação de um radical hidroxila (passo 9). O radical formado pode ligar-se a um hidrogênio, levando a formação do composto (E1), ou, sofrer clivagem homolítica da ligação éster C – O, formando benzoila e aldeído (passo 11). De acordo com (BOTELHO et al, 2001), o aldeído por ser instável, não foi detectado, possivelmente é oxidado, formando o composto (C1). Também foi detectado a formação de CO₂ (passo 18), este por sua vez leva à formação de um radical alquila, que é oxidado a ácido benzóico (passo 19 a 23). No decorrer da degradação, pode ocorrer reação entre os grupos terminais hidroxílicos e carboxílicos, reestruturando as cadeias de PET, mantendo certo grau de polimerização (DUARTE et al, 2003).

No processo de degradação podem ocorrer mudanças de cor na superfície e no interior de amostras de PET, tendo sido observado, por meio de um estudo sobre degradação termo-oxidativa a 280°C (CIOLACO et al, 2006), que a mudança inicial na cor do polímero ocorre devido a hidroxilação do anel tereftalato e que esta variação pode ser intensificada pela ação de grupos carbonila cromóforos.

Os produtos a base de PET podem ser manufaturados por todos os processos de conformação. No seu processamento o polímero deve ser seco antes de ser transformado, não devendo conter mais do que 0,01% de água. Foi verificado que a geração de acetaldeído, durante o processamento, não é o responsável pela mudança de cor no material (BANDI et al, 2004). O poli(tereftalato de etileno), PET, apresenta uma grande quantidade de aplicações, podendo-se destacar as seguintes: suporte de filme metálico para estampagem em plásticos, filmes e placas para radiografia, fibras têxteis, carcaças de bombas, componentes elétricos, interior de fornos de micro-ondas, frascos de refrigerantes gaseificados, mantas para filtros industriais etc.

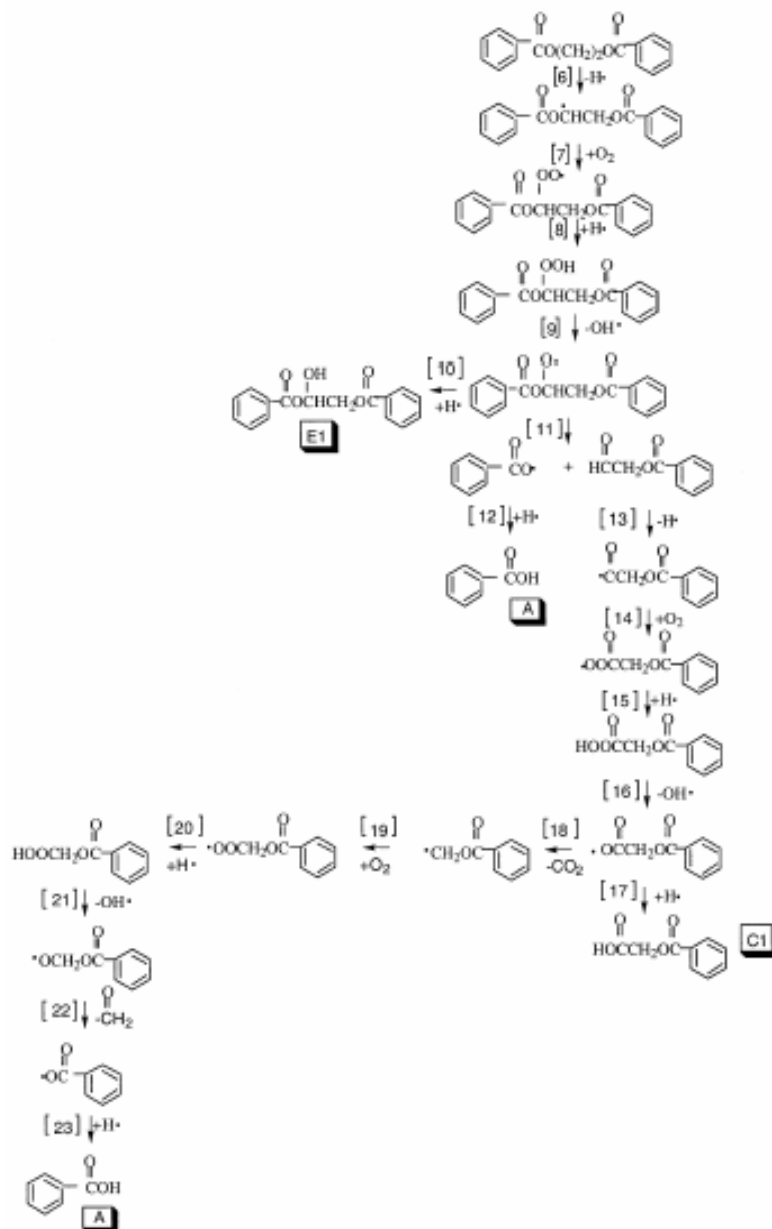


FIG. 2.19 - Termo-oxidação proposta para o PET usando EBD (BOTELHO et al, 2001)

A esterilização de produtos médico-farmacêuticos pode ser feita por exposição à radiação gama ao ar, na temperatura ambiente, em doses de até 50kGy, dependendo da legislação do país onde é realizada. A irradiação gama é, também, utilizada para a preservação de alimentos, que são esterilizados, pré-embalados, em doses que variam entre 20 e 45kGy. Na pasteurização de alimentos são empregadas doses de 2 a 10kGy de radiação gama (GOULAS et al, 2004).

2.4 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - GLICOL (PETG)

O poli(tereftalato de etileno) - glicol (PETG) é um copolímero aleatório e amorfo do PET, que resulta da policondensação do ácido tereftalático e do etilenoglicol com o agente de copolimerização 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), (DUPAIX, BOYCE, 2005), formando o copolímero esquematizado na Figura 2.20 (GROSSETÊTE et al, 1999).

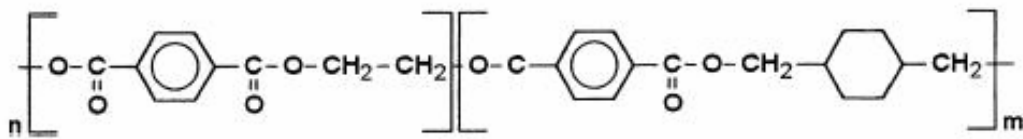


FIG. 2.20 - Copolímero PETG (GROSSETÊTE et al, 1999)

O PETG possui um peso molecular numérico médio em torno de 26000 (SAMIOS, KALFOGLOU, 2000; PAPADOPOULOU, KALFOGLOU, 1997).

O PETG apresenta propriedades, tais como aparência visual, temperatura de transição vítrea, comportamento na deformação e solubilidade, semelhantes às do PET (DUPAIX, BOYCE, 2005). A grande diferença entre os dois materiais está relacionada com a capacidade do PET, quando submetido aos efeitos de deformação nas temperaturas de processamento, apresentar cristalização, que, nestas condições, é quase impossível ocorrer no PETG. Para explicar este comportamento foram analisados três filmes de PET, um sem tratamento superficial, outro tratado com descarga corona e o terceiro com uma camada superficial de PETG com espessura de, aproximadamente, 0,4 mm (PINTO et al, 1999). Foi verificado que o filme recoberto com PETG apresentava a menor cristalinidade, devido à presença do ciclohexanodimetanol (CHDM), que gera impedimento estérico, ocasionando uma composição amorfa.

O recozimento aumenta o grau de cristalinidade do PETG, por volta de 11%, sendo bem menor do que para o PET tratado nas mesmas condições (DUPAIX, BOYCE, 2005, Yu et al, 2002). Foi observado que ambos os materiais desenvolvem, sob deformação, uma quantidade significativa de fase amorfa rígida, 35% para o PET e 25% para o PETG. Após a formação dessa mesofase ocorre a cristalização do PET que atinge 40% de cristalinidade, enquanto que o PETG só alcança 3% de

cristalinidade (KATTAN et al, 2002 citado em DUPAIX, BOYCE, 2005).

O PETG apresenta elevada transparência, que pode atingir 90%, e alto brilho (*gloss*). O PETG apresenta alta rigidez, dureza, tenacidade e resistência ao impacto, não fraturando, normalmente, quando são utilizados corpos de prova de impacto não entalhados.

O PETG apresenta modificações macromoleculares semelhantes às observadas no PET após exposição, nas mesmas condições, às radiações (GROSSETETE et al, 2000). O PETG, quando exposto ao tempo (*outdoor exposure*), apresenta variações na coloração e na resistência ao impacto. O PETG não é recomendado para ser usado em aplicações que envolvam exposição ao tempo mais demorada, pois apresenta grande variação na cor (Figura 2.21.a) e ocorrência de transição dúctil-frágil na tenacidade (Figura 2.21.b) após exposição, por três meses, ao ambiente com luz solar (ultravioleta) (FAGERBURG, 2002).

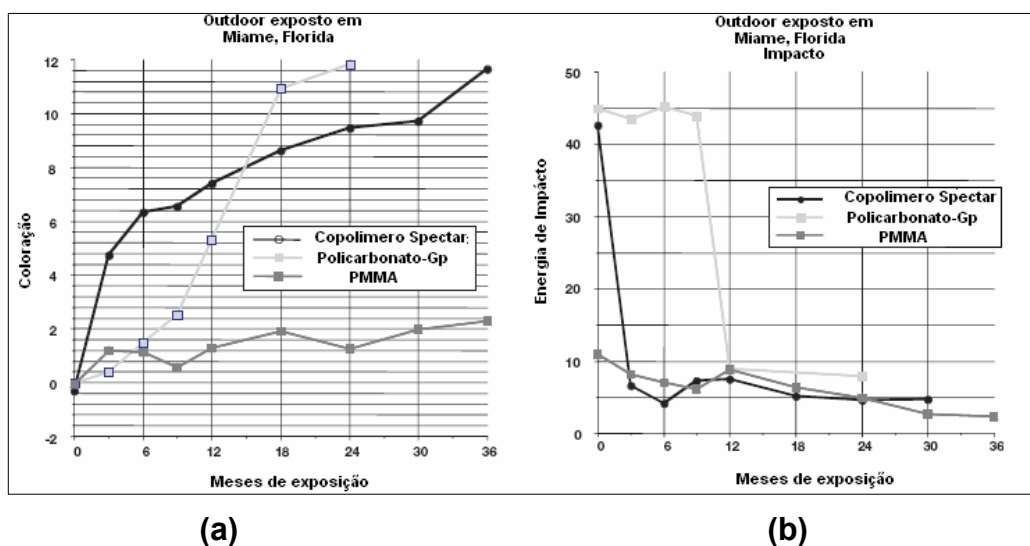


FIG 2.21 - Variação em propriedades do poli(tereftalato de etileno – glicol) (PETG) após exposição ao tempo: (a) coloração; (b) energia de impacto (FAGERBURG, 2002)

O PETG após exposição, no vácuo, à radiação ultravioleta (UV) apresenta um aumento na densidade óptica, nos mesmos níveis que os observados para o PET irradiado nestas mesmas condições (Figura 2.22).

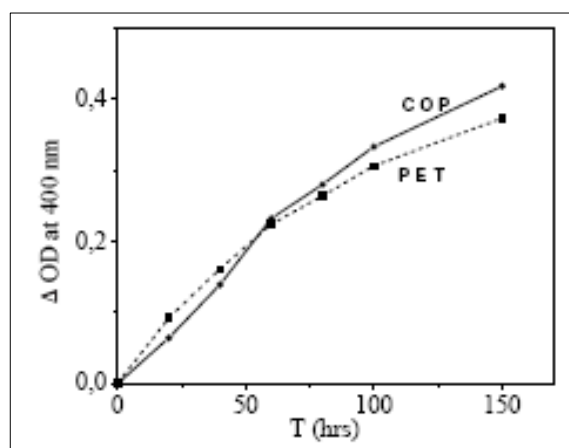


FIG. 2.22 - Variação da densidade óptica, em 400nm, em função do tempo de irradiação para o para PET e o PETG (COP) (GROSSETETE et al, 2000)

A cristalização do PETG pode ser alcançada pela adição de agentes de nucleação; a adição de um copoliéster de cristal líquido (*liquid crystalline copolyester*, LCP) ao PETG, durante o processamento, permitiu a sua cristalização (HWANG et al, 1998). Na Figura 2.23 estão mostradas curvas calorimétricas por DSC do PET puro e de suas misturas com LCP, onde se observa o aumento gradativo dos picos de cristalização e de fusão com o aumento da concentração de LCP.

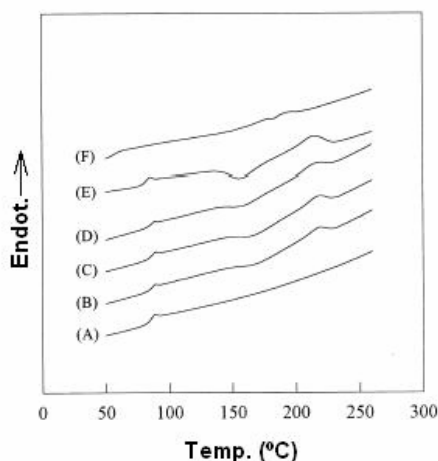


FIG. 2.23 - Curvas calorimétricas por DSC de misturas PET/LCP: (A) 100/0 (B) 95/5, (C) 90/10, (D) 80/20, (E) 70/30, (F) 0/100 (HWANG et al, 1998)

O PETG apresenta resistências ao calor, mecânica ou química, semelhantes as do PET. Todavia, quando aquecidos próximo de 90°C, o PETG tem menor resistência mecânica que o PET devido ao processo de cristalização que ocorre na

matriz desse material e que não acontece no PETG (DUPAIX, BOYCE, 2005).

O PETG possui uma boa resistência química, sendo resistente a soluções aquosas diluídas de ácidos, bases e sais, hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, óleos e produtos químicos mais comuns. Apresenta dissolução ou inchamento quando imerso em hidrocarbonetos halogenados ou aromáticos e em cetonas.

O PETG é empregado na fabricação de produtos que necessitam de alta transparência. O uso do PETG está direcionado para a produção de grandes placas termicamente formadas, onde o PET, por apresentar uma aparência opaca indesejável no final do processamento, não é utilizado (DUPAIX, et al, 2005). As chapas de PETG encontram aplicação em produtos para os quais se deseja transparência, facilidade de deformação, boa resistência química, resistência ao impacto superior etc.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os equipamentos, materiais e métodos utilizados nesta Dissertação de Mestrado

estão abordados mais detalhadamente nos itens subseqüentes.

3.1 EQUIPAMENTOS

Além de aparelhagem e vidraria comuns aos laboratórios de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Analisador térmico marca Shimadzu, série TA-50, modelo TGA-50H, controlado por computador ⁽³⁾;
- Calorímetro de varredura diferencial marca Shimadzu, série TA-50, modelo DSC-60, controlado por computador ⁽³⁾;
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) composto por uma bomba Waters 510 Pump, um detector de índice de refração diferencial Waters 410 e conjunto de colunas marca Shodex, modelo GPC HFIP: 800P (coluna de proteção, com tamanho dos poros não especificado pelo fabricante), 805 (500Å de porosidade) e 803 (100Å de porosidade) ⁽²⁾;
- Difratorômetro de raios-X marca Rigaku modelo Miniflex ⁽²⁾;
- Espectrômetro no infravermelho marca Nicolet, modelo Protege ⁽³⁾;
- Evaporador marca Balzers, modelo FC9496 ⁽¹⁾;
- Irradiador industrial marca MDS Nordion, modelo JS7500, dotado de uma fonte de ⁶⁰Co ⁽⁴⁾;
- Máquina de ensaio por impacto marca CEAST®, modelo Resil Impactor, com 4 escalas de energia (E = 1, 2, 4, e 5J) ⁽²⁾;
- Máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 10000, com capacidade de 10t, controlada por computador ⁽¹⁾;
- Microdurômetro marca Buehler, modelo Micromet 2003 ⁽¹⁾;
- Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 5800LV ⁽¹⁾.

(1) Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro, RJ.

(2) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

(3) Centro Tecnológico do Exército - CTEEx, Rio de Janeiro, RJ.

(4) Empresa Brasileira de Radiações Ltda. - EMBRARAD, Cotia, SP.

3.2 MATERIAL EMPREGADO

Foi estudada uma amostra de poli(tereftalato de etileno) - glicol (PETG), um copolímero da policondensação entre o ácido tereftalático e do etileno glicol com o agentes de copolimerização 1,4-ciclohexanodipropanol. O material, sob a forma de uma chapa comercial com dimensões de 2000mmx1000mmx2mm, marca SPECTAR COPOLYESTER® da Eastman Chemical Company (USA), adquirida no comércio do Rio de Janeiro, RJ (Casa do Acrílico).

A Tabela 3.1 apresenta algumas características comerciais do material estudado (EASTMAN, 2006).

TAB. 3.1 - Valores típicos de características comerciais da chapa de PETG tipo SPECTAR COPOLYESTER® com 3mm de espessura (EASTMAN, 2006)

Propriedades	Norma ASTM	Valores típicos
Resistência a tração [MPa]	D 638	26
Módulo de elasticidade em tração [MPa]	D 638	2200
Módulo de elasticidade em flexão [MPa]	D 790	2100
Dureza Rockwell R	D 785	115
Resistência ao impacto em 23°C [J/m]	D 256	88
Resistência ao impacto em 0°C [J/m]	D 256	66
Resistência ao impacto em -30°C [J/m]	D 256	39
Absorção de água [imersão por 24 horas]	D 570	0,2%

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS

No trabalho foram empregadas 2 (dois) diferentes tipos de amostras, fabricadas de acordo com o seguinte:

- a) **Amostras Tipo 1:** corpos de prova para os ensaios mecânicos com dimensões especificadas nas normas ASTM aplicáveis a cada tipo de ensaio e que foram fabricados por usinagem mecânica, segundo as direções longitudinal e transversal da chapa de PETG “como recebido”. Este grupo de amostras foi exposto a 4 (quatro) diferentes doses de radiação gama. Em consequência, neste grupo, as amostras foram divididas em 5 (cinco) subgrupos, um “não irradiado” e 4 (quatro) “irradiados”.
- b) **Amostras Tipo 2:** corpos de prova sob a forma de placas de seção retangular,

com dimensões aproximadas de 30mmx20mmx2mm, obtidas por corte mecânico a frio da chapa de PETG “como recebido”. Este grupo foi submetido a um recozimento em 3 (três) diferentes temperaturas de tratamento. Assim, neste grupo, as amostras foram divididas em 4 subgrupos, um “não tratado” e 3 (três) “recozidos”.

3.4 IRRADIAÇÃO GAMA

As amostras **Tipo 1**, corpos de prova para os ensaios mecânicos, foram irradiados ao ar, na temperatura ambiente, em um equipamento industrial dotado de uma fonte de ^{60}Co , em uma taxa de dose média de 2,5 kGy/h (setembro de 2006). As amostras receberam as seguintes doses totais de radiação gama: 50kGy, 100kGy, 150kGy e 200kGy, que foram escolhidas considerando os valores apresentados na literatura pesquisada (BUTTAFAVA et al, 2002, JEON et al, 2004).

A FIG. 3.1 apresenta uma visão geral esquemática da instalação de irradiação da Empresa Brasileira de Radiações Ltda. - EMBRARAD, local de realização da irradiação gama.

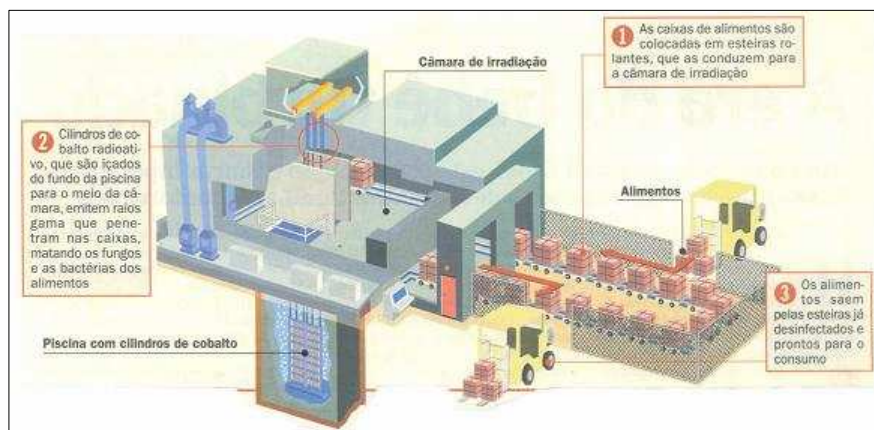


FIG. 3.1 -

Visão

geral esquemática da instalação de irradiação

Foram irradiados 10 corpos de prova de cada ensaio mecânico (dureza, tração, flexão e impacto), 5 longitudinais e 5 transversais, por dose de radiação gama.

3.5 RECOZIMENTO

As amostras **Tipo 2**, placas de seção retangular, foram recozidas em uma estufa

com aeração forçada, marca ERZIINGER Indústria e Comércio Ltda., nas temperaturas de 140°C, 160°C e 180°C, por 24 horas. Estas temperaturas de recozimento foram selecionadas considerando os valores encontrados na literatura (FLORES, 2005).

No recozimento as placas foram colocadas no interior de um recipiente de vidro, posicionadas na horizontal de tal modo que apenas uma de suas superfícies ficasse exposta ao ar, ficando a superfície oposta em contato com a base do recipiente. Este procedimento foi realizado em virtude de se ter observado que as amostras, quando colocadas na vertical, para que todas as suas duas superfícies tivessem contato com o ar, se tornavam fluidas e escoavam para a parte inferior do forno.

Foram tratados 8 corpos de prova para cada temperatura de recozimento.

3.6 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO E DE CARACTERIZAÇÃO

A avaliação e a caracterização das modificações produzidas no desempenho do PETG, pela irradiação gama e pelo recozimento, foram realizadas utilizando-se exame visual, ensaios físico-químicos, ensaios mecânicos e análise microscópica, adequados à análise de materiais poliméricos.

3.6.1 EXAME VISUAL

Foi realizado um exame visual com o auxílio de uma lente com aumento de 10x, procurando-se identificar possíveis alterações no copolímero causadas pela irradiação gama e pelo recozimento, tais como alterações no aspecto superficial, na cor, na transparência etc.

3.6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química teve como objetivo verificar a ocorrência de alterações estruturais no PETG, em face da sua exposição à radiação gama e ao recozimento. Foram empregados os seguintes ensaios: determinação da densidade, determinação do peso molecular, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e

difração de raios-X (XRD).

3.6.2.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A determinação da densidade foi realizada de acordo com a norma ASTM D792 método B (NORMA ASTM D792 – 91), utilizando-se um picnômetro, antes e após irradiação gama e recozimento. Foram empregadas amostras sob a forma de pó obtido pela raspagem das superfícies dos corpos de prova. A densidade (ρ) foi calculada pela equação:

$$\rho = a / (b+a-m) \quad \text{EQ. 3.1}$$

onde:

- ✓ a = massa, em mg, do copolímero;
- ✓ b = massa, em mg, do picnômetro com água; e
- ✓ m = massa, em mg, do picnômetro com água mais a da amostra.

Os resultados obtidos representam a média de 3 (três) determinações.

3.6.2.2 DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

Os pesos moleculares médios das amostras de PETG, antes e após irradiação e recozimento, foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) empregando-se um sistema cromatográfico marca Waters modelo 410 com um conjunto de colunas marca Shodex, na temperatura ambiente, utilizando-se 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropanol, HFIP, como solvente e como fase móvel (eluyente). Em cada análise foi injetada 100 μ l de uma solução de 6mg de PETG em 3ml de HFIP (2mg/ml) à uma vazão de 1ml/min. O peso molecular numérico médio (\overline{M}_n) e o peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w) foram calculados com o auxílio da curva de calibração construída a partir de padrões monodispersos de poli(metacrilato de metila) (PMMA), utilizando um programa computacional. Foi determinada, também, a polidispersão, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, das amostras a partir dos valores de \overline{M}_n e de \overline{M}_w .

3.6.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro marca Nicolet, modelo Protege, na região entre

4000cm⁻¹ e 400cm⁻¹, empregando-se filmes obtidos pela técnica da pastilha de KBr e um detetor DTGS, na temperatura ambiente. Os espectros de IR, em absorbância, foram obtidos, antes e após irradiação gama e recozimento, com resolução de 4cm⁻¹ e 50 varreduras em cada ensaio, tendo sido processados em um gerenciador de dados Perkin-Elmer (IRDM).

Os filmes do PETG foram fabricados conforme o seguinte procedimento:

- a) 150mg de limalhas de PETG foram adicionadas à 3ml de 1,1,2,2-tetracloroetano;
- b) a solução foi aquecida a 80°C até a completa solubilização da porção sólida;
- c) a solução foi espalhada sobre uma pastilha de KBr; e
- d) o filme foi formado pela evaporação do solvente em estufa a uma temperatura de 50°C.

A degradação apresentada pelo PETG e resultante da irradiação gama e do recozimento, foi acompanhada medindo-se o índice de oxidação (IO) que representa a variação da quantidade de grupos carbonila não voláteis presentes. O IO foi calculado através da relação entre a intensidade do “pico” de absorção em 1720cm⁻¹ referente à vibração de estiramento da carbonila, e a intensidade do “pico” de absorção em 730 cm⁻¹, relativo a substituição “para” do anel aromático, conjugado com a carbonila (URBANOVÁ et al, 2006).

$$IO = A (1720) / A (730) \quad \text{EQ. 3.2}$$

onde:

A (1720) = altura do “pico” referente à absorção em 1720cm⁻¹

A (730) = altura do “pico” referente à absorção em 730cm⁻¹

3.6.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50H, dispondo de um par termoeletrico de cromel-alumel e de um sistema computadorizado de análise. A calibração do termopar foi realizada com alumel (T_m = 163°C), níquel (T_m = 354°C) e perkallooy (T_m = 596°C). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas de 30°C a 700°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20ml/min, na velocidade de 10°C/min.

Foi determinada a temperatura de decomposição, tomando-se como início da degradação o pico de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (TGA).

3.6.2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo DSC-60, calibrado com índio, tendo um sistema computadorizado de análise, de acordo com a norma ASTM D3417 (NORMA ASTM D3417-99). As amostras, colocadas em cadinhos de alumínio e pesando cerca de 10mg, foram submetidas, sob atmosfera de nitrogênio, a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de 30°C até 300°C, na velocidade de 10 °C/min.

Foi determinada, para cada condição do PETG, a temperatura de transição vítrea (T_g), considerando-se a transição observada na curva calorimétrica conforme recomendado na norma ASTM D3418 (NORMA ASTM D3418 - 03).

3.6.2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Rigaku miniflex, empregando-se a técnica de espalhamento a altos ângulos (WAXD). O difratograma foi obtido com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), 30 kV e 15 mA, em uma varredura contínua 2θ , no intervalo angular de 2° a 50°, com incrementos (*steps*) de 0,05°. Foi usado o programa "FULLPROF" (FULLPROF, 2006) para separar a banda amorfa dos picos cristalinos. Foi determinado o grau de cristalinidade, X_c , do material, antes e após irradiação gama e recozimento, considerando a seguinte fórmula:

$$X_c = [L_c / (L_c + L_a)] \quad \text{EQ. 3.3}$$

onde:

L_c = somatório das áreas das reflexões cristalinas

L_a = área do halo amorfo

3.6.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Na caracterização mecânica procurou-se verificar a influência da exposição à radiação gama e do recozimento nas propriedades mecânicas do PETG.

A caracterização mecânica foi realizada antes e após exposição aos agentes ambientais; as amostras **Tipo 1**, foram avaliadas por meio de ensaios de dureza,

tração, flexão e impacto, enquanto que nas amostras do **Tipo 2** só foi aplicado o ensaio de dureza. A análise fratógráfrica por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como uma técnica de apoio, procurando-se confirmar os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

3.6.3.1 MICRODUREZA KNOOP

O ensaio de microdureza Knoop foi realizado, na temperatura ambiente, em um microdurômetro Buehler, modelo Micromet 2003, segundo a norma ASTM E384 (NORMA ASTM E384-05a), utilizando-se a carga de 10g.

Foram realizadas 5 (cinco) impressões por condição, calculando-se um valor médio de dureza para cada condição. As impressões de dureza, nas amostras **Tipo 1**, foram feitas nas extremidades dos corpos de prova de flexão, enquanto que, nas amostras **Tipo 2**, as impressões foram distribuídas uniformemente ao longo das superfícies dos corpos de prova.

3.6.3.2 TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL10000, segundo a norma ASTM D638M (NORMA ASTM D638M - 93). Os corpos de prova (CP's), ajustados ao tipo M-III, foram fabricados por usinagem mecânicas a partir da placa “como recebida” (Figura 3.2).

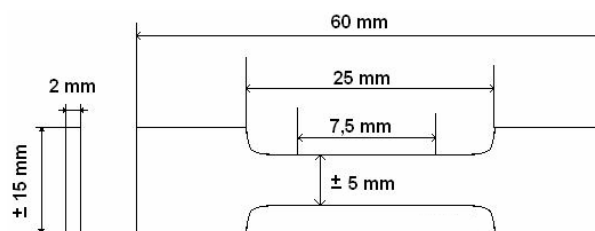


FIG. 3.2 - Configuração do corpo de prova de tração tipo M-III

Foram testados, na velocidade de 10 mm/min, 5 (cinco) corpos de prova, por direção e condição, totalizando 10 (dez) por dose e um total de 50 (cinquenta) ensaios, determinando-se, em cada um, a resistência a tração e o alongamento, no escoamento e na ruptura.

3.6.3.3 FLEXÃO

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado, na temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL10000, segundo a norma ASTM D790M (NORMA ASTM D790M-93). Os corpos de prova foram fabricados por usinagem mecânica a partir da placa “como recebido” (Figura 3.3).

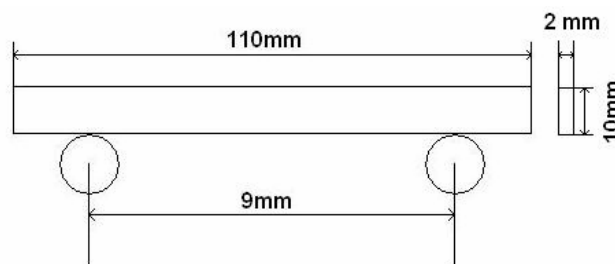


FIG. 3.3 - Configuração do corpo de prova de flexão em três pontos

O ensaio foi realizado na velocidade de 7 mm/min, com afastamento entre roletas de 90mm, fixando-se, para cada corpo de prova, uma deformação máxima de 5%, pois o material não fratura no ensaio. Foram testados 5 (cinco) corpos de prova, por direção e condição, totalizando 10 (dez) por dose e um total de 50 (cinquenta) ensaios, determinando-se, em cada um, a resistência à flexão e o alongamento para 5% de deformação.

3.3.3.4 IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto Charpy foi realizado, à temperatura ambiente, em uma máquina de impacto instrumentado marca CEAST®, modelo Resil Impactor, segundo a norma ASTM D256 (NORMA ASTM D256-93), empregando-se um martelo de 4J. Foram utilizados corpos de prova tipo Charpy com entalhe em V nas dimensões de 127mm x 12,7mm x 2mm, obtidos, por usinagem mecânica, a partir da placa de PETG “como recebido” (Figura 3.4).

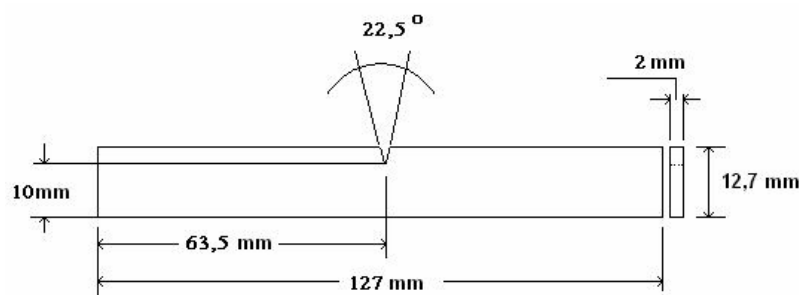


FIG. 3.4 - Configuração do corpo de prova de impacto Charpy

O entalhe central de 22,5°, com 2,7mm de profundidade, foi produzido em uma máquina de entalhar. Foram testados 5 (cinco) corpos de prova, por direção e condição, totalizando 10 (dez) por dose e um total de 50 (cinquenta) ensaios, determinando-se, em cada um, a resistência ao impacto.

3.6.4 EXAME MICROSCÓPICO

No exame microscópico procurou-se estudar o seguinte:

- a) as modificações produzidas, pela exposição à radiação gama, nos mecanismos de fratura, dúctil ou frágil, do PETG, fazendo-se a análise fratógrfica de amostras **Tipo 1**; e
- b) a influência da temperatura de recozimento na morfologia do copolímero, verificando, ainda, a ocorrência ou não de regiões cristalinas no material, por meio da análise morfológica de amostras **Tipo 2**.

O exame foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM 5800LV e as superfícies das amostras a serem examinadas foram, antes do exame, recobertas com ouro, em uma câmara de vácuo.

3.6.4.1 ANÁLISE FRATOGRÁFICA

A análise fratógrfica foi realizada pela observação direta da topografia das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração e em impacto (amostras **Tipo 1**), procurando-se correlacionar o comportamento na fratura com os resultados desses ensaios mecânicos.

3.6.4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A análise morfológica foi realizada pela observação direta da topografia das

superfícies de fratura resultantes da quebra mecânica de corpos de prova retirados de amostras **Tipo 2**, após sua imersão em nitrogênio líquido por, no mínimo, 30 minutos. A observação ao microscópio dos corpos de prova criofraturados foi realizada após ataque químico por imersão de suas superfícies de fratura, por 3 horas e 30 minutos, no reativo permangânico, na temperatura ambiente (OLLEY et al, 1979; FREEDMAN et al, 1986). Foram empregadas duas composições para o reativo permangânico, conforme o seguinte:

- a) Composição "A": mistura 1:2 de uma solução de permanganato de potássio, 0.5% w/v, na solução 3:2 de ácido fosfórico concentrado e ácido sulfúrico concentrado); e
- b) Composição "B": mistura 1:2 de uma solução de permanganato de potássio, 0.7% w/v, em ácido sulfúrico concentrado.

Após o ataque, as amostras foram lavadas em água destilada sob agitação forçada por 30 (trinta) minutos.

Na análise morfológica procurou-se estudar a microestrutura das amostras de PETG, antes e após recozimento, procurando-se identificar a existência ou não de regiões cristalinas, bem como, o formato e o tamanho dos esferulitos porventura existentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização desta Dissertação. A influência da exposição à radiação gama e do recozimento sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas do PETG em estudo será ressaltada.

4.1 EXAME VISUAL

4.1.1 MATERIAL IRRADIADO

A Figura 4.1 mostra o aspecto visual de amostras da placa de PETG, antes e após irradiação gama. Verifica-se, visualmente, que a chapa do copolímero é modificada pela exposição à radiação gama; o PETG, que “como recebido” é incolor e transparente, apresenta, após a irradiação gama, um amarelamento progressivo,

principalmente na dose de 200 kGy.

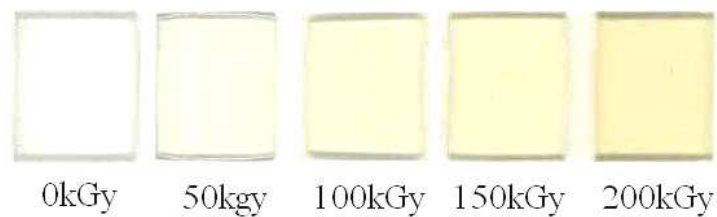


Figura 4.1 - Aspecto visual típico das amostras de PETG, antes e após irradiação gama

Esta mudança de coloração indica que o nível de coloração é influenciado pelo aumento da dose de radiação gama e que o processo de irradiação intensifica a formação de grupos cromóforos, possivelmente grupos carbonila presentes na estrutura molecular do material (CIOLACO et al, 2006).

4.1.2 MATERIAL RECOZIDO

A Figura 4.2 mostra o aspecto visual de amostras da placa de PETG, antes e após recozimento. Observa-se que as amostras tornam-se esbranquiçadas a 140°C, levemente amareladas a 160°C e com um amarelamento mais forte a 180°C (Figura 4.2a). Verifica-se, todavia que o amarelamento observado nas amostras recozidas é superficial, pois o seu interior permanece predominantemente transparente e incolor (Figura 4.2b). Nota-se, ainda, a existência de bolhas na superfície de alguns dos corpos de prova recozidos a 180°C, conforme indicado na Figura 4.2b.

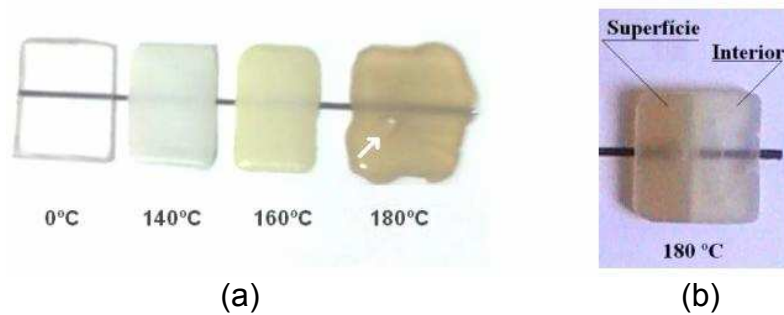


Figura 4.2 - Aspecto visual das amostras de PETG, antes e após recozimento: (a) aspectos típicos; (b) corpo de prova recozido a 180°C

A variação observada no aspecto superficial das amostras de PETG após recozimento sugere que o material tenha sofrido uma degradação termo-oxidativa, que induziu cisão de cadeias com a formação de unidades moleculares menores, e no caso do recozimento a 180°C, de voláteis (gases) (BOTELHO et al, 2001).

O embranquecimento do material pode ser explicado pela ocorrência de cristalização, mesmo sob degradação termo-oxidativa. Neste caso poderia ter acontecido uma *químio-cristalização*, que é definida como uma cristalização secundária que ocorre durante a degradação. Este tipo de cristalização é ocasionada por uma maior aproximação entre as cadeias dos diferentes domínios, sendo facilitada pela presença de grupos polares, carbonila (C=O), álcoois (C-OH) ou hidropexódidos (C-O-O-H), que são formados durante a degradação termo-oxidativa (MAIA, DE PAOLI, 2000).

A coloração predominantemente amarelada na superfície das amostras recozidas a 180°C indica que a degradação superficial é maior do que a interna, pois sendo a oxidação um processo controlado por difusão, a profundidade da degradação é dependente do tempo. Assim, as alterações resultantes do recozimento são maiores na superfície decrescendo para o interior do material, pois a parte interna, devido à velocidade de difusão do oxigênio, permanecerá um menor tempo em contato com o mesmo, devendo apresentar menor oxidação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1 DENSIDADE

4.2.1.1 MATERIAL IRRADIADO

Os resultados individuais da densidade referentes ao PETG, antes e após irradiação gama, estão mostrados no Apêndice 1.

A Tabela 4.1 e a Figura 4.3 apresentam os valores obtidos para a densidade, nas situações “como recebido” e após exposição à radiação gama. Verifica-se que os resultados não apresentaram alterações, indicando que a irradiação gama não produziu alterações na estrutura do material que fossem suficientes para modificar o volume ou a massa do material e, em consequência, a densidade.

TAB. 4.1 - Densidade das amostras de PETG, antes e após irradiação gama

Dose de radiação (kGy)	Densidade absoluta (g/cm ³)
“como recebido” (0)	1,27
50	1,27
100	1,26
150	1,27
200	1,26

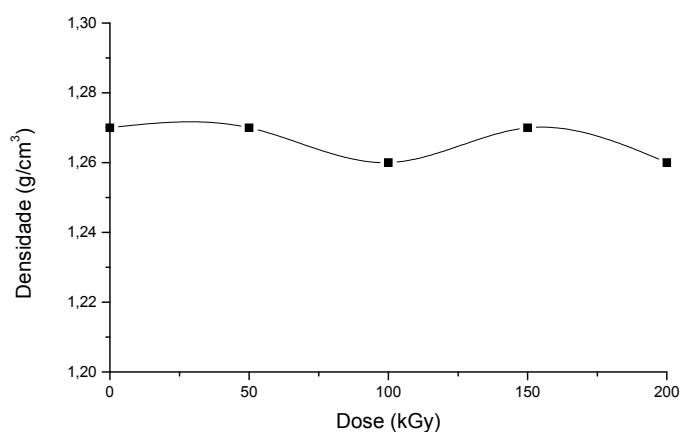


FIG. 4.3 - Densidade das amostras de PETG, antes e após irradiação gama

4.2.1.2 MATERIAL RECOZIDO

Os resultados individuais da densidade referentes ao PETG, antes e após

recozimento, estão mostrados no Apêndice 2. A Tabela 4.2 e a Figura 4.4 apresentam os valores obtidos para a densidade, nas situações “como recebido” e após recozimento.

TAB. 4.2 - Densidade das amostras de PETG, antes e após recozimento

Temperatura de recozimento (°C)	Densidade (g/cm ³)
“como recebido” (0)	1,27
140	1,33
160	1,33
180	1,29

Observa-se que a densidade aumenta com o recozimento a 140°C; permanece praticamente constante com o aquecimento a 160°C e decresce para as amostras recozidas a 180°C. Esta variação na densidade pode ser atribuída a uma possível nucleação de zonas cristalinas, que ao alterarem o volume do polímero, torna-o mais “compacto”, e, em conseqüência, mais denso, com maior densidade (MANRICH, 2005). Observa-se, ainda, que o valor da densidade após recozimento a 180°C apresenta, em relação ao material “como recebido”, pequena alteração, aproximadamente 3% maior, sugerindo que a degradação oxidativa pode ter reduzido a formação de cristais.

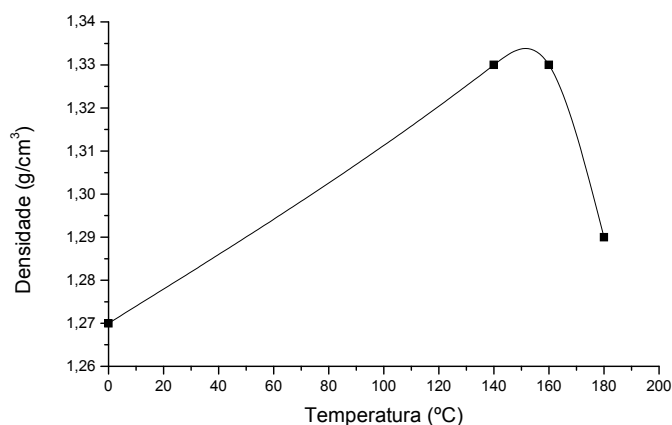


FIG. 4.4 - Densidade das amostras de PETG, em função da temperatura de recozimento (o valor na temperatura de 0°C indica o material “como recebido”)

4.2.2 DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

4.2.2.1 MATERIAL IRRADIADO

Os cromatogramas (curvas do tempo de retenção) do PETG, antes e após irradiação gama, estão mostradas individualmente no Apêndice 3.

O peso molecular numérico médio (\bar{M}_n), o peso molecular ponderal médio (\bar{M}_w), bem como a polidispersão (PD), calculados para o PETG, para cada dose de radiação gama a partir das curvas de GPC, estão apresentados na Tabela 4.3 e na Figura 4.5.

Observa-se que as curvas dos pesos moleculares médios são semelhantes, ocorrendo um pequeno aumento entre 0kGy e 50kGy, praticamente uma estabilização na faixa de 50kGy a 100kGy, redução a partir de 100kGy e, finalmente, uma nova estabilização acima de 150kGy. De uma forma geral, a irradiação produziu uma redução nos pesos moleculares médios, \bar{M}_n e \bar{M}_w , de, respectivamente, 24,3% e 13,4%. Verifica-se, ainda, que a polidispersão (PD) apresenta uma leve redução para o material irradiado com doses de até 100kGy, aumentando, cerca de 13%, para as doses maiores, 150 e 200kGy. Esta variação na PD indica que o material irradiado com as maiores doses apresenta maior heterogeneidade macromolecular.

TAB 4.3 - Valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, antes e após irradiação gama

Dose de radiação (kGy)	Peso molecular médio		Polidispersão \bar{M}_w / \bar{M}_n
	Numérico (\bar{M}_n)	Ponderal (\bar{M}_w)	
“como recebido” (0)	27600	58900	2,13
50	29000	59700	2,05
100	29000	57200	1,95
150	20600	51100	2,49
200	20900	51000	2,44

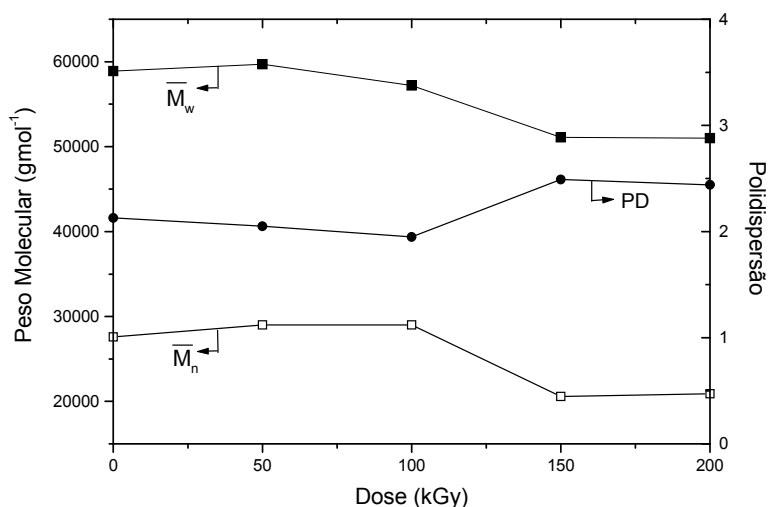


FIG. 4.5 - Variação dos valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, em função da dose de radiação gama

O aumento inicial observado nos pesos moleculares médios, \overline{M}_n e \overline{M}_w , e a não variação da polidispersão sugerem que as terminações das moléculas reagem entre si, formando, possivelmente, uniões que dão origem ao dietileno glicol, e, também, subprodutos da esterificação. A redução do peso molecular médio com o aumento da dose de radiação e a maior heterogeneidade indicada pelo aumento da polidispersão mostram que a irradiação gama produz, no PETG, cisão das cadeias e degradação (JEON et al, 2004).

Os cromatogramas, curvas do GPC, do PETG, antes e após irradiação, estão representados de forma sobreposta na Figura 4.6.

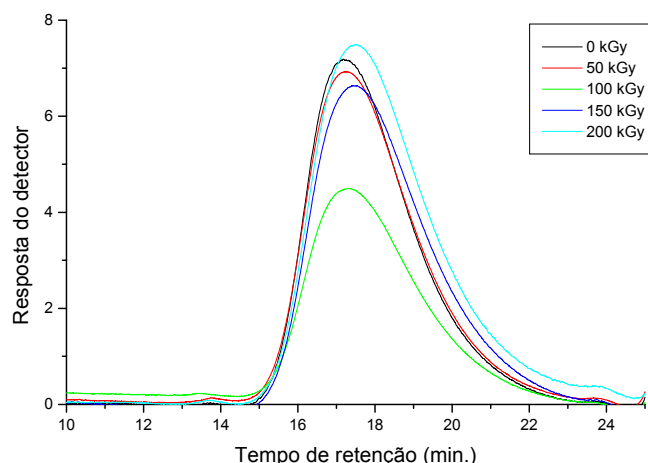


FIG. 4.6 – Cromatogramas do GPC para o PETG, antes (0kGy) e após irradiação (50kGy, 100kGy, 150kGy e 200kGy)

Verifica-se que o tempo inicial de retenção é praticamente o mesmo para todas as doses de radiação gama e que a distribuição do peso molecular não apresenta grandes variações. Esta situação confirma que o peso molecular não varia de uma maneira significativa na faixa de doses empregada no presente estudo e que o PETG apresenta uma boa resistência à degradação por irradiação, conforme os dados apresentados da literatura pesquisada (JEON et al, 2004; MAGALHÃES, FEITOSA, 1999).

4.2.2.2 MATERIAL RECOZIDO

Os cromatogramas (curvas do tempo de retenção) do PETG, antes e após recozimento, estão mostradas individualmente no Apêndice 4.

O peso molecular numérico médio (\overline{M}_n), o peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w), bem como a polidispersão (PD), calculados para o PETG para cada temperatura de recozimento, a partir das curvas de GPC, estão apresentados na Tabela 4.4 e na Figura 4.7.

Verifica-se que ocorre uma severa degradação nas amostras recozidas ao ar, isto é, em uma atmosfera termo-oxidativa. Observa-se que as amostras recozidas, independentemente da temperatura utilizada, apresentam, em relação ao material “como recebido”, uma redução no seu peso molecular.

As amostras recozidas a 140°C mostram, em relação ao material “como

recebido”, uma redução no \bar{M}_n e no \bar{M}_w de, respectivamente, 55,1% e 45,3%, mostrando que o recozimento ao ar provoca cisão das cadeias e degradação do PETG. Ao mesmo tempo pode-se observar que a polidispersão (PD) apresenta, também em relação ao material “como recebido”, um crescimento da ordem de $\pm 100\%$. Tendo em vista que nesta temperatura o material está consideravelmente viscoso, pode-se supor que as moléculas de menores tamanhos sofrem uma maior quantidade de cisões, pois apenas elas atingem um estado energético (vibração) com energia suficiente para que possa ocorrer uma cisão, proporcionando, assim, uma elevada polidispersão.

A comparação dos pesos moleculares da amostra recozida a 160°C com os da amostra tratada a 140°C, permite verificar que o comportamento do peso molecular médio varia com estas temperaturas de recozimento. Todavia observa-se que o peso molecular numérico médio (\bar{M}_n) apresenta um pequeno crescimento (17,9%) com o aumento da temperatura, enquanto que o peso molecular ponderal médio (\bar{M}_w) e a polidispersão diminuem com o aumento da temperatura, respectivamente, 32,3% e 40,0%. Nesta temperatura, as moléculas maiores apresentam maior mobilidade, facilitando, então, a cisão das mesmas, o que reduz a polidispersão do material.

TAB 4.4 - Valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, antes e após recozimento

Temperatura de recozimento (°C)	Peso molecular médio		Polidispersão \bar{M}_w / \bar{M}_n
	Numérico (\bar{M}_n)	Ponderal (\bar{M}_w)	
“como recebido” (0)	27600	58900	2,13
140	12400	53900	4,33
160	15100	36500	2,60

180	Superfície	8100	19300	2,37
	Interior	18900	41700	2,19

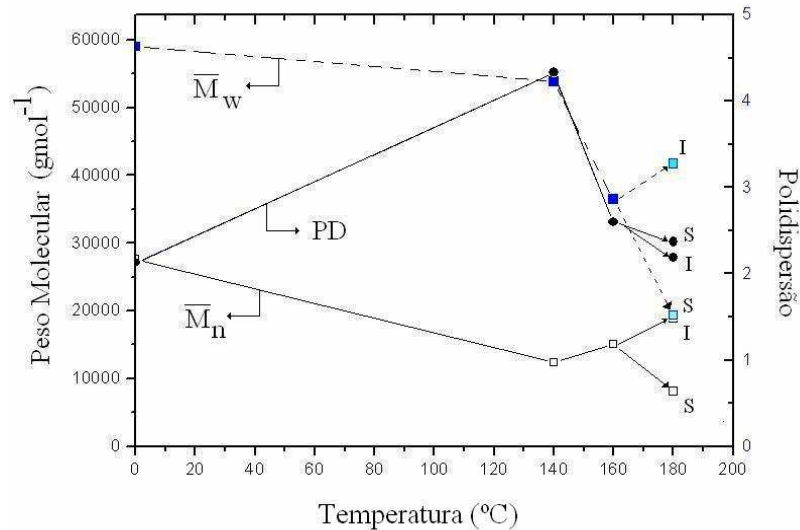


FIG. 4.7 - Variação dos valores dos pesos moleculares médios e da polidispersão do PETG, em função da temperatura de recozimento (o valor correspondente à temperatura de 0°C indica o material “como recebido”)

A comparação entre os pesos moleculares e a polidispersão das amostras recozidas nas temperaturas de 160°C e 180°C permite verificar que, na superfície das amostras de 180°C, ocorre um grande decréscimo no valor dos pesos moleculares médios, \bar{M}_w e \bar{M}_n , e na polidispersão, PD, de, respectivamente, 44,1%, 46,4% e 9,0%, indicando que o PETG recozido a 180°C apresenta uma severa degradação. Na comparação com os valores obtidos a partir de amostras retiradas do interior do material observa-se que \bar{M}_w e \bar{M}_n aumentam de 12,5% e 20,1%, enquanto que a PD decresce de 16,0%. Estes valores permitem sugerir que, nesta temperatura, ocorre um processo predominantemente de cisão, paralelo a algum mecanismo de ligação entre moléculas, face o interior do material ter um maior grau de mobilidade.

Verifica-se, ao se comparar os pesos moleculares médios da amostra “como recebido” com os da superfície da amostra recozida a 180°C (S), que acontece uma redução no \bar{M}_n e no \bar{M}_w de, respectivamente, 70,6% e 67,8%, enquanto que a polidispersão (PD) é reduzida de 10%. Ao se fazer a mesma comparação utilizando-

se os valores da região interna da amostra recozida a 180°C (I) observa-se uma redução menos drástica nos valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w de, respectivamente, 31,5% e 30,4%, ao menos tempo em que se verifica que a PD apresenta, praticamente, o mesmo valor da amostra “como recebido”. Esta análise confirma que o PETG está apresentando uma degradação termo-oxidativa, que acontece, predominantemente, na superfície das amostras.

Os cromatogramas, curvas do tempo de retenção, do PETG, antes e após recozimento, estão representados de forma sobreposta na Figura 4.8.

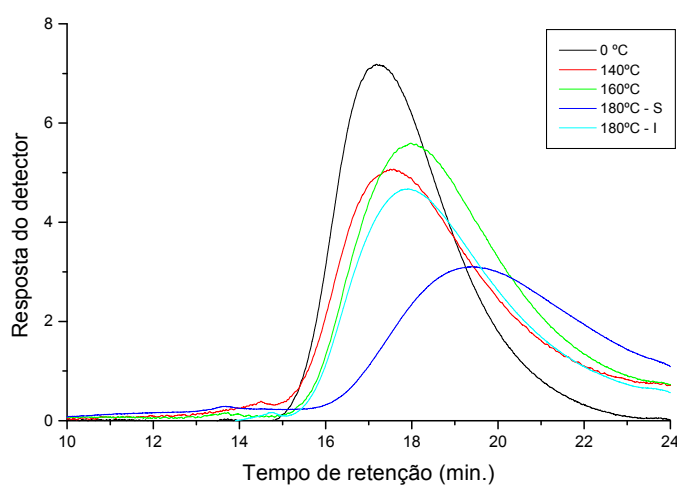


FIG. 4.8 – Cromatogramas do GPC do PETG, antes (0°C) e após recozimento (140°C, 160° e 180°C) (a curva 180°C S corresponde aos dados da superfície da amostra, enquanto que a 180°C I corresponde aos do interior)

Os cromatogramas mostram que o tempo inicial de retenção para o PETG recozido nas temperaturas de 140°C e 160°C e para a superfície do recozido à 180°C é praticamente o mesmo para todas as doses de radiação gama e que a distribuição do peso molecular não apresenta grandes variações. Observa-se, em relação ao material “como recebido” (0°C), que para as amostras de 140°C e de 160°C e para a do interior da amostra de 180°C acontece um pequeno deslocamento para a direita do tempo inicial de retenção. A amostra retirada da superfície do material recozido a 180°C apresenta uma distribuição do peso molecular mais larga e um elevado deslocamento do tempo inicial de retenção.

Esse comportamento indica redução dos tamanhos das moléculas, sugerindo

que ocorre degradação do PETG no recozimento, em especial na superfície dos corpos de prova recozidos a 180°C.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 4.9 mostra um espectro típico de infravermelho do PETG “como recebido”, onde estão identificadas as bandas características do material.

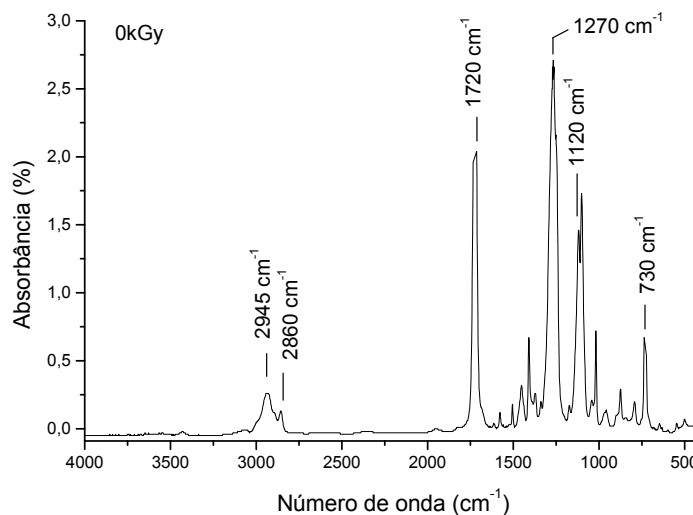


FIG. 4.9 - Espectro típico, em absorbância, obtido no ensaio de infravermelho do PETG “como recebido”

4.2.3.1 MATERIAL IRRADIADO

Os espectros de IR individuais referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostrados no Apêndice 5.

A degradação oxidativa do PETG foi avaliada utilizando-se o índice de oxidação (IO), antes e após irradiação gama. O valor do IO, calculado de acordo com a EQ. 3.2, determinado para cada dose de radiação, está apresentado na Tabela 4.5 e na Figura 4.10. Deve ser ressaltado que os valores de intensidade das bandas são proporcionais à espessura dos filmes formados.

Observa-se que a variação no índice de oxidação (IO) foi relativamente pequena. O IO apresentou inicialmente uma pequena redução para as doses de

50kGy e 100kGy, seguido de um aumento na dose de 100kGy, tendo retornado ao mesmo valor do material “como recebido” e, finalmente, voltando a diminuir para a dose de 200kGy. Estes resultados indicam que está ocorrendo cisão das cadeias nas doses menores e que, a partir da dose de 150kGy, a irradiação gama provoca o aparecimento de uma maior heterogeneidade macromolecular no PETG, mas, ao mesmo tempo, mostram que a irradiação gama, nas doses empregadas neste trabalho, pouco alterou as ligações intramoleculares pertencentes aos grupos carbonila do copolímero. Verifica-se, assim, que o PETG apresenta uma boa resistência aos efeitos da irradiação gama, nas doses estudadas, concordando com o observado no ensaio de determinação do peso molecular.

TAB. 4.5 - Valores da absorvância em bandas características e do índice de oxidação do PETG, antes e após irradiação gama

Dose de radiação (kGy)	Intensidade do pico 1720 cm ⁻¹ (%)	Intensidade do pico 730 cm ⁻¹ (%)	Índice de oxidação
“como recebido” (0)	2,04	0,67	3,04
50	1,76	0,71	2,48
100	2,91	1,18	2,46
150	2,23	0,73	3,05
200	2,59	0,99	2,62

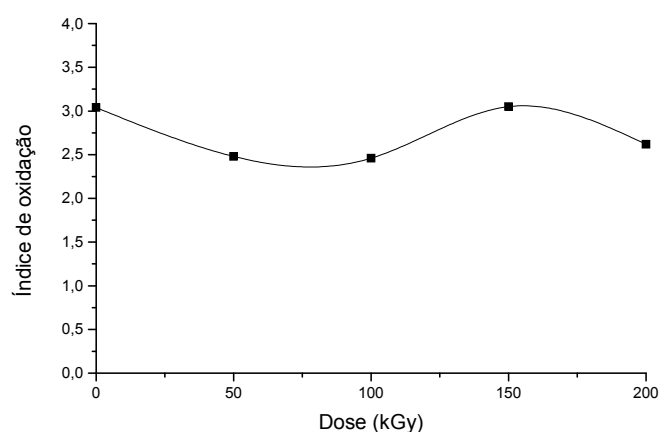


FIG. 4.10 - Variação do índice de oxidação do PETG, antes e após irradiação gama

4.2.3.2 MATERIAL RECOZIDO

Os espectros de IR referentes ao PETG, antes e após recozimento, estão mostrados no Apêndice 6.

A degradação oxidativa do PETG, resultante do recozimento ao ar, foi avaliada por meio do índice de oxidação (IO). O valor do IO, calculado de acordo com a EQ. 3.2, determinado para cada temperatura de recozimento, está apresentado na Tabela 4.6 e na Figura 4.11. É ressaltado, mais uma vez, que os valores de intensidade das bandas são proporcionais à espessura dos filmes formados.

TAB. 4.6 Valores de absorbância de bandas características e do índice de oxidação do PETG, antes e após recozimento ao ar

Temperatura de recozimento (°C)	Intensidade do pico 1720 cm ⁻¹ (%)	Intensidade do pico 730 cm ⁻¹ (%)	Índice de oxidação
“como recebido” (0)	2,04	0,67	3,03
140	2,62	1,29	2,03
160	2,43	1,02	1,99
180	1,70	0,8	1,84

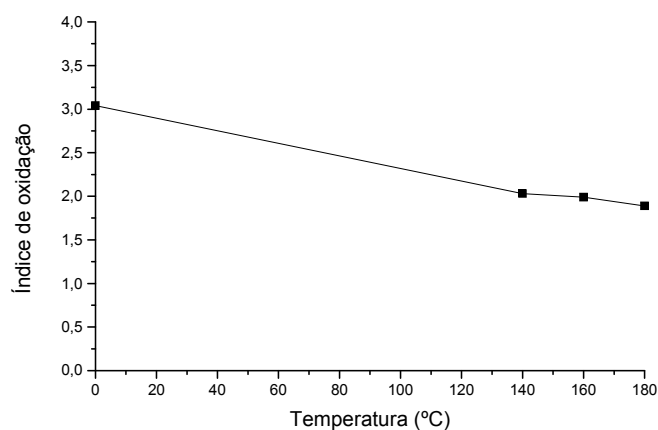


FIG. 4.11 - Variação do índice de oxidação do PETG, antes e após recozimento

Estes valores mostram que o índice de oxidação (IO) diminui de uma maneira contínua com o aumento da temperatura de recozimento, tendo o material recozido a 180°C apresentado, em relação ao “como recebido”, um decréscimo no IO de 39,3% após o recozimento. Este resultado confirma que o PETG apresenta uma

degradação termo-oxidativa, conforme já detectado no ensaio de determinação do peso molecular, e indica que um dos pontos de ocorrência da cisão das cadeias, no aquecimento do PETG ao ar na faixa de temperaturas do presente trabalho, ocorre nas ligações moleculares pertencentes ao grupo carbonila.

4.2.4 ANÁLISE TÉRMICA

4.2.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na Figura 4.12 está mostrada uma curva termogravimétrica típica do PETG “como recebido”, onde está registrado a decomposição térmica (TG) e a derivada da curva de decomposição térmica (DTG).

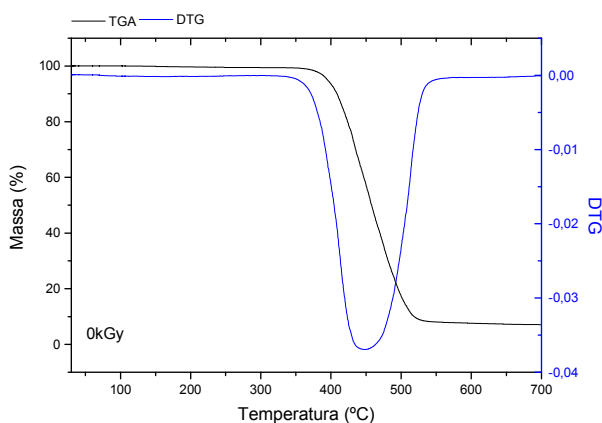


FIG. 4.12 - Curva de decomposição térmica típica do PETG “como recebido”, podendo-se identificar a curva de decomposição térmica (TG) e curva da derivada da TG (DTG)

4.2.4.1.1 MATERIAL IRRADIADO

As curvas termogravimétricas referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostradas individualmente no Apêndice 7.

A Tabela. 4.7 e a Figura 4.13 apresentam a perda de massa e as temperaturas de decomposição máxima do PETG, antes e após irradiação. Esta temperatura, onde a velocidade de decomposição é máxima, foi determinada, na curva DTG, pelo pico de máxima intensidade na primeira derivada da curva de decomposição térmica (TG).

TAB. 4.7 - Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após irradiação

Dose (kGy)	Perda de massa (%)	Temperatura de decomposição máxima (°C)
“como recebido” (0)	90,8	448,3
50	91,5	448,1
100	90,1	448,4
150	89,7	448,0
200	90,3	448,1

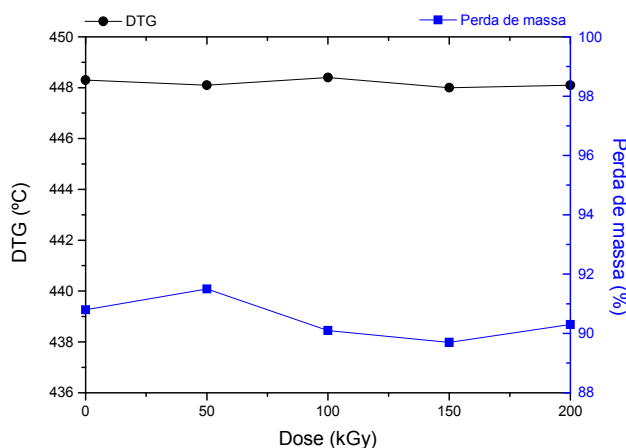


FIG. 4.13 - Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após irradiação gama

Os resultados mostram que a irradiação gama não influenciou a temperatura de decomposição máxima, indicando que, na faixa de doses utilizadas, o material não sofreu alterações estruturais suficientes que pudessem provocar uma alteração na temperatura de degradação do PETG. Todavia, observa-se uma pequena variação na perda de massa, que é maior para a dose de 150kGy, confirmando, conforme verificado nos ensaios anteriores, que, nesta dose, ocorrem as maiores alterações macromoleculares do PETG.

Este resultado confirma, mais uma vez, a boa resistência do PETG à irradiação gama, na faixa de doses utilizada.

4.2.4.1.2 MATERIAL RECOZIDO

As curvas termogravimétricas referentes ao PETG, antes e após recozimento, estão mostradas individualmente no Apêndice 8.

A Tabela 4.8 e a Figura 4.14 apresentam a perda de massa e as temperaturas de decomposição máxima do PETG, antes e após recozimento.

Os valores mostram que o recozimento produz uma pequena diminuição na temperatura de decomposição máxima do PETG; a amostra recozida a 180°C apresenta, em relação ao material “como recebido”, uma redução de, aproximadamente, 1,5%. Verifica-se, ainda, que os recozimentos a 140°C e a 160°C não modificam a perda de massa, que aumenta levemente nas amostras recozidas a 180°C. Este aumento na perda de massa e esta maior redução da temperatura de decomposição máxima sugerem que o aquecimento a 180°C provoca uma maior degradação no PETG.

TAB. 4.8 - Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG, antes e após recozimento

Temperatura de recozimento (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura de decomposição máxima (°C)
“como recebido” (0)	90,8	448,3
140	90,7	447,4
160	90,7	445,9
180	91,9	441,5

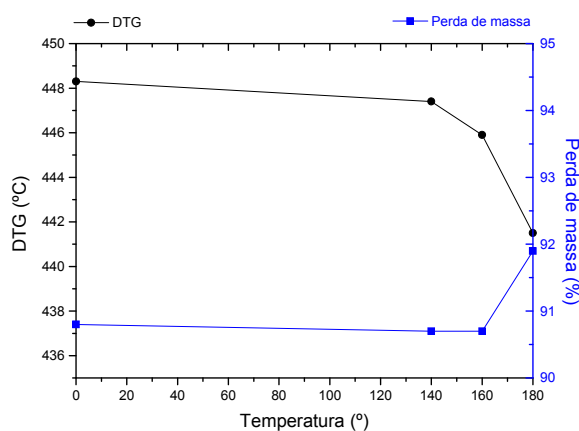


FIG. 4.14 - Perda de massa e temperatura de decomposição máxima do PETG,

antes e após recozimento

Estes resultados estão de acordo com os dos ensaios de determinação do peso molecular e de espectroscopia no infravermelho.

4.2.5.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

Na Figura 4.15 estão mostradas as curvas calorimétricas do PETG “como recebido”, obtidas no ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde podem ser observadas as curvas referentes à 1^o e à 2^o varredura.

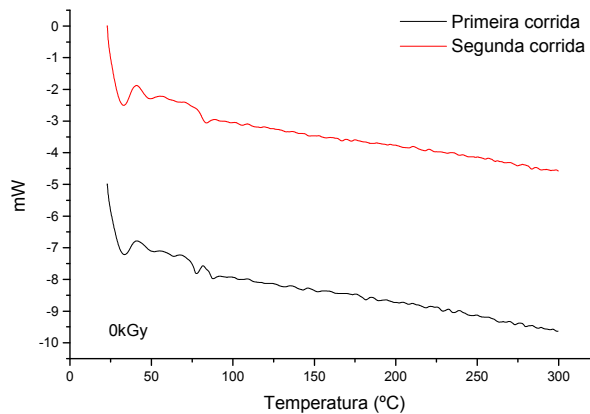


FIG. 4.15 - Curva calorimétrica por DSC do PETG “como recebido”, podendo-se identificar as curvas referentes à 1^o e à 2^o varredura

4.2.5.2.1 MATERIAL IRRADIADO

As curvas calorimétricas por DSC referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostradas individualmente no Apêndice 9, onde pode-se observar que a forma e a posição da transição vítrea são pouco modificadas pela irradiação gama.

A Tabela. 4.9 e a Figura 4.16 apresentam a temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG referente à 1^a e à 2^a varredura, antes e após irradiação. Observa-se que os valores da T_g , tanto na 1^a, como na 2^a varredura, diminuem ligeiramente com o aumento da dose de radiação, o que comprova a relação desta temperatura com o peso molecular do poliéster (BUTTAFAVA et al, 2005).

TAB. 4.9 - Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG, antes e após

irradiação gama (1^a e à 2^a varredura)

Dose de radiação (kGy)	Temperatura de transição vítrea (°C)	
	1 ^a varredura	2 ^a varredura
“como recebido” (0)	82,7	79,3
50	81,2	78,2
100	81,5	77,6
150	80,7	80,2
200	80,8	79,2

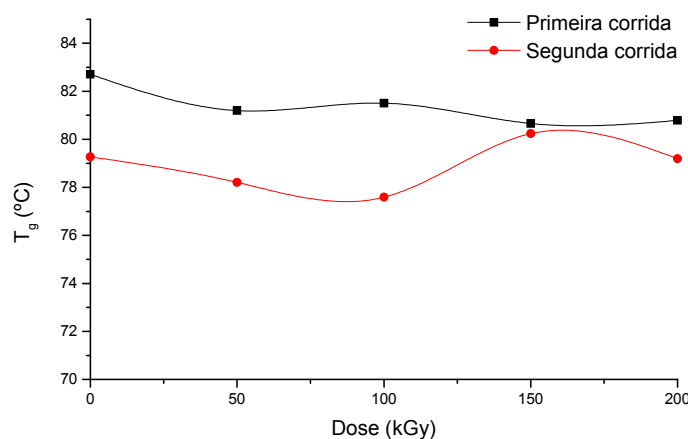


FIG. 4.16 - Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG, antes e após irradiação gama (1^a e à 2^a varredura)

Verifica-se que a T_g, da 2^a varredura apresenta, em relação à da 1^a varredura, uma diminuição no seu valor. Esta variação ocorre porque o histórico térmico do polímero, que no primeiro aquecimento é influenciado pelas condições de processamento, é modificado no segundo aquecimento. As tensões acumuladas no processamento são aliviadas com o aquecimento e a temperatura de transição vítrea é reduzida no reaquecimento. Observa-se, ainda, que a menor variação de temperatura entre a 1^a e a 2^a varredura ocorre na amostra irradiada com 150kGy, mostrando que as alterações produzidas pela exposição à esta dose de radiação gama não são modificadas no 2^o aquecimento. Assim, como visto nos ensaios já analisados, pode-se afirmar que esta dose é a que promove as maiores alterações no PETG.

Adicionalmente verifica-se que não foram observados “picos” referentes à fusão e à cristalização, mostrando que o PETG permanece amorfo após a irradiação.

4.2.5.2.2 MATERIAL RECOZIDO

As curvas calorimétricas por DSC referentes ao PETG, antes e após recozimento, estão mostradas individualmente no Apêndice 10, onde se pode observar que a forma e a posição da transição vítrea são pouco modificadas pelo aquecimento.

A Tabela. 4.10 e a Figura 4.17 apresentam a temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG referente à 1ª e à 2ª varredura, antes e após recozimento.

TAB. 4.10 - Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG, antes e após recozimento (1ª e à 2ª varredura)

Temperatura de recozimento (°C)	Temperatura de transição vítrea (°C)	
	1ª varredura	2ª varredura
“como recebido” (0)	82,71	79,27
140	82,81	80,49
160	85,55	80,85
180	76,78	76,78

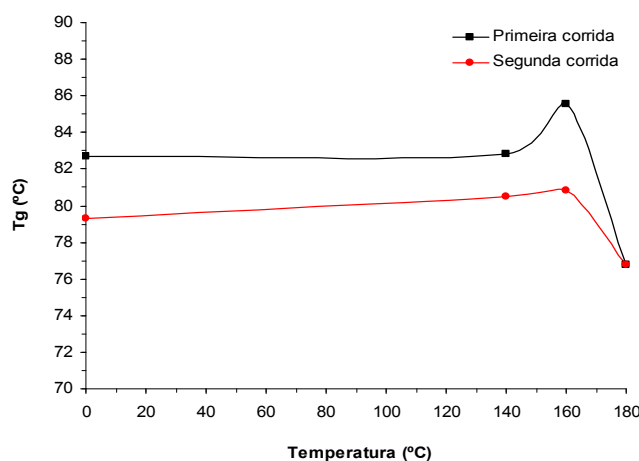


FIG. 4.17 - Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PETG, antes e após recozimento (o valor correspondente à temperatura de 0°C indica o material “como recebido”)

Observa-se que os valores da T_g , tanto na 1ª, como na 2ª varredura, variam com a temperatura de tratamento, aumentando para o recozimento nas temperaturas de

140°C e 160°C e diminuindo para a de 180°C. O aumento na T_g pode ser atribuído ao surgimento de uma possível fração cristalina resultante do recozimento, o que aumentaria a cristalinidade do PETG e, conseqüentemente, o valor da T_g (MANRICH, 2005). Todavia, esta hipótese fica comprometida, pois não foi possível identificar possíveis “picos” de fusão e de cristalização. A redução da T_g para as amostras recozidas a 180°C pode ser atribuída à maior degradação superficial observada nesta temperatura, como sugerido na discussão do exame visual e pela redução do peso molecular.

4.2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Na Figura 4.18 está mostrado o difratograma de raios-X do PETG “como recebido”, tratado com o programa Fullprof (FULLPROF, 2006), onde pode ser identificado que nesta situação o material está completamente amorfo. No tratamento dos difratogramas procurou-se separar a banda amorfa dos picos cristalinos, determinando-se, quando possível, a área (intensidade) dos “picos” cristalinos e da banda amorfa, para cada situação. O grau de cristalinidade (X_c) do PETG foi calculado pela EQ. 3.3.

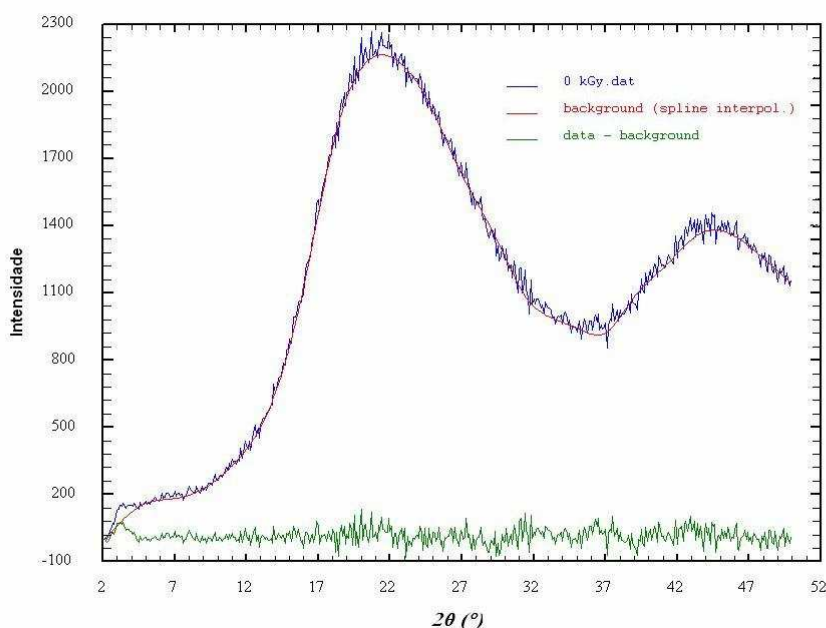


FIG. 4.18 - Difratograma de raios-X do PETG “como recebido”, tratado pelo

4.2.6.1 MATERIAL IRRADIADO

Os difratogramas por raios-X, tratados com o programa “Fullprof”, referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostradas individualmente no Apêndice 11, onde se pode verificar que o formato e a posição da banda amorfa não são modificados pela exposição à radiação gama.

A Figura 4.19 apresenta uma superposição desses difratogramas após tratamento, onde se pode observar claramente que o aspecto da banda amorfa não é alterada pela exposição à radiação gama, confirmando que o PETG não cristaliza com a irradiação, conforme já mostrado no DSC.

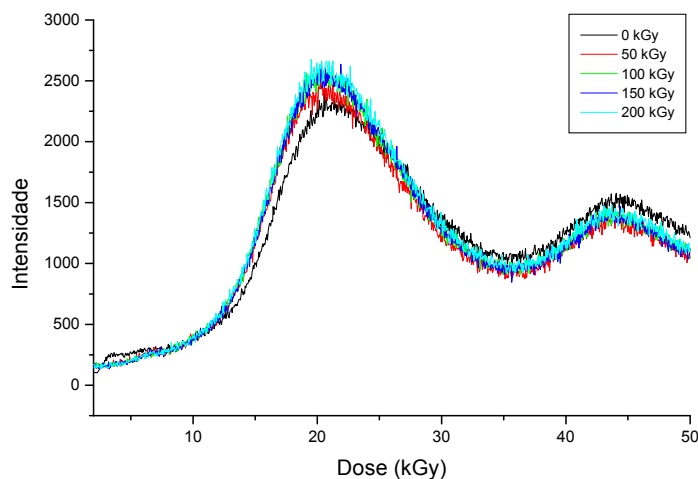


FIG. 4.19 - Difratogramas de raios-X (WAXD) do PETG, tratados com o programa Fullprof, antes e após irradiação, no intervalo angular 2θ de 2° a 50°

4.2.6.2 MATERIAL RECOZIDO

Os difratogramas por raios-X, tratados com o programa “Fullprof”, referentes ao PETG, antes e após recozimento, estão apresentados individualmente no Apêndice 12, onde se pode verificar que o formato dos difratogramas é modificado pelo recozimento.

A Figura 4.20 apresenta uma superposição desses difratogramas, antes e após recozimento. Verifica-se, nos difratogramas correspondentes às amostras recozidas

nas temperaturas de 140°C e 160°C, a ocorrência de “picos” cristalinos com, aproximadamente, a mesma intensidade. O difratograma do material recozido à 180°C apresenta um aspecto semelhante ao do “como recebido”, podendo-se identificar, todavia, a ocorrência de pequenos “picos” não bem definidos.

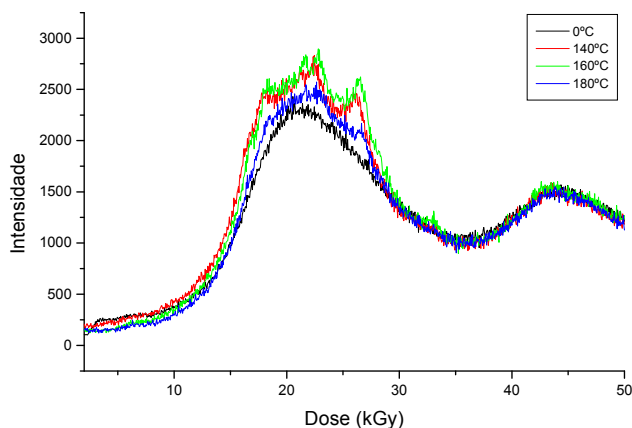


FIG. 4.20 - Difratogramas de raios-x para o PETG como recebido (0°C) e recozido a 140°C, 160° e 180°C

Na Tabela 4.11 e na Figura 4.21 estão apresentados os valores do grau de cristalinidade (X_c) do PETG, antes e após recozimento, calculados pela EQ. 3.3.

TAB. 4.11 - Grau de cristalinidade por difração de raios-X do PETG, antes e após recozimento

Temperatura de recozimento (°C)	Grau de cristalinidade (%)
“como recebido” (0)	0
140	~ 3,8
160	~ 6,2
180	~ 0,5

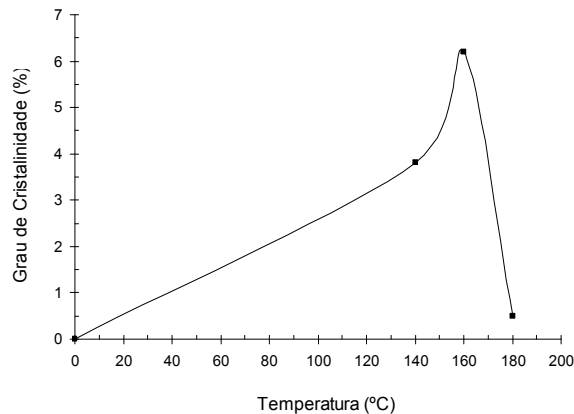


FIG. 4.21 - Grau de cristalinidade por difração de raios-X do PETG, antes e após recozimento (o valor na temperatura de 0°C indica o material “como recebido”)

O grau de cristalinidade, independentemente da temperatura de recozimento, foi pequeno, o que está de acordo com os dados da literatura onde pode ser visto que a cristalinidade do PETG recozido é de, no máximo, 11% (DUPAIX, BOYCE, 2005, YU et al, 2002). A ocorrência de cristalinidade observada nas amostras tratadas a 140°C e a 160°C resultou, provavelmente, do aparecimento de regiões cristalinas nesta faixa de temperaturas, conforme indicado pelos “picos” cristalinos observados nos difratogramas. A menor cristalinidade observada na amostra recozida a 180°C pode ser atribuída à degradação termo-oxidativa sugerida ocorrer no material, como já discutido nos demais ensaios físico-químicos. Em apoio a esta afirmação pode-se lembrar que o PETG, a 180°C, encontra-se menos viscoso, o que dificulta a organização molecular devido à difusão dos gases seguida de coalescência e difusão dos subprodutos de degradação para o exterior do material.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

O comportamento mecânico do PETG, antes e após irradiação, foi estudado por meio de ensaios de microdureza, tração, flexão e impacto. O comportamento em tração e em impacto foi correlacionado, por meio de microscopia eletrônica de varredura, com os aspectos topográficos das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados.

No material recozido o comportamento mecânico foi avaliado somente por meio do ensaio de microdureza.

4.3.1 ENSAIO DE MICRODUREZA KNOOP

4.3.1.1 MATERIAL IRRADIADO

Os resultados individuais de microdureza Knoop, referentes ao PETG, para todos os corpos de prova ensaiados, antes e após irradiação, estão mostrados no Apêndice 13.

A média dos valores de microdureza Knoop, obtida a partir dos resultados individuais dos corpos de prova, está apresentada, em função da dose de radiação gama, na Tabela. 4.12 e na Figura 4.22.

Verifica-se que a exposição à radiação gama não modifica a dureza que o material possui “como recebido”, mostrando que a irradiação gama, na faixa de doses empregada no trabalho, não produziu alterações macromoleculares que pudessem modificar a dureza na superfície do PETG.

TAB. 4.12 - Valores da microdureza Knoop para o PETG, antes e após irradiação

Dose (kGy)	Microdureza Knoop (carga de 10g)
“como recebido” (0)	9,5
50	9,5
100	9,5
150	9,6
200	9,6

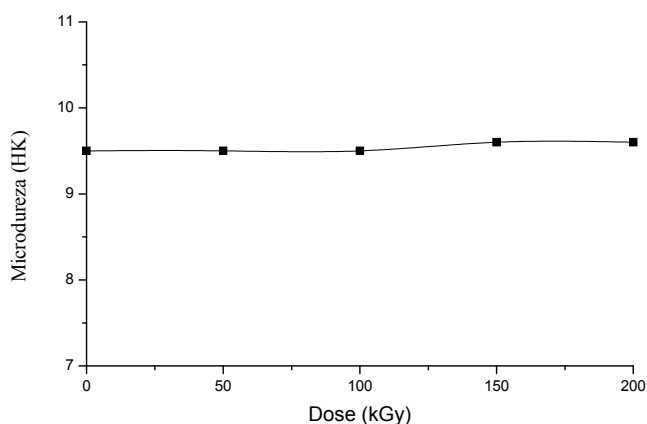


FIG. 4.22 - Variação da microdureza Knoop do PETG com a dose de radiação gama

4.3.1.2 MATERIAL RECOZIDO

Os resultados individuais de microdureza Knoop, referentes ao PETG, para todos os corpos de prova ensaiados, antes e após recozimento, estão mostrados no Apêndice 14.

A média dos valores de microdureza Knoop, obtida a partir dos resultados individuais dos corpos de prova, está apresentada, em função da temperatura de recozimento, na Tabela. 4.13 e na Figura 4.23.

Verifica-se que a microdureza aumenta para o recozimento nas temperaturas de 140°C e 160°C e decresce no material recozido a 180°C. O aumento de dureza no PETG tratado nas temperaturas mais baixas pode estar relacionado com o aumento na cristalinidade detectado no ensaio de difração de raios-X, pois quanto maior a cristalinidade do material, maior a sua dureza (MANRICH, 2005). A diminuição na dureza observada no material recozido a 180°C pode ser devido à redução na cristalinidade detectada pela difração de raios-X, podendo, também, ser atribuída à degradação superficial observada no material quando aquecido nesta temperatura.

TAB. 4.13 - Valores da microdureza Knoop para o PETG, antes e após recozimento

Temperatura de recozimento (°C)	Microdureza Knoop (carga de 10g)
“como recebido” (0)	9,5
140	10,8
160	10,8
180	8,7

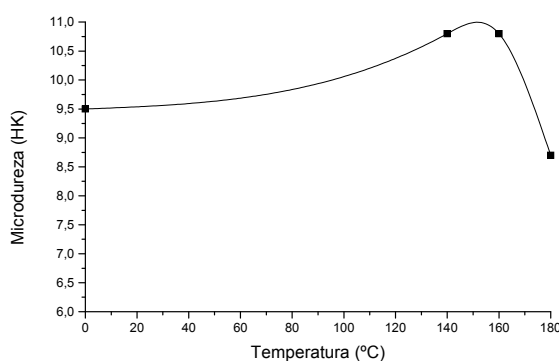


FIG. 4.23 - Variação da microdureza Knoop do PETG com a temperatura de

4.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em tração, resistência à tração e alongamento na ruptura, referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostrados no Apêndice 15. Na Figura 4.24 estão mostradas curvas tensão-deformação do PETG “como recebido”.

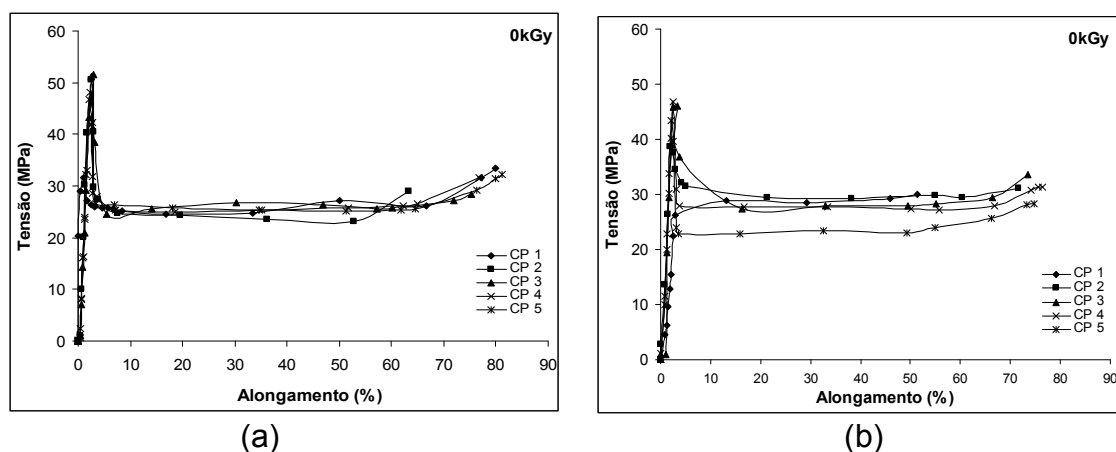


FIG. 4.24 - Curvas tensão-deformação em tração do PETG “como recebido”: (a) CP longitudinal; (b) CP transversal

Verifica-se que o PETG, quer no sentido longitudinal de retirada dos corpos de prova, quer no sentido transversal, apresentou um comportamento em tração típico para os polímeros termoplásticos. Observa-se a ocorrência de escoamento seguido de uma variação aproximadamente linear da curva até próximo à ruptura e um grande alongamento. O aspecto das curvas sugere, ainda, que a chapa de PETG poderia estar apresentando algum grau de cristalinidade (CALLISTER Jr., 2002).

A Tabela. 4.14 e a Figura 4.25 mostram as médias dos valores da resistência e do alongamento no escoamento (σ_e e A_e) e na ruptura (σ_r e A_r), obtidas a partir dos resultados individuais dos corpos de prova em função da dose de radiação gama e do sentido de retirada dos corpos de prova (CPs).

TAB. 4.14 - Valores da resistência e do alongamento no escoamento (σ_e e A_e) e na ruptura (σ_r e A_r) em tração, antes e após irradiação, conforme o sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal e transversal

Dose de radiação (kGy)	Longitudinal				Transversal			
	σ_e	A_e	σ_r	A_r	σ_e	A_e	σ_r	A_r
“como recebido” (0)	47,7	2,6	31,5	75,3	44,4	2,6	32,4	69,5
50	48,0	2,5	33,5	76,8	49,3	2,7	32,0	77,2
100	54,6	2,6	36,0	77,3	54,2	2,7	34,5	76,4
150	51,2	2,7	33,2	76,4	54,1	2,7	33,0	71,3
200	52,3	2,8	35,1	76,3	51,6	2,7	32,9	70,9

Os resultados mostram que a irradiação gama produz uma pequena variação no comportamento em tração do PETG. Verifica-se que os valores de resistência, tanto no escoamento como na ruptura, apresentam um comportamento bimodal, com a ocorrência de um máximo na dose de 100kGy e um mínimo na de 50kGy, mas com uma resistência próxima a do material “como recebido”. O escoamento ocorre em um valor do alongamento muito baixo, não variando, praticamente, com a dose de radiação gama. A variação do alongamento na ruptura dos CPs longitudinais é muito pequena, enquanto que nos transversais os valores do alongamento na ruptura apresentam um comportamento oscilatório. Todavia, para as duas situações, o máximo de alongamento ocorre na dose de 100kGy. Tendo em vista que os valores do alongamento apresentam uma variação muito pequena, inferior a 10%, pode-se considerar, de um ponto de vista prático, o valor do alongamento como aproximadamente constante. Estas considerações sugerem, em face da pequena diferença entre os resultados longitudinais e transversais, que a chapa de PETG em estudo seja aproximadamente isotrópica, sem uma orientação preferencial, confirmando as informações do fabricante.

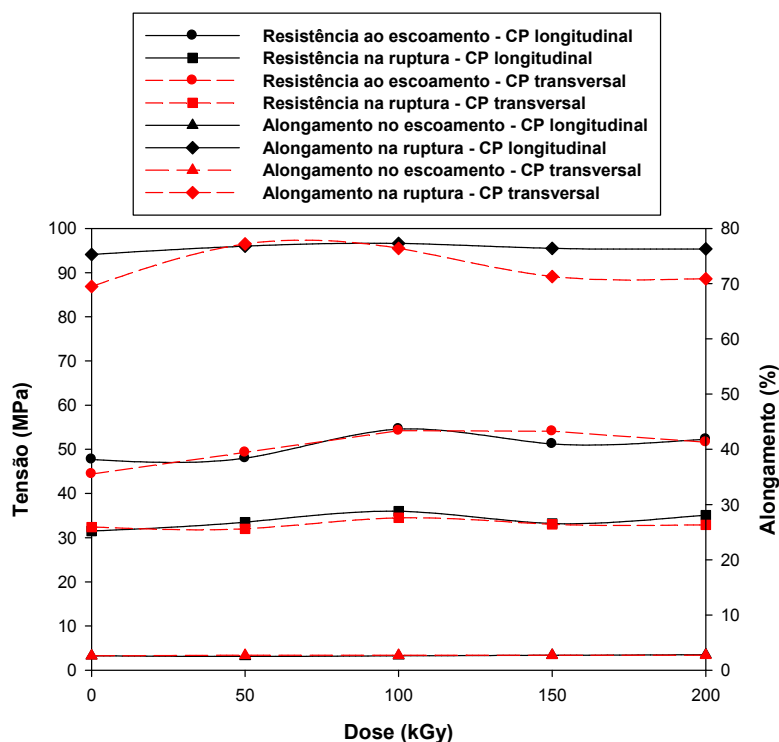


FIG. 4.25 - Resistência e alongamento no escoamento e na ruptura em tração, em função da dose de radiação e do sentido de retirada dos corpos de prova

Este comportamento indica que os mecanismos de cisão e reticulação estão atuando em pequena escala no copolímero, refletindo a excelente resistência do material à irradiação gama (JEON et al, 2004, MOURA et al, 2004, GOULAS et al, 2004).

4.3.3 ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão, resistência à flexão e alongamento para 5% de deformação, referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostrados no Apêndice 16. Na Figura 4.26 estão mostradas curvas tensão-deformação do PETG “como recebido”, para corpos de prova longitudinais e transversais. Não ocorreu, em nenhuma condição, a ruptura total dos corpos de prova ensaiados em flexão, podendo-se observar que todos os corpos de prova apresentaram, praticamente, o mesmo comportamento no ensaio.

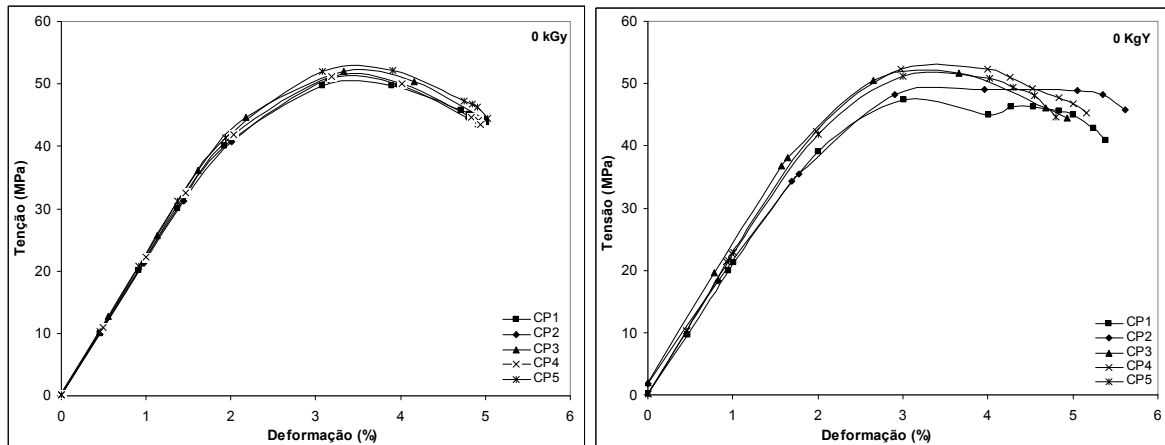


FIG. 4.26 - Curvas tensão-deformação em flexão do PETG, “como recebido”: (a) CP longitudinal; (b) CP transversal

A Tabela. 4.15 e a Figura 4.27 mostram as médias dos valores da resistência à flexão e do alongamento para 5% de deformação, obtidas a partir dos resultados individuais dos corpos de prova em função da dose de radiação gama e do sentido de retirada dos corpos de prova (CPs).

TAB. 4.15 - Resistência à flexão e alongamento para 5% de deformação, antes e após irradiação gama, conforme o sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal e transversal

Dose de radiação (kGy)	Resistência à flexão para 5% de deformação (MPa)		Alongamento 5% de deformação (mm)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
“como recebido” (0)	43,9	44,2	33,6	33,3
50	43,9	43,6	33,0	33,7
100	42,6	42,4	34,0	33,4
150	43,3	43,8	34,2	34,0
200	42,8	43,1	34,0	34,0

Verifica-se que o material em flexão apresentou um comportamento semelhante ao observado no ensaio de tração, com valores de resistência e de alongamento

praticamente constantes. Estes resultados mostram que as alterações macromoleculares produzidas pela irradiação gama tiveram pouca influência sobre o comportamento em flexão, confirmando, mais uma vez, a resistência do polímero à degradação por irradiação, na faixa de doses estudada.

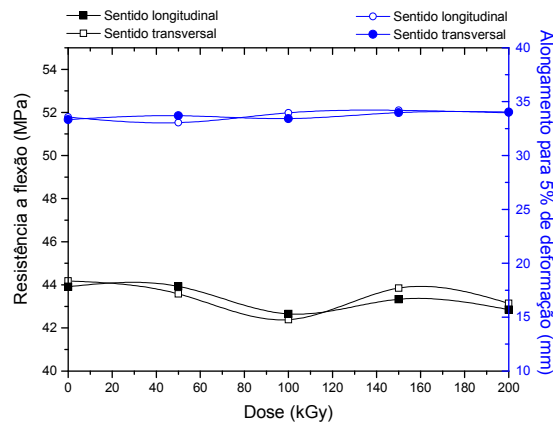


FIG. 4.27 - Resistência à flexão e alongamento para 5% de deformação em função da dose de radiação e do sentido de retirada dos corpos de prova

A pequena variação observada nos valores de resistência e de alongamento, longitudinais e transversais, da chapa de PETG confirma que o material em estudo apresenta um comportamento isotrópico.

4.3.4 ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados por impacto Charpy, resistência ao impacto, referentes ao PETG, antes e após irradiação, estão mostrados no Apêndice 17.

A Tabela. 4.16 e a Figura 4.28 mostram as médias dos valores da resistência ao impacto, obtidas a partir dos resultados individuais dos corpos de prova em função da dose de radiação gama e do sentido de retirada dos corpos de prova (CPs).

TAB. 4.16 - Resistência ao impacto, antes e após irradiação, conforme o sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal e transversal

Dose (kGy)	Resistência ao impacto (J/m)	
	Longitudinal	Transversal

“como recebido” (0)	9,70	9,83
50	9,72	9,85
100	9,68	9,56
150	9,96	9,87
200	9,73	9,84

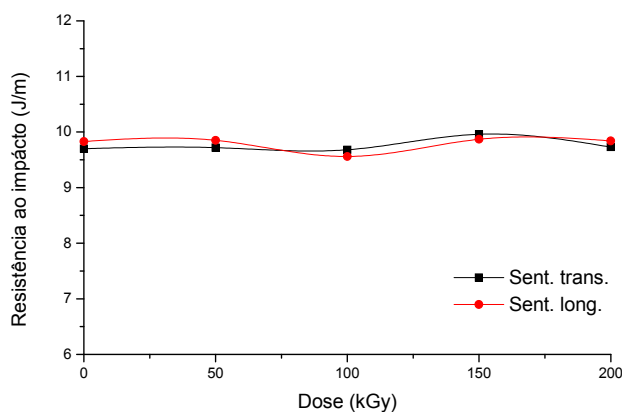


FIG. 4.28 - Resistência ao impacto em função da dose de radiação e do sentido de retirada dos corpos de prova

Os resultados do ensaio de impacto Charpy confirmam novamente a boa resistência à degradação por irradiação do material em estudo, bem como a isotropia da chapa de PETG, pois os valores da resistência ao impacto, independentemente do sentido de retirada dos corpos de prova, mantiveram-se praticamente constantes com o aumento da dose de radiação gama.

Esta análise permite afirmar que os valores das propriedades determinadas nos ensaios mecânicos estão conforme os resultados obtidos nos ensaios físico-químicos.

4.4 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

A análise fractográfica de superfícies de fratura de amostras rompidas por meio de esforços mecânicos pode fornecer informações importantes a respeito da natureza dos processos de falha envolvidos. Uma interpretação adequada dos aspectos topográficos observados nestas superfícies permite uma melhor compreensão dos mecanismos atuantes nos estágios de iniciação e de propagação da fratura, bem como uma confirmação dos resultados obtidos nos ensaios

mecânicos.

4.4.1 TRAÇÃO

A Figura 4.29 apresenta aspectos macroscópicos de corpos de prova de tração, podendo-se identificar a influência da irradiação gama no comportamento em tração do PETG. Observa-se que os corpos de prova, independentemente do seu sentido e da dose de radiação gama, apresentam contração lateral com redução de área (estricção), caracterizando um mecanismo dúctil de fratura. Verifica-se, adicionalmente, que o alongamento na ruptura não apresenta uma variação significativa com o aumento da dose, apoiando os resultados obtidos no ensaio de tração.

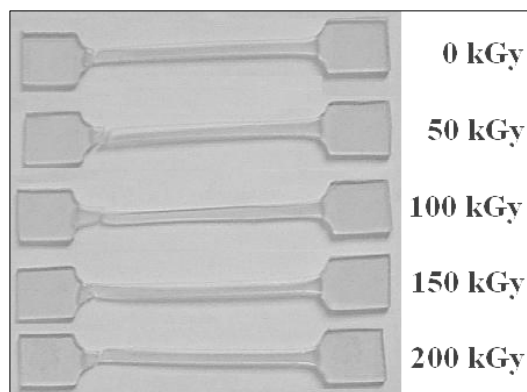


FIG. 4.29 - Aspecto macrográfico típico de corpos de prova longitudinais do PETG ensaiados em tração, antes e após irradiação gama

Microfotografias típicas, por microscopia eletrônica de varredura (SEM) sob baixo aumento, das superfícies de fratura de corpos de prova do PETG ensaiados em tração, antes e após irradiação gama, estão mostradas na Figura 4.30, onde são observados aspectos característicos dos mecanismos de fratura, de acordo com os critérios clássicos para a sua identificação e classificação. Verifica-se que o PETG apresentou, em tração, um mecanismo de fratura dúctil, que independeu da sua condição, irradiado ou não, do sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal ou transversal, e da dose de radiação gama, maior ou menor.

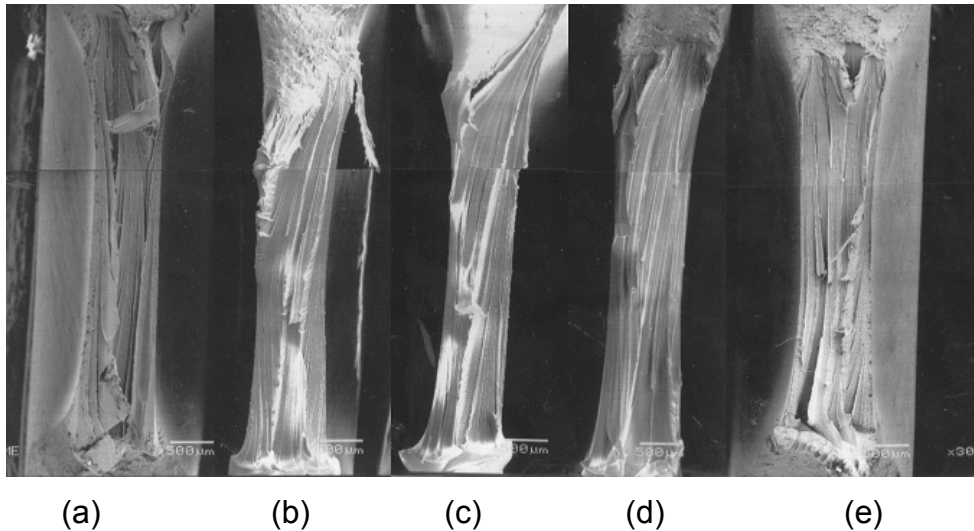


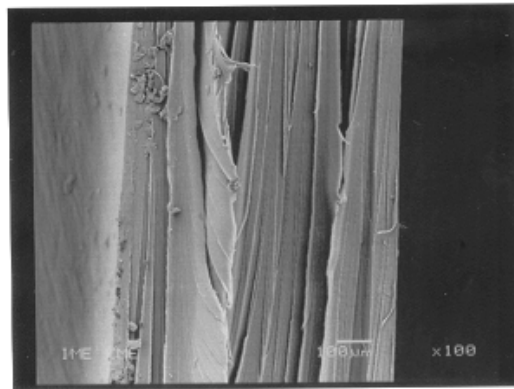
FIG. 4.30 - Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de corpos de prova longitudinais do PETG ensaiados em tração, antes e após irradiação: (a) “como recebido” (0kGy); (b) 50kGy; (c) 100kGy; (d) 150kGy; (e) 200kGy

O exame sob baixos aumentos permite observar que as superfícies de fratura dos corpos de prova irradiados ensaiados em tração não mostram, independentemente do aumento da dose de radiação gama, modificações substanciais em relação ao material “como recebido”. As superfícies de fratura dos CPs, antes e após irradiação, se caracterizam por duas regiões distintas: uma adjacente às bordas, composta por zonas de cisalhamento, e a outra, no centro, que se apresenta rugosa com estrias que se desenvolvem na direção de propagação da trinca a partir do seu ponto de início. Estes aspectos topográficos indicam que a fratura ocorreu com uma elevada dissipação de energia, caracterizando uma fratura altamente dúctil.

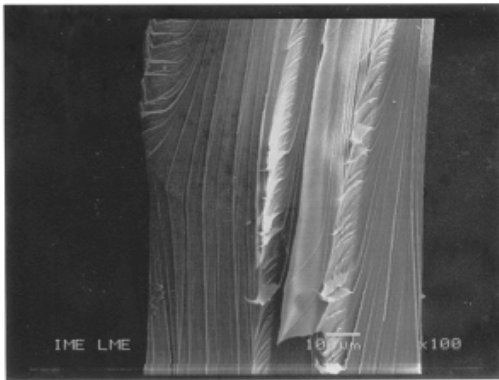
A Figura 4.31 mostra, sob maiores aumentos, as superfícies de fratura de corpos de prova fraturados em tração, antes e após irradiação, mostrando que ocorrem pequenas variações nos aspectos topográficos superficiais com a exposição à radiação gama.

Observa-se que a rugosidade superficial da região central é modificada pela variação da dose de radiação, notando-se que as estrias no material irradiado são, em relação ao não irradiado, menos protuberantes e mais rasas. Verifica-se, ainda, a existência de fibrilas e sulcos, cuja quantidade e nitidez variam com a dose de radiação. Observa-se, em particular, que a superfície de fratura do material irradiado com a dose de 100kGy apresenta menor rugosidade com estrias menos pronunciadas, caracterizando que, nesta condição, o PETG apresenta uma menor

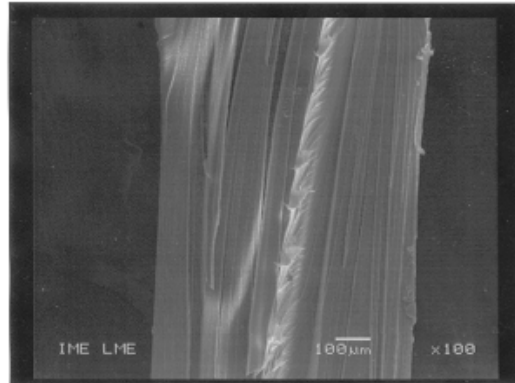
plasticidade.



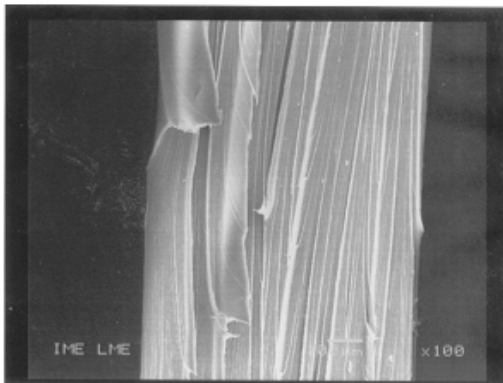
(a)



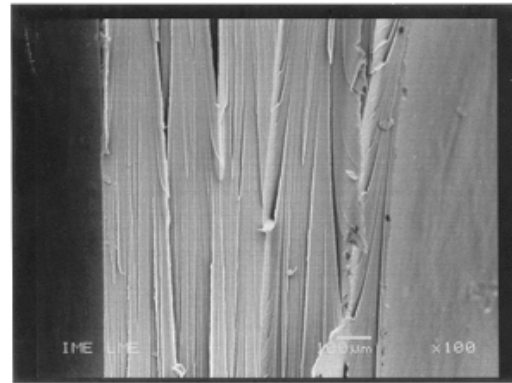
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG. 4.31 - Aspectos microfratográficos, por SEM, da região central das superfícies de fratura de corpos de prova longitudinais do PETG ensaiados em tração, antes e após irradiação: (a) “como recebido” (0kGy); (b) 50kGy; (c) 100kGy; (d) 150kGy; (e) 200kGy

4.4.2 IMPACTO CHARPY

Na Figura 4.32 estão apresentados aspectos microfotografias por SEM, com baixo aumento, das superfícies de fratura de corpos de prova de impacto Charpy do PETG, mostrando, que o material apresenta aspectos topográficos de fratura bastante semelhantes, antes e após irradiação gama.

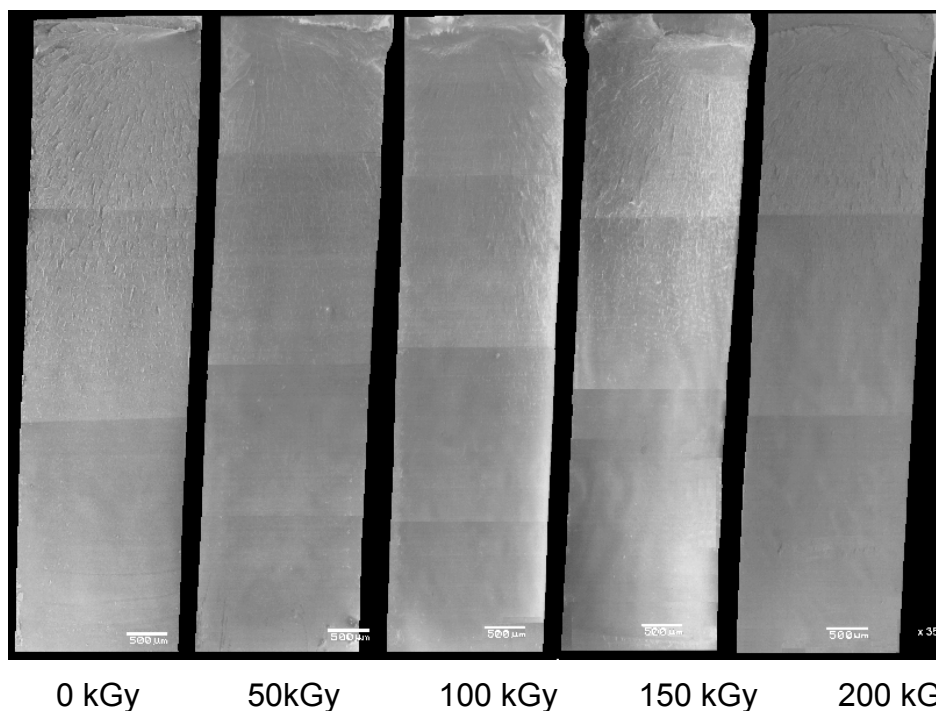


FIG. 4.32 - Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de corpos de prova longitudinais do PETG ensaiados por impacto, antes e após irradiação

Observa-se que todos os corpos de prova ensaiados apresentaram superfícies de fratura lisas que, de uma forma geral, podem ser divididas três regiões distintas: (1) zona especular, (2) zona de transição e (3) zona rugosa.

Na Figura 4.33 estão identificadas as 3 (três) regiões de fratura. A região 1, zona especular, mais lisa, está localizada logo abaixo e no centro da raiz do entalhe e inclui o local de origem da trinca que, nesta região, se propaga em alta velocidade; região 2, zona de transição, com uma superfície finamente estriada com marcas hiperbólicas, indicando que a trinca se propaga aos saltos e região 3, zona rugosa, que está relacionada à propagação final da trinca e apresenta uma estrutura com bandas uniformemente espaçadas. Estas bandas marcam a posição instantânea da frente da trinca e estão associadas à reflexão das ondas de tensão na superfície livre do material dando origem a um mecanismo de fratura do tipo para-anda (stick-

slip) (MIGUEZ SUAREZ, 1999; HULL, OWEN, 1973).

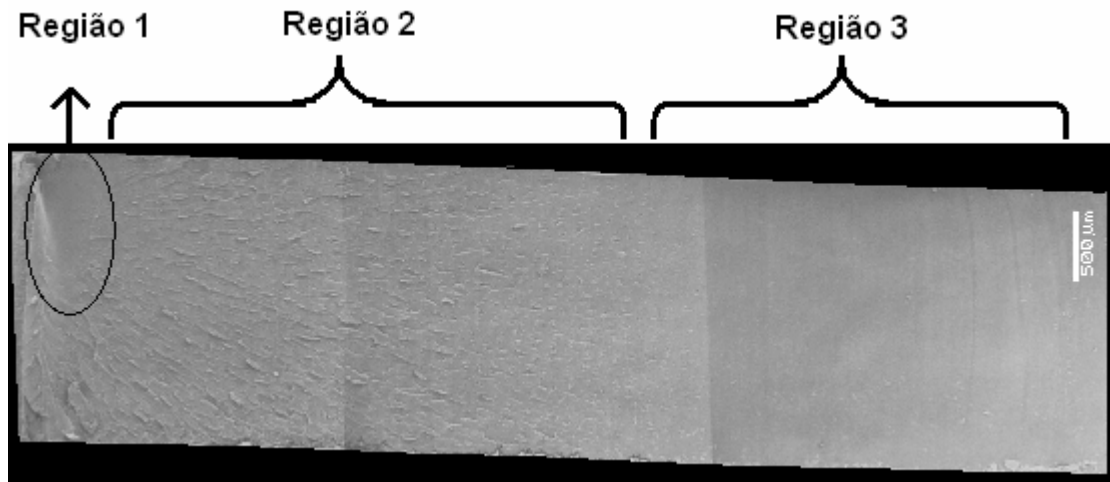


Figura 4.33 - Microfotografia, por SEM, da superfície de fratura de corpo de prova ensaiado por impacto Charpy do PETG “como recebido”, onde estão identificadas as 3 (três) regiões de fratura

Nas amostras irradiadas verifica-se, na observação com maiores aumentos, que o crescimento da dose de radiação gama modifica levemente os aspectos topográficos das superfícies de fratura, reduzindo a rugosidade das marcas hiperbólicas que ocorrem na região 2 e das bandas existentes na região 3 (Figura 4.34), devido à fragilização decorrente de degradação por irradiação.

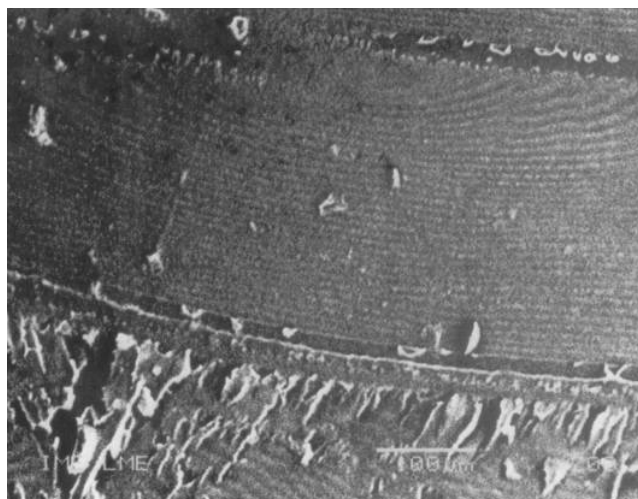
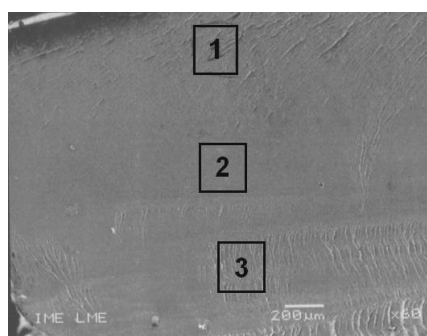


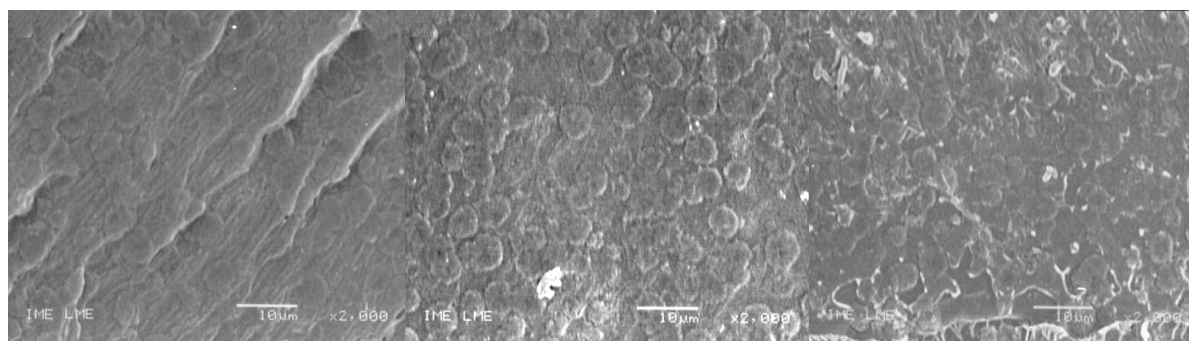
FIG. 4.34 - Microfotografia, por SEM, da região final da superfície de fratura de corpo de prova ensaiado por impacto Charpy do PETG, irradiado a 200 kGy

4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

As Figuras 4.35 e 4.36 apresentam fotomicrografias típicas, por SEM, das superfícies de fratura de amostras do PETG recozido, após o processo de quebra criogênica e ataque químico com o reativo permangânico, mostrando a existência de regiões amorfas e cristalinas. O ataque químico extrai as regiões amorfas, destacando a microestrutura dos domínios cristalinos.



(a)



(b)

(c)

(d)

FIG 4.35 - Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura da amostra de PETG recozida a 140°C após ataque químico com o reativo permangânico de composição A: (a) vista geral; (b) detalhe de (a) na região 1; (c) idem na região 2; (d) idem na região 3

A observação em pequenos aumentos (Figura 4.35a) não permite uma boa visualização das áreas amorfas e cristalinas. Todavia, em aumentos levemente maiores (Figura 4.36a) já torna-se possível observar a ocorrência, o tamanho e a distribuição de regiões amorfas e cristalinas. Verifica-se que domínios cristalinos

esféricos encontram-se rodeados por depressões irregulares resultantes da extração, pelo ataque químico, do material amorfo.

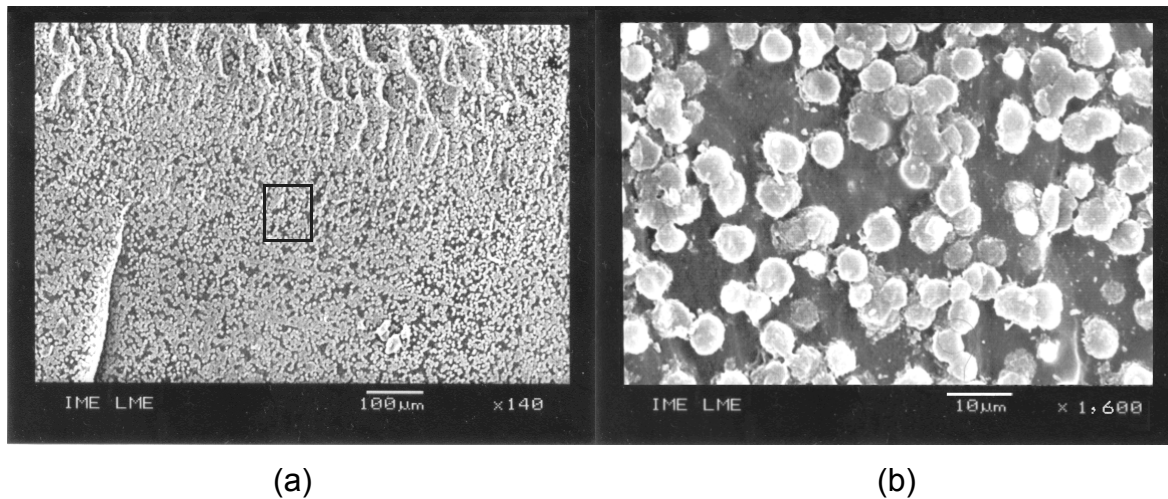


FIG 4.36 - Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura da amostra de PETG recozida a 140°C após ataque químico com o reativo permangânico de composição B: (a) vista geral; (b) detalhe da região assinalada em (a)

As observações em maiores aumentos (Figuras 4.35b e 4.36b) permitem reconhecer que as regiões cristalinas têm uma morfologia esferulítica típica. As esferulitas estão dispersadas na matriz como se fossem ilhas, apresentando uma forma geométrica mais ou menos esférica ($\pm 5\mu\text{m}$ de diâmetro) com bordas irregulares, lamelas finas com pouca definição, que se propagam radialmente a partir do seu centro e estão relacionadas com a estrutura fibrilar formada pelos cristalitos.

O tamanho e a quantidade de cristalitos, assim como o tamanho das esferulitas, vão depender da velocidade de cristalização de cada polímero, da velocidade que se forma os núcleos e da mobilidade das moléculas (MANRICH, 2005). No PETG, onde a nucleação de cristais é difícil, a quantidade de supostos domínios cristalinos não implica em um grau de cristalização elevado, pois os mesmos podem ser constituídos por poucos cristalitos, conferindo um baixo grau de cristalização ao material.

Estas observações sugerem que o recozimento do PETG recristalizou o material, induzindo no mesmo uma pequena cristalinidade no material, confirmando os resultados da análise por difração de raios-X. Pode-se, ainda, sugerir que o aumento da densidade e da microdureza foi resultante desta cristalinidade.

5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta Dissertação de Mestrado, baseado nas informações obtidas na pesquisa bibliográfica, permite concluir o seguinte:

- Os resultados dos ensaios das amostras irradiadas de poli(etileno tereftalato) – glicol, PETG, na faixa de doses estudada, mostraram que as propriedades físico-químicas e mecânicas do material foram pouco afetadas pela exposição à radiação gama, confirmando que o copolímero apresenta uma boa resistência à degradação por irradiação.
- A maior variação das propriedades do PETG irradiado foi observada após a exposição à radiação gama na dose de 150kGy, onde ocorreu maior heterogeneidade molecular e, em consequência, maior variação nas propriedades.
- A irradiação gama do PETG não cristaliza o material, conforme mostrado pelos resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura e de difração de raios-X.
- As propriedades mecânicas foram pouco influenciadas pela irradiação gama, entretanto, as propriedades em tração foram as mais sensíveis às variações decorrentes do processo de irradiação.
- A análise fractográfica das amostras irradiadas caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no PETG, confirmando os resultados numéricos obtidos nos ensaios de tração e de impacto.
- Os resultados dos ensaios das amostras recozidas de poli(etileno tereftalato) – glicol, PETG, nas temperaturas estudadas, mostraram que o PETG, quando aquecido e resfriado lentamente, apresenta cristalização e a ocorrência de degradação termo-oxidativa.
- O PETG apresenta degradação termo-oxidativa, que é mais pronunciada na superfície do que no interior do copolímero, e, conforme determinado no ensaio de espectroscopia no infravermelho, a cisão da cadeia ocorre principalmente nas ligações do grupo carbonila.
- A densidade do PETG varia com o grau de cristalinidade do material, aumentando para o recozimento nas temperaturas de 140°C e de 160°C e apresentando uma redução após o recozimento a 180°C.

- O peso molecular das amostras de PETG diminui com a temperatura de recozimento, particularmente na superfície do material recozido a 180°C.
- A análise morfológica das amostras recozidas mostrou a existência de domínios cristalinos constituídos por esferulitos dispersos na matriz polimérica, confirmando a ocorrência de cristalização no PETG quando aquecido nas temperaturas estudadas.

6. SUGESTÕES

Com base nos resultados e conclusões desta Dissertação de Mestrado são feitas as seguintes sugestões:

- Utilizar outras técnicas de ensaio não empregadas neste trabalho, tais como a ressonância magnética nuclear, RMN, para estudar o comportamento do poli(etileno tereftalato)-glicol, PETG, face às modificações macromoleculares produzidas pela irradiação gama e pelo recozimento.
- Avaliar as propriedades do PETG, irradiado ou recozido, analisadas neste trabalho, variando as condições de ensaio (temperatura, atmosfera, ambiente agressivo etc), em especial, uma atmosfera inerte, sem a presença do oxigênio.
- Avaliar as propriedades do PETG analisadas neste trabalho, após sua exposição a maiores doses de radiação gama, com o objetivo de se estudar a estabilidade à radiação do material.
- Avaliar as propriedades do PETG analisadas neste trabalho, após sua exposição a maiores temperaturas de recozimento, com o objetivo de se estudar a estabilidade ao calor do material.
- Submeter o PETG a outros agentes ambientais, analisando o seu comportamento face a essas novas condições de degradação.
- Comparar, nas mesmas condições de degradação, o copolímero, PETG, com outros polímeros, em especial, o poli(tereftalato de etileno), PET.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET. **O que é PET?** [on line]. Disponível: <http://www.abepet.com.br/oqepet.php> [capturado em 16/04/2005].

ALONSO, J. G. et al. Modificação química de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo por reação com ácido sulfúrico: Estrutura e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 1, p. 27-32, 2005.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D256, Determining the impact resistance of notched specimens of plastics, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1916, 1993.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D638M, Tensile properties of plastics (Metric), Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1993.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM E 384 – 05a, Standard test method for microindentation hardness of materials, standard test methods for. Philadelphia, PA, 2005.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D790, Flexural of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials [Metric], Standard test Methods for. Philadelphia, PA, 1993.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D791, Standard test method for density and specific gravity (Relative Density) of plastics by displacement, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1991.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D3417, Enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry (DSC), Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 1999.

American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D3418 - 03, Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2003.

ASANO, T., CALLEJA, F. J. B., FLORES, A. MONTONORI, T., MINA, M. F., SAWATARI, C., ITAGAKI, H., TAKAHASHI, H., HATTA, I. Crystallization of oriented amorfo poly(ethylene terephthalate) as revealed by diffraction and microhardness. **Polymer**, V. 40, p. 6475 - 6484, 1999.

AWAJA, F., PAVEL. D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453-1477, 2005.

BOTELHO, G., QUEIRÓS, A., LIBERAL.S., GIJSMAN, P. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**. v. 74, p. 39-48, 2001.

BUTTAFAVA, A., CONSOLATI, G., LANDRO, L. D., MARRIANI, M. γ - Irradiation effects on polyethylene studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p. 7477-7481, 2002.

- BUTTAFAVA, A., CONSOLATI, G., MARIANI, M., QUASSO, F., RAVASIO, U. Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**. v. 89, p. 133-139, 2005.
- CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros**. 1^a ed. São Paulo: Artliber Ed., 2004.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC S.A., 2002.
- CIOLACO, C.F.L., CHOUNDHURY, N. R., DUTTA, N. K. Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 875-885, 2006.
- DUARTE, L. T., LINS, V. F. C., MARIANO, C., BRANCO, J. R. T., COLLARES, M. P., GALERY, R. Recobrimento de poli(tereftalato de etileno) depositados em aço por asperção térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. **Polímeros: Ciência e tecnologia**. v. 13, p. 198-204, 2003.
- DUPAIX, R.B., BOYCE, M. C. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG). **Polymer**. v. 46, p. 4827-4838, 2005.
- EASTMAN Chemical Company, Catalogo [on line], Disponível: <http://www.eastman.com> [capturado em 29/04/06].
- ELZUBAIR, A., SUAREZ, J. C. M., BONELLI, C. M. C., MANO, E. M. Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**. v. 22, p.647-649, 2003.
- FAGERBURG D.R., Weatherable copoliester sheeting: a study in the use of weathering tools, **Atlas Materials Testing Solutions**, v. 32, n^o 68, p. 1, 5-10, 2002.
- FREEDMAN, H., BASSETT, D.C., VAUGHAN, A.S., OLLEY, R.H. On quantitative permanganic etching. **Polymer**, v. 27, p.1163-1169, 1986.
- FLORES, A., PIERUCCINI, M., STRIBECK, N., FUNARI, S.S., BOSCH, E., BALTA-CALLEJA, F.J. Structure formation in poly(ethylene terephthalate) upon annealing as revealed by microindentation hardness and X-ray scattering. **Polymer**. v. 46, p. 9404-9410, 2005.
- FONSECA, A. M. **Reciclagem de Plástico**. Pequenas Empresas Grandes Negócios. Ed 200 - 2005. doc. On-line.
- FULLPROF Suite 2006. [On line]. Disponível: <http://www.ill.fr/dif/Soft/fp/php/downloads.html> [capturado em 20/01/2006].
- GIRIJA, B.G., SAILAJA, R.RN., MADRAS, G. Thermal degradation and mechanical properties of PET blends. **Polymer Degradation and stability**. v. 90, p. 147-153,

2005.

GOULAS, A. E., RIGANAKOS, K. A., KONTOMINAS, M. G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 69, p. 411-417, 2004.

GROSSETETE, T, RIVATON, A., GARDETTE, J.L., HOYLE, C.E., ZIEMER, M., FAGERBURG, D.R., CLAUBERG, H. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)-modified copolymer. **Polymer**, v. 41, p. 3541-3554, 2000.

JEON, D.H, LEE, K. H., PARK, H.J. The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film. **Radition Physics and Chemistry**, v. 71, p. 1059-1064, 2004.

HARADA, J., WIEBECK, H. **Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações**. São Paulo, SP: Ed. Artliber Ltda., 2005.

HIROKI, A., ASANO, M., YAMAKI, T., YOSHIDA, M. Effect of γ – irradiation on latent tracks of polyethylene terephthalate (PET) film. **Chemical Physics Letters**. v. 406, p. 188-191, 2005.

HOLLAND, B.J., HAY, J.N. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis – Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p. 1835-1847, 2002.

HWANG, S.H, JEONG, K.S, JUNG, J.C. Thermal and mechanical properties of amorphous copolyester (PETG)/LCP blends. **European Polymer Journal**. v. 35, p. 1439-1443, 1999.

HNATOWICZ, V., PERINA, V., HAVRÁNEK, V., VOSECEK, V., NOVOTNÝ, J., VACIK, J., SVORCIK, V., RYBYKA, V., KLUGE, A. Degradation of polyimide and polyethyleneterephthalate irradiated with 150 and 200 keV Ar. ions, studied by RBS and ERD techniques. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 161 - 163, p.1099-1103, 2000.

HULL, D., OWEN, T. W. Interpretation of fractures surfaces feature in polycarbonates, **Jornal of Polymer Science, Polymer Physics Edition**, VII, p. 2039-2055, 1973

KATTAN, M., DARGENT, E., GRENET, J. Three phase model in drawn thermoplastic polyesters: comparison of differential scanning calorimetry and thermally stimulated depolarisation current experiments. **Polymer**. v. 43, p. 1399-1405, 2002.

LECOMTE, H. A., LIGGAT, J. J. Degradation mechanism of diethylene glycol units in a terephthalate polymer. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 681-689,

2006.

LIU, C., JIN, Y., ZHU, Z., SUN, Y., HON, M., WANG, Z., WANG, Y., ZHANG, C., CHEN, X. LIU, J., LI, B. Molecular conformation changes of PET films under high-energy Ar ion bombardment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.169, p 72-77, 2000.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1ed. Rio de Janeiro: Ed e-papers., 2001.

MACKOVA, A., HAVRANEK, V., SVORCÍK, V., DJOURELOV, N., SUZUKI, T. Degradation of PET, PEEK and PI induced by irradiation with 150 keV Ar⁺ and 1.76 MeV He⁺ ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v.240, p. 245 - 249, 2005.

MAGALHÃES, A. S. G., FEITOSA, J. P. A. Degradação Ultra-Sônica da Borracha Natural de Seringueira (*Hevea Brasiliensis*) em Solução Toluênica: Estudo por GPC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V.9, P. 65 - 70, 1999.

MAIA, D. R. J., DE PAOLI, M. A. Embranquecimento do polipropileno isotático injetado contendo TiO₂ como pigmento. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 10, p. 209-217, 2000.

MANO, E, B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltda., 1991.

MANO, E, B., MENDES, L, C. **Introdução a Polímeros**. 2ed. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltda., 2001.

MANO, E, B., PACHECO, E. B. A. V, BONELLI, C. M. C.. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltda., 2005.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo, SP: Ed. Artliber Editora, 2005.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Barueri, SP: Ed. Manole Ltda, 2005.

MOURA, E.A.B., ORTIZ, A. V., WIEBECK, H., PAULA, A. B. A., SILVA, A. L. A., SILVA, L. G. A. Effect of gamma radiation on commercial food packaging films - study of changes in UV/vis spectra. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 71, p.199-202, 2004.

NASCIMENTO, C.R. **Estrutura e propriedades de PET reciclado pelo processo de pós-condensação no estado sólido modificado**. 2003. 175 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Polímeros) – Instituto de Macromoléculas

Professora Eloísa Biasotto Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OLLEY, R. H., HODGER, A.M., BASSETT, D.C. A permanganic etchant for polyolefines. **Polymer Physics**. V.27, p.627-643, 1979.

PAPADOPOULOU, C. P., KALFOGLOU, N. K. Compatibility behaviour of blends of poly(ethylene terephthalate) with na amorfous copolyester. **Polymer**. v. 38, p.631-637, 1997.

PINTO, G. V. V., ABREU, C. A. M., KNOECHELMANN, A. ALMEIDA, Y. M. B. Caracterização físico-química da superfície de filmes de poli(tereftalato de etileno). **Polímeros: Ciência e tecnologia**. V. 9, p.184-188, 1999.

ROJANAPITAYAKORN, P, MATHER, P. T., GOLDEBERG, A. J., WEISS, R. A. Optically transparent self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites: molecular orientation and mechanical properties. **Polymer**. v. 46, p. 761 - 773, 2005.

SAMIOS, C. K., KALFOGLOU, N.K. Compatibility characterization of polycarbonate/copolyester blends. **Polimer**. v. 41, p 5759-5767, 2000.

SAWYER, L.C., GRUBB, D.T. **Polymer microscopy**, Chapman & Hall, London, 1987.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation. Principles and practical applications**. Munique: Carl Hanser Verlag, 1981.

SEYMOUR, R.B. **Polymers for Engineering Applications**. New York: ASM International, 1987.

MIGUEZ SUAREZ, J.C. **Influência da radiação gama no comportamento na fratura de misturas de polietileno reciclados**. 1999. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Biasotto Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MIGUEZ SUAREZ, J.C., MANO, E.M. Characterization of degradation on gamma-irradiated recycled polyethylene blends by scanning electron microscopy. **Polymer Degradation and Stability**. v. 72, p. 217-221, 2001.

TAKAHASHI, S., TOSHIDA, M., ASANO, M., NOTOMI, M., NAKAGAWA, T. Characterizations of heavy íon irradiated PET membranes. **Nuclear Instruments and methods in Physics Research B**. v. 217, p. 435-441, 2004.

URBANOVÁ, M., SUBRT, J., GALÍKOVÁ, A. POLA, J. IR laser ablative degradation of poly(ethylene terephthalate): formation of insoluble films with differently bonded C = O. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 2318-2323, 2006.

ZAHARESCU, T., CIUPRIMA, F. Radiolysis effects on polyethylene tereftalate.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. v. 236, p. 575-579, 2005.

ZOHDY, M. H. Cationization and gamma irradiation effects on the yeability of polyester fabric towards disperse dyes. **Radiation Physics and Chemistry.** v. 73, p 101–110, 2005.

YU, Z. Z., LEI, M., OU, Y.,YANG, G. On compatibilization and toughening of copolyester with a maleated thermoplastic elastomer. **Polymer.** v. 43, p. 6993-7001, 2002.

8. APÊNDICES

8.1 APÊNDICE 1: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA DENSIDADE PARA O POLI(ETILENO TEREFALATO)-GLICOL

TAB. 8.1.1 - Resultados individuais da densidade para o PETG irradiado

Dose (kGy)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desv. Padrão	Mediana
“como	1,2709	1,2706	1,2708	1,2708	1,53E-4	1,2708

recibido" (0)						
50	1,2650	1,2656	1,2654	1,2653	3,06E-4	1,2654
100	1,2637	1,2640	1,2639	1,2639	1,53E-4	1,2739
150	1,2744	1,2741	1,2746	1,2744	2,52E-4	1,2744
200	1,2584	1,2587	1,2584	1,2585	1,73E-4	1,2584

8.2 APÊNDICE 2: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA DENSIDADE PARA O POLI(ETILENO TEREF TALATO)-GLICOL

TAB. 8.2.1 - Resultados individuais da densidade para o PETG recozido

Temperatura (°C)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desv. Padrão	Mediana
“como recebido” (0)	1,2710	1,2706	1,2707	1,2708	2,08E-4	1,2707
140	1,3312	1,3316	1,3313	1,3314	2,08E-4	1,3313
160	1,3268	1,3263	1,3264	1,3265	2,65E-4	1,3264
180	1,2866	1,2870	1,2872	1,2869	3,06E-4	1,2870

8.3 APÊNDICE 3: TEMPO DE RETENÇÃO DO PETG IRRADIADO

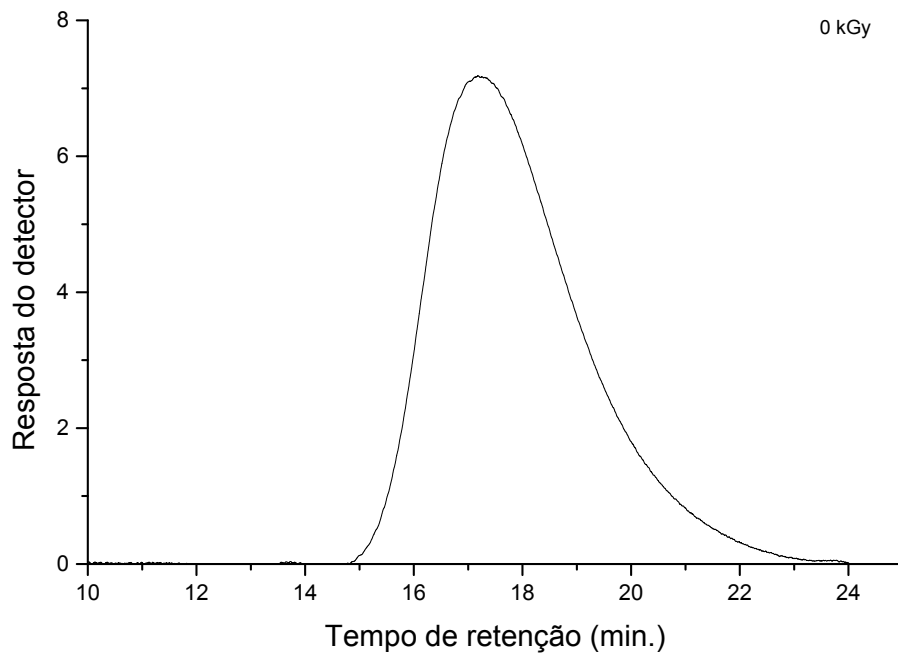


FIG. 8.3.1 – Tempo de retenção para amostra como recebido (0 kGy)

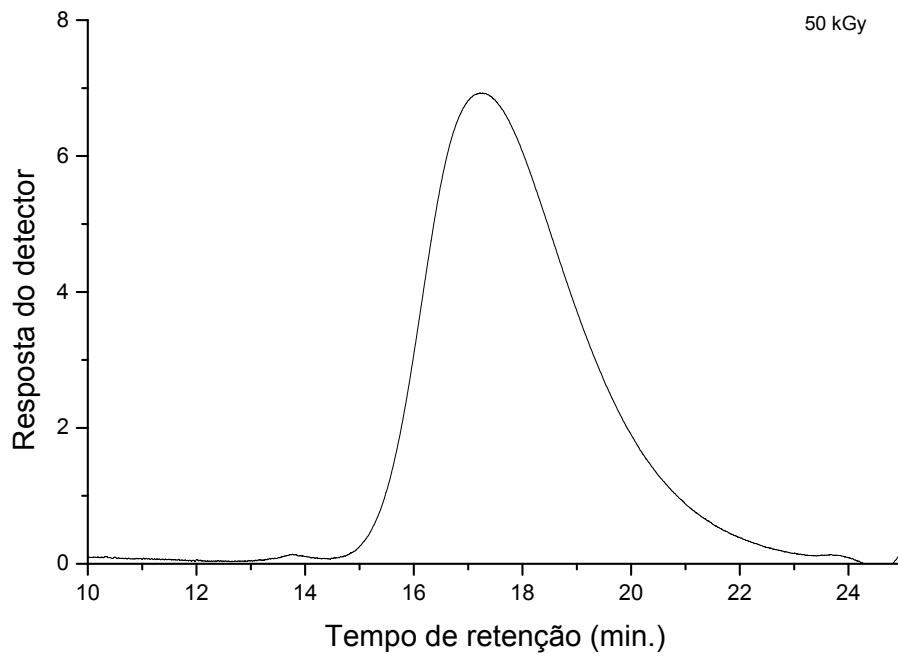


FIG. 8.3.2 – Tempo de retenção para a amostra irradiada a 50kGy

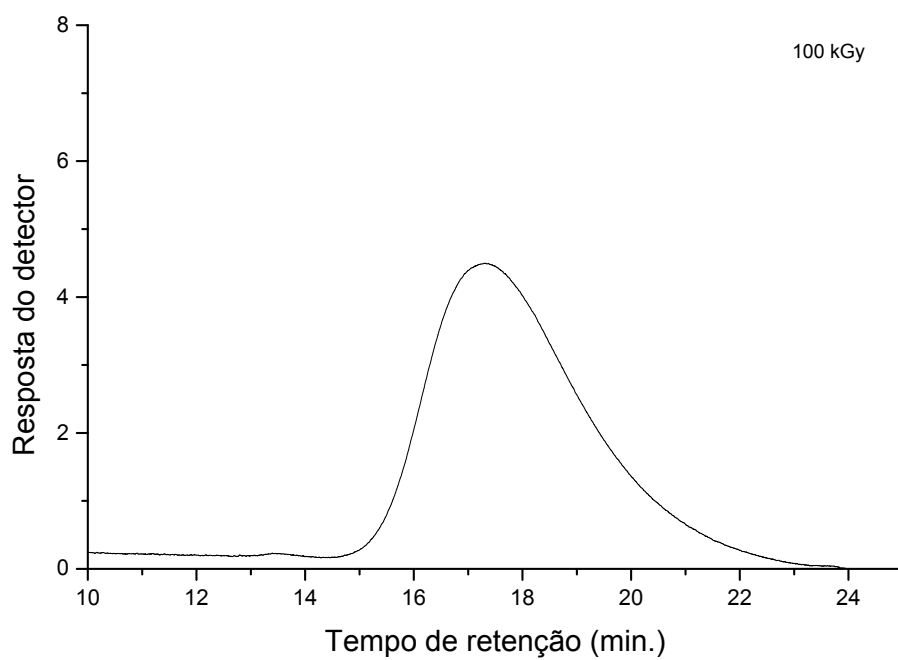


FIG. 8.3.3 – Tempo de retenção para a amostra irradiada com 100kGy

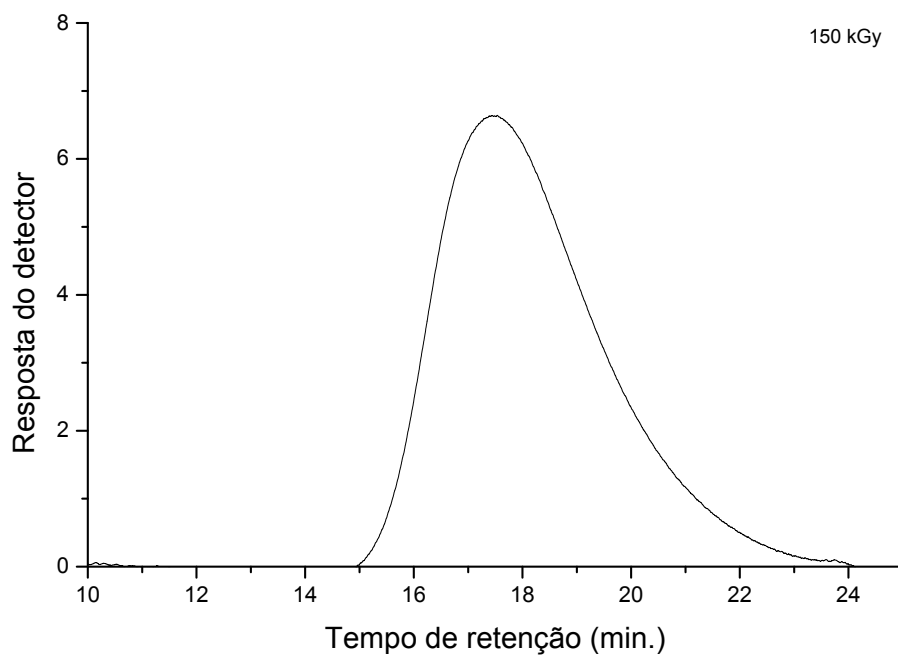


FIG. 8.3.4 – Tempo de retenção para a amostra irradiada com 150kGy

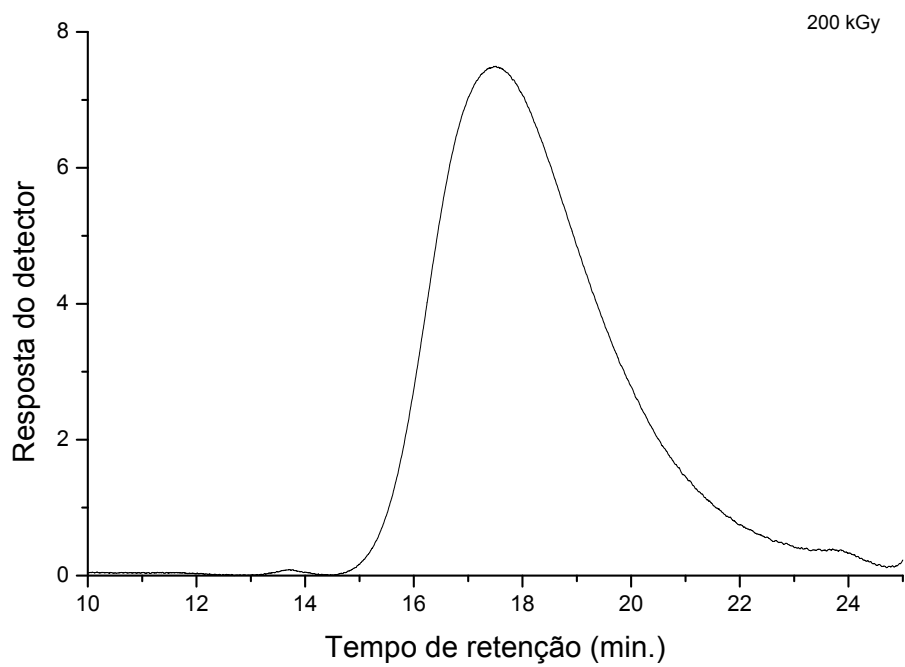


FIG. 8.3.5 – Tempo de retenção para a amostra irradiada com 200kGy

8.4 APÊNDICE 4: TEMPO DE RETENÇÃO DO PETG RECOZIDO

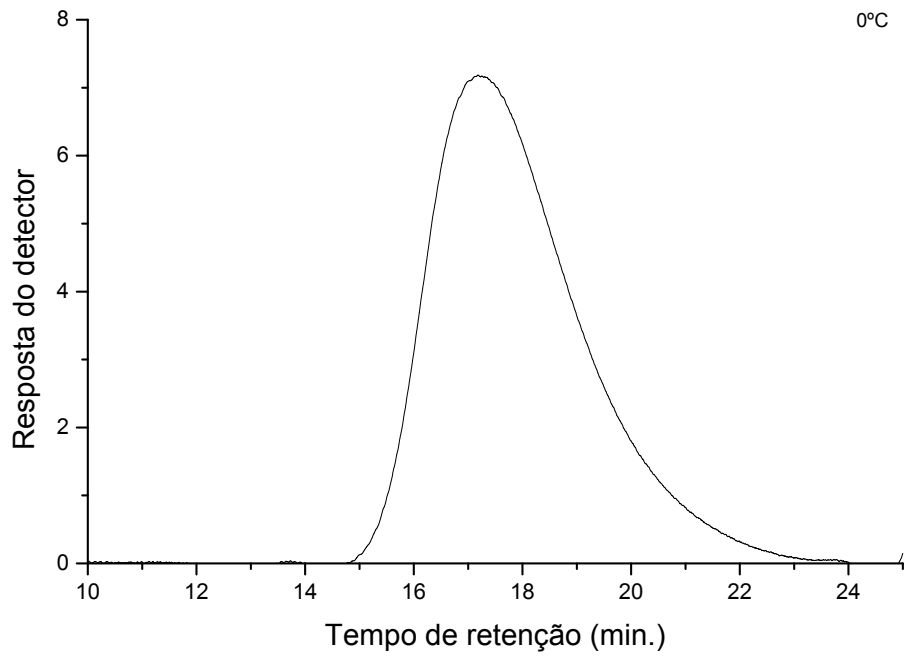


FIG. 8.4.1 – Tempo de retenção para amostra como recebido (0 °C)

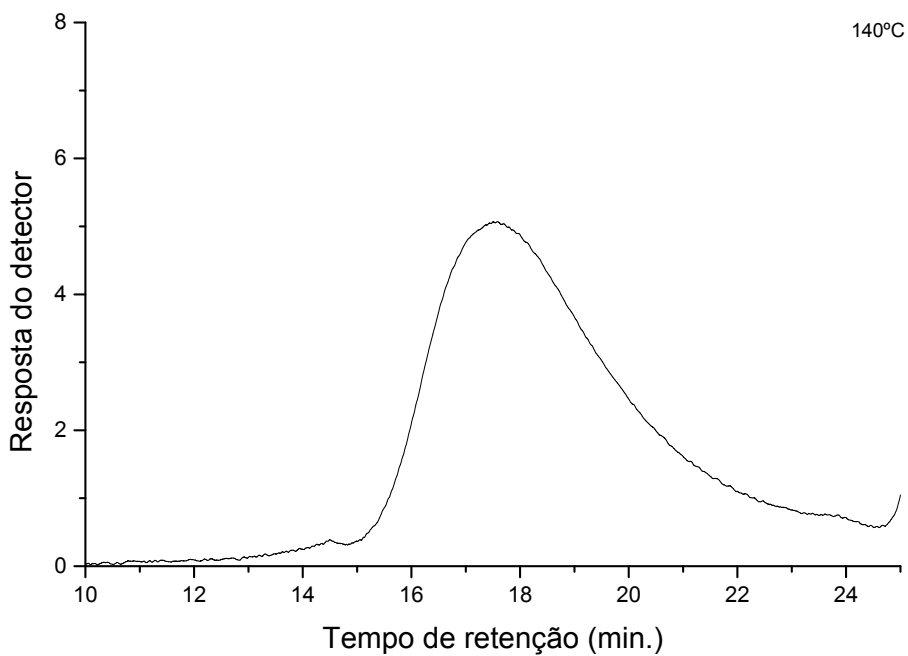


FIG. 8.4.2 – Tempo de retenção para a amostra recozida a 140°C

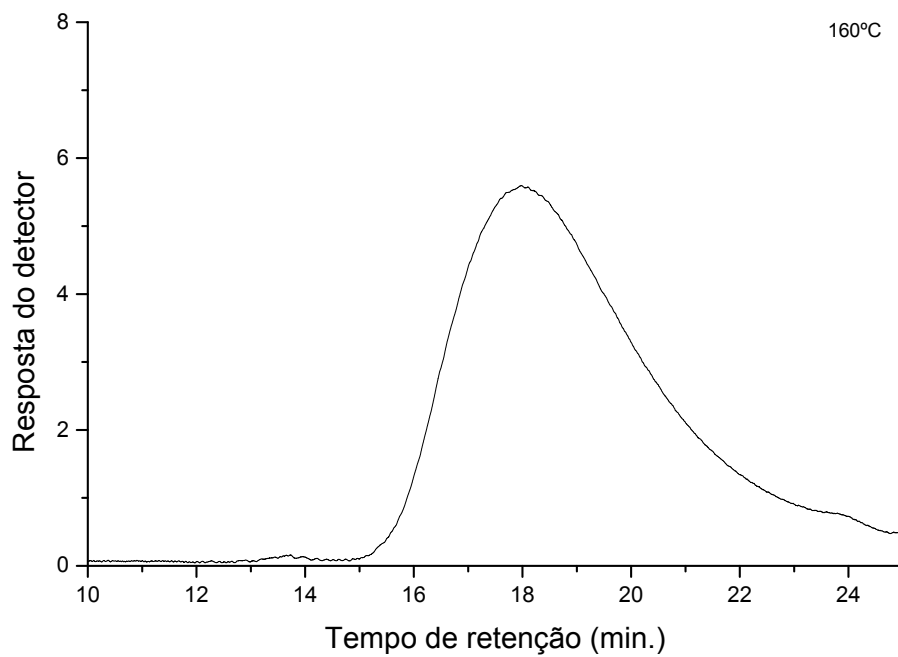


FIG. 8.4.3 – Tempo de retenção para a amostra recozida a 160°C

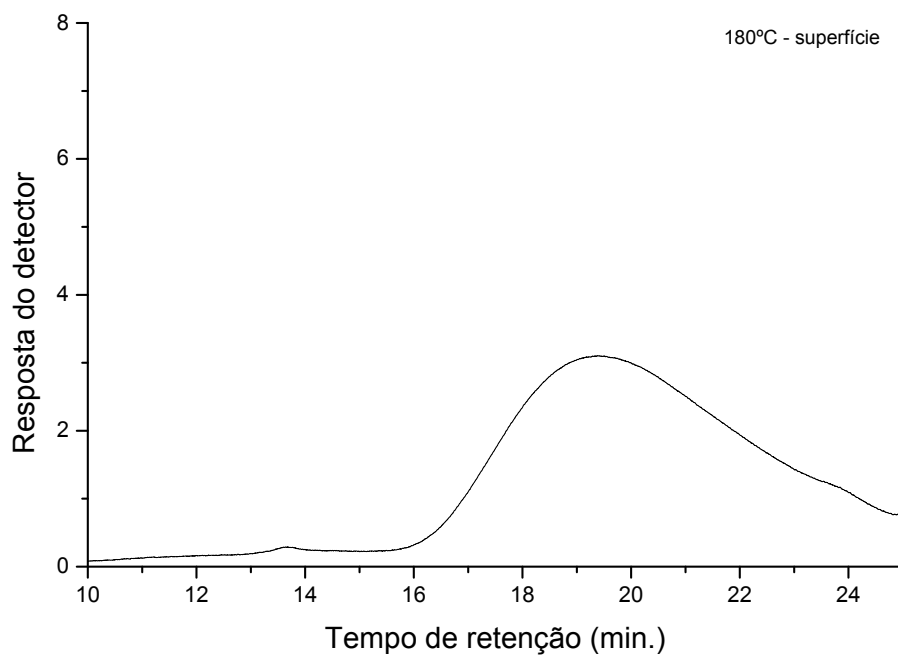


FIG. 8.4.4 – Tempo de retenção para a amostra recozida a 180°C (superfície)

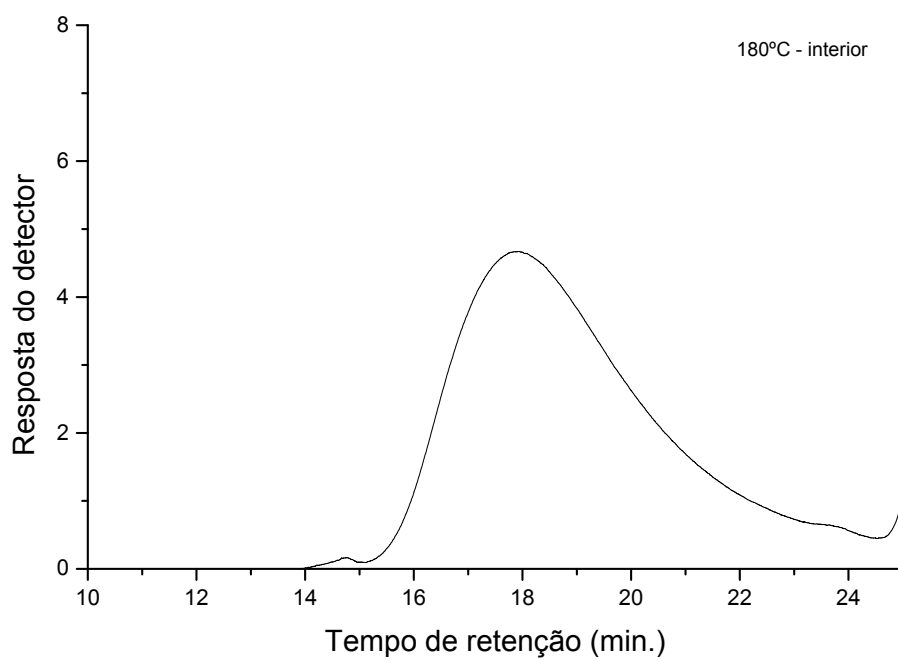


FIG. 8.4.5 – Tempo de retenção para a amostra recozida a 180°C (interior)

8.5 APÊNDICE 5: ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O PETG IRRADIADO

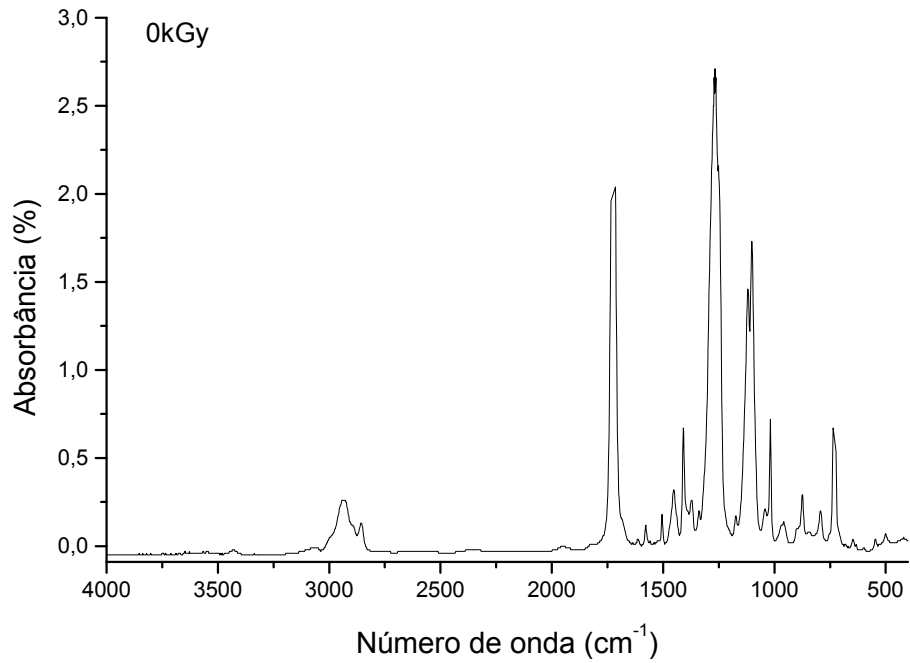


FIG. 8.5.1 – Espectro de absorbância para a amostra como recebido (0 kGy).

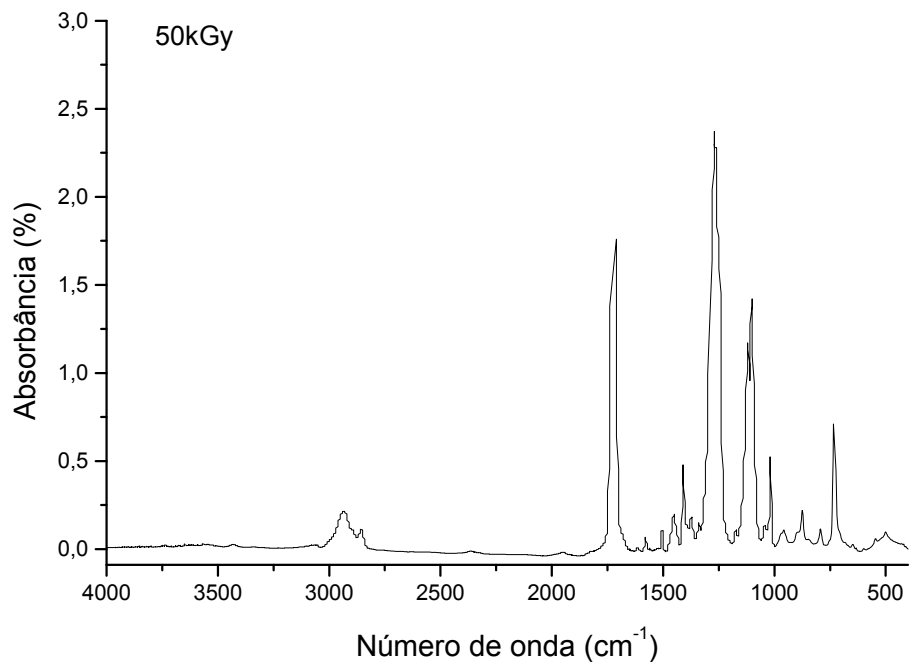


FIG. 8.5.2 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 50kGy.

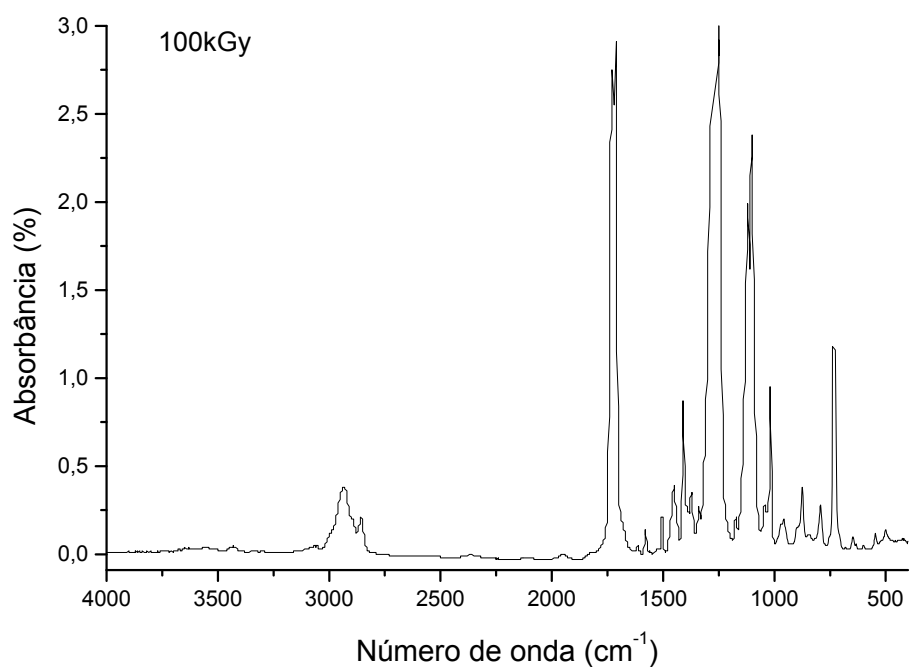


FIG. 8.5.3 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 100kGy.

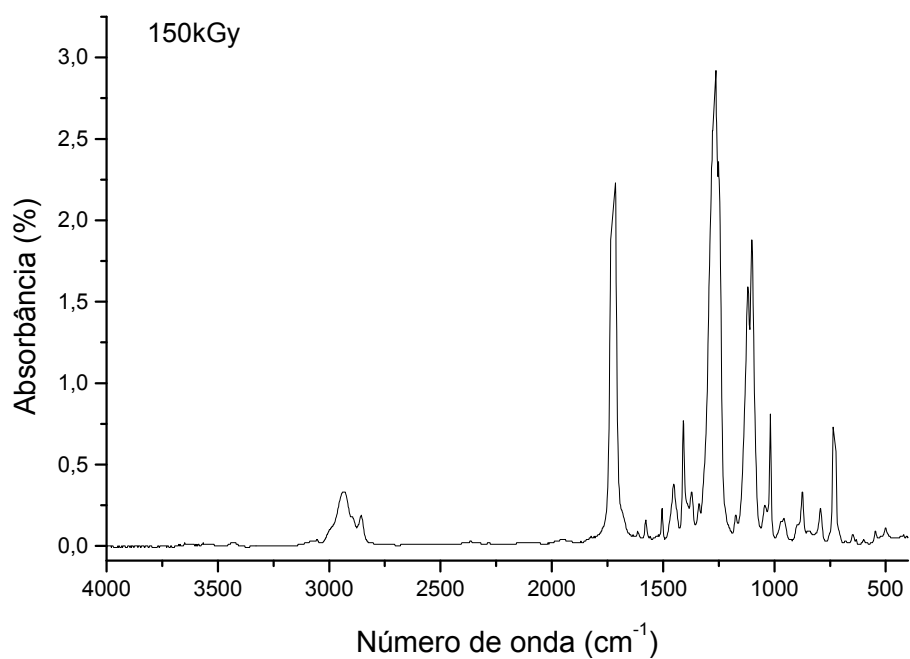


FIG. 8.5.4 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 150kGy.

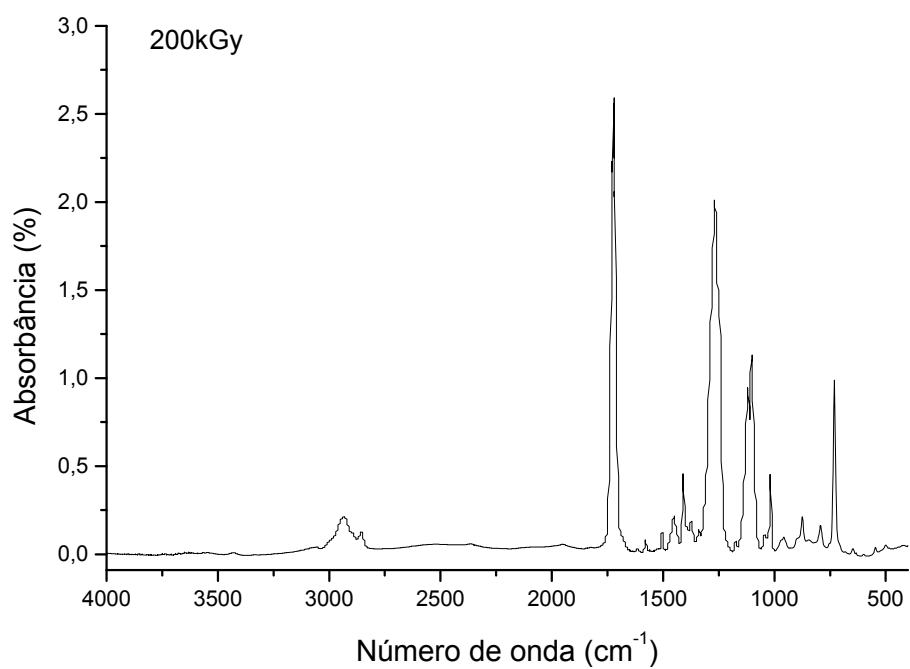


FIG. 8.5.5 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 200kGy.

8.6 APÊNDICE 6: ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA O PETG RECOZIDO

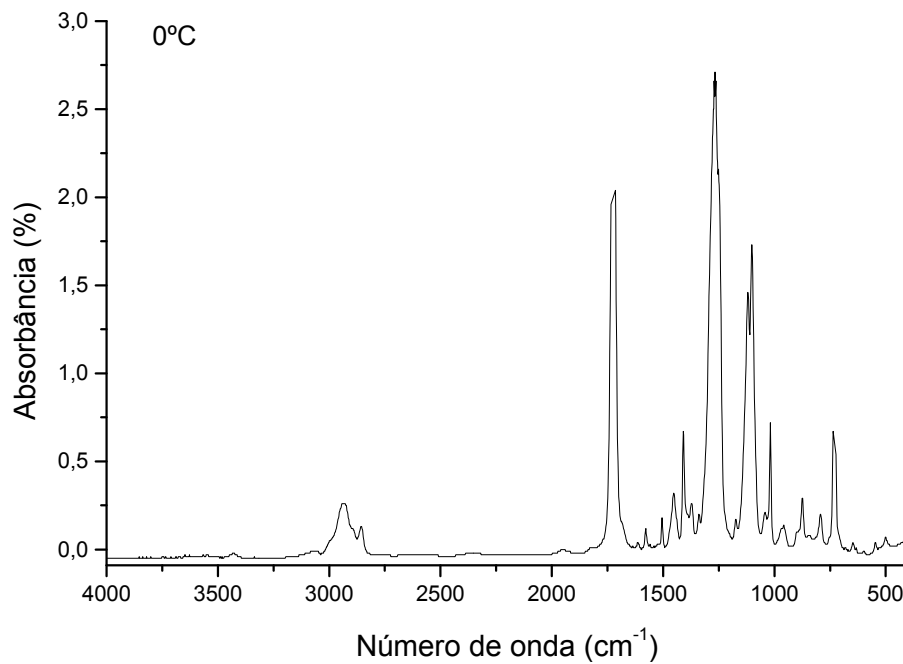


FIG. 8.6.1 – Espectro de absorbância para a amostra como recebido (0 °C).

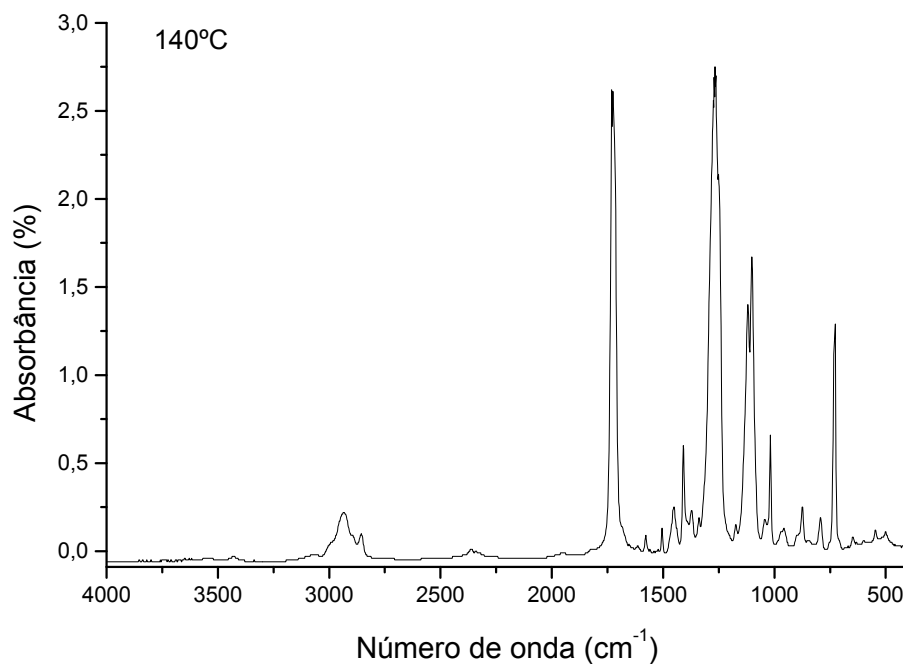


FIG. 8.6.2 – Espectro de absorbância para a amostra recozida a 140°C.

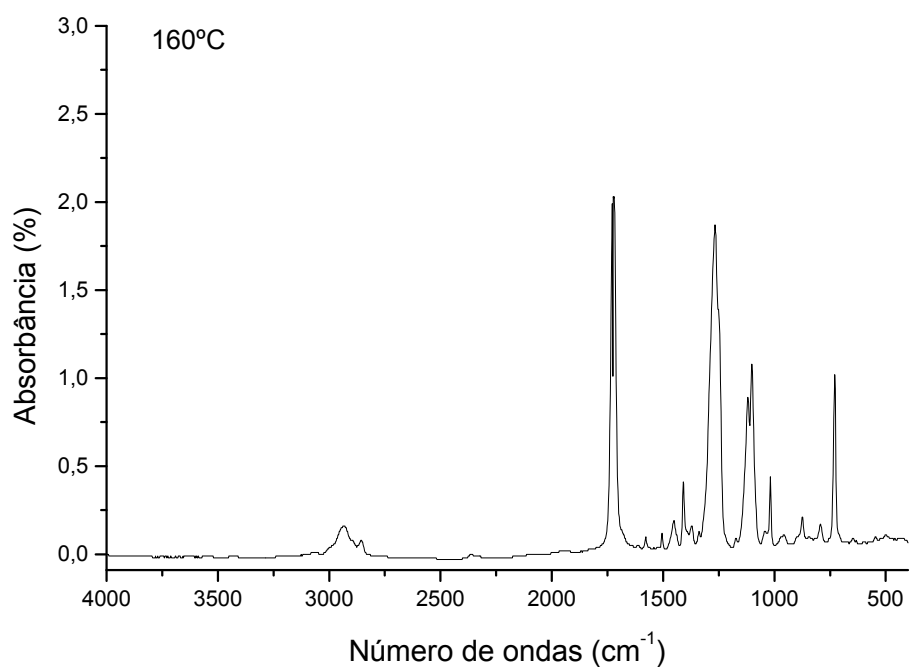


FIG. 8.6.3 – Espectro de absorvância para a amostra recozida a 160°C.

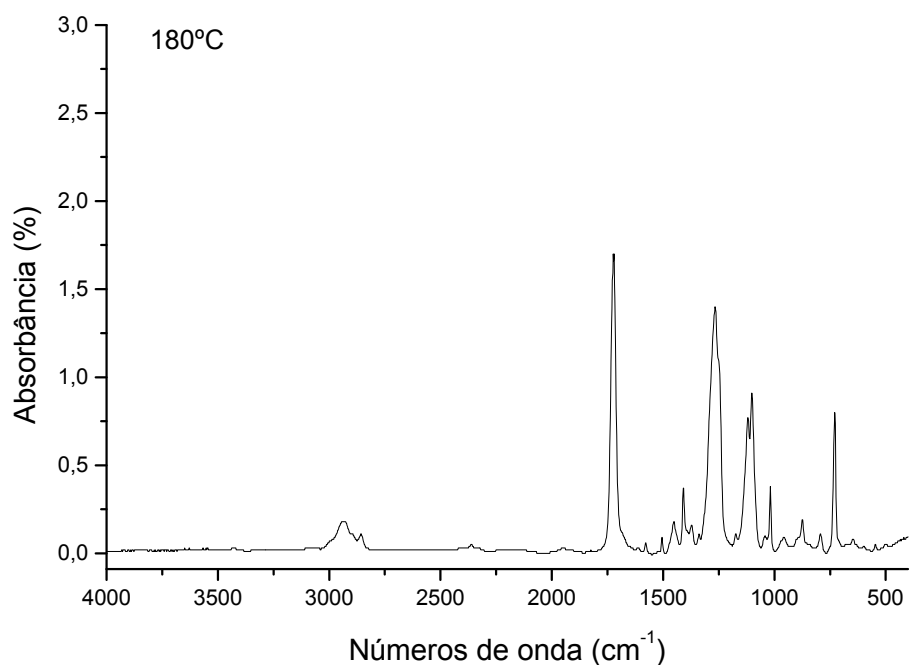


FIG. 8.6.4 – Espectro de absorvância para a amostra recozida a 180°C.

8.7 APÊNDICE 7: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG), PARA O MATERIAL IRRADIADO

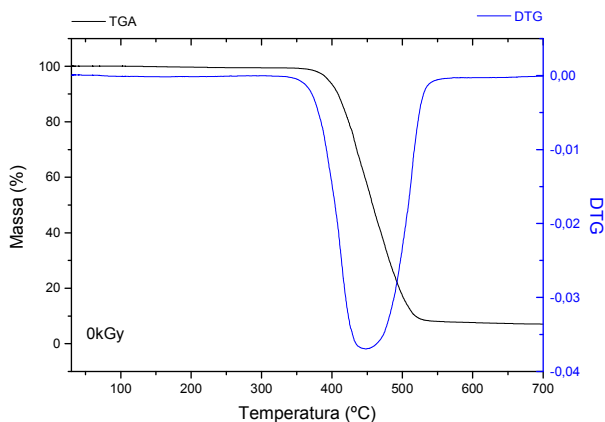


FIG. 8.7.1 – Curva termogravimétrica com derivada (0kGy)

TAB. 8.7.1 – Propriedades do ensaio de TG (0kGy)

Propriedade	Valor
Perda de massa	90,84%
Temperatura de decomposição máxima	448,30 °C

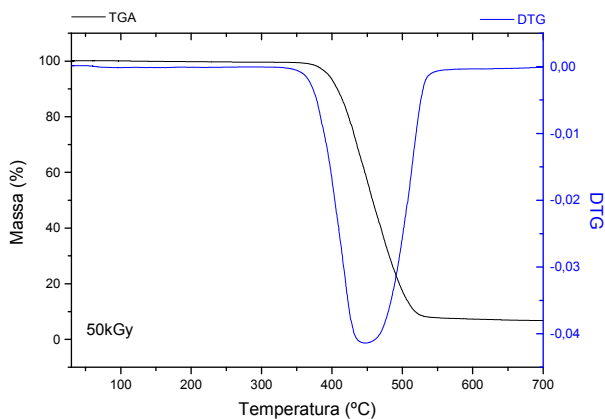


FIG. 8.7.2 – Curva termogravimétrica com derivada (50kGy)

TAB. 8.7.2 – Propriedades do ensaio de TG (50kGy)

Propriedade	Valor
Perda de massa	91,47%
Temperatura de decomposição máxima	448,07°C

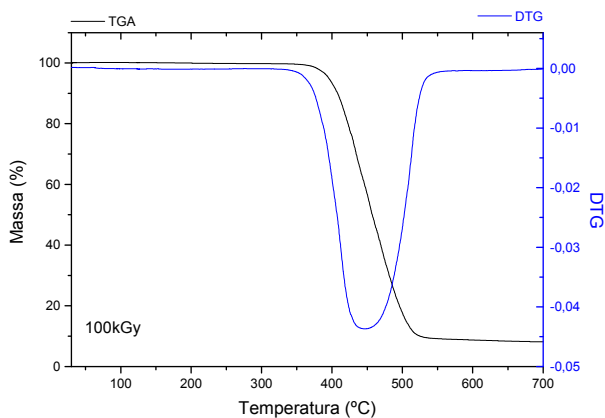


FIG. 8.7.3 – Curva termogravimétrica com derivada (100kGy)

TAB. 8.7.3 – Propriedades do ensaio de TG (100kGy)

Propriedade	Valor
Perda de massa	90,07%
Temperatura de decomposição máxima	448,37°C

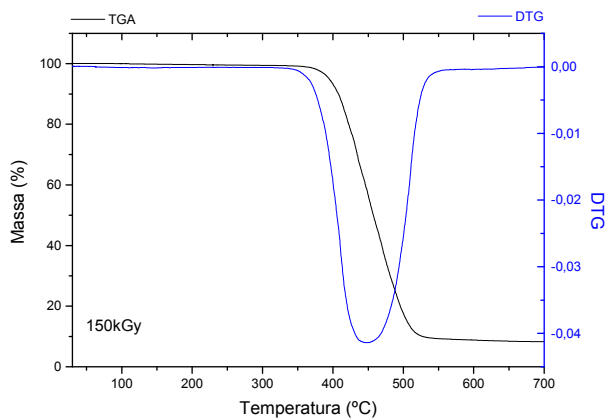


FIG. 8.7.4 – Curva termogravimétrica com derivada (150kGy)

TAB. 8.7.4 – Propriedades do ensaio de TG (150kGy)

Propriedade	Valor
Perda de massa	89,74%
Temperatura de decomposição máxima	448,04°C

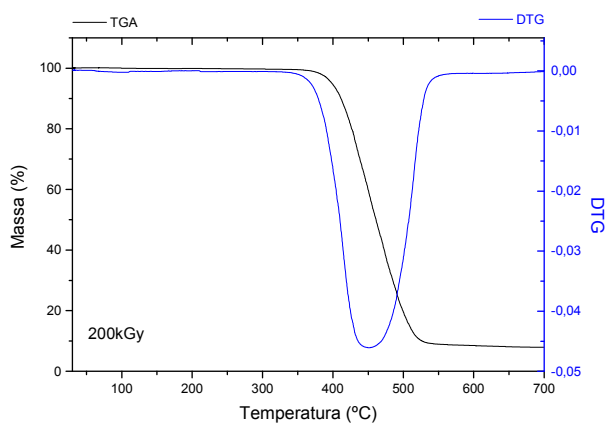


FIG. 8.7.5 – Curva termogravimétrica com derivada (200kGy)

TAB. 8.7.5 – Propriedades do ensaio de TG (200kGy)

Propriedade	Valor
Perda de massa	90,31%
Temperatura de decomposição máxima	448,09°C

8.8 APÊNDICE 8: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG), PARA O MATERIAL RECOZIDO

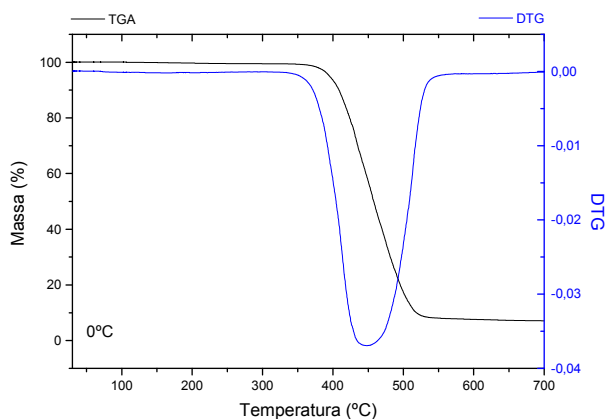


FIG. 8.8.1 – Curva termogravimétrica com derivada (0°C)

TAB. 8.8.1 – Propriedades do ensaio de TG (0°C)

Propriedade	Valor
Perda de massa	90,84%
Temperatura de decomposição máxima	448,30 °C

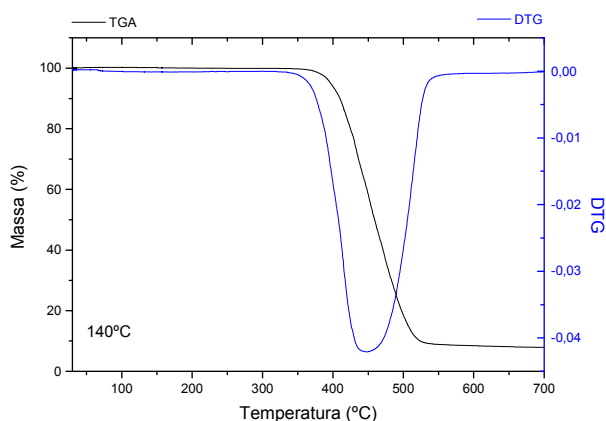


FIG. 8.8.2 – Curva termogravimétrica com derivada (140°C)

TAB. 8.8.2 – Propriedades do ensaio de TG (140°C)

Propriedade	Valor
Perda de massa	90,72%
Temperatura de decomposição máxima	447,36°C

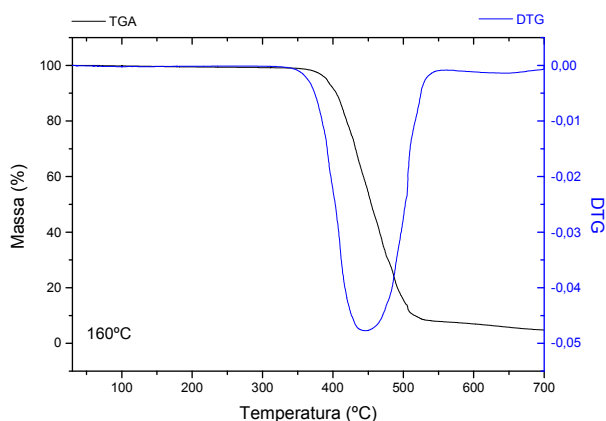


FIG. 8.8.3 – Curva termogravimétrica com derivada (160°C)

TAB. 8.8.3 – Propriedades do ensaio de TG (160°C)

Propriedade	Valor
Perda de massa	90,67%
Temperatura de decomposição máxima	445,89°C

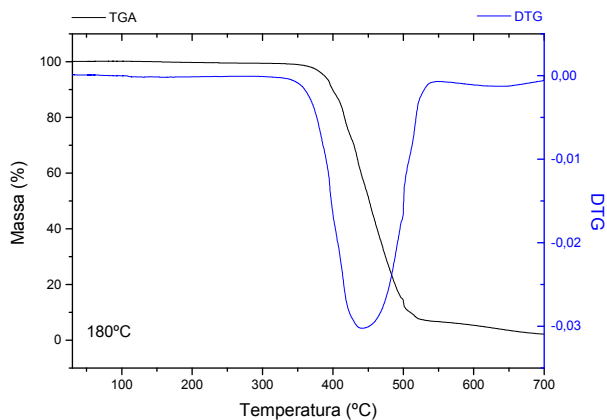


FIG. 8.8.4 – Curva termogravimétrica com derivada (180°C)

TAB. 8.8.4 – Propriedades do ensaio de TG (180°C)

Propriedade	Valor
Perda de massa	91,85%
Temperatura de decomposição máxima	441,51°C

8.9 APÊNDICE 9: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC) PARA O MATERIAL IRRADIADO

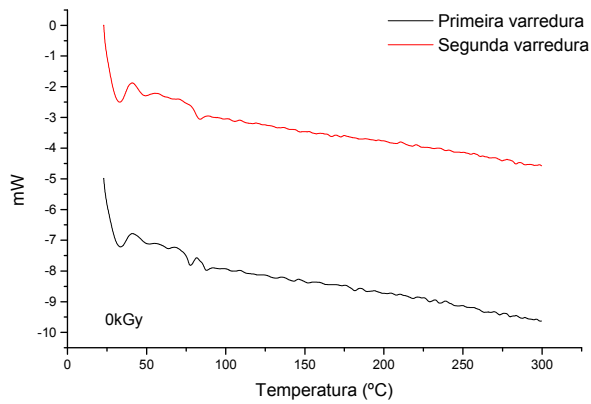


FIG. 8.9.1 – Curvas de DSC (0kGy)

TAB. 8.9.1 – Propriedades do DSC (0kGy)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	82,71
T_g (2ª varredura)	79,27

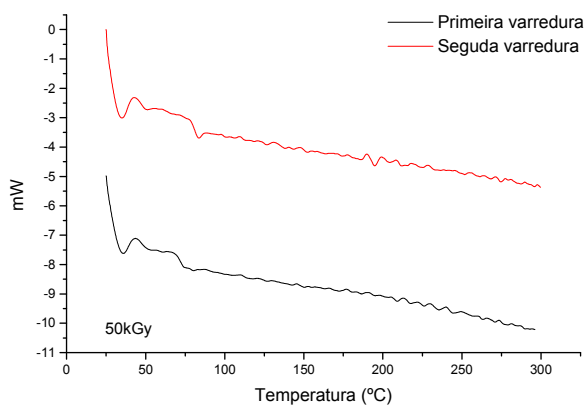


FIG. 8.9.2 – Curvas de DSC (50kGy)

TAB. 8.9.2 – Propriedades do DSC (50kGy)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	81,20
T_g (2ª varredura)	78,21

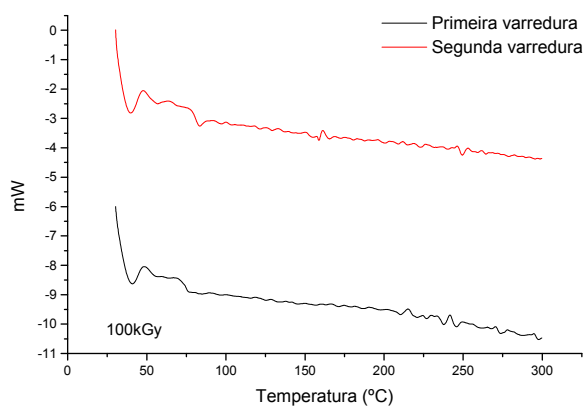


FIG. 8.9.3 – Curvas de DSC (100kGy)

TAB. 8.9.3 – Propriedades do DSC (100kGy)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	81,51
T_g (2ª varredura)	77,59

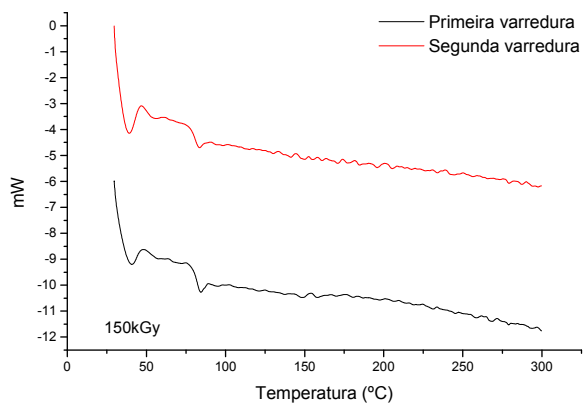


FIG. 8.9.4 – Curvas de DSC (150kGy)

TAB. 8.9.4 – Propriedades do DSC (150kGy)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	80,66
T_g (2ª varredura)	80,24

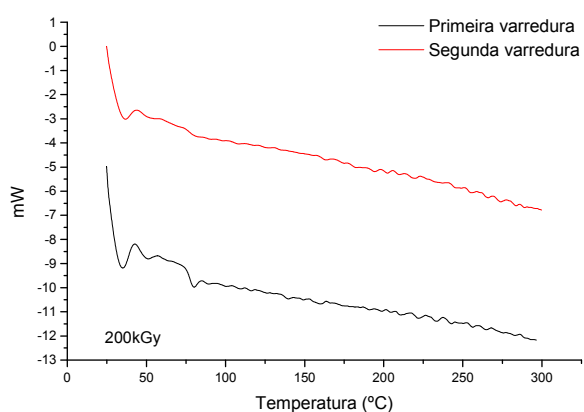


FIG. 8.9.5 – Curvas de DSC (200kGy)

TAB. 8.9.5 – Propriedades do DSC (200kGy)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	80,79
T_g (2ª varredura)	79,79

8.10 APÊNDICE 10: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC) PARA O MATERIAL RECOZIDO

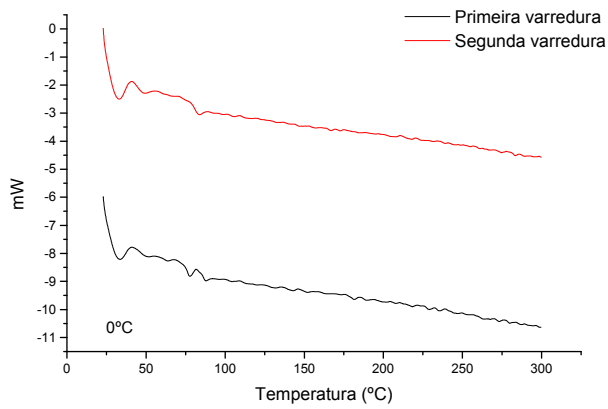


FIG. 8.10.1 – Curvas de DSC (0°C)

TAB. 8.10.1 – Propriedades do DSC (0°C)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	82,71
T_g (2ª varredura)	79,27

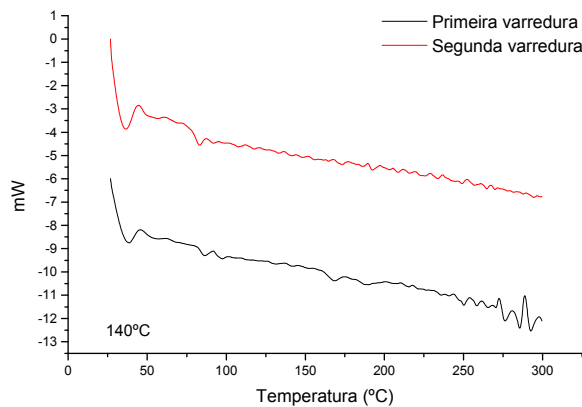


FIG. 8.10.2 – Curvas de DSC (140°C)

TAB. 8.10.2 – Propriedades do DSC (140°C)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	82,81
T_g (2ª varredura)	80,49

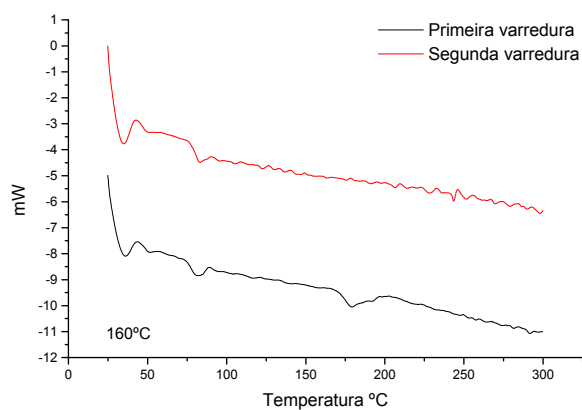
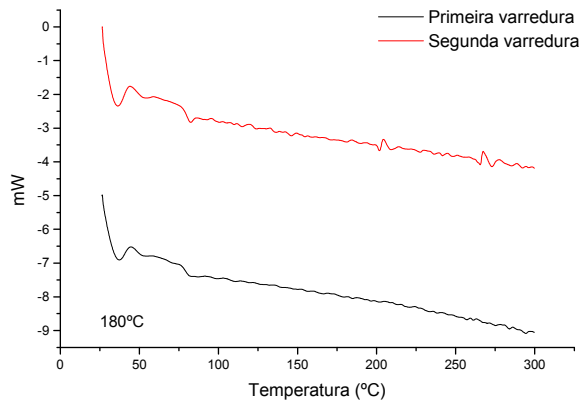


FIG. 8.10.3 – Curvas de DSC (160°C)

TAB. 8.10.3 – Propriedades do DSC (160°C)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	85,55
T_g (2ª varredura)	80,85



TAB. 8.10. 4 – Propriedades do DSC (180°C)

Propriedade	Valor (°C)
T_g (1ª varredura)	76,78
T_g (2ª varredura)	76,78

FIG. 8.10.4 – Curvas de DSC (180°C)

8.11 APÊNDICE 11: DRIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO PETG IRRADIADO, TRATADOS COM O PROGRAMA “FULLPROF”

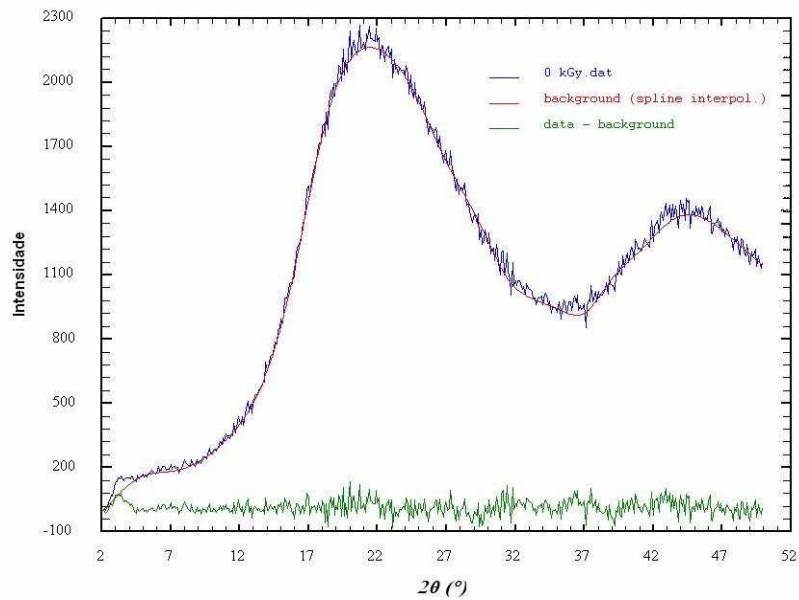


FIG. 8.11.1 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra como recebido (0 kGy)

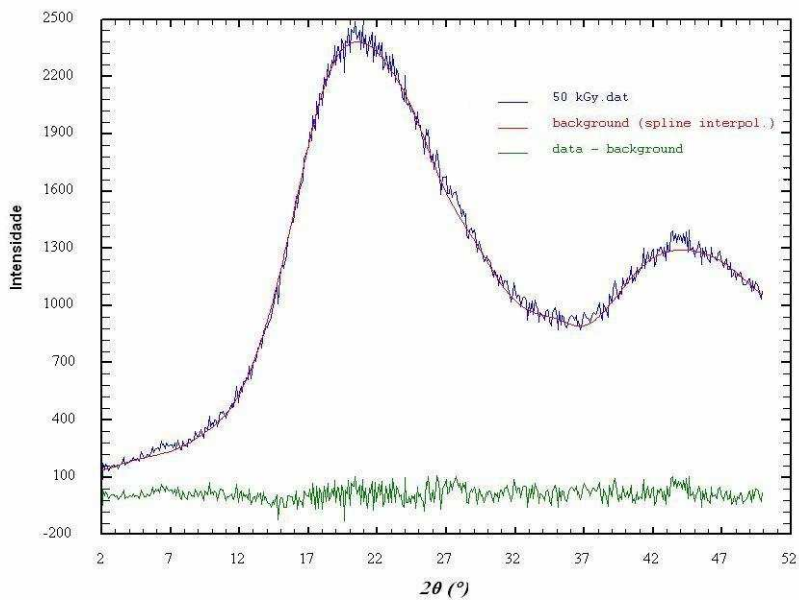


FIG. 8.11.2 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra irradiada com 50 kGy

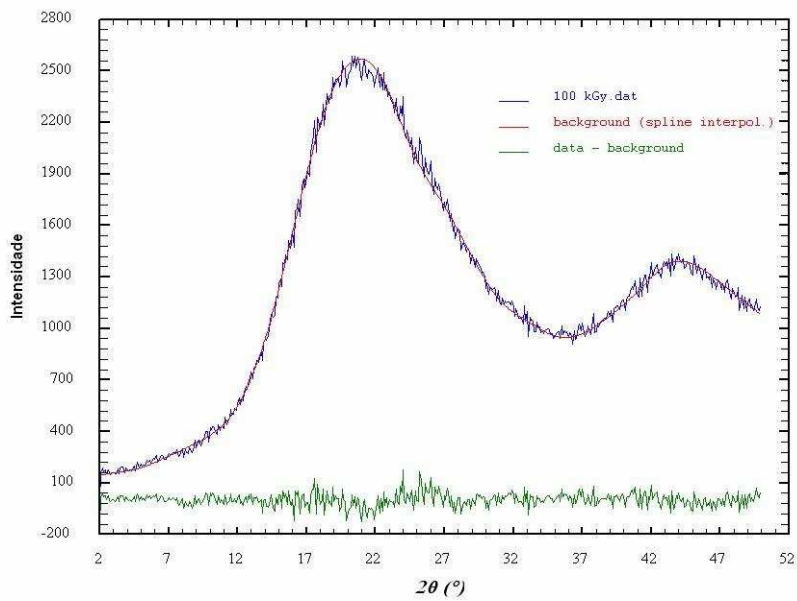


FIG. 8.11.3 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra irradiada com 100 kGy

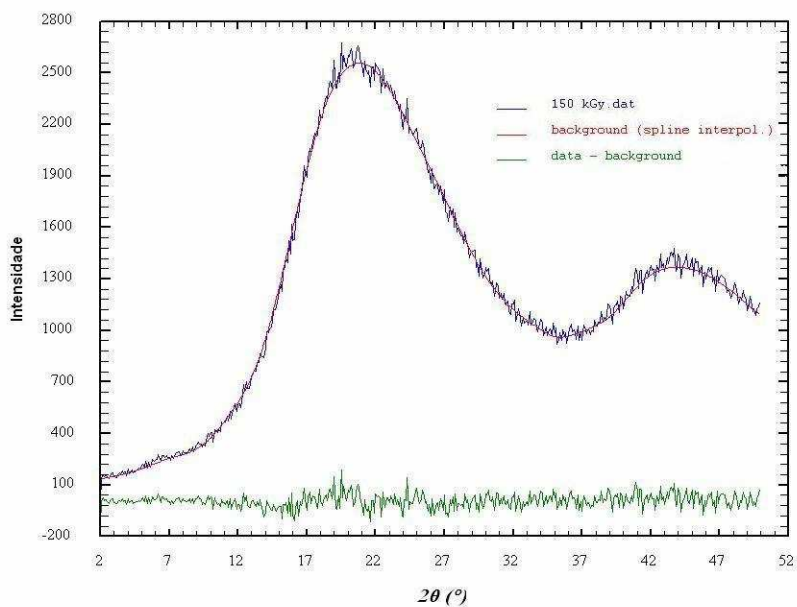


FIG. 8.11.4 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra irradiada com 150 kGy

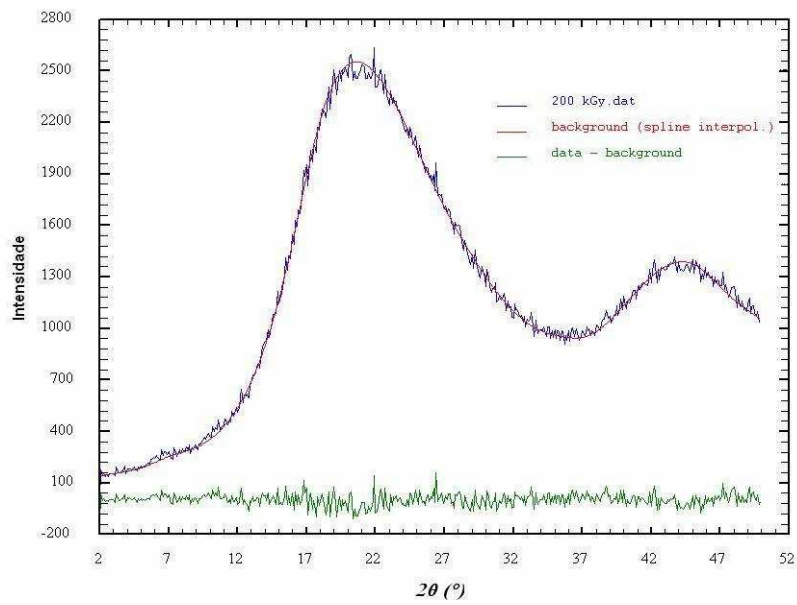


FIG. 8.11.5 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra irradiada com 200 kGy

8.12 APÊNDICE 12: DRIFRATOGRAMAS DE RAIOS - X DO PETG RECOZIDO TRATADOS COM O PROGRAMA "FULLPROF".

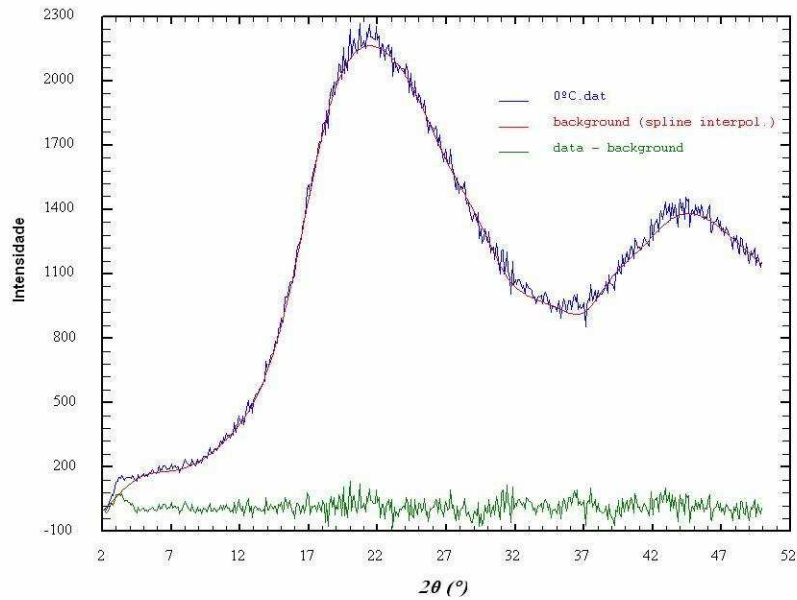


FIG. 8.12.1 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa "Fullprof" para amostra como recebido (0°C)

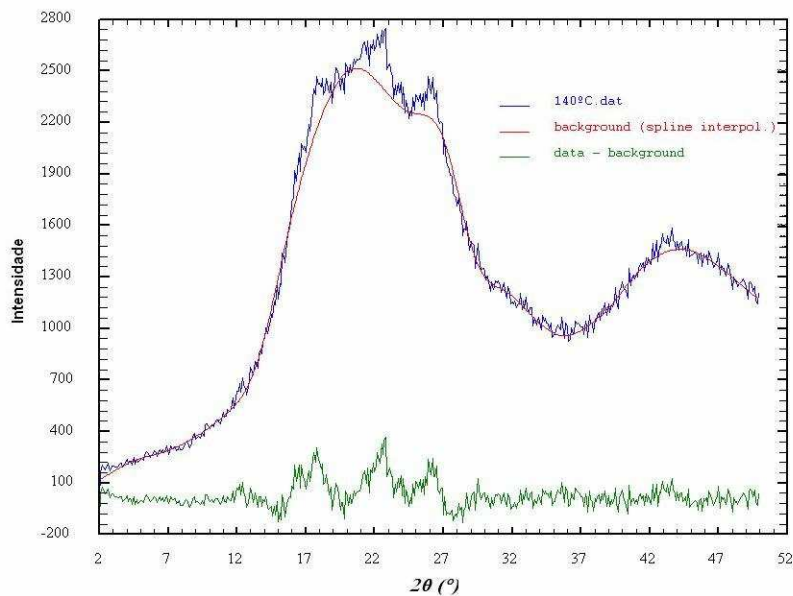


FIG. 8.12.2 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa "Fullprof" para amostra recozida a 140°C

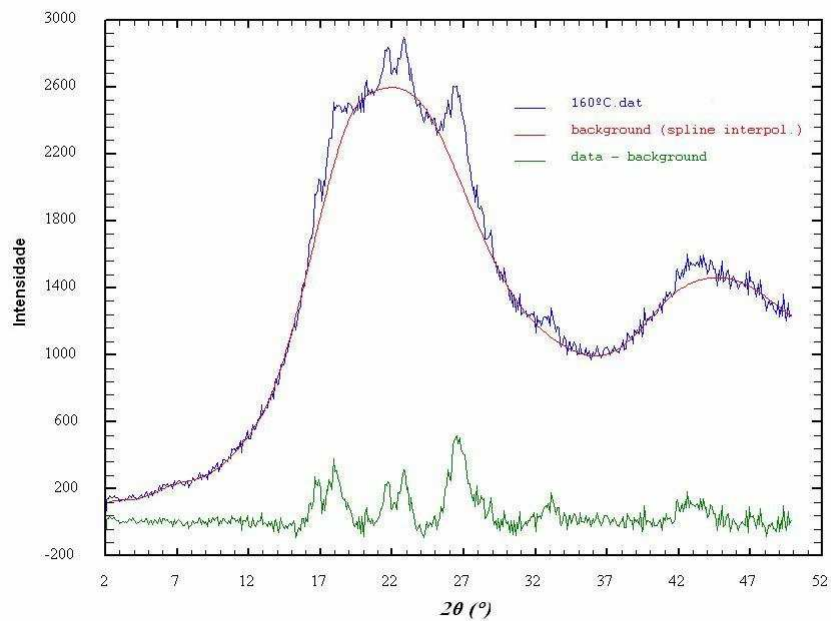


FIG. 8.12.3 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra recozida a 160°C

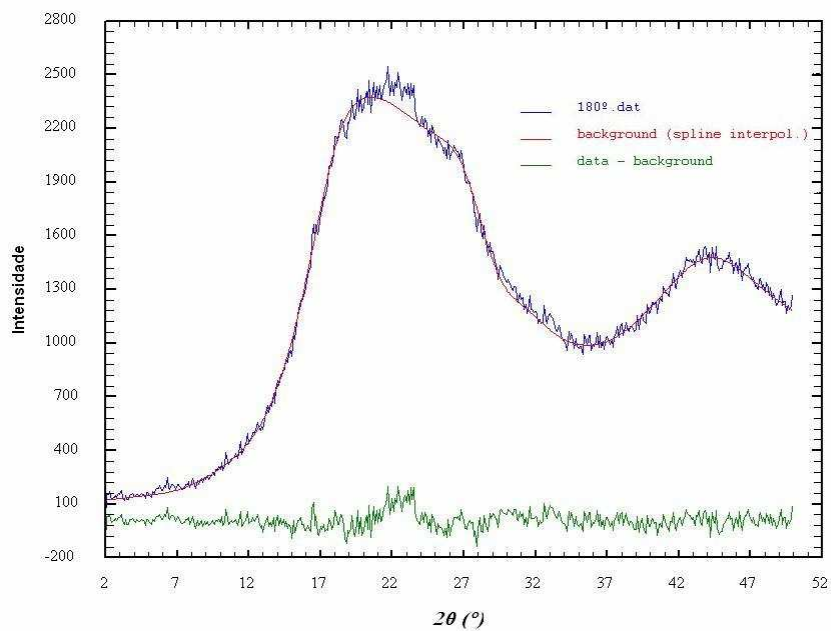


FIG. 8.12.4 – Difratoograma de raios - X tratado com o programa “Fullprof” para amostra recozida a 180°C

8.13 APÊNDICE 13: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA MICRODUREZA PARA O PETG RADIADO

TAB. 8.13.1 - Resultados individuais de ensaio de microdureza Knoop, carga de 10g, para o PETG irradiado

Microdureza Knoop (HK)								
Dose (kGy)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desv. Padrão	Mediana
0	9,4	9,7	9,4	9,6	9,6	9,5	0,12	9,5
50	9,6	9,5	9,7	9,4	9,4	9,5	0,13	9,5
100	9,8	9,4	9,4	9,8	9,3	9,5	0,24	9,4
150	9,4	9,7	9,7	9,5	9,6	9,6	0,13	9,6
200	9,4	9,7	9,8	9,4	9,5	9,6	0,18	9,5

8.14 APÊNDICE 14: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA MICRODUREZA PARA O PETG RECOZIDO.

TAB. 8.14.1 - Resultados individuais de ensaio de microdureza Knoop, carga de 10g, para o PETG recozido

Microdureza Knoop (HK)								
Temperatura (°C)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desv. Padrão	Mediana
0	9,4	9,7	9,4	9,6	9,6	9,5	0,12	9,5
140	10,6	11	10,8	10,9	10,6	10,8	0,16	10,8
160	10,5	10,8	10,9	10,9	10,8	10,8	0,15	10,8
180	8,7	8,6	8,6	8,7	8,9	8,7	0,11	8,7

8.15 APÊNDICE 15: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE TRAÇÃO LONGITUDINAL E TRANSVERSAL.

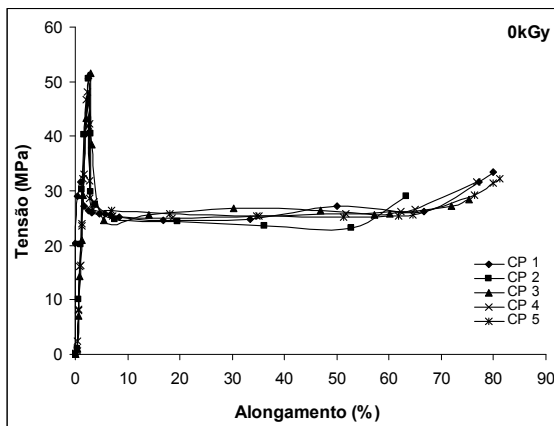


FIG. 8.15.1 – Curva tensão-deformação do ensaio de tração. (0kGy / longitudinal)

TAB. 8.15.1 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (0kGy/longitudinal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	33,38	79,93
2	30,06	63,25
3	30,40	75,34
4	31,53	76,72
5	32,29	81,19
Média	31,53	75,29
Desvi.Pad.	1,2	6,38
Mediana	31,53	76,72

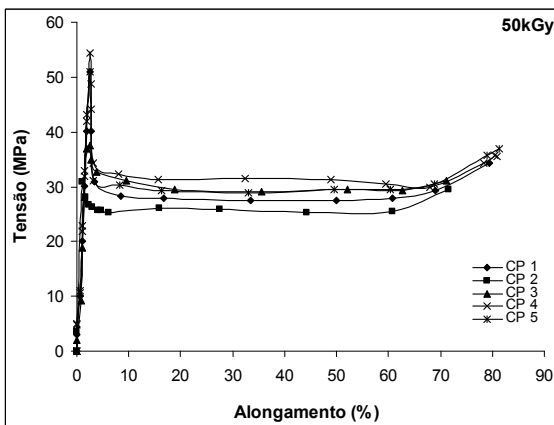


FIG. 8.15.2– Curva tensão – deformação do ensaio de tração. (50kGy / longitudinal)

TAB. 8.15.2 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (50kGy/longitudinal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	34,28	79,41
2	29,49	71,56
3	31,10	71,22
4	35,46	80,81
5	36,98	81,22
Média	33,46	76,84
Desvi.Pad.	2,8	4,49
Mediana	34,28	79,41

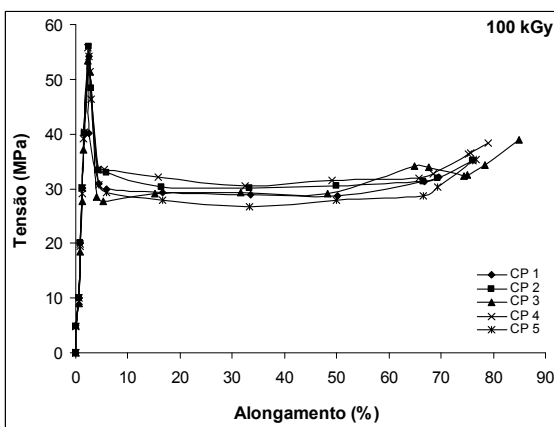


FIG. 8.15.3 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (100kGy / longitudinal)

TAB. 8.15.3 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (100kGy/longitudinal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	32,15	69,56
2	35,13	76,04
3	38,93	84,96
4	38,36	79,05
5	35,23	76,66
Média	35,96	77,25
Desvi.Pad.	2,5	4,97
Mediana	35,23	76,66

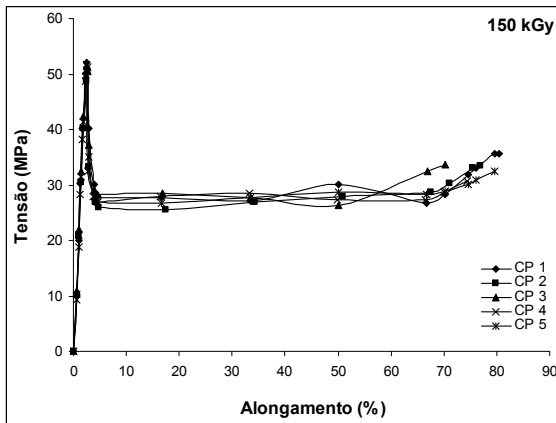


FIG. 8.15.4 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (150kGy / longitudinal)

TAB. 8.15.4 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (150kGy/longitudinal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	35,70	80,53
2	33,43	76,84
3	32,43	70,31
4	33,71	74,46
5	30,72	79,65
Média	33,20	76,36
Desvi.Pad.	1,6	3,71
Mediana	33,43	76,84

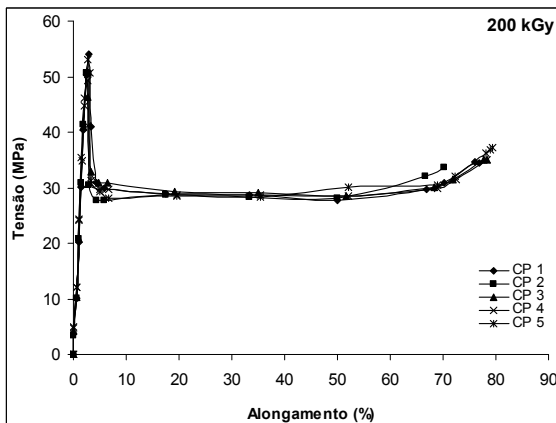


FIG. 8.15.5 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (200kGy / longitudinal)

TAB. 8.15.5 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (200kGy/longitudinal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	34,52	76,79
2	33,66	70,22
3	35,13	78,35
4	34,99	78,23
5	37,12	79,43
Média	35,08	76,60
Desvi.Pad.	1,1	3,30
Mediana	34,99	78,23

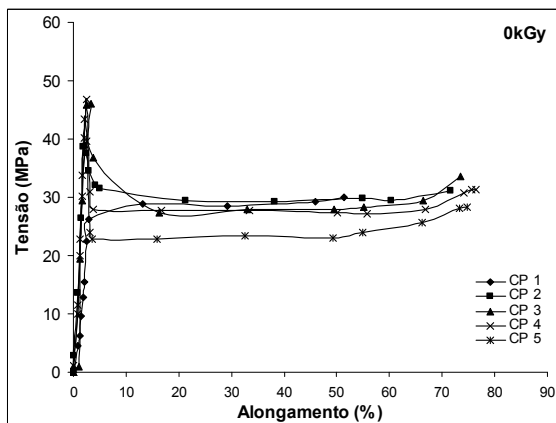


FIG. 8.15.6 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (0kGy / transversal)

TAB. 8.15.6 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (0kGy/transversal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	37,83	51,39
2	31,05	71,63
3	33,57	73,59
4	31,26	76,49
5	28,35	74,35
Média	32,41	69,49
Desvi.Pad.	3,2	9,18
Mediana	31,26	73,59

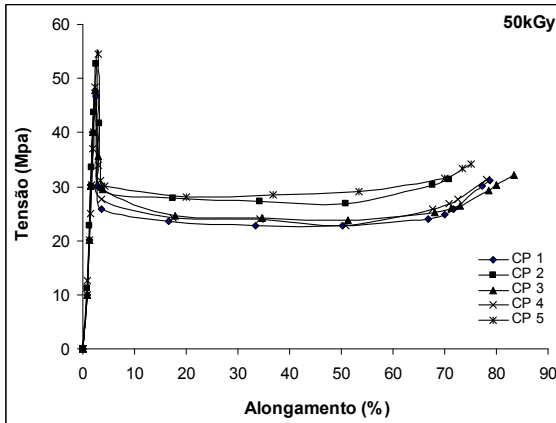


FIG. 8.15.7 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (50kGy / transversal)

TAB. 8.15.7 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (50kGy/transversal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	31,21	78,71
2	31,29	70,93
3	32,1	83,44
4	31,29	77,98
5	34,09	75,05
Média	32,00	77,22
Desvi.Pad.	1,1	4,14
Mediana	31,29	77,98

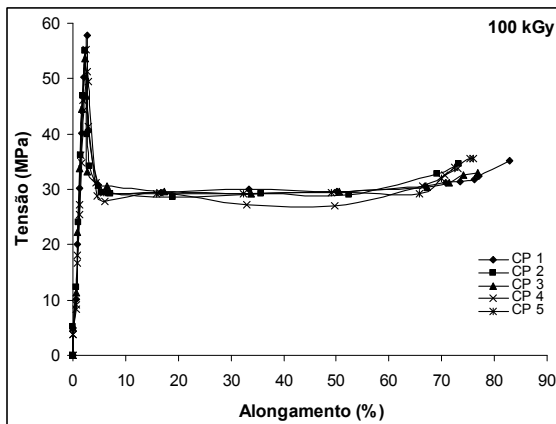


FIG. 8.15.8 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (100kGy / transversal)

TAB. 8.15.8 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (100kGy/transversal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	35,18	82,83
2	34,66	73,24
3	33,05	76,82
4	33,85	73,18
5	35,56	76,11
Média	34,46	76,44
Desvi.Pad.	0,9	3,52
Mediana	34,66	76,11

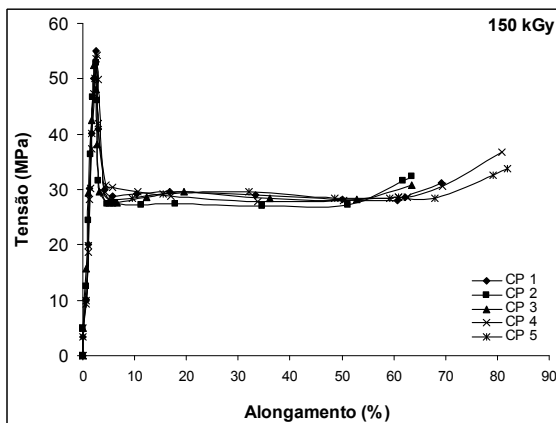


FIG. 8.15.9 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (150kGy / transversal)

TAB. 8.15.9 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (150kGy/transversal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	31,24	69,22
2	32,28	63,42
3	30,86	63,37
4	36,70	80,86
5	33,76	81,98
Média	32,97	71,77
Desvi.Pad.	2,1	8,17
Mediana	32,28	69,22

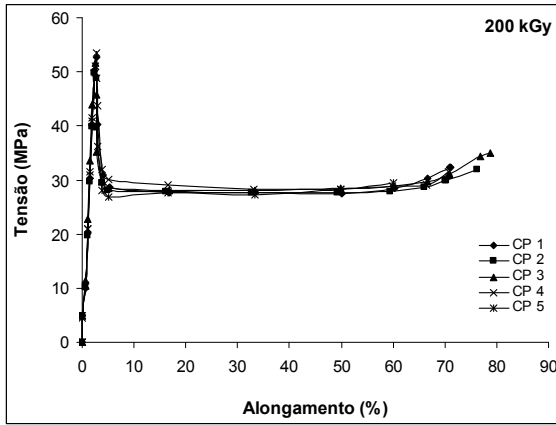


FIG. 8.15.10 – Curva tensão - deformação do ensaio de tração. (200kGy / transversal)

TAB. 8.15.10 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (2000kGy/transversal)

CP	Resist. tração (MPa)	Along. rup. (%)
1	32,71	70,90
2	32,00	76,10
3	34,94	78,68
4	34,56	70,61
5	30,39	60,05
Média	32,92	71,27
Desv. Pad.	1,7	6,40
Mediana	32,71	70,90

8.16 APÊNDICE 16: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS LONGITUDINAL E TRANSVERSAL.

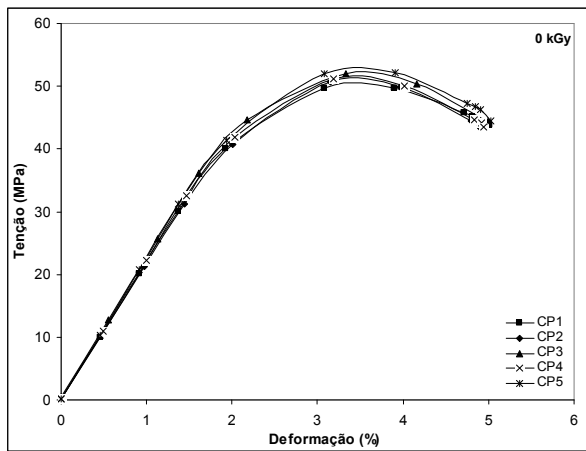


FIG. 8.16.1 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (0kGy / longitudinal)

TAB. 8.16.1 - Resistência à flexão e alongamento (0kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	43,83	33,82
2	43,40	33,08
3	44,30	33,66
4	43,51	33,33
5	44,52	33,96
Média	43,91	33,57
Des. Pad.	0,49	0,36
Mediana	43,8	33,66

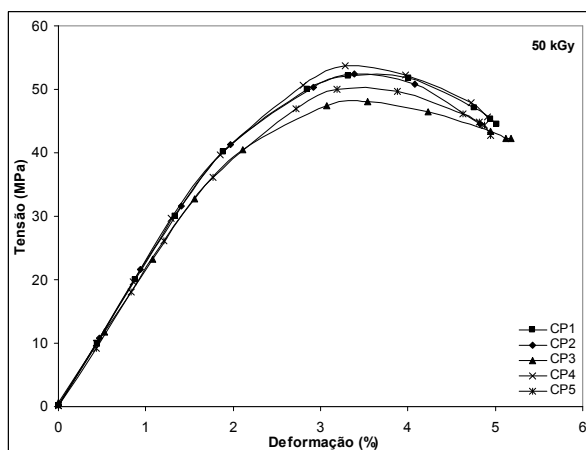


FIG. 8.16.2 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (50kGy / longitudinal)

TAB. 8.16.2 - Resistência à flexão e alongamento (50kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	44,47	33,82
2	44,45	32,61
3	42,32	32,26
5	45,62	33,13
7	42,79	33,45
Média	43,93	33,05
Des. Pad.	1,35	0,63
Mediana	44,4	33,13

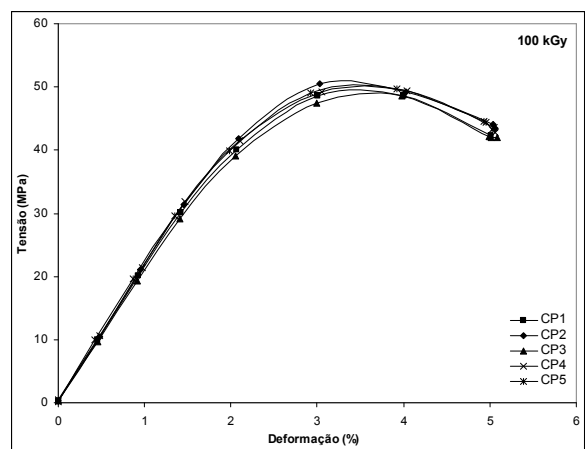


FIG. 8.16.3 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (100kGy / longitudinal)

TAB. 8.16.3 - Resistência à flexão e alongamento (150kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	42,38	33,79
2	43,42	32,95
3	42,00	34,37
4	42,13	34,46
5	43,34	34,25
Média	42,65	33,96
Des. Pad.	0,68	0,62
Mediana	42,4	34,25

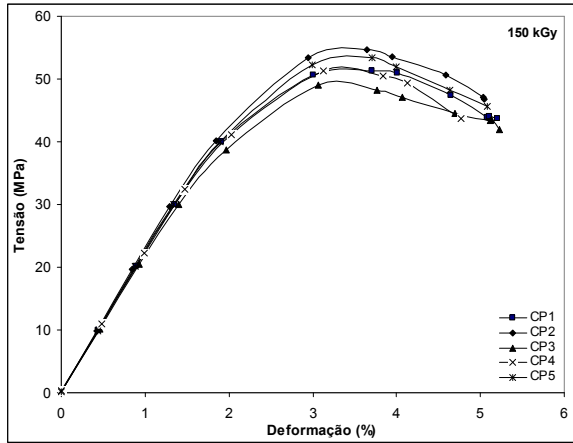


FIG. 8.16.4 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (150kGy / longitudinal)

TAB. 8.16.4 - Resistência à flexão e alongamento (150kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	43,73	35,11
2	46,72	34,11
3	41,91	35,32
4	43,70	32,17
5	45,59	34,32
Média	44,33	34,20
Des. Pad.	1,87	1,25
Mediana	43,7	34,32

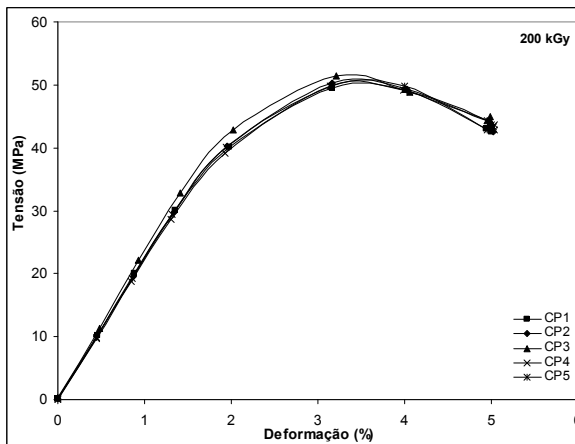


FIG. 8.16.5 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (200kGy / longitudinal)

TAB. 8.16.5 - Resistência à flexão e alongamento (200kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	42,49	34,23
2	42,60	33,90
3	43,42	34,30
4	42,85	34,01
5	42,88	33,43
Média	42,85	33,97
Des. Pad.	0,36	0,34
Mediana	42,8	34,0

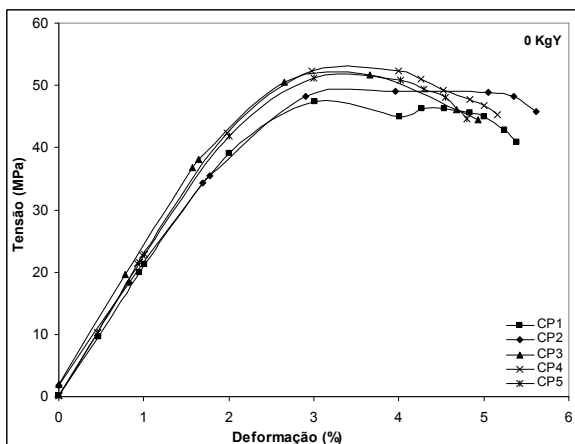


FIG. 8.16.6 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (0kGy / transversal)

TAB. 8.16.6 - Resistência à flexão e alongamento (0kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	40,81	33,36
2	45,76	33,78
3	44,44	33,30
4	45,29	33,85
5	44,58	32,41
Média	44,18	33,34
Des. Pad.	1,95	0,57
Mediana	44,6	33,36

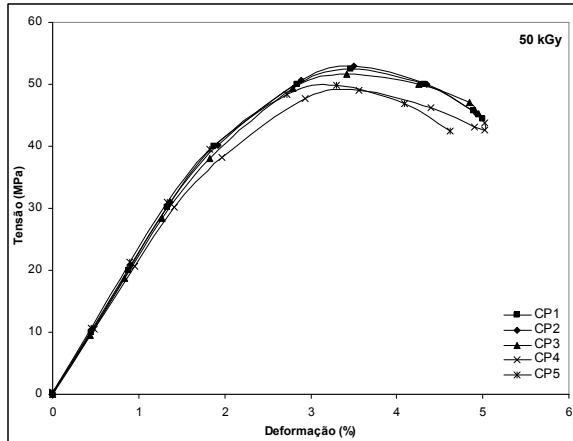


FIG. 8.16.7 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (50kGy transversal)

TAB. 8.16.7 – Resistência à flexão e alongamento (50kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	44,47	33,82
2	45,21	33,29
3	44,03	33,46
4	41,80	34,20
8	42,38	33,73
Média	43,58	33,70
Des. Pad.	1,44	0,35
Mediana	44,0	33,73

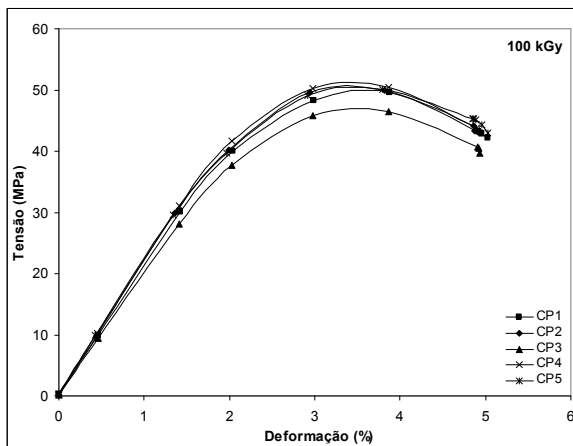


FIG. 8.16.8 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (100kGy / transversal)

TAB. 8.16.8 – Resistência à flexão e alongamento (100kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	33,82	34,09
2	33,29	33,61
3	33,46	34,31
4	34,20	34,06
5	33,73	33,89
Média	33,70	33,99
Des. Pad.	0,35	0,26
Mediana	33,73	34,06

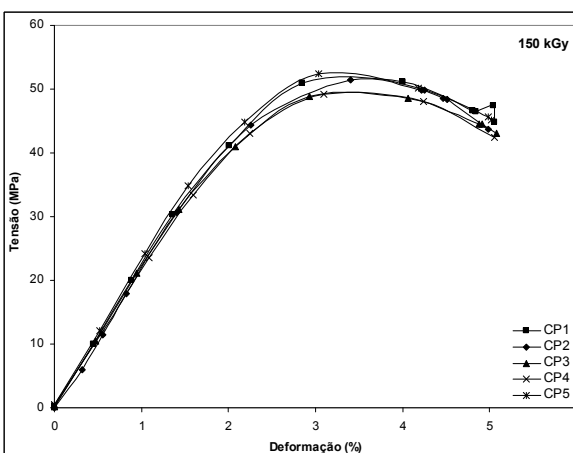


FIG. 8.16.9 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (150kGy / transversal)

TAB. 8.16.9 – Resistência à flexão e alongamento (150kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	44,82	33,97
2	43,70	32,86
3	43,12	33,26
4	42,41	33,06
5	45,21	33,99
Média	43,85	33,43
Des. Pad.	1,16	0,52
Mediana	43,7	33,26

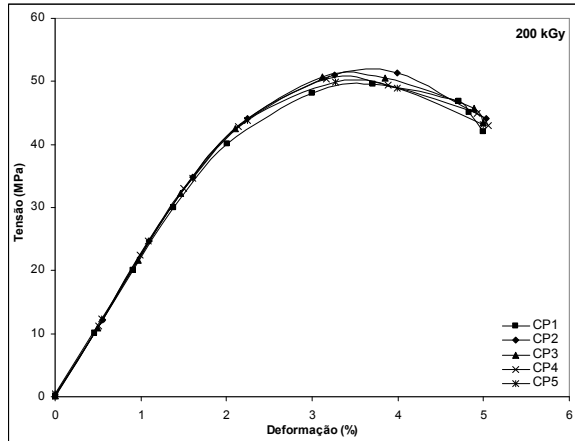


FIG. 8.16.10 – Curva tensão - deformação do ensaio de flexão. (200kGy / transversal)

TAB. 8.16.10 – Resistência à flexão e alongamento (200kGy) para 5% de deformação

CP	Resist. a flexão (MPa)	Along. (mm)
1	42,05	34,64
2	44,08	33,95
3	43,45	33,78
4	42,98	34,07
5	43,12	33,73
Média	43,14	34,03
Des. Pad.	0,74	0,36
Mediana	43,1	33,95

8.17 APÊNDICE 17: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO

TAB. 8.17.1 - Resultados individuais da resistência ao impacto (sentido longitudinal)

Resistência ao impacto (J/m)								
Dose (kGy)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desv. Padrão	Mediana
0	10,04	9,30	9,71	9,96	9,49	9,70	0,31	9,71
50	9,69	9,04	9,76	9,72	10,41	9,72	0,49	9,72
100	10,43	9,35	10,10	9,35	9,19	9,68	0,55	9,35
150	10,15	9,74	10,50	9,65	9,77	9,96	0,36	9,77
200	9,88	9,48	9,78	9,89	9,63	9,73	0,18	9,78

TAB. 8.17.2 - Resultados individuais da resistência ao impacto (sentido transversal)

Resistência ao impacto (J/m)								
Dose (kGy)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desv. Padrão	Mediana
0	9,78	10,19	9,24	10,39	9,53	9,83	0,47	9,78
50	9,79	10,19	9,25	10,07	9,96	9,85	0,37	9,96
100	8,76	9,52	10,06	9,37	10,10	9,56	0,55	9,52
150	9,72	9,96	9,93	10,03	9,72	9,87	0,14	9,93
200	8,99	9,36	9,55	10,58	9,84	9,66	0,60	9,55