

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MÔNICA MARTINIANO FERREIRA

**DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS: ESTUDOS DE CASOS DE
FALHA EM FARÓIS DE POLICARBONATO E FOTODEGRADAÇÃO DE
REVESTIMENTOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) EM AÇO CARBONO**

**BELO HORIZONTE - MG
2020**

MÔNICA MARTINIANO FERREIRA

**DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS: ESTUDOS DE CASOS DE
FALHA EM FARÓIS DE POLICARBONATO E FOTODEGRADAÇÃO DE
REVESTIMENTOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) EM AÇO CARBONO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química.
Linha de pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

BELO HORIZONTE – MG
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

F397d

Ferreira, Mônica Martiniano.

Degradação de materiais poliméricos [recurso eletrônico]: estudos de casos de falha em faróis de policarbonato e fotodegradação de revestimentos de poli (tereftalato de etileno) em aço carbono/ Mônica Martiniano Ferreira. - 2020.

1 recurso online (xi, 117 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 95-117.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Policarbonatos - Teses.
3. Garrafas PET – Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha.
II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica: Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS: ESTUDOS DE CASO DE FALHAS EM FARÓIS DE POLICARBONATO E FOTODEGRADAÇÃO DE REVESTIMENTO DE POLI(TEREFALATO DE ETILENO) EM AÇO CARBONO"

Mônica Martiniano Ferreira

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

47ª TESE APROVADA EM 24 DE JULHO DE 2020 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 27/07/2020, às 11:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cotting, Professor do Magistério Superior**, em 28/07/2020, às 08:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 28/07/2020, às 12:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Orlando León García, Usuário Externo**, em 31/07/2020, às 21:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cláudio Gouvêa dos Santos, Usuário Externo**, em 02/08/2020, às 09:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0185058** e o código CRC **BDE802DC**.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dr^a. Vanessa Lins, pela excelência profissional, pela oportunidade de crescimento, pela serenidade em cada conversa, pela imensa paciência ao me instruir, e pela amizade e confiança em mim depositadas.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Pós-graduação em Engenharia Química, ensino público e da mais alta qualidade. Aos professores e colegas da UFMG. Destaco à Dr^a. Elisângela Silva, por me permitir participar do seu projeto e compartilhar comigo seus conhecimentos. À Fernanda, secretária do PPGEQ, por toda atenção e proatividade. À Dr^a. Dalila Sicupira, pela indicação e incentivo a trilhar esse caminho. Também agradeço aos professores que contribuíram durante a banca de qualificação: Dr. Fernando Cotting e Dr. Marcelo Viana, e ao professor Dr. Cláudio Gouvêa e o Dr. Orlando Garcia, que prontamente aceitaram compor a banca de defesa desta tese.

À Fiat Chrysler Automóveis (FCA) pela oportunidade de estudos. Em especial aos colegas que estiveram diretamente envolvidos no desenvolvimento experimental e teórico deste trabalho: Ronaldo Ávila, Lérica Silva, Felipe Bergh, Vilmar Santos, Alexander Assenção, Dênio Oliveira, Augusto Pereira, Edimar Silva, Nayara Alves, Rogério Batista, e ao amigo Ismar Reis, por todo apoio, paciência e amizade.

Aos amigos, com imenso carinho, por tornarem a vida algo leve e agradável: Bruno Christiano, Olívia Santos, Elba Nathalia, Berenice Teles, Érika Kano, Natália Campos, Yala Emily, Polly Albuquerque, Neylli Cruz, Sabrina Galdino, Marina Moura, Kathia Gomides, e às queridas “Precinhas”.

Agradeço especialmente ao bem mais precioso que a mim foi dado: A minha família. Por entenderem e respeitarem os momentos de distância, para que eu pudesse estudar e evoluir. Fernanda e Luciano (meus irmãos e minhas maiores inspirações), João Victor e Gabriel (sobrinhos), José Márcio (cunhado), Vânia Borba (sogra). Ao meu marido Lourenço, um super pai, o melhor companheiro, meu amigo e meu amor. À minha pequena Livia, minha Preciosa benção de vida, a quem devo o sentido da busca por um mundo melhor. AMO MUITO VOCÊS!

E por fim, o mais importante: Agradeço a Deus por ter sido tão generoso comigo e pela alegria de viver em Tua presença.

Gratidão!

DEDICATÓRIA

Dedico o meu doutorado à memória da minha mãe, Ana Margarida (sempre presente). Mulher forte e sábia. Por meio do seu apoio e incentivo, ela me fez acreditar e batalhar pelos meus objetivos para que hoje eu pudesse estar aqui.

RESUMO

Para alcançar a performance desejada pela indústria automobilística no uso de novos materiais é necessário o domínio das propriedades e do comportamento do material diante das condições de uso mais severas, reduzindo a probabilidade e a frequência de falhas inesperadas. Os materiais poliméricos são destaque na substituição de materiais convencionais devido a suas características de baixa densidade, processabilidade e resposta mecânica. Apesar disso, sua alta vulnerabilidade em certas condições de trabalho pode restringir seu uso. Nesse sentido, os testes de desempenho do produto podem identificar falhas e suas causas. O presente trabalho aborda duas condições de avaliação do produto em fases distintas. O primeiro estudo se refere à falha de ruptura em faróis automotivos durante o uso, ou seja, na fase em que o componente já está consolidado no mercado. O estudo apontou que as trincas são causadas por ação conjunta ou isolada dos mecanismos: fluência (*creep rupture*), estresse térmico e/ou fissuramento sob tensão ambiental (*Environmental Stress Cracking* - ESC), devido ao alívio de tensões impostas ao material da lente. A probabilidade de falhas é mitigada se as condições extremas e degradantes às quais o produto estará sujeito são atenuadas. Neste caso, a concepção de um design que acomode a lente a uma distância adequada da fonte de luz e/ou o emprego de um material com maior resistência mecânica e térmica são premissas que reduziriam consideravelmente a ocorrência de trincas. O segundo caso é o estudo do comportamento de degradação de um revestimento polimérico anticorrosivo, feito a partir de garrafas de PET, ainda em fase de desenvolvimento. Os dois principais mecanismos de degradação atuantes no revestimento exposto ao intemperismo foram a fotólise e a foto-oxidação do PET, além do efeito sinérgico de ambos. Também foi confirmada a necessidade de implementação de estratégias de adequação do material polimérico como revestimento anticorrosivo de chapas de aço, para aplicações sujeitas ao intemperismo, como por exemplo a inserção de estabilizantes e absorvedores da radiação ultravioleta, que combinem boa proteção e baixo custo.

Palavras chave: Degradação; Policarbonato; Poli(tereftalato de etileno)

ABSTRACT

In order to achieve the desired performance by the automobile industry in the use of new materials, it is necessary to master the properties and behavior of the material under the most severe conditions of use, and thus reducing the probability and frequency of unexpected failures. Polymeric materials are highlighted in the replacement of conventional materials due to their characteristics of low density, processability and mechanical response, among others. Despite this, its high vulnerability in certain conditions can lead to serious damage, restricting its use. In this sense, product performance tests can identify failures and their causes. The present work addresses two conditions for evaluating the product in different phases. The first study refers to the failure of rupture in automotive headlights during use, that is, at the stage when the component is already consolidated in the market. The study pointed out that cracks are caused by one or more mechanisms: creep, thermal stress, and Environmental Stress Cracking (ESC), caused by the stress relief of the polymeric material of the lens. The probability of failures is mitigated when the development of the project considers the extreme and degrading conditions to which the product will be subjected. In this case, the conception of a design that accommodates the lens at an adequate distance from the light source, and / or the use of a material with a greater mechanical and thermal resistance, are minimal premises that would considerably reduce the chance of design failures. The second case is the study of the degradation behavior of an anti-corrosion polymeric coating, made of PET bottles, still in the development phase. The two main degradation mechanisms were the photolysis and photo oxidation of PET, in addition to the synergistic effect of both. It was also evidenced the need to implement strategies to adapt the polymeric material as an anti-corrosion coating of carbon steel sheets, for weathering applications, such as the insertion of stabilizers and ultraviolet radiation absorbers, which combine good protection and low cost.

Keywords: Degradation; Polycarbonate; Poly(ethylene terephthalate)

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Estrutura química do policarbonato	19
Figura 3.2	Identificação dos faróis de neblina estudados: (Amostra 1) farol novo; (Amostra 2) farol que quebrou após 4.485 km rodados; (Amostra 3) farol que quebrou após 14.140 km rodados; (Amostra 4) farol que quebrou após 24.700 km.....	38
Figura 3.3	Espectros ATR-FTIR do polímero base injetado nos faróis estudados.....	41
Figura 3.4	Espectros ATR-FTIR da superfície externa da lente dos faróis estudados, região de aplicação do verniz protetivo.....	42
Figura 3.5	Comparativo de mudanças ocorridas nos espectros de FTIR do policarbonato das lentes do farol Amostra 1 (novo) e do farol Amostra 4.....	43
Figura 3.6	Comparativo de mudanças nos espectros de FTIR da resina acrílica constituinte do verniz protetivo das lentes do farol Amostra 1 (novo) e do farol Amostra 4.....	44
Figura 3.7	Curvas de DSC de todos os faróis	46
Figura 3.8	Lente retirada do farol 2. Destaque para a fratura primária.....	48
Figura 3.9	Vista da superfície externa da lente - fratura da lente do farol Amostra 2	48
Figura 3.10	Micrografias obtidas por MEV da superfície da fratura primária, onde se pode observar ausência de danos causados por agentes externos.....	49
Figura 3.11	Detalhe da trinca formada no farol após o teste de ESC.....	50
Figura 3.12	Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura após o teste ESC.....	51
Figura 4.1	Estrutura química da unidade de repetição do PET	60
Figura 4.2	Chapa revestida com pós de PET-PC, prensado a quente.....	73
Figura 4.3	Espectro típico do PET. Amostra não envelhecida.....	76
Figura 4.4	Esboço dos isômeros conformacionais do segmento glicol no PET.....	77
Figura 4.5	Espectros de ATR- FTIR para as amostras de revestimento PET-PC após envelhecimento em Câmara de intemperismo <i>Weather-Ometer (WO) - Xenon test</i> , com destaque para as principais bandas analisadas.....	78
Figura 4.6	Espectros de ATR-FTIR para as amostras de revestimento PET-PC após envelhecimento em Câmara de solidez à luz Ultravioleta– <i>UV test</i> , com destaque para as principais bandas analisadas.....	78
Figura 4.7	Mecanismo simplificado da foto oxidação do PET. Reação Norrish tipo I.....	82
Figura 4.8	Mecanismo simplificado da foto oxidação do PET. Reação Norrish tipo II.....	83
Figura 4.9	Micrografias por MEV da morfologia superficial das amostras de revestimento de PET, em magnitude de 1000 vezes, antes do intemperismo (a), após 400 h de exposição UV (b), após 400 h de exposição WO (c) após 1500 h de exposição WO (d)	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Quilometragem dos veículos dos quais foram estudados os faróis.....	37
Tabela 3.2	Principais grupos presentes no policarbonato.....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	12
2. OBJETIVOS.....	15
3. ESTUDO DE CASO: FALHA EM LENTES DE FARÓIS DE AUTOMÓVEIS.....	16
3.1 INTRODUÇÃO.....	16
3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.2.1. Polímeros em componentes automotivos.....	18
3.2.2. O Policarbonato (PC).....	19
3.2.3 Tensões em componentes plásticos.....	20
3.2.4. Falhas em componentes plásticos.....	24
3.2.4 Degradação polimérica.....	25
3.3 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	36
3.4. METODOLOGIA.....	37
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
3.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
4. REVESTIMENTO DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) EM AÇO CARBONO – ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	55
4.1. INTRODUÇÃO.....	55
4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	57
4.2.1. Revestimentos Poliméricos.....	57
4.2.2. Propriedades do PET.....	60
4.2.3. Reciclagem do PET como revestimentos em aço carbono.....	62
4.2.4. Degradação do PET.....	65
4.2.5. Envelhecimento Acelerado.....	70
4.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	72
4.4 METODOLOGIA.....	73
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
4.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	89
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS - GERAL.....	91
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

1. INTRODUÇÃO GERAL

O emprego de novos materiais na indústria automobilística tem sido grandemente incentivado com a perspectiva de agregar valor ao produto, reduzir custos de produção e gerar economia de combustíveis em veículos (componentes mais leves e eficientes), sem detrimento da qualidade final. Além disso, o emprego de técnicas ambientalmente corretas tem ganhado cada vez mais importância e destaque nas organizações que prezam pelo o desenvolvimento sustentável.

O conhecimento das propriedades do material polimérico a ser usado na indústria automobilística e dos possíveis mecanismos de falha são de fundamental importância para que seja possível prever e controlar a performance final (ZAMORA; MILLER; BRENNAN, 1997). Dessa forma, pode-se reduzir consideravelmente a probabilidade e a frequência de falhas inesperadas, inclusive em condições de serviço mais severas.

Segundo Ezrin (2004), a falha é considerada qualquer mau funcionamento ou desvio da norma que prejudique significativamente o desempenho de um produto. Ela pode ocorrer sob várias condições de fabricação, montagem, manutenção ou no uso final do componente e, em todos os casos, é desejável uma avaliação de risco, considerando os piores cenários (EZRIN; LAVIGNE, 2007). Para Ezrin (2004) e Wright (2001), a falha é o resultado da inadequação de pelo menos um dos quatro fatores a seguir: material, projeto, condições de processamento, e condições de serviço. Wright (2001) ainda ressalta que os percentuais aproximados de ocorrência dos principais fenômenos de falha em polímeros são: ESC (*Environmental Stress Cracking*) (25% dos casos), fadiga dinâmica (15%), ruptura por presença de entalhes estáticos (concentradores de tensão) (14%), fratura por fluência (8%), ataque químico (7%) e fotolítico (6%), e degradação térmica (4%). As demais 21% das ocorrências estariam relacionadas a outros fatores não especificados, mas que podem ocorrer devido, por exemplo, condições de impacto, sobrecarga mecânica ou atuação de agentes biodegradantes.

Os testes de desempenho do produto propõem avaliar seu funcionamento no uso pretendido, objetivando identificar eventos de falha e suas causas.

Frequentemente, algum tipo de teste acelerado é usado para fornecer informações mais rapidamente do que as condições de uso em tempo real (HANKS, 2009).

O presente trabalho aborda duas condições de avaliação do produto, e que foram discutidas separadamente nos capítulos 3 e 4.

O primeiro estudo de caso abordado foi de um modo de falha da indústria automobilística recorrente em faróis de veículos, ou seja, um componente já consolidado no mercado, mas que ainda apresenta susceptibilidade a falhas em campo. O dano documentado neste trabalho é a ocorrência de fraturas em lentes de faróis, após um curto período de tempo em uso. O farol, cuja lente é feita no material policarbonato (PC), é montado no lado externo dos veículos, o que o expõe às intempéries naturais. Apesar das propriedades atrativas dos materiais poliméricos, o uso do PC no desenvolvimento de projetos de iluminação externa do veículo pode ser limitado devido à sua menor resistência a altas temperaturas quando comparado ao vidro (BRADLEY et al. 2016), bem como por sua susceptibilidade à degradação sob a influência da luz solar, umidade e presença de oxigênio (DIEPENS; GIJSMAN, 2009). Um outro fator crítico a se considerar é a instauração de tensões residuais durante o processamento do componente, que causam empenamento e fraturas em peças plásticas. Além disso as condições de montagem e de trabalho da peça também afetam diretamente o seu tempo de vida útil. Dessa maneira, é necessário e relevante o conhecimento dos possíveis mecanismos influentes na formação de trincas nas lentes, com o intuito de mitigar as condições de falha. Isso envolve desde o estudo das características químicas e termomecânicas do material base de confecção da peça, até o conhecimento das suas condições de manufatura, acabamento final, armazenamento, montagem e do ambiente de exposição quando em uso.

O segundo caso é o estudo da fotodegradação de um revestimento polimérico anticorrosivo, proposto por Silva et al. (2019). A base química do revestimento é o polímero poli(tereftalato de etileno) (PET) oriundo de garrafas de água e refrigerante pós consumo. Para identificar uma possível aplicação do revestimento proposto no campo automotivo e caracterizar sua performance frente às condições críticas de trabalho, algumas amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado em câmaras com lâmpadas de xenônio e ultravioletas que simulam o intemperismo ambiental. Autores como Branco e Campos (1999), Duarte et al. (2004) e Silva et al. (2019) estudaram o desenvolvimento de revestimentos de PET aplicados em chapas

metálicas de aço carbono para avaliação do seu desempenho. Entretanto, é a primeira vez que a fotodegradação de revestimentos de PET depositados em aço por prensagem mecânica é estudada.

Assim, a tese apresenta relevância tecnológica ao estudar o desempenho em serviço de materiais poliméricos de aplicação ou potencial aplicação na indústria automobilística e relevância acadêmica ao detalhar e explicitar os mecanismos de degradação envolvidos.

2. OBJETIVOS

Geral:

- Estudo dos mecanismos de degradação dos polímeros policarbonato e poli(tereftalato de etileno) com aplicação ou potencial aplicação na indústria automobilística.

Específicos:

- Identificação dos mecanismos responsáveis pela formação de trincas nas lentes de faróis automotivos estudados, durante seu uso nos veículos, indicando meios para a mitigação do problema.
- Avaliação da performance do revestimento polimérico anticorrosivo proposto por Silva et al. (2019), sem interferência de qualquer aditivação (estabilizantes, antioxidantes...), frente às condições críticas de aplicação simuladas por intemperismo acelerado.
- Identificação dos mecanismos de degradação do revestimento de poli(tereftalato de etileno) em aço carbono pela exposição à câmaras de intemperismo com lâmpadas de xenônio e ultravioleta UV-B.
- Identificação das possíveis aplicações do revestimento de poli(tereftalato de etileno) estudado, na indústria automobilística.

3. ESTUDO DE CASO: FALHA EM LENTES DE FARÓIS DE AUTOMÓVEIS

3.1 INTRODUÇÃO

Devido ao grande incentivo proposto pela indústria automobilística de redução de custos de produção e geração de economia de combustíveis em veículos, há um grande incentivo do mercado pelo emprego de novos materiais, sem que haja detrimento da qualidade do produto final.

Um exemplo é o uso do policarbonato (PC) em substituição às lentes de vidro (MACÍAS; MEZA; PÉREZ, 2015). O PC possui muitas propriedades atrativas quando comparado ao vidro: baixo peso, liberdade de design, segurança na aplicação devido a sua estrutura não estilhaçar após impactos (JANKOVIC et al., 2016), menor custo de produção, dentre outras. Muitas de suas aplicações na indústria automobilística dependem da combinação de sua alta dureza e resistência ao impacto (NICHOLS; PETERS, 2002), sua boa estabilidade térmica (CAMERA et al., 2016) e suas excelentes propriedades ópticas (YAN et al., 2017). Além disso, também possui resistência à corrosão (JORIK; LION; JOHLITZ, 2019) e pode ser moldado a baixo custo através de processamentos convencionais de fundição, extrusão e injeção (DURANTE; FORMISANO; LAMBIASE, 2018).

Por outro lado, Bradley et al. (2016) mencionam como um dos fatores limitantes ao uso do PC, sua menor resistência a altas temperaturas quando comparado ao vidro. Diepens e Gijsman (2009) evidenciam que o PC se degrada sob a influência da luz solar, umidade e oxigênio em aplicações externas. Um outro fator crítico a se considerar é a formação de tensões residuais no PC, bastante comum em materiais poliméricos, inerentes às condições críticas do seu processamento. Assim, comumente ocorrem falhas em peças plásticas poliméricas, como a formação de empenamento e fraturas.

Uma das falhas documentadas na indústria automobilística é a presença de fraturas em lentes de farol de policarbonato após um curto período de uso (baixa quilometragem de rodagem dos veículos). É sabido que o comportamento dos materiais poliméricos depende profundamente do processamento do polímero, do ambiente e das condições de trabalho da peça.

Os faróis de neblina mencionados neste trabalho possuem lentes plásticas posicionadas em frente à lâmpada, uma fonte considerável de calor. Tais faróis podem operar expostos diretamente ao intemperismo ambiental e sob atuação de impacto mecânico, uma vez que são montados no para-choques dos veículos, ou seja, na região frontal do carro.

Este estudo de caso é inédito, pois não há relatos na literatura descrevendo detalhadamente os mecanismos causadores de falha em lentes de farol de neblina de automóveis, causada pela ação de temperatura elevada e estados de tensão.

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1. Polímeros em componentes automotivos

Devido a razões econômicas e tecnológicas os materiais poliméricos ganharam notoriedade como os materiais mais utilizados pela indústria automobilística (HEMAIS, 2003). A grande demanda sobre as montadoras para melhoria da economia de combustível, durabilidade, redução de custos, aumento de segurança e sustentabilidade, torna o uso dos plásticos em componentes condição indispensável (STEWART, 2003).

A substituição de peças de outros materiais tradicionalmente empregados em automóveis (o aço, o alumínio e o vidro, por exemplo), por peças plásticas, gera grandes vantagens à indústria automobilística tais como redução de custos e de emissão de CO₂, designs mais arrojados, aumento de segurança e flexibilidade, e resistência à corrosão. Além disso, a baixa densidade dos plásticos fornece também redução de peso e, conseqüentemente, economia de combustível. A substituição de 100 quilos de plástico pode gerar aproximadamente 7,5% de economia de combustível em carros de 1 tonelada.

Hemais (2003) e Stewart (2003), relatam sobre o processo de injeção para moldar vidros em policarbonato, produzindo janelas de veículos que pesam metade do peso caso tivessem sido confeccionadas com o vidro tradicional. Contudo, características como susceptibilidade à degradação por ação térmica e ambiental e a baixa estabilidade dimensional limitam o uso dos plásticos em algumas aplicações (HEMAIS, 2003). Segundo Kausar (2018) e Ogando (2003), para substituição dos vidros pelo policarbonato, é essencial a aplicação de um revestimento protetivo à peça, que forneça resistência mecânica e melhore o desempenho frente à radiação ultravioleta (UV). O PC revestido já é bastante usado em substituição às lentes de vidro (MACÍAS; MEZA; PÉREZ, 2015) em faróis e lanternas de veículos, espelhos, lentes de painéis de instrumentos (WEERNINK, 2007) além de algumas pequenas janelas laterais dos veículos.

3.2.2. O Policarbonato (PC)

O Policarbonato (PC) é um polímero termoplástico de engenharia, com temperatura de fusão em torno 265°C (BEGUM; RANE; KANNY, 2020). Ele é largamente utilizado devido às suas características de liberdade de design, transparência (estrutura amorfa) e ductilidade (BARLETTA et al., 2016; NICHOLS; PETERS, 2002), boa estabilidade térmica (CAMERA et al., 2016) e resistência à corrosão (JORIK; LION; JOHLITZ, 2019). Quando comparado ao vidro, o PC se destaca em virtude da sua baixa densidade e segurança na aplicação, pois não estilhaça quando se quebra (JANKOVIC et al., 2016), suas excelentes propriedades ópticas (YAN et al., 2017), além do relativo menor custo de produção (DURANTE; FORMISANO; LAMBIASE, 2018; MAY; WATLING, 2011). Muitas de suas aplicações na indústria automobilística dependem da combinação das suas características.

O PC pode ser sintetizado pela polimerização do bisfenol-A com o fosgênio, formando na sua estrutura monomérica o grupo carbonato (-O- (C = O) -O-) (KAUSAR, 2018) (Figura 3.1). As lentes em PC para faróis geralmente são fabricadas através da moldagem por injeção em condições de molde fechado com altas pressões (MAY; WATLING, 2011). A sua alta tenacidade é associada à presença do anel aromático da cadeia principal (PILAND et al., 2019).

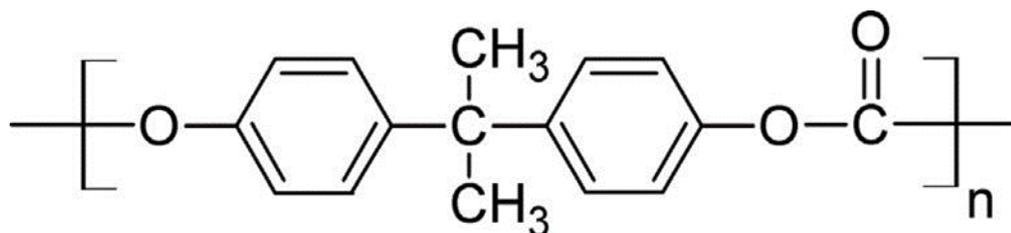


Figura 3.1 - Estrutura química do policarbonato

Kausar (2018) afirmou que o uso do PC em aplicações automotivas é limitado a componentes sujeitos a condições de baixas tensões. Piland et al. (2019) associam a ocorrência de falhas em peças plásticas produzidas em PC devido, em parte, à presença de descontinuidades na estrutura do material (orifícios, roscas, entalhes, ranhuras ou arranhões).

3.2.3 Tensões em componentes plásticos

A região de início de falha em um componente está localizada no ponto onde a magnitude de sollicitação ultrapassa a resistência do material, a qual é agravada pela presença de pontos concentradores de tensão. A concentração de tensões ocorre por uma baixa resistência localizada ou pela atuação crescente de uma carga de tensão ou deformação no material devido à presença de entalhes/descontinuidades geométricas na peça (ROSA, 2002). Piland et al. (2019) apontam a importância da adequação do design na redução ou eliminação de pontos concentradores de tensão na peça, de modo a garantir a durabilidade e o desempenho esperados.

As condições de ruptura por carregamento estático em componentes poliméricos são associadas à uma tensão crítica atuante no material, cuja intensidade de carga inicia a formação de fendilamentos na sua estrutura. As trincas posteriormente formadas durante a falha são geradas a partir dos pequenos vazios do fendilhamento inicial (ARNOLD, 1995a).

A compreensão dos principais mecanismos do crescimento de trincas em componentes plásticos é de grande importância para se ter o domínio durante o desenvolvimento de novos projetos e componentes.

3.2.3.1. Tensões residuais em peças plásticas

O processamento dos plásticos pode levar à formação de defeitos ao longo da cadeia molecular do polímero. As forças mecânicas de conformação, como pressão, fluxo de injeção, e os gradientes térmicos devido ao aquecimento e resfriamento rápido e heterogêneo da massa polimérica, causam tensões no material. A tensão residual é a tensão que permanece no material após a remoção de tais carregamentos e gradientes de temperatura (ANGELINI, 1999; GUEVARA-MORALES; FIGUEROA-LOPEZ, 2014; ZHU et al., 2014; ZOETELIEF; DOUVEN; HOUSZ, 1996). Em síntese, a origem das tensões residuais em um corpo polimérico é associada a duas fontes principais: a tensão formada durante o processamento do material fundido, e a tensão induzida termicamente pelo resfriamento não uniforme da peça (MACÍAS; MEZA; PÉREZ, 2015).

A moldagem por injeção é o procedimento mais utilizado na manufatura de peças automotivas. Os parâmetros ideais de preparação da amostra (como homogeneização e secagem) (ENGELS et al., 2009), e de confecção da peça (tempo, temperatura e pressão de polimerização, dentre outros), a dinâmica de empacotamento e o resfriamento do material durante o processo de moldagem são algumas condições que podem levar à formação das tensões residuais (PILAND et al., 2019). A geometria e as condições de contorno do molde (trincas, irregularidades de superfície e a existência de “quinas vivas”) também podem ser responsáveis pela formação de defeitos que causam tensões na peça (MATLI; KRISHNAMURTHI, 2016). Além disso, a orientação do fluxo durante a injeção também gera a formação da tensão residual. As diferentes direções do fluxo induzem à desorientação molecular e, conseqüentemente, à anisotropia de diversas propriedades do produto (ZOETELIEF; DOUVEN; HOUSZ, 1996). O grau de anisotropia também é determinado pela configuração química e pela conformação da molécula (TURNBULL; MAXWELL; PILLAI, 1999).

A magnitude da tensão residual depende, portanto, de todo o histórico de processamento imposto ao polímero, pois a orientação da macromolécula se torna permanente no seu resfriamento, podendo manter uma condição de maior instabilidade mecânica (PAVEL et al., 2013). Segundo Safarabadi e Shokrieh (2014), subestimar ou ignorar tais tensões nas fases de design e modelagem analítica da peça pode gerar interpretações equivocadas das características e do comportamento mecânico do material.

As tensões residuais podem ser responsáveis pela iniciação e pelo crescimento de trincas na peça (MATLI; KRISHNAMURTHI, 2016). Em geral, o alívio de tensões residuais tracionantes causam o fibrilamento na estrutura do material, que precedem a formação de microtrincas e fraturas em peças poliméricas (SHIWANG; LILIAN; SHI-QING, 2013). Após atingir a tensão crítica, a propagação das trincas leva à ruptura total da peça.

Diante do exposto, diversos autores têm estudado a instauração de tensões residuais em peças poliméricas e seu efeito nas propriedades do produto, a fim de prever seu comportamento e sua durabilidade, além de prever possíveis falhas durante sua aplicação.

Engels et al. (2009) mostraram a influência da história térmica nas propriedades mecânicas do PC durante a moldagem por injeção. Os autores desenvolveram uma metodologia de avaliação da evolução da tensão de escoamento do polímero durante o seu processamento. As diferenças na taxa de resfriamento da massa polimérica afetam a tensão de escoamento e o tempo até a ocorrência da falha sob carga, além de induzirem a uma ruptura frágil na peça. Zhu et al. (2014) caracterizaram o acúmulo de tensão residual em polímeros semicristalinos correlacionando a deflexão dinâmica monitorada por câmeras óticas sincronizadas com a cristalização do material. Shokrieh e Safarabadi (2011) mostraram em seu estudo que, em compósitos poliméricos reforçados com fibras, a formação de tensões residuais pode ocorrer durante a cura e o resfriamento do material, devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre as partes, causando um encolhimento da matriz diferente da fibra. Qayyum e White (1986) avaliaram a tensão residual e as propriedades mecânicas em barras injetadas nos materiais polipropileno (PP), poliacetal (POM) e nylon 6,6, após serem submetidos ao envelhecimento no intemperismo natural por períodos variados. Eles evidenciaram que a tensão residual dos materiais foi influenciada pela exposição ao intemperismo, especialmente em climas extremos.

Turnbull, Maxwell e Pillai (1999) compararam algumas técnicas de medição da tensão residual nos polímeros: policarbonato, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e poliamida (Nylon). A técnica de remoção de camadas gerou os resultados mais consistentes para a distribuição da tensão residual através da espessura, apesar de ser considerada demorada e limitada. O método de perfuração foi o melhor para aplicação em geometrias mais complexas. Já a técnica de avaliação química, baseada em combinações específicas de polímero-ambiente, forneceu uma relação entre a tensão e o tempo de ruptura. Ela também pode determinar tensões residuais próximas à superfície, o que as demais técnicas são incapazes. Entretanto esta última técnica possui uma limitação na quantificação da tensão residual caso ocorra um relaxamento melhorado por interferência do ambiente de teste.

3.2.3.2 Tensões de montagem em peças plásticas

A formação de tensões na peça plástica também pode ocorrer quando a mesma, já processada, é acoplada em outras partes até chegar à sua configuração final de

uso. A incorporação de solicitações mecânicas no produto pode ocorrer durante a soldagem de semicorpos de uma peça, durante a clipagem ou implantação de insertos metálicos, na torção causada durante a montagem ou na compressão sofrida pela peça devido ao armazenamento irregular, por exemplo. Tais condições de formação de tensão nas peças extrínsecas ao processamento são potencializadas em determinadas condições ambientais (KJELLANDER et al., 2008). Em magnitudes específicas, mudanças dimensionais e de conformação estrutural são inseridas ao corpo do produto (TURNBULL; MAXWELL; PILLAI, 1999).

Pavel et al. (2013) apontam em seu trabalho que a tensão total imposta à parede de um tubo polimérico em serviço é a soma da tensão residual e da tensão tangencial induzida pela pressão interna durante o serviço do componente. Lopes (2013) avaliou as deformações responsáveis por causar tensões em conectores de dutos flexíveis. Através de um modelo analítico, o autor converteu as deformações na distribuição de tensões residuais e operacionais para prever sua distribuição na seção mais crítica da peça.

3.2.3.3. Tensões térmicas

O material polimérico quando é exposto em condições que geram gradientes de temperatura pode sofrer alterações dimensionais, deformações e empenamento, além de perda de suas propriedades químicas, físicas e mecânicas, culminando na fratura da peça. Inclusive, quando a fonte de calor atinge temperaturas acima ou próximas da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, podem ocorrer alterações químicas nas cadeias moleculares.

A superfície exposta diretamente à fonte de calor assume uma maior temperatura do que sua superfície oposta. Juntando isso à baixa condutividade térmica inerente aos materiais poliméricos, consideráveis gradientes de temperatura podem ser formados em uma peça, gerando tensões térmicas. Dependendo da magnitude dessas tensões, esforços de tração podem ser formados, culminando em trincas superficiais (WHITE; TURNBULL, 1994).

Shojaei e Volgers (2017) desenvolveram uma ferramenta computacional que serve para investigar os danos elástico, plástico, térmico e de fadiga, causados pelo aquecimento, para prever o comportamento de polímeros sem carga. Dossou, Azari

e Pluinage (1998), através da fadiga térmica em peças de PC com e sem entalhes, observaram que as tensões formadas nas peças podem afetar negativamente as propriedades mecânicas do PC em ambientes com temperatura variável, especialmente em dispositivos eletrônicos. Em seu estudo, Tanahashi et al. (2006) demonstraram a influência da faixa de temperatura na superfície de fratura de uma peça em PC. A largura de propagação da trinca ocorrida em uma faixa de temperatura mais ampla foi maior do que a da trinca que ocorreu na faixa de temperatura mais estreita. Eles também afirmam que a fadiga causada pelo ciclo térmico imposto sobre o material se inicia em nível molecular e os defeitos crescem gradualmente. Já Rittel (2000) investigou o efeito da histerese térmica no PC e no poli(metacrilato de metila) (PMMA), enfatizando a importância das mudanças de temperatura na deformação e na fratura desses polímeros.

3.2.4. Falhas em componentes plásticos

A falha de um material é geralmente considerada um fenômeno indesejado no desenvolvimento de novos projetos e, dessa forma, é associada ao fim de vida do componente. Para mitigar a ocorrência de falhas em peças plásticas, faz-se necessário ter o domínio das propriedades do material utilizado e de como ele responderá diante das condições de design, processamento e uso. Tais informações tornam possível a realização de ajustes no projeto para atingir a performance ideal no produto final.

O verdadeiro propósito da análise de falhas é a compreensão da causa principal de uma anomalia através da leitura das indicações manifestadas pela peça que sofreu o dano (HAYES; EDWARDS; SHAH, 2015). Os possíveis modos de falha recorrentes em peças plásticas são vários. Jansen (2002) destaca os mecanismos catastróficos, como as fraturas quebradiças, sobrecarga dúctil, ruptura por fluência ou fissuramento sob tensão ambiental (ESC), a degradação química molecular e a fadiga, e os não catastróficos como a descoloração, distorção e contaminação do material. Em muitos casos, vários fatores atuam simultaneamente, de forma que não é possível identificar apenas um único fomentador para a falha. São muitas as variáveis que influenciam na escala de tempo de colapso, incluindo as condições ambientais e de carga, bem

como as relações de propriedade e da estrutura do polímero (HAYES; EDWARDS; SHAH, 2015).

3.2.4 Degradação polimérica

A palavra degradação em polímeros assume alguns significados, dentre eles uma definição abrangente é feita por Rabello (2003). Segundo o autor, o termo *degradação* é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico, como exemplo a perda de plastificantes devido à migração no material.

A degradação de polímeros é um modo de falha comumente encontrado na análise de falhas em peças plásticas e pode ser relacionada a diversos fatores. Os mecanismos químicos e mecânicos da degradação geralmente são causados por uma combinação dos agentes relacionados às condições específicas de síntese e processamento do material, e do ambiente de exposição e uso de cada artefato (CHAI SUPAKITSIN; CHAIRAT-UTAI; JARUSIRIPOT, 2019; ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009; UPASANI et al., 2012).

No geral, os processos de degradação estão continuamente acontecendo nos polímeros, em maior ou menor intensidade, independente do seu uso (WHITE; TURNBULL, 1994). Embora a ação dos mecanismos de degradação possa alterar a estrutura molecular do polímero e, assim, desenvolver alterações na sua morfologia e nas suas propriedades (BLAIS; DAY; WILES, 1973; GOK et al., 2019), em alguns casos, não causam danos relevantes nas propriedades de engenharia do material, uma vez que um percentual elevado de cadeias longas do polímero ainda pode estar preservada ou inalterada (WHITE; TURNBULL, 1994).

Um exemplo da ocorrência de degradação em um polímero propenso e exposto ao ambiente crítico é dado por White e Turnbull (1994). Neste caso, as reações formadas pela ação do intemperismo na macromolécula levam à cisão da sua cadeia principal ou lateral. Essas reações podem ser aceleradas por gradientes de temperatura, presença de tensões residuais ou tensões de montagem, ou até mesmo por choques mecânicos inerentes ao uso do componente. Esse processo pode resultar na deterioração de alguma outra propriedade, como a transparência, o brilho e a textura da superfície, ou até mesmo culminar na ocorrência de fraturas que

inutilizem o produto. Portanto, as interações com o meio usualmente são ditadoras da cinética e do alcance da propagação da degradação.

3.2.4.1. Degradação com reações químicas

Durante a degradação na qual ocorrem reações químicas, a estrutura molecular do polímero é alterada, causando perda das propriedades do material. Tais reações são iniciadas pela ruptura de uma ligação química covalente, que causa a formação de espécies reativas responsáveis pela propagação do processo. O processo de degradação de polímeros é comumente iniciado por interferência do calor (termodegradação), radiação de alta energia, tensão mecânica, luz (fotodegradação), ataque químico ou biológico, dentre outros fatores (FERREIRA; LINS, 2019; HAYES; EDWARDS; SHAH, 2015; WHITE; TURNBULL, 1994). Alguns exemplos de processos de degradação em materiais poliméricos através de reações químicas, são citados a seguir.

Degradação Térmica e Termo-oxidativa:

O início da reação ocorre quando uma energia é fornecida ao polímero, na forma de aquecimento, com intensidade igual ou superior à energia da ligação mais fraca existente na cadeia, causando sua ruptura. A degradação termo-oxidativa ocorre na presença de calor e oxigênio (DE PAOLI, 2008).

Kockott (1989) destaca a importância do parâmetro temperatura para o envelhecimento dos plásticos, devido a uma regra cinética da reação, que afirma que um aumento de 10°C na temperatura ambiente, aproximadamente duplica a velocidade de uma reação. Isso pode ser justificado por ação concomitante de outros processos de degradação que não ocorreriam à temperatura normal de aplicação.

Degradação Mecânica, Termomecânica:

A ruptura inicial da ligação ocorre fundamentalmente como resposta a um esforço mecânico (tensão ou cisalhamento), que precede as reações degradativas. Simplificadamente, a degradação mecânica (como corte, serragem ou mastigação),

pode ocorrer sem ação da temperatura, ou quando há presença de energia na forma de calor (termomecânica), que favorece a ruptura inicial das ligações (como fiação, extrusão ou injeção) (DE PAOLI, 2008).

Degradação por Radiação de alta energia:

Neste caso, sempre é fornecida à cadeia polimérica energia maior do que as energias das ligações existentes no polímero. Algumas fontes dessa radiação são o Cs-137, o Co-60 e os raios X. Como a energia do fóton aumenta com a diminuição do comprimento de onda (λ) da radiação, logo, a radiação de alta energia e baixo λ , é favorável à ocorrência de reações degradativas, inclusive em pouco tempo (DE PAOLI, 2008).

Fotodegradação:

A iniciação acontece quando uma luz irradiada no polímero possui energia correspondente à transição eletrônica do cromóforo (grupo químico responsável pela absorção da energia) presente na macromolécula. O cromóforo pode ser intrínseco (grupo contido na cadeia principal) ou extrínseco (contaminantes ou defeitos de cadeia) (DAY; WILES, 1972c; FERREIRA; LINS, 2019).

Os grupos cromóforos mais comuns são as insaturações C=C conjugadas, os anéis aromáticos e, principalmente, as carbonilas (C=O), que iniciam reações autocatalíticas. Quando a fotodegradação ocorre na presença de oxigênio, também pode ser chamada de Degradação Foto-oxidativa, como ocorre na ação do intemperismo natural.

Degradação Química e Termoquímica

Este tipo de degradação é iniciado por agentes químicos, e ocorre quando o polímero é exposto a um ambiente agressivo (contato com lubrificantes, surfactantes, água, dentre outros), ou quando existe algum contaminante no material (como impurezas, aditivos ou resíduos de catalisador) que inicie a degradação por ataque químico. Alguns contaminantes são quimicamente reativos para determinados

polímeros apenas na presença de luz (processos fotoquímicos) e/ ou calor (processos termoquímicos) (DE PAOLI, 2008).

Ressalta-se que, para alguns polímeros como os poliésteres (ex. PET) ou as poliamidas (ex. Nylon), quando na presença de umidade e temperaturas elevadas, principalmente acima da Tg do polímero, comumente ocorre a degradação por hidrólise.

Biodegradação:

A degradação biológica no polímero é resultado do ataque realizado por microorganismos, como fungos, bactérias, leveduras, algas e suas enzimas (FELDMAN, 2002), ocorrendo preferencialmente na superfície do material.

A espectroscopia na região do infravermelho, IR, é um método sensível e versátil para acompanhar as modificações causadas por reações químicas em um material polimérico, mesmo em um estágio inicial do processo de degradação. Variações da composição química podem ser apontadas espectroscopicamente bem antes que mudanças físicas e ópticas possam ser observadas (DECKER; ZAHOUILY, 1999; FECHINE et al., 2004; FERREIRA; LINS, 2019; GORDON; ZHAN; BRUCKMAN, 2019). Este método analítico detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado, de forma a definir sua impressão digital (PINTUS; SCHREINER, 2011). As alterações que são observadas nas intensidades relativas de algumas das bandas de absorção também podem ser indicativas da perda de fragmentos voláteis acompanhada de modificações químicas no polímero remanescente (MELO et al., 1999). Vários autores, como Akbay e Özdemir (2016), Decker e Zahouily (1999), Diepens e Gijsman (2009) e Diepens e Gijsman (2011) utilizaram a técnica para avaliação da fotodegradação em materiais poliméricos em seus trabalhos.

Akbay e Özdemir (2016) identificaram a degradação e as mudanças morfológicas que ocorrem no policarbonato quando irradiados por radiação UV-C em ambientes atmosféricos e úmidos, em diferentes períodos de tempo. Em 2009, Diepens e Gijsman (2009) encontraram uma relação linear entre a intensidade da irradiação e a fotodegradação em um filme de PC não estabilizado. Já em 2011,

Diepens e Gijsman (2011) compararam resultados de degradação do PC envelhecidos ao intemperismo natural e acelerado. Eles evidenciaram que as alterações nos espectros nas regiões do ultravioleta (UV) e do infravermelho (IR) das amostras submetidas ao intemperismo acelerado foram maiores do que as alterações nas amostras sob o intemperismo natural, devido à menor temperatura de degradação durante a exposição.

Melo et al. (1999) estudaram o envelhecimento acelerado de revestimentos acrílicos para reprodução da deterioração causada pela luz solar (alterações de cor, brilho, perda de hidrorrepelência e aderência do verniz ao substrato). Decker e Zahouily (1999) utilizaram a técnica espectroscópica de FTIR no monitoramento das alterações químicas causadas pelo intemperismo acelerado sobre amostras de acrilatos. Eles observaram a diminuição de alguns grupos e a formação de produtos de oxidação (C=O, COOH, OH). Pintus e Schreiner (2011) investigaram a degradação fotooxidativa sob luz UV em dois tipos de resinas acrílicas. As análises foram complementadas por estudos de refletância total atenuada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR).

3.2.4.2. Degradação sem reações químicas.

Dois outros tipos de degradação comumente observados em análise de falhas de polímeros são considerados os principais agentes causadores de danos degradativos nas propriedades de faróis de neblina confeccionados em policarbonato e expostos ao intemperismo natural. São eles a ruptura por fluência e o *Environmental Stress Cracking*.

Ruptura por Fluência

Um possível promotor da falha prematura em polímeros é o fenômeno de fluência (*creep*), um tipo de envelhecimento físico que pode ocorrer no material (SOLOUKHIN et al., 2003) induzindo a falhas inesperadas em peças plásticas após dias, meses ou anos em serviço (JANSEN; NEMEC, 2014).

A fluência é uma deformação que ocorre no plástico quando este é submetido a uma carga contínua (tração, compressão, cisalhamento, torção ou flexão) (JANSEN;

NEMEC, 2014; ASM, 2003) e de magnitude inferior ao seu limite de escoamento, imposta por longos períodos de tempo (QAISER; PRICE, 2011), podendo culminar na ruptura do componente (ruptura por fluência).

A ruptura causada por fluência no polímero é o resultado de uma combinação de eventos do relaxamento dos segmentos moleculares tensionados em direção a um equilíbrio (SOLOUKHIN et al., 2003; SPATHIS; KONTOU, 2012). Esse processo de relaxamento, além de ocorrer à temperatura ambiente nos polímeros é ampliado em temperaturas mais altas (ASM, 2003; KAMALUDIN et al., 2017; SHIWANG; LILIAN; SHI-QING, 2013; SOLOUKHIN et al., 2003).

A resistência à fluência pode ser usada para correlacionar o comportamento do material plástico com a sua estabilidade dimensional para aplicações a longo prazo (JORIK; LION; JOHLITZ, 2019; QAISER; PRICE, 2011) e sob uma variedade de condições de aplicação (SAKAI; SOMIYA, 2012). Sakai e Somiya (2011) analisaram o comportamento de fluência em termoplásticos influenciado por fatores como a temperatura de trabalho, a fração volumétrica da fibra no compósito, o efeito do envelhecimento físico e a taxa de cristalinidade, de forma a obter um controle da deformação no produto final.

Já existem várias pesquisas sobre o comportamento de fluência do PC. Jansen (2015) apresenta a ruptura por fluência como um dos mecanismos de falha em plásticos mais importantes e incompreendidos.

Em 2012, Sakai e Somiya (2012) analisaram os efeitos do envelhecimento físico no comportamento de fluência em artefatos de PC, através de mudanças na temperatura e no tempo de exposição. Os resultados demonstraram a possibilidade de se estimar o comportamento de fluência em materiais com históricos térmicos arbitrários. Em 2013, Dai et al. (2013) mostraram que a ruptura por fluência de um nanocompósito de PC contendo nanotubos de carbono depende da orientação das cadeias poliméricas e do alinhamento dos nanotubos. Os nanotubos desalinhados apresentam melhor resistência à fluência do que aqueles com alto alinhamento. Em 2014, Jansen e Nemeç (2014) estudaram a ruptura por fluência em um PC submetido a condições de deformação estática.

Fei et al. (2018) determinaram a orientação molecular do PC, induzida pela fluência a alta temperatura, através da técnica de difração de raios X, de forma a correlacionar o tempo de fluência com a identificação da orientação molecular da

estrutura polimérica. Jorik, Lion e Johlitz (2019) investigaram experimentalmente a fluência a longo prazo no PC em quatro diferentes temperaturas e quando submetido a alto e médio níveis de tensão.

Hutchinson et al. (1999) avaliaram a fluência em um PC quando submetido a uma torção de baixa tensão, através do seu comportamento no escoamento de fluência, sua entalpia de relaxamento após o tratamento térmico de recozimento e o seu comportamento no escoamento mecânico. Eles identificaram que não é possível correlacionar diretamente a resposta de fluência ao tratamento térmico quando estudada por diferentes técnicas. Salazar-Martín et al. (2018) investigaram a fluência em peças de PC a fim de compreender como os parâmetros de moldagem afetam a fluência dos compostos. Shiwang, Lilian e Shi-Qing (2013) examinaram a fluência em um policarbonato submetido a diferentes tensões de tração abaixo de sua Tg. Segundo o estudo, as rupturas resultantes envolvem um rearranjo local da rede de cadeias vizinhas através de processos de empurramento (*pullout*) das cadeias entre si.

Soloukhin et al. (2003) estimaram o comportamento de fluência do PC através da técnica de indentação por sensor de carga e profundidade (DSI), após o envelhecimento físico durante 30 meses à temperatura ambiente e por 1 mês a uma temperatura elevada. Eles observaram que não houve correlação simples entre mudanças nas propriedades mecânicas e o deslocamento do pico endotérmico durante o tratamento térmico, sugerindo que tais alterações são causadas por fenômenos de diferentes naturezas. Em seu estudo, Shiwang, Lilian e Shi-Qing (2013) aplicaram cargas de tensão constante em um PC, em diferentes condições de temperaturas, abaixo de sua temperatura de transição vítrea (Tg), avaliando suas respostas mecânicas e estruturais. Em seu trabalho, fica evidente que o tempo para que as rupturas se tornem visíveis ao microscópio diminui com o aumento da tensão aplicada e também com o aumento da temperatura.

Environmental Stress Cracking (ESC)

O *Environmental Stress Cracking* (ESC) é considerado um dos principais causadores de fraturas em policarbonato durante o serviço. Segundo informado por Jansen (2004), cerca de 25 % de todos os casos de falha prematura em peças

poliméricas está associado à imposição de tensão na peça (podendo ser a tensão residual) agindo em conjunto com um meio agressivo, encurtando sua vida útil e limitando seu uso sob a ação combinada de agentes químicos e tensão mecânica (NOMAI; SCHLARB, 2017; YAN et al., 2017).

O mecanismo básico do ESC ocorre quando um fluido (agente químico líquido ou vapor) atua como um plastificante localizado, que se difunde através dos microvazios inerentes às cadeias poliméricas tensionadas (ARNOLD, 1995b). O fluido age enfraquecendo as interações intermoleculares que vinculam as cadeias entre si (ANDENA et al., 2013; NOMAI; SCHLARB, 2017) e, assim, inicia-se o processo de fibrilamento (*crazing*). Os fluidos de menor massa molar e maior afinidade com o polímero são os principais promotores do fenômeno. Ohde et al. (1980) exemplificam como líquidos ativadores de ESC em polímeros, as soluções aquosas surfactantes e os álcoois, dentre outros.

A difusão do fluido através dos vazios formados pelas cadeias sob tensão gera um relaxamento intermolecular por meio do desemaranhamento dessas cadeias, promovendo assim, o crescimento de novos vazios que formam as microfibrilas. As microfibrilas formadas favorecem a difusão de mais fluido e, conseqüentemente, crescimento de mais microfibrilas ao longo da região sob tensão. Esta propagação se intensifica gradualmente até a formação de trincas, que, por sua vez, levarão o componente à fratura. A probabilidade de ocorrência da fratura, por sua vez, dependerá das características do material, da magnitude da tensão a ele imposta, e do grau de exposição ao ambiente agressivo. Segundo Ohde et al. (1980), a intensidade do ESC num polímero específico depende mais do tipo de agente químico que é utilizado do que da sua concentração.

Ressalta-se que, assim como no fenômeno de fluência, a formação de microfibrilamento por ESC ocorre sob valores de tensão inferiores ao valor da tensão de escoamento do polímero (AL-SAIDI; MORTENSEN; ALMDAL, 2003; LIN; SCHLARB, 2012).

Normalmente, a difusão do fluido causador do ESC é bem localizada nas zonas que sofrem as tensões dilatacionais (como regiões de defeitos de concentração de tensão, trincas ou extremidades de fraturas) (ANDENA et al., 2013; KAMALUDIN et al., 2017). Os autores Al-Saidi, Mortensen e Almdal (2003), Lin e Schlarb (2012) e

Nomai e Schlarb (2017) definem esse fenômeno como um processo essencialmente físico que não envolve qualquer degradação química do polímero.

Kjellander et al. (2008) citam os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) como uma ferramenta para prever o ESC em polímeros. Em teoria, o método HSP identifica pares polímero-líquido que apresentem uma maior tendência à formação de trinca por tensão, devido à proximidade de seus parâmetros de solubilidade. O valor da tensão crítica de formação de fraturas diminui à medida que o parâmetro de solubilidade do polímero se aproxima do parâmetro de solubilidade do fluido, devido à maior compatibilidade química e estrutural entre eles (HANSEN, 2002; NOMAI; SCHLARB, 2017). Isto permite a determinação de pares polímero-líquido inertes e seguros para contato mútuo. Esta mesma abordagem teórica é adotada no trabalho de Kamaludin et al. (2017).

A literatura apresenta estudos realizados com diferentes fluidos atuando como ativadores de ESC no processo de difusão em segmentos moleculares de PC e outros polímeros tensionados.

Ohde et al. (1980) demonstraram que a taxa de formação de trincas por ESC em amostras de polietileno de baixa densidade (PEBD) sob tensão e imersas em soluções químicas causadoras de ESC é alterada por mudanças de temperatura e de solução. Em 2016, Kamaludin et al. (2016) estudaram o fenômeno de ESC sob a imposição de uma carga constante nos pares de amostras entalhadas de: polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e detergente Igepal, e poliestireno de alto impacto (HIPS) e óleo de girassol. Eles monitoraram o crescimento das trincas sob diferentes níveis de força motriz. Da mesma forma, em 2017, Kamaludin et al. (2017) caracterizaram o comportamento do ESC para as seguintes combinações de polímero-solvente: polietileno de baixa densidade (PEBD) em solução Igepal, HIPS em óleo de girassol, e PMMA em metanol.

Já Andena et al. (2013) caracterizaram o fenômeno em dois tipos diferentes de poliestireno de alto impacto (HIPS), tanto no ar quanto em meio ao óleo de girassol (solução ativadora de ESC), adotando diferentes configurações de teste sob diferentes históricos de carregamento. Eles evidenciaram que o óleo de girassol influencia fortemente a tenacidade à fratura do HIPS, reduzindo o tempo necessário para que a trinca se inicie e se propague. No entanto, se a tensão aplicada for alta o suficiente, o início e a propagação da trinca ocorre tão rapidamente que o tempo de

fratura resultante não é suficiente para o ambiente ativo interagir com o polímero e reduzir sua resistência. Em seu estudo, Macías, Meza e Pérez (2015) avaliaram o ESC de polímeros a partir de duas soluções: uma de acetato de etila com n-propanol e a outra de carbonato de propileno.

No estudo de Lin e Schlarb (2012), a resistência ao ESC do PC e seus nanocompósitos de SiO₂ foi avaliada sob carga constante através de uma técnica óptica, em uma solução de isopropanol. Eles identificaram que a incorporação de nanopartículas no PC leva a uma melhoria na resistência ao ESC, que aumenta com o teor de carga em até 4% vol. Posteriormente, Nomai e Schlarb (2017) avaliaram o comportamento do fenômeno de ESC em compósitos de PC com diferentes teores de nanopartículas de SiO₂, utilizando um método ótico de detecção de trincas. Eles atestaram que a adição da nanocarga melhorou a resistência à fratura por ESC do PC em diferentes fluidos (isopropanol, metanol, solução aquosa de uréia e água deionizada). Raman, Farris e Lesser (2003) observaram os efeitos da tensão ambiental em um sistema de policarbonato-ácido oleico. Al-Saidi, Mortensen e Almdal (2003) estudaram o mecanismo de ESC em PC amorfo nas soluções de álcool isopropílico, etilenoglicol monometil éter, e metanol.

Alperstein et al. (2014) utilizaram a técnica computacional de modelagem molecular atomística para compreensão do mecanismo e para prever o potencial de ESC de diferentes fluidos em PC. A avaliação comparativa experimental se deu através de um sensor acoplado a um banho de água com temperatura controlada, no qual amostras de PC foram submersas e posteriormente tensionadas com uma carga estática. Experimentalmente e computacionalmente os autores identificaram que a água é um fluido causador de ESC para o PC. Já o tolueno comportou-se como plastificante, e o 1,4-Butanediol (BD) como um leve anti-plastificante. Arnold (1995b) e Yan et al. (2017) estudaram o comportamento do fenômeno de ESC em PC através da imersão em solução de etanol.

Silva et al. (2017) avaliaram comparativamente os parâmetros de difusão dos solventes metanol e 2-propanol em PC irradiado. Eles observaram que o metanol possui ação ativadora de ESC no PC, contrastando com o 2-propanol, que não atuou como um agente ESC neste polímero. Os danos estruturais exibidos pelos testes de resistência à tração sugeriram que o 2-propanol é tão agressivo quanto o metanol para PC quando a peça se encontra sob tensão mecânica. Angelini (1999) apresenta o

mecanismo de ESC no PC frente a uma solução de tolueno e álcool n-propílico, assim como foi feito neste trabalho.

Nos trabalhos de Yan et al. (2016) e Yan et al. (2017), os resultados mostraram que quando aplicado em peças de PC, o recobrimento de silicone se comporta como uma barreira física protetora ao ESC para as peças imersas em etanol, reduzindo a difusão e absorção de etanol pelo substrato em PC. Entretanto, Yan et al. (2017) mostraram que, de forma diferente do revestimento de silicone, o revestimento rígido de SiO₂ não foi capaz de proteger o PC da ação combinada do etanol e tensão. Em comparação com um revestimento de SiO₂, as propriedades mecânicas do revestimento de silicone combinavam bem com as do substrato de PC, permitindo que o revestimento flexível de silicone se deformasse com o substrato.

Piland et al. (2019) destacam a necessidade de se ter cuidado durante a exposição de capacetes feitos em PC diante de soluções ácidas, álcalis, hidrocarbonetos e solventes. As regiões sob tensão expostas a certos produtos químicos, inclusive soluções de limpeza ou condições de revestimentos por pulverização pós-moldagem, podem desenvolver trincas microscópicas ou macroscópicas, que podem culminar numa falha catastrófica da peça após qualquer mínimo impacto mecânico sofrido. Logo, previamente à exposição de uma peça, confeccionada em material polimérico às soluções de limpeza, tintas ou sprays, é de fundamental importância que seja levada em consideração a sua resistência química diante da composição química do produto (PILAND et al., 2019).

Uma maneira de aliviar as tensões residuais e inseridas em componentes poliméricos é através do tratamento térmico de recozimento (*annealing*). Os materiais poliméricos amorfos, em temperaturas abaixo da T_g, encontram-se em um estado vítreo não equilibrado. Durante o recozimento em temperatura constante e próxima à T_g do polímero (ANGELINI, 1999; HASTENBERG et al., 1992), as moléculas aproximam-se de seu estado de equilíbrio nessa temperatura, promovendo o relaxamento estrutural molecular (HUTCHINSON et al., 1999), e resultando em mudanças nas propriedades mecânicas do componente final (HO; VU-KHANH, 2004).

No estudo desenvolvido por Magnier, Scholtes e Niendorf (2018), foi demonstrado que tratamentos térmicos podem ser empregados de maneira eficiente na indução de estados de tensão residual específicos em peças de PC, para melhorar sua resistência à ruptura. Os resultados de Al-Saidi, Mortensen e Almdal (2003)

mostraram que as peças que passaram pelo recozimento apresentaram tensão residual muito menor em comparação com as peças não-recozidas. Turnbull, Maxwell e Pillai (1999) utilizaram o recozimento a 6°C abaixo do valor da Tg do polímero, durante um período de dois dias, para aliviar a tensão residual de suas amostras. Posteriormente, os autores executaram o teste de prova química (avaliação do fenômeno de ESC) para obter uma estimativa do tempo de formação de trincas nas amostras.

A redução do nível de tensão por recozimento também foi observada por Hastenberg et al. (1992) em placas planas injetadas em policarbonato, poliestireno e polifenileno. Em seu estudo, Ho e Vu-Khanh (2004) utilizaram o tratamento de recozimento em filmes extrudados e barras injetadas em PC, a várias temperaturas e em diferentes tempos. Eles observaram o envelhecimento físico e o comportamento tempo-temperatura no desenvolvimento de fraturas nas amostras. Usando um ciclo de recozimento proposto para o seu trabalho, Matli e Krishnamurthi (2016) obtiveram uma folha de PC comercial livre de tensões residuais. O efeito do recozimento em amostras de PC abaixo de Tg foi investigado por calorimetria diferencial de varredura por Bauwens-Crowet e Bauwens (1987). Soloukhin et al. (2003) mostraram evidências de alterações conformacionais trans-trans e trans-cis em espectros de transmissão de Fluorescência no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), após amostras de PC terem sido submetidas ao recozimento.

3.3 OBJETIVO ESPECÍFICO

Estudar um caso de falha de lentes de faróis automotivos, detalhando as principais variáveis do processo de falha para a compreensão do seu mecanismo.

3.4. METODOLOGIA

Para os ensaios experimentais, foram analisadas 4 lentes de faróis de neblina dianteiros novos e 3 lentes de faróis de neblina que quebraram durante o uso em veículos, em condições normais. As peças estudadas foram retiradas de um mesmo modelo de veículo, no qual os faróis de neblina são posicionados próximas ao chão, para iluminação da via à frente do veículo, e foram produzidas por um mesmo fornecedor.

A Tabela 3.1 mostra a quilometragem dos veículos cujos faróis foram estudados. A Figura 3.2 exibe a imagem do farol novo (amostra 1) e compara com as fraturas ocorridas nos faróis após rodarem 4.485 km (amostra 2), 14.140 km (amostra 3) e 24.700 km (amostra 4), na cidade de Belo Horizonte, Brasil. A temperatura média anual em Belo Horizonte é de 22°C. A umidade relativa média é de 67% e a radiação solar média varia entre 5,5 e 6,5 kWh.m⁻², enquanto, comparativamente, a radiação solar na Alemanha é de 3 kWh.m⁻².

A lente dos faróis das amostras 3 e 4 mostra uma superfície suja, com lama e poluentes acumulados na superfície externa da lente.

Tabela 3.1 - Quilometragem dos veículos dos quais foram estudados os faróis.

Identificação do farol	Quilometragem
1	0
2	4.485
3	14.140
4	24.700

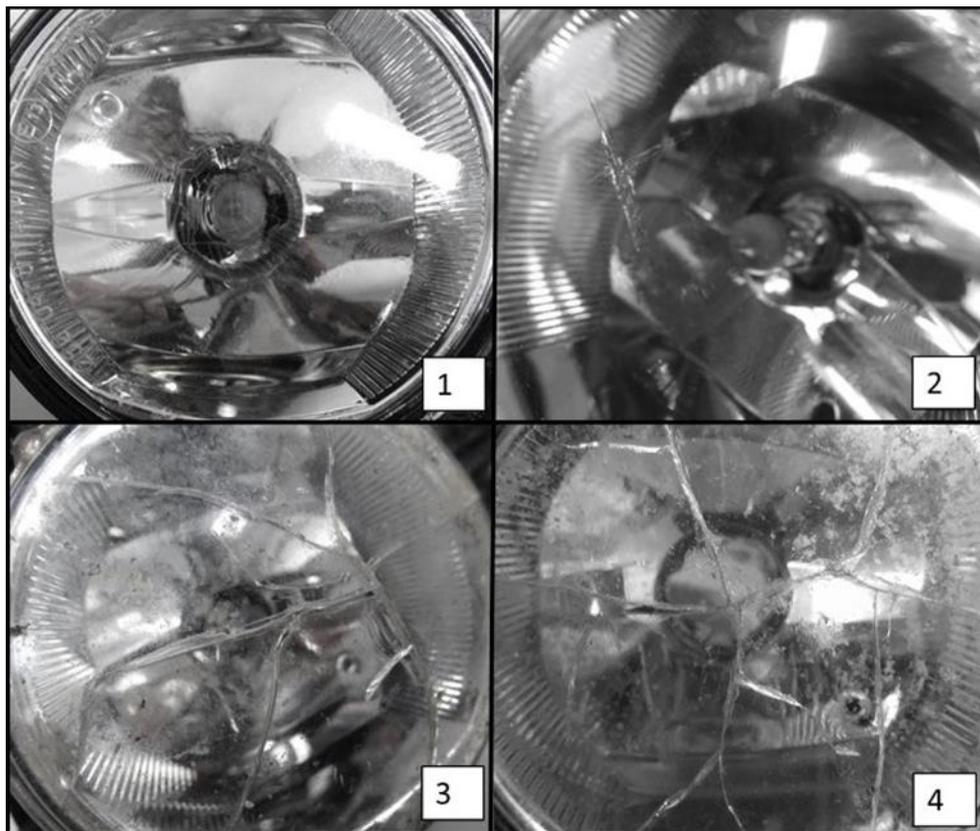


Figura 3.2 - Identificação dos faróis de neblina estudados: (Amostra 1) farol novo; (Amostra 2) farol que quebrou após 4.485 km rodados, com destaque na região de fratura; (Amostra 3) farol que quebrou após 14.140 km rodados; (Amostra 4) farol que quebrou após percorridos 24.700 km.

As lentes analisadas possuem uma forma externa circular e convexa, na qual as trincas foram formadas. O início das trincas, em todas as lentes estudadas, foi principalmente na região central das lentes, expandindo-se para os extremos em diferentes intensidades, podendo atingir todo o comprimento, conforme o farol 3 da Figura 3.2.

As lentes são fixadas à carcaça dos faróis pela aplicação de um adesivo de silicone. Já o farol é fixado no veículo por parafusos na parte posterior da peça, em quatro pontos equidistantes.

A caracterização do material das lentes foi realizada através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando um calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q2000. A amostragem para análise foi retirada da superfície interna da lente, onde não havia aplicação do revestimento protetivo, de modo a não influenciar nos resultados. As amostras foram introduzidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 250 °C. Os espectros na região do infravermelho (IV) foram registrados usando um espectrômetro FTIR Thermo

Nicolet Nexus 470, no modo de reflexão total atenuada (ATR). Estes testes foram realizados com o objetivo de certificar que todas as lentes foram feitas do mesmo material e interpretar as possíveis alterações químicas ocorridas em sua estrutura após a falha.

A temperatura de amolecimento VICAT foi utilizada como análise qualitativa complementar do policarbonato injetado nas lentes, permitindo entender o comportamento térmico do polímero. Os valores de temperatura de amolecimento VICAT foram obtidos usando o equipamento modelo Instron Ceast HV6, em uma rampa de temperatura de 120 °C/h e carga de 5daN em banho de óleo de silicone.

A fim de analisar profundamente as trincas e eliminar a hipótese de que tenham ocorrido por ação de impacto mecânico na superfície da lente, o farol cuja quebra ocorreu em 4.485 km (farol 2 – Figura 3.2), com pequenas trincas, foi avaliado usando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Quanta 250 do fornecedor FEI após metalização com ouro. Na superfície externa do farol, as fraturas primária e secundária foram identificadas.

Medidas da espessura das lentes foram tomadas no farol novo e os resultados foram comparados a todos os demais faróis estudados, usando um paquímetro Mitutoyo Absolute Digimatic.

A avaliação da tensão interna (tensão residual) resultante do processo de transformação no polímero é utilizada para avaliar o efeito dos parâmetros de injeção das lentes. Neste caso, a avaliação da resistência do policarbonato ao ESC foi utilizada para medir a tensão residual nos faróis. Assim, 3 amostras de lente de faróis de neblina novos foram imersas em uma solução com agente ESC de tolueno e álcool n-propílico na proporção de 1: 3, respectivamente, por 3 minutos. A imersão ocorreu de forma que a solução tivesse contato total com os dois lados das lentes, interna e externamente. Após a remoção dos faróis da solução, eles foram lavados com água corrente e secos com jato de ar à temperatura ambiente, e a ausência de trincas foi verificada visualmente. A verificação visual foi realizada novamente após 24 horas de imersão dos faróis na solução mencionada. O farol novo, então fraturado, teve a superfície da lente avaliada usando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Após confirmação da ausência de trincas nas lentes submetidas ao teste de ESC, as peças lavadas foram mantidas em estufa de secagem, modelo MMM

Venticell, Standard, a 60 °C por 2 horas, para eliminar a umidade residual e realizar testes de estresse térmico.

Para simular o funcionamento extremo de faróis de policarbonato em veículos, faróis novos e faróis expostos ao teste de tensão residual (ESC) proposto, foram submetidos a testes de estresse térmico. Neste teste, a lâmpada do farol foi conectada a uma tensão de 19 V por 10 minutos. A temperatura alcançada na superfície da lente foi medida usando um termopar tipo K acoplado a um coletor de dados Fluke Hydra Data Logger 2625A e um termômetro infravermelho Fluke Modelo 62 Mini. Após retornar à temperatura ambiente, os faróis foram submersos na solução ESC por 3 minutos e lavados com água corrente. A ausência de trincas após estresse térmico foi avaliada.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros ATR-FTIR da região interna das lentes (Figura 3.3) exibiram bandas características do espectro do policarbonato, conforme apresentado por Lee, Park e Kim (2015). Os autores também identificaram as suas principais bandas de absorbância (Tabela 3.2.). No entanto, a região externa das lentes apresentou o espectro de FTIR com bandas características de uma resina acrílica (Figura 3.4), compatível com os espectros apresentados por Nichols e Peters (2002), Boehm (2012) e Rungwasantisuk e Raibhu (2015). Os autores relataram a aplicação de revestimentos de base química acrílica na superfície de peças de policarbonato, atuando como um verniz protetivo. Segundo Chiantore, Trossarelli e Lazzari (2000), o amplo uso das resinas acrílicas se dá devido às suas propriedades óticas, mecânicas, de adesão e sua boa estabilidade química e fotolítica. Portanto, este revestimento tem função de barreira de proteção da superfície da lente dos faróis em estudo, contra agentes degradantes físicos e químicos (BARLETTA et al. 2016).

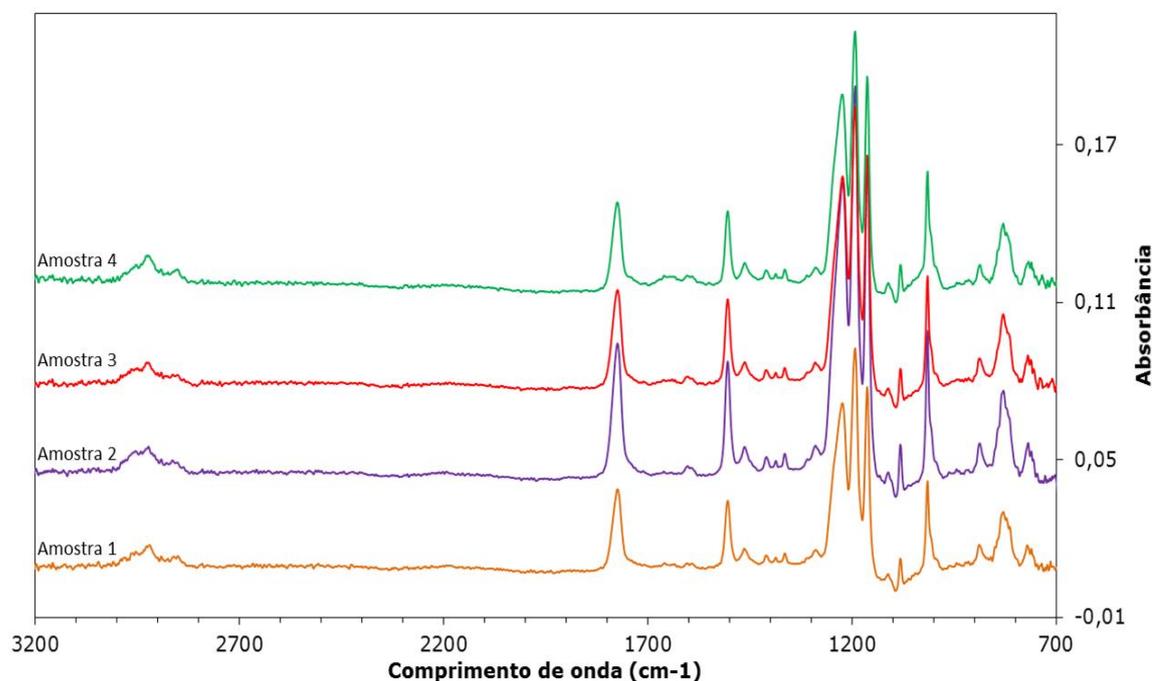


Figura 3.3 - Espectros ATR-FTIR do polímero base injetado nos faróis estudados.

Tabela 3.2 - Principais grupos presentes no policarbonato.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo
1775	Estiramento da carbonila
1235, 1194, 1163	Estiramento da ligação C-O
1602, 1506	Estiramento da ligação C-C de fenil
1386, 1365	Vibração do C(CH ₃) ₂ do fenil substituído

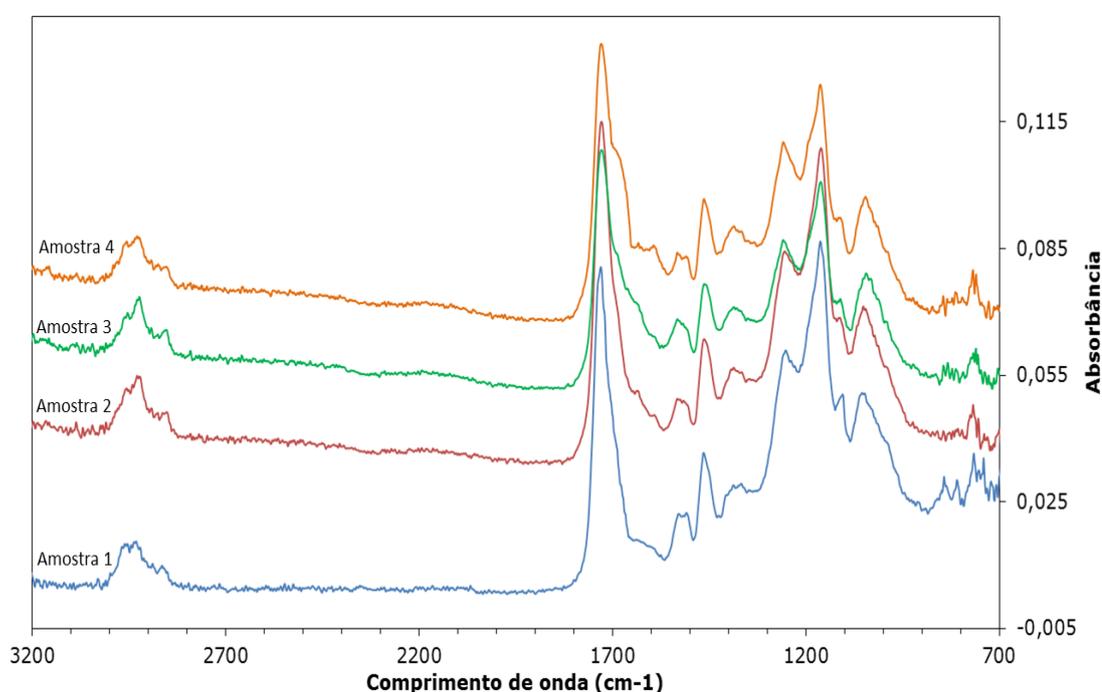


Figura 3.4 - Espectros ATR-FTIR da superfície externa da lente dos faróis estudados, região de aplicação do verniz protetivo.

Collin et al. (2012) citam as principais modificações que são observadas ao espectro de FTIR durante a fotodegradação do PC. Segundo o autor, tais alterações ocorrem principalmente na faixa de 1000 e 1300 cm⁻¹, entre 3200 e 3650 cm⁻¹ (região de hidroxila) e entre 1700 e 1800 cm⁻¹ (região de carbonila), também identificada em Pickett (2011). Além disso, a diminuição global na absorvância a 1186 cm⁻¹ após a radiação reflete a perda de grupos C-CH₃ (COLLIN et al., 2012). Outras possíveis mudanças da absorvância a 3450 cm⁻¹, 1735 cm⁻¹ e 1838 cm⁻¹, refletem a formação de hidroperóxidos e álcoois, compostos carbonílicos (como cetonas e ácidos

carboxílicos) e anidridos cíclicos, respectivamente (COLIN et al., 2012; DIEPENS; GIJSMAN, 2007; PICKETT, 2011).

Entretanto, a avaliação comparativa por sobreposição dos espectros ATR-FTIR do lado interno de uma das lentes anômalas (Amostra 4) e da lente nova (Amostra 1), evidencia a inexistência de qualquer uma dessas alterações significativas no espectro do policarbonato após o envelhecimento em condições de intemperismo natural, não apresentando as bandas características de formação dos produtos da degradação química do polímero policarbonato (Figura 3.5).

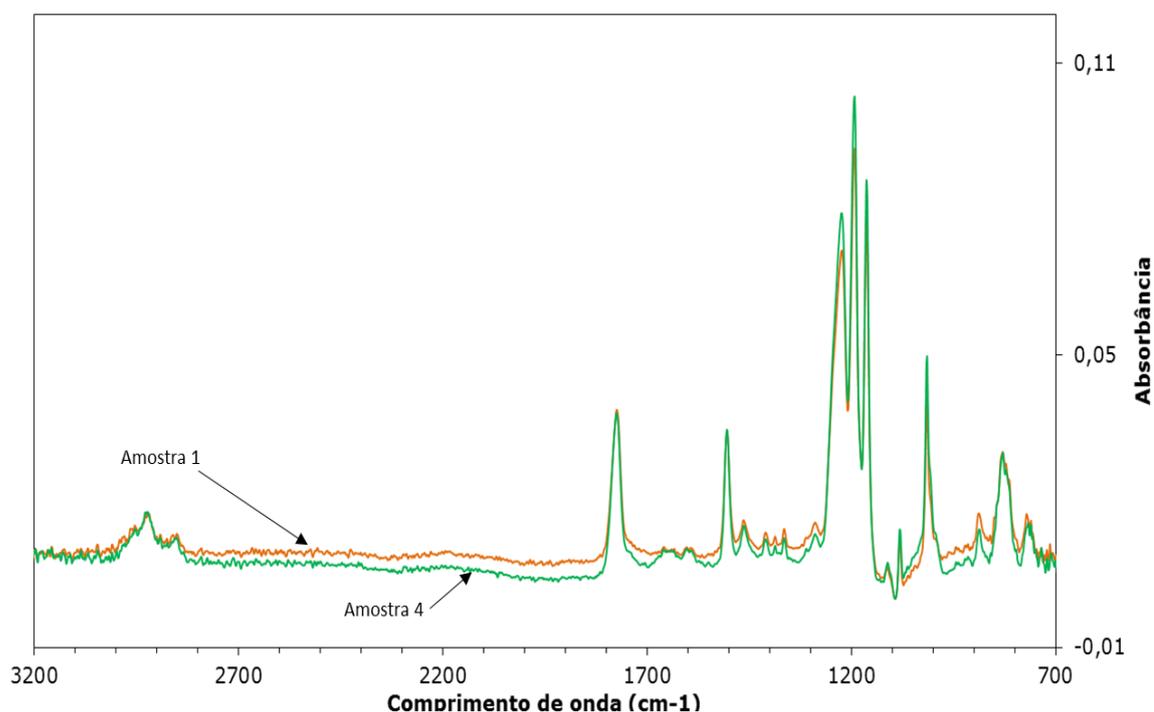


Figura 3.5 - Comparativo de mudanças ocorridas nos espectros de FTIR do policarbonato das lentes de um farol novo (Amostra 1) e do farol da Amostra 4.

Já na avaliação comparativa por sobreposição dos espectros de ATR-FTIR do lado externo da lente para o farol novo (Amostra 1) e de uma das lentes anômalas (Amostra 4) (Figura 3.6), ficou evidente a ocorrência de alterações na estrutura química do verniz, cujo perfil é característico de formação de produtos de degradação da resina acrílica.

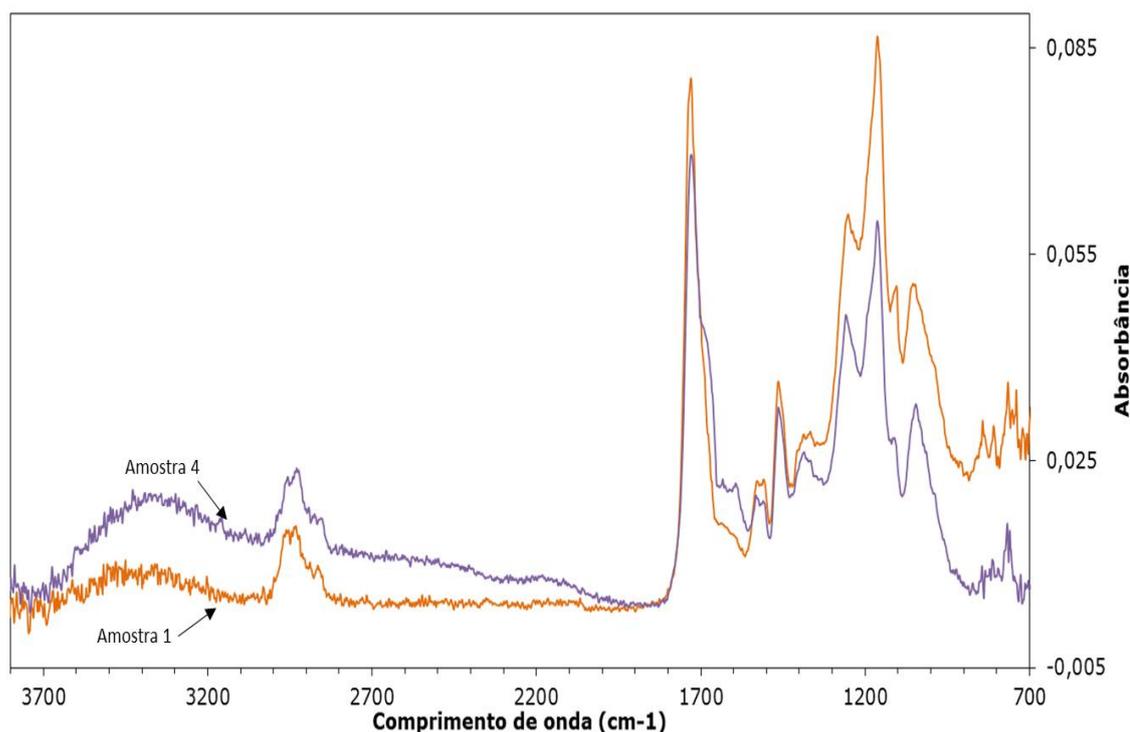


Figura 3.6 - Comparativo de mudanças nos espectros de FTIR da resina acrílica constituinte do verniz protetivo das lentes de um farol novo (Amostra 1) e do farol Amostra 4.

As mudanças mais relevantes observadas no espectro do verniz protetivo da amostra 4 são:

(I) aumento da amplitude de absorção em toda a região de hidroxila O-H (entre 3600 e 3100 cm^{-1}), a qual os autores Chiantore e Lazzari (2001), Chiantore, Trossarelli e Lazzari (2000), Decker e Zahouily (1999), Melo et al. (1999) e Pintus, Wei e Schreiner (2016) relacionaram à formação de grupos hidroxila a álcoois ou hidroperóxidos, comumente observados como produtos da degradação química de ésteres acrílicos. Houve também uma extensão desta banda na região abaixo de 2800 cm^{-1} , indicando uma forte associação à formação dos grupos hidroxila (CHIANTORE; LAZZARI, 2001).

(II) aumento da banda em 1655 cm^{-1} referente à formação do grupo C=O do ácido carboxílico (COOH), que também é passível de ser formado durante as reações de degradação oxidativa (MELO et al., 1999).

(III) aumento na intensidade da banda a 1645 cm^{-1} . Segundo Chiantore e Lazzari (2001) e Melo et al. (1999), a banda em 1645 cm^{-1} é característica de presença da ligação dupla C=C na cadeia polimérica. Na fotodegradação de polímeros acrílicos e metacrílicos, as insaturações carbono-carbono terminais são comumente produzidas

como consequência da cisão da cadeia polimérica. A concentração de insaturações aumenta à medida que aumenta a fragmentação das cadeias (MELO et al., 1999).

(IV) diminuição na intensidade da banda em 1098 cm^{-1} , que Decker e Zahouily (1999) relacionam com a formação de reticulações entre as cadeias do polímero.

(V) diminuição da intensidade das bandas na região da impressão digital da cadeia (entre 1400 e 700 cm^{-1}), que pode ser atribuída à perda de material de baixa massa molar formado durante a degradação (CHIANTORE; LAZZARI, 2001; CHIANTORE; TROSSARELLI; LAZZARI, 2000).

O processo de fotodegradação promove a cisão e a oxidação da cadeia polimérica, de forma que este mecanismo deveria aumentar a concentração de grupos C=O no material (ARAÚJO et al., 2012). Entretanto, a banda associada à carbonila (C=O) em 1710 cm^{-1} permanece praticamente inalterada, com ligeiro aumento da sua extensão. Chiantore, Trossarelli e Lazzari (2000) relatam que a perda de parte dos grupos carbonílicos em ésteres durante a sua degradação pode ser compensada pela formação de novos produtos de oxidação que absorvem na mesma região, como os aldeídos.

A radiação solar juntamente com o oxigênio do ambiente promove reações foto-oxidativas no polímero acrílico, baseadas principalmente em reações de cisão de cadeias e formação de reticulações (ANGHELONE et al., 2017; DECKER; ZAHOUILY, 1999). A consequência da degradação do filme acrílico protetivo prejudica não só a aparência do material, mas também a sua atuação como revestimento protetivo, tanto pela erosão quanto pela fragilização da superfície, causando trincas e exposição do substrato (CHRISTENSEN et al., 1999). Os danos no verniz aplicado como agente de proteção nas lentes de faróis facilitam a permeação de agentes causadores do fenômeno de ESC no policarbonato. A diminuição do efeito protetivo do revestimento e os seus efeitos na peça podem ser agravados por condições de altas temperaturas, presença de umidade e também pela presença de poluentes atmosféricos (CHIANTORE; LAZZARI, 2001).

Os valores típicos de Tg encontrados na literatura para o policarbonato são 140 °C (REHEEM; ATTA; MAKSOUD, 2016), 147 °C (FEI et al., 2018) e 148 °C (SIVIOUR et al., 2005). Weibin et al. (2009) identificaram que amostras envelhecidas hidrotermicamente exibiram um aumento na Tg de 143 °C para um valor limite de 148 °C , causado pela degradação hidrolítica e oxidativa do polímero. No entanto, a curva

DSC do policarbonato dos quatro faróis estudados apresentou Tg a 181 °C (Figura 3.7). Este valor de Tg, assim como outros valores diferentes que podem ser encontrados para a Tg do policarbonato, são relatados por Legrand e Bender (1999) que justificam a ocorrência dessa variação devido ao aumento da resistência térmica do policarbonato causado pela restrição ou não da mobilidade rotacional dos substituintes dos anéis bisfenol-fenileno. Ainda, segundo Legrand e Bender (1999), um substituinte em cada anel de bisfenol gera uma barreira simples para rotação e diminui a Tg do polímero. Em contraste, dois substituintes em cada anel aromático geram uma barreira de dupla rotação, aumentando assim os valores de Tg.

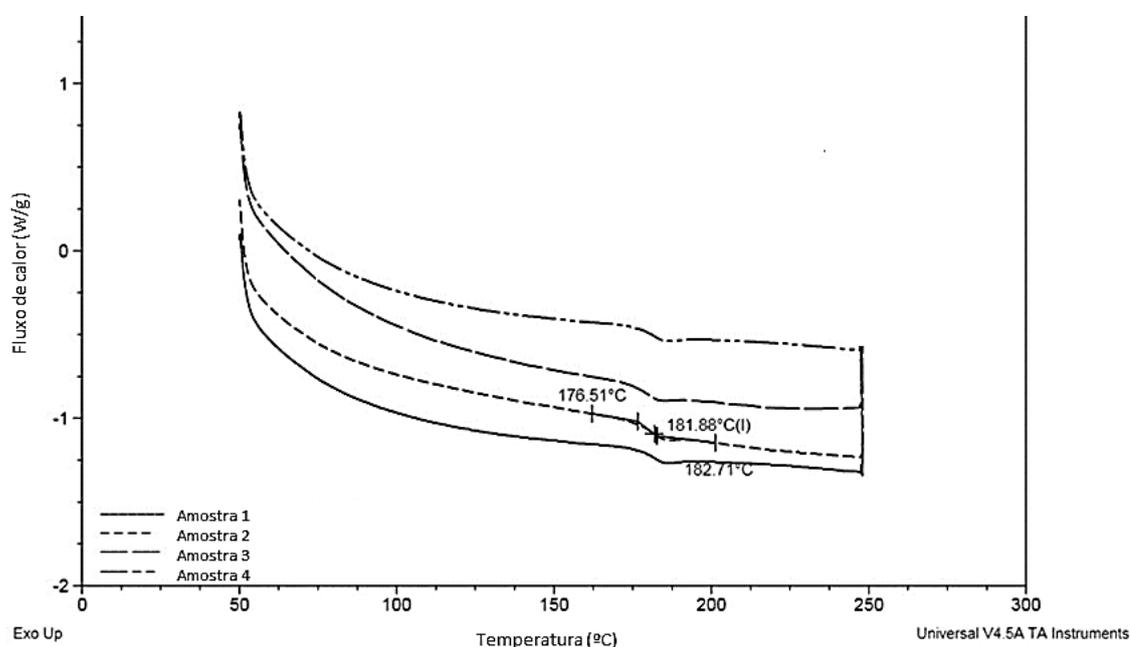


Figura 3.7 - Curvas de DSC de todos os faróis

O valor médio da temperatura de amolecimento do VICAT encontrado para todas as amostras do material injetado nas lentes estudadas foi de 178 °C ± 3 °C, corroborando que as lentes foram injetadas com matérias-primas que apresentavam características termomecânicas semelhantes entre si. A temperatura VICAT é correlacionada com a Tg do polímero (BASTIDA; EGUIAZABAL; NAZABA, 1993). Essa temperatura é regularmente usada como uma medida de referência do limite superior de temperatura de trabalho de peças injetadas, ou seja, uma condição crítica de temperatura para polímeros que não podem sofrer trincas e deformações (NAMHATA; SANTOLINI; LOCATI, 1990). O valor encontrado para o material injetado nas lentes (~178 °C) concorda com o valor de Tg encontrado para o material (181 °C),

porém está abaixo da temperatura de uso que foi adotada neste trabalho (188 °C), que é a temperatura máxima atingida pelas lentes dos faróis após 10 minutos da peça montada em condições mais críticas de laboratório.

As medidas de espessura das lentes não exibiram diferenças significativas que justificassem a quebra das lentes. Tanto as lentes dos faróis novos quanto as lentes dos faróis trincados apresentaram-se homogêneas e com uma espessura média de 2,50 +/- 0,01 mm na região central da lente, região de início das trincas. A ausência de informações sobre os parâmetros de injeção das lentes, bem como informações sobre o dimensionamento do molde de injeção, impossibilita avaliar quaisquer retrações ocorridas nas peças após sua injeção, uma vez que o policarbonato assume uma contração de 0,7 a 0,8% durante seu processamento (ANGELINI, 1999). Assim, tais parâmetros não foram considerados na avaliação deste modo de falha.

Na análise visual das lentes trincadas, a trinca primária e as suas ramificações foram identificadas. Na superfície da trinca primária foi possível identificar visualmente seu início a partir do lado externo nos faróis estudados, ou seja, o início das trincas ocorre a partir do revestimento acrílico protetivo.

A lente do farol anômalo, Amostra 2 (quilometragem do veículo de 4.485 km), foi escolhida para análise das fraturas com maior riqueza de detalhes, devido ao menor tamanho das trincas (Figura 3.8). A superfície externa da lente, onde há aplicação do revestimento acrílico, foi analisada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com identificação da ruptura primária e suas ramificações (Figura 3.9 - A e B). Na região de início de fratura não foram encontrados danos superficiais ou marcas de entalhes causadas por impacto mecânico que pudessem ser relacionados à formação das trincas. Além disso, também foram encontrados outros pontos de início de fratura que não estavam associados à trinca primária.

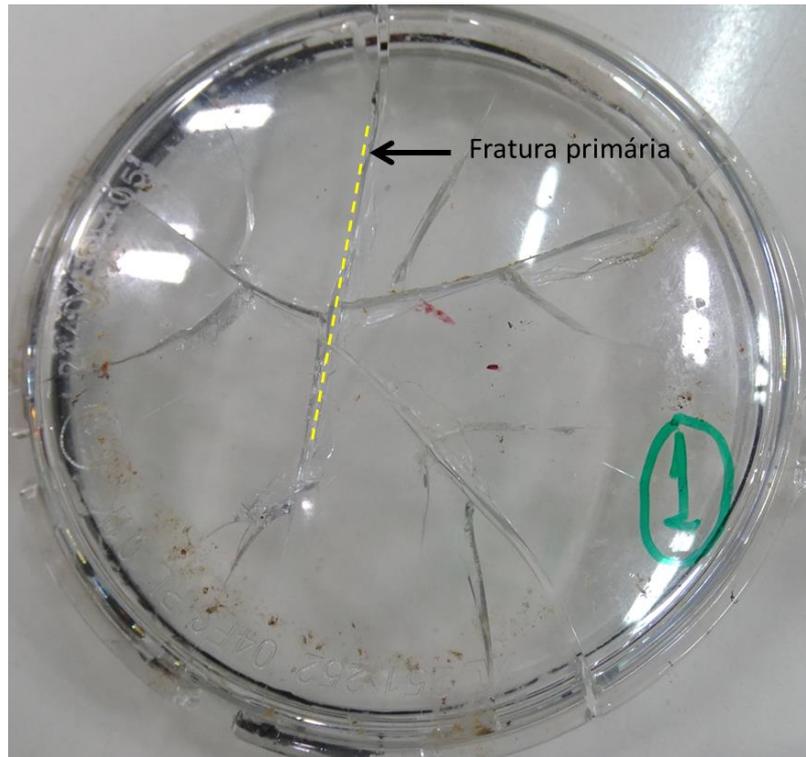


Figura 3.8 – Lente retirada do farol 2. Destaque para a fratura primária.

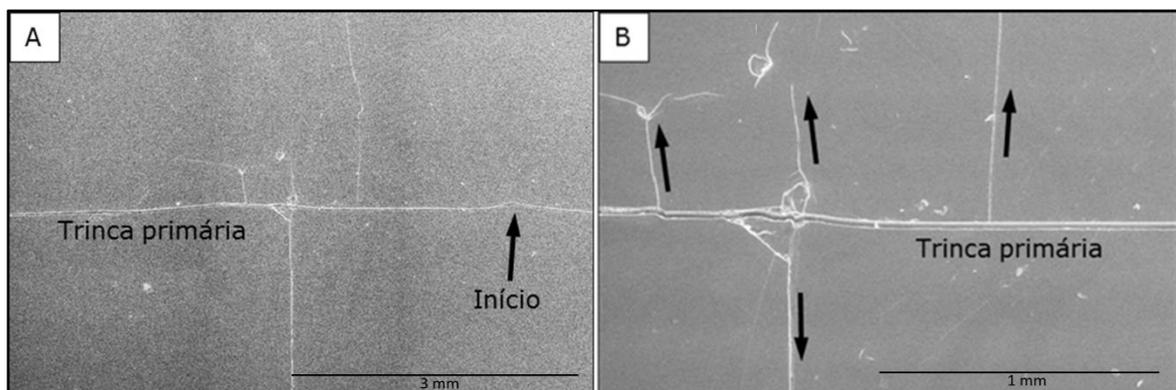


Figura 3.9 – Vista da superfície externa da lente - fratura da lente do farol Amostra 2

A análise da superfície da trinca primária (Figura 3.10) corroborou a resistência à flexão frágil do material, exibindo uma superfície lisa na região de início (ausência de deformações plásticas ou alongamentos na superfície de fratura). Ainda, segundo observado por Jansen e Technimet (2004), em amostras de policarbonato fraturadas por impacto, a superfície de fratura apresenta deformações características da macroductilidade do material, e a região em torno da origem da trinca exibe uma morfologia grosseira com cristas em forma de “U” e marcas de rio, totalmente diferente da superfície lisa na região de início da fratura das lentes. Além disso, caso os faróis fossem submetidos a impactos mecânicos, o início da fratura ocorreria a partir do lado

interno da lente (lado oposto à superfície de impacto), o que não ocorreu as amostras analisadas.

O início da ruptura primária, onde a trinca é nucleada (NAMHATA; SANTOLINI; LOCATI, 1990), não exibiu características que indicassem irregularidades no material, como a presença de impurezas ou vazios.

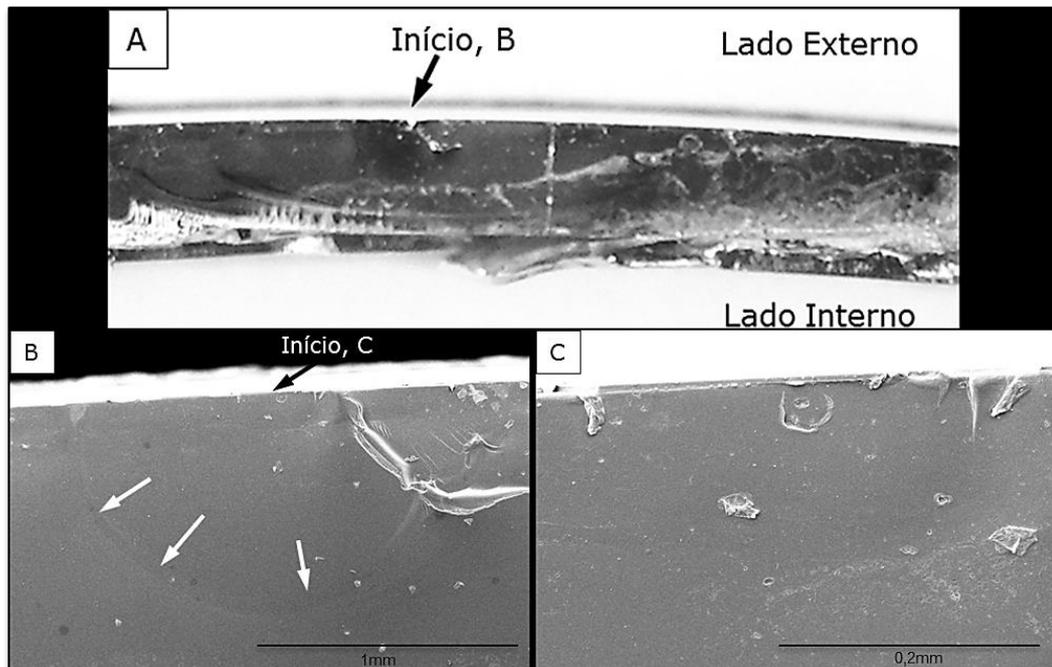


Figura 3.10 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da fratura primária, onde se pode observar ausência de danos causados por agentes externos.

Depois de remover os três faróis novos da solução ESC utilizada no teste de avaliação de tensões de fixação da lente na carcaça do farol, um dos faróis novos apresentou trincas na superfície interna de sua lente (Figura 3.11), indicando que a peça apresentou tensão na lente em sua condição de fornecimento do farol (antes da montagem da peça em um veículo). O alívio de tensões que forma as trincas está relacionado com o relaxamento da tensão residual mantida na lente, ou com o alívio de tensões inseridas na lente durante sua fixação na carcaça, no processo de manufatura da peça.



Figura 3.11 – Detalhe da trinca formada no farol após o teste de ESC

A lente que fraturou após o teste de ESC também foi analisada por MEV (Figura 3.12). Da mesma forma que as fraturas das peças anômalas, as fraturas causadas pelo teste ESC mostraram um aspecto superficial característico de fratura frágil, com ausência de deformações plásticas e irregularidades no material que pudessem favorecer a ocorrência de ruptura na peça. Contudo, neste caso, o início da trinca ocorreu a partir do lado interno da lente, devido à presença do verniz aplicado no lado externo da lente (Figura 3.4) que, neste caso, atua como uma barreira física protetora do fenômeno de ESC no lado externo da lente, para a solução química estudada. O verniz impede o contato da solução química causadora de ESC com a superfície externa do PC sob tensão, durante o teste, permitindo que somente o lado interno, sem proteção, seja afetado pelo fenômeno.

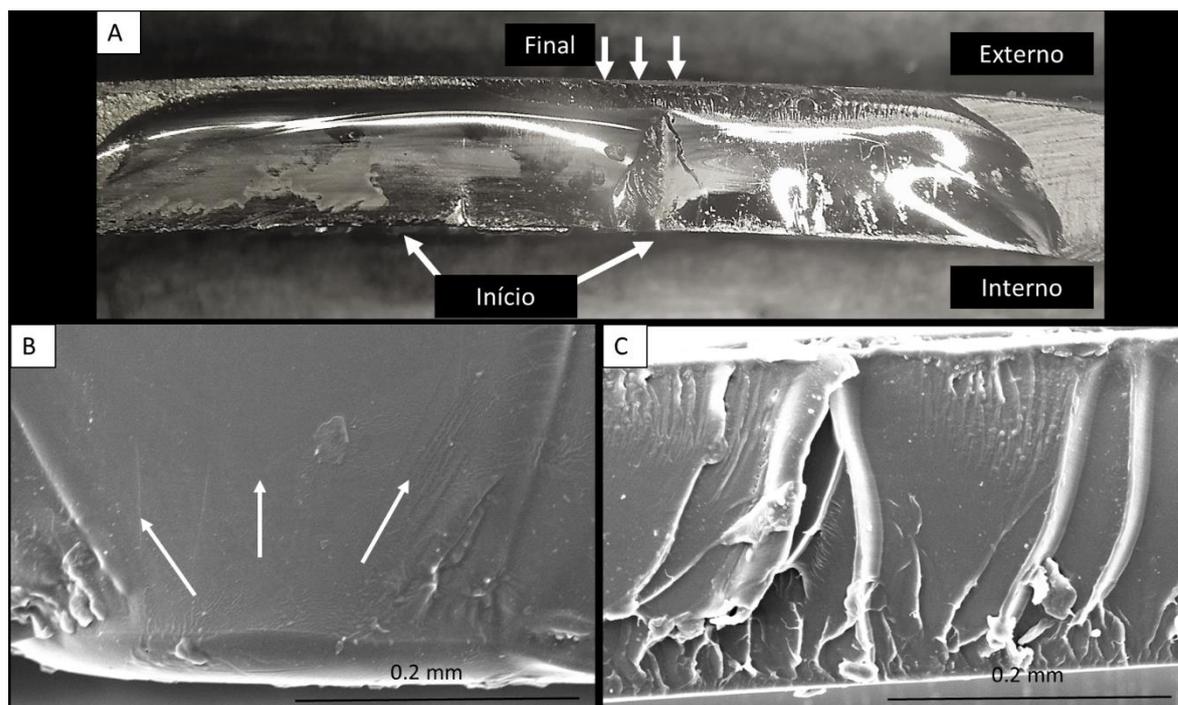


Figura 3.12 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da fratura da lente após o teste ESC.

Os dois faróis novos remanescentes, cujas lentes não foram afetadas pela solução no ensaio de ESC e, portanto, não apresentaram tensão residual de injeção e tampouco tensão de fixação da lente na carcaça, foram então submetidos ao teste de estresse térmico. Após 10 minutos de lâmpada acesa sob a condição de 19 V, a medição da temperatura na lente do farol indicou um valor máximo de 188 °C. Essa temperatura está acima da T_g de 181 °C encontrada para o material aplicado nas lentes (Figura 3.7). A temperatura extrema, acima da T_g do polímero, favorece o movimento e o rearranjo das cadeias poliméricas, acarretando no desenvolvimento de estado de tensão molecular ao policarbonato. A concentração heterogênea de calor sobre a lente do farol (região central da lente recebe mais calor direto que as regiões de borda) também pode causar tensão nos segmentos moleculares do polímero, devido à alteração estrutural mais acentuada nas cadeias da região central da lente. A intensidade de calor imposta pode deformar fisicamente a região central da lente, favorecendo o acúmulo de tensão de cadeias.

Após o retorno à temperatura ambiente, as lentes expostas ao estresse térmico, que foram submersas na solução química de ESC, exibiram trincas apenas na sua superfície interna, corroborando a ação protetiva do recobrimento acrílico e, principalmente, evidenciando que houve uma incorporação de tensões na peça devido ao estresse térmico sofrido pelo polímero. Dessa forma, as lentes expostas em

situações de trabalho similares às condições estudadas, podem fraturar por fluência. Os resultados apontam que o uso intermitente e contínuo desses faróis no veículo pode levar ao estado de tensão das cadeias do policarbonato devido ao alto aquecimento heterogêneo causado pela lâmpada à superfície da lente. O depósito de sujeira na lente, como exibido pelos faróis, Amostras 3 e 4, favorece ao acúmulo de calor na superfície da lente. Além disso, combinações de exposição ao intemperismo natural, choques térmicos, agitação e torção da carroceria quando em uso, podem agravar o fenômeno.

A implantação de tensões nas cadeias poliméricas, de magnitude abaixo da tensão de escoamento do material da lente, também pode ocorrer quando o farol é montado na carroceria do veículo, caso o ajuste dimensional entre as partes a serem montadas esteja irregular. A formação de trincas acontece pelo mecanismo de fluência, devido ao alívio dessas tensões ao longo do tempo, ou pelo mecanismo de ESC, caso o verniz acrílico protetivo da lente já esteja comprometido por processos degradativos (degradação fotoquímica, ou degradação mecânica por atrito ou impacto). As trincas podem acontecer depois de dias, meses ou anos após a montagem do conjunto, dependendo intensidade da carga.

O mecanismo de ESC pode ser causado em faróis automotivos devido ao uso de alguns produtos de limpeza de carros, como álcool ou água, entre outras possíveis soluções químicas, quando em contato com o polímero PC sob condições de tensão.

3.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fratura das lentes dos faróis de policarbonato (PC) ocorreu devido ao alívio de tensão nos segmentos moleculares do PC, após serem expostos a uma condição de carga de tensão abaixo da tensão de escoamento do polímero.

São 3 as condições que podem ser responsáveis por fornecer tensão às lentes dos faróis, avaliadas neste estudo. Elas podem ser: 1 - a tensão residual, inserida na peça durante o processo de injeção da lente; 2 - a tensão externa de montagem (causada por fixação irregular da lente na carcaça do farol ou por fixação irregular do farol na carroceria do veículo); 3 - a tensão inserida na lente quando a mesma é exposta a gradientes de temperatura.

As fraturas em faróis novos, após serem submetidas ao teste ESC de laboratório, corroboram a possibilidade de que o farol esteja sendo fornecido e fixado no veículo sem o alívio de tensão (*annealing*) adequado para remover as tensões residuais ou as tensões externas acumuladas pela fixação da lente na carcaça. Já o teste de ESC em faróis submetidos ao estresse térmico, mostrou que o aquecimento heterogêneo e pontual em temperaturas muito próximas ou acima da Tg do policarbonato induz à formação de tensões térmicas nas lentes.

Diante de todo o trabalho exposto, e da avaliação da superfície das trincas nos faróis automotivos, é possível afirmar que a degradação das lentes foi causada por uma condição de alívio de tensão no polímero, cuja magnitude encontra-se abaixo da tensão de escoamento do material. Os principais mecanismos atuantes na formação de trincas nas peças são:

- O *Environmental Stress Cracking* (ESC): A análise por FTIR da superfície externa da lente do farol exibiu bandas de grupos químicos atribuídos à ocorrência de fotodegradação do revestimento acrílico protetivo das lentes. Essa degradação causa a perda da integridade do revestimento e reduz sua ação protetora pela erosão e fragilização da superfície, expondo o substrato em policarbonato às condições e substâncias degradativas.
- O fenômeno de fluência (*creep*): A imposição de tensões (residual ou mecânica) nas cadeias do material, foi evidenciada através da formação de trincas nas lentes após o ensaio de ESC em faróis novos e em faróis submetidos às condições de estresse térmico.

- Ruptura por estresse térmico: A temperatura atingida pela superfície interna da lente do farol de neblina é consideravelmente alta, uma vez que, em condições críticas de trabalho, pode atingir a T_g do policarbonato. Neste caso, qualquer resfriamento rápido na superfície externa da lente causado pelas condições de uso e intemperismo, contribui à formação de esforços de tração na superfície externa da lente e formação de trincas nas peças.

O alívio de tensão nas cadeias poliméricas causador de trincas pode ser agravada por choques térmicos, torções de carroceria e exposição da peça ao intemperismo natural.

A ausência de marcas e entalhes causados por impacto mecânico na superfície das lentes, a ausência de defeitos no material (porosidade ou impurezas) que possam comprometer a resistência das peças, e a superfície lisa das trincas (ausência de deformações plásticas), corroboram essa afirmação.

Para mitigação deste modo de falha nos faróis de neblina, é possível fazer a troca do material da lente do policarbonato para o vidro, contudo isso implicaria em aumento de peso no veículo. Para a utilização do policarbonato na lente deste farol de neblina é possível fazer o uso de um material policarbonato cujas propriedades térmicas sejam favorecidas por aditivação, fornecendo assim um produto final com T_g maior, de forma a resistir a temperaturas mais altas durante a aplicação. Outra opção para diminuir a agressividade das solicitações aplicadas na lente seria uma alteração no design da peça, favorecendo o aumento da distância entre a lente e a lâmpada, o que propicia uma menor atuação da fonte térmica sobre a lente plástica, ou reduzindo a intensidade do calor emitida pela lâmpada.

4. REVESTIMENTO DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) EM AÇO CARBONO – ENVELHECIMENTO ACELERADO

4.1. INTRODUÇÃO

Técnicas anticorrosivas são empregadas para mitigação do desgaste corrosivo e das suas possíveis implicações (segurança, integridade estrutural e vida útil) em componentes e estruturas metálicas. Os revestimentos poliméricos têm sido amplamente utilizados como uma barreira física protetiva que impede o contato direto entre o metal e o meio corrosivo (POURHASHEM et al. 2020; SILVA, 2019; TRACTON, 2006).

Boas resistências à tração e impacto, resistência química, baixa permeabilidade a gases e alta hidrofobicidade (AWAJA; PAVEL, 2005), além de oportunidade de reuso de um passivo ambiental, são características que elencaram as garrafas PET pós consumo (PET-PC) como matéria-prima base para confecção de revestimentos anticorrosivos. Autores como Branco e Campos (1999), Duarte et al. (2003), Duarte et al. (2004) e Silva et al. (2019), estudaram o desenvolvimento de revestimentos de PET-PC aplicados a chapas metálicas de aço carbono para avaliação da sua performance.

As condições de exposição ambiental afetam diretamente a durabilidade dos revestimentos protetivos aplicados em ambientes externos. Diferentes testes são realizados para avaliação e compreensão dos processos de degradação fotoquímica atuantes, que podem ser influenciados pela ação isolada ou sinérgica de fatores como comprimento de onda da radiação, temperatura, umidade relativa do ambiente, dentre outros.

Além de comprometer a aparência estética, a degradação do revestimento de PET-PC põe em risco a sua ação protetora contra a corrosão do substrato metálico. Este processo degradativo acarreta na formação de erosões e trincas na superfície do revestimento, que promovem a permeação de agentes causadores de corrosão do substrato.

No trabalho de Silva (2019), chapas de aço carbono foram revestidas com pó de PET-PC pela técnica de moagem e prensagem a quente. Contudo, a compreensão do comportamento degradativo do revestimento proposto é de essencial interesse

para sua caracterização como barreira anticorrosiva em aplicações práticas. Na literatura não há relato de estudo da fotodegradação de revestimentos de poli(tereftalato de etileno) pós consumo depositados em aço carbono por prensagem a quente.

4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.2.1. Revestimentos Poliméricos

Com o intuito de retardar ou mitigar o início da corrosão e suas possíveis implicações (segurança, integridade estrutural e vida útil), acadêmicos e indústrias têm trabalhado no desenvolvimento de estratégias de controle, que se concentram em diminuir a cinética da corrosão e / ou alterar seu mecanismo, através de revestimentos mais eficazes (OLAJIRE, 2018; POURHASHEM et al. 2020)

Os componentes metálicos usados nas indústrias em geral, quando expostos a ambientes agressivos, dependem principalmente dos métodos protetivos contra a corrosão para preservar sua integridade (ADHIKARI et al., 2012). Os revestimentos poliméricos que atuam como barreira protetiva contra o processo corrosivo têm sido um dos métodos mais comumente empregados (POURHASHEM et al. 2020; SILVA et al. 2019; TRACTON, 2006).

As características básicas que são requeridas para aplicação de um material como revestimento anticorrosivo são a baixa absorção de água, a boa aderência ao substrato, boas resistências mecânica e química, fácil aplicação e flexibilidade para acompanhar a possível torção ou dilatação e contração do substrato devido a mudanças de temperatura. Além disso, é de grande importância que este revestimento seja ambientalmente amigável (OLAJIRE, 2018) e possua vantagens econômicas sobre as alternativas atualmente disponíveis (NUNES et al., 2009).

Os revestimentos poliméricos à base de resinas de poliéster, epóxi e poliuretano são vastamente utilizados nas aplicações clássicas de revestimentos: decoração e proteção de superfícies (OLAJIRE, 2018; POURHASHEM et al. 2020)

O sistema de pintura é usualmente composto pela tinta de base (*primer*), a tinta intermediária (*undercoating ou body coat*) e o acabamento final (*finishing ou topcoat*). (OLAJIRE, 2018). O primer atua como promotor de adesão da tinta ao substrato metálico e nivelador de superfície. É imprescindível que ele apresente boa coesão e adesão, flexibilidade adequada, controle de porosidade e higroscopia. O *body coat* complementa as propriedades mecânicas e protetivas da pintura além de atuar como impermeabilizante. Já o *top coat* confere ao sistema resistência a agentes químicos,

água e intempéries, além de resistência ao desgaste e característica estética (SILVA, 2019).

Antes da aplicação do revestimento polimérico, geralmente é necessária a preparação da superfície metálica, removendo contaminantes e aumentando a área superficial de contato, para garantir o bom desempenho na adesão ao substrato e a proteção desejada (ADHIKARI et al., 2012; JEFFCOATE; WOCKEN; BIERWAGEN, 1997). Por outro lado, o desempenho destes revestimentos também depende de como o material base responde ao ambiente, tais como o ataque corrosivo, solicitação mecânica e ataque biológico, gradientes térmicos, intensidade de irradiação, dentre outros, que podem atuar de forma conjunta ou isolada (OLAJIRE, 2018).

Para padronização e avaliação da performance dos revestimentos, são empregados ensaios normatizados que simulam a ação dos possíveis agentes que influenciam no desempenho do sistema de pintura (por exemplo os ensaios acelerados que simulam a exposição em condições ambientais distintas) (SILVA, 2019). Dessa forma, é fundamental que sejam conhecidas as condições reais de exposição, para que sejam avaliadas as propriedades mais relevantes para a boa atuação do revestimento (CORTI; FERNÁNDEZ-PRINI; GÓMEZ, 1982).

Um fator relevante no desenvolvimento de novas tecnologias de tintas é a necessidade de preservação do meio ambiente. Durante a aplicação e a cura dos revestimentos líquidos convencionais, ocorre emissões de uma grande variedade de compostos orgânicos voláteis (VOC's) presentes na composição das tintas, que além de serem tóxicos para seres vivos, também são extremamente danosos ao meio ambiente (FAZENDA, 2005; TAKESHITA et al., 2012). Para mitigação da emissão de VOCs, grandes avanços têm sido alcançados no desenvolvimento e emprego de sistemas aquosos de pintura, de sistemas de altos sólidos (baixo teor de VOC's), de cura por radiação e das tintas em pó.

O revestimento polimérico em pó é geralmente aplicado como um pó seco de fluxo livre e depois é curado, não sendo necessário o uso de um solvente para sustentar a forma de suspensão líquida durante a aplicação.

Takeshita et al. (2012) citam dois métodos de aplicação de revestimento em pó para postes em aço. O primeiro é o método de leito fluidizado, onde o substrato metálico quente é mergulhado no pó de polímero termoplástico fluidizado. Neste processo, o pó sinteriza, funde e cura, formando uma superfície lisa e com boas

propriedades físicas. Já no segundo método, a aplicação do pó de polímero termorrígido ocorre através de processos eletrostáticos.

Um outro método de aplicação de revestimento do polímero em pó, é a técnica de aspersão térmica a combustão. Nesse processo as partículas pulverizadas do polímero são submetidas a uma atmosfera oxidante, em temperaturas elevadas e lançadas diretamente sobre o substrato previamente preparado. Uma desvantagem deste método é que o ambiente favorece a ocorrência de degradação do polímero (DUARTE et al., 2003). Por sua vez, SILVA et al. (2019) propuseram o método de revestimento por deposição mecânica de baixo custo, utilizando uma prensa industrial.

Além da ausência de conteúdo orgânico volátil, os revestimentos pulverizados fornecem várias camadas de barreira protetiva, possuem elevada resistência a arranhões, desgaste e desbotamento, e também possuem boa economia de energia no processo de aplicação (MIRABEDINI; KIAMANESHB, 2013; OLAJIRE, 2018). As propriedades elétricas características deste tipo de revestimento são a alta resistência e capacitância, e as baixas permeabilidades à água e íons (JEFFCOATE; WOCKEN; BIERWAGEN, 1997). Os polímeros mais comuns usados em revestimentos em pó são o poliéster, o poliuretano, o epóxi e acrílicos.

Os revestimentos de polímero aspergido termicamente estão aumentando em importância como proteção contra corrosão e desgaste em aços. Estudos envolvendo a aplicação pulverizada do PET tem ganhado destaque na literatura, inclusive quando o material é reciclado.

Takeshita et al. (2012) mostraram que a técnica de aspersão é um método eficiente para obter filmes termoplásticos de revestimento em pó de poliéster com boas propriedades físicas. Igualmente, revestimentos feitos com pó de poli (tereftalato de etileno) (PET) foram produzidos no trabalho de Nunes et al. (2009). Além disso, Branco et al. (2004) revelaram um bom desempenho dos revestimentos quando aplicados pela tecnologia de aspersão térmica, com destaque para os resultados de baixos coeficientes de atrito na interface PET-aço carbono e a boa resistência ao desgaste.

Duarte et al. (2004) mostraram a viabilidade de produzir os revestimentos de PET usando a tecnologia de aspersão térmica de baixa velocidade, para emprego em tanques de combustível na indústria automobilística. Apesar da ocorrência de degradação do PET no processo de aspersão térmica, não foi observada corrosão no

substrato metálico revestido quando imerso em gasolina, óleo diesel ou álcool. Embora Duarte et al. (2003) tenham identificado que ocorrem alterações na cristalinidade do PET quando fundido e resfriado, tanto na etapa de produção do pó, quanto no processo de aspersão térmica, também foi identificado que alterações químicas e estruturais do PET decorrentes da etapa de moagem são irrelevantes. Silva et al. (2019) destacam os revestimentos de PET como uma alternativa, tanto para a reciclagem deste material, quanto para o seu emprego como revestimento anticorrosivo.

4.2.2. Propriedades do PET

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é classificado quimicamente como um poliéster termoplástico, de alta temperatura de fusão em relação a outros polímeros ($T_m \sim 265 \text{ }^\circ\text{C}$) (CHAISSUPAKITSIN; CHAIRAT-UTAI; JARUSIRIPOT, 2019; ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009). A Figura 4.1 apresenta a estrutura química da unidade de repetição do PET.

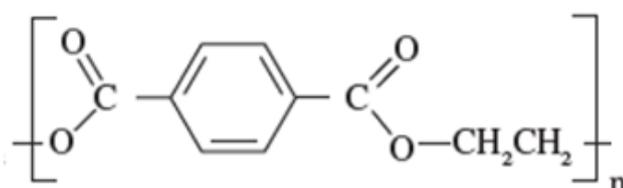


Figura 4.1 - Estrutura química da unidade de repetição do PET (adaptado de ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009).

O PET é usado vastamente por causa da excelente relação existente entre as suas propriedades e o seu relativo baixo custo de produção (CHAISSUPAKITSIN; CHAIRAT-UTAI; JARUSIRIPOT, 2019; ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009). Dentre as propriedades inerentes ao PET, destacam-se as suas elevadas resistências mecânica e química, sua razoável estabilidade térmica, sua leveza e sua alta processabilidade, de onde podem ser confeccionados produtos com alta transparência e coloridos (AWAJA; PAVEL, 2005). Devido à sua baixa permeabilidade a gases e solventes, o PET também apresenta grande aplicabilidade no setor de embalagens para bebidas ácidas, como refrigerantes e sucos gaseificados (CHAISSUPAKITSIN; CHAIRAT-UTAI;

JARUSIRIPOT, 2019). Tal característica sobressai como adequada para o potencial emprego do PET como barreira à corrosão (DUARTE et al., 2004).

Os principais setores de aplicação do PET são os setores de automóveis, elétricos e eletrônicos e utensílios domésticos (NATU; LOFGREN; JABARIN, 2005; VICHESSI; RUVOLO FILHO, 2008).

A produção industrial do PET ocorre pela esterificação do ácido tereftálico com o monoetilenoglicol. Os principais processos de confecção dos produtos são extrusão, moldagem por injeção e moldagem por sopro (AWAJA; PAVEL, 2005), onde são utilizadas diferentes condições de trabalho ou métodos de processamento, que podem levar ao desenvolvimento de morfologias cristalinas distintas para o material polimérico (NATU; LOFGREN; JABARIN, 2005; TAKESHITA et al., 2012; WANG et al., 2000). As propriedades finais do artigo em PET (propriedades mecânicas, óticas e de barreira) também dependem da sua massa e estrutura molecular, sua história térmica de processamento, sua cristalinidade desenvolvida e da presença de impurezas e defeitos (AWAJA; PAVEL, 2005; DUARTE et al., 2004; GARDETTE et al., 2014; ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009; SAMMON; YARWOOD; NEIL, 2000).

A presença dos grupos para-fenileno e etileno na estrutura molecular do PET são responsáveis por conferir à sua cadeia uma intrínseca baixa flexibilidade, o que afeta significativamente suas propriedades estruturais, como as transições térmicas (AWAJA; PAVEL, 2005). Da mesma forma, os cristalitos formados na estrutura molecular durante o resfriamento, restringem a mobilidade dos segmentos de cadeia. Os cristalitos também atuam como barreira à difusão nas cadeias, de forma que os possíveis penetrantes sejam forçados a seguir um caminho pelas regiões amorfas do polímero, ou seja, sua difusibilidade é proporcional à fração da fase amorfa (GARDETTE et al., 2014; NATU; LOFGREN; JABARIN, 2005).

O mercado industrial e a esfera acadêmica têm desenvolvido constantemente novos métodos de aditivação, estabilização e aprimoramento das condições de processamento dos materiais poliméricos, com a finalidade de adequar suas propriedades para determinadas aplicações.

Um exemplo disso é a copolimerização, uma técnica bastante empregada como retardante na taxa de cristalização do PET e na melhoria das suas propriedades mecânicas e de barreira, principalmente para a indústria de embalagens para bebidas carbonatadas. Também merece destaque a adição de compostos de baixa massa

molar (aditivos e catalisadores) durante a fabricação para auxiliar na reação ou otimizar a qualidade do produto (ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009).

4.2.3. Reciclagem do PET como revestimentos em aço carbono

Os compostos produzidos com o PET como matéria prima apresentam baixa taxa de decomposição natural. Portanto, os processos de reciclagem são considerados a melhor maneira de preservar economicamente a cadeia produtiva, reduzir o desperdício e a poluição causada pela deposição de resíduos sólidos no meio ambiente (AWAJA; PAVEL, 2005; LOPEZ et al., 2014; MASMOUDI et al., 2018). Embora os problemas ambientais não sejam causados pelos polímeros e sim pelo seu descarte de forma inadequada, sua reciclagem sistemática se tornou uma solução para minimizar esse impacto ambiental (ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009).

Os diferentes métodos de reciclagem de polímeros estão sendo continuamente aprimorados. Awaja e Pavel (2005) citam os processos de reciclagem química e mecânica como os principais processos utilizados na reciclagem convencional de PET:

A reciclagem química induz à despolimerização total da macromolécula em monômeros, ou à despolimerização parcial em oligômeros, com excelentes rendimentos. A sua grande desvantagem são os altos custos.

A reciclagem mecânica consiste na remoção dos contaminantes por triagem e lavagem, secagem e processamento por fusão. Suas principais vantagens são a simplicidade no processamento, o apelo ecológico e o baixo investimento necessário. Mas a principal desvantagem é a possibilidade de cisão de cadeias durante o processamento, que favorece a redução da massa molar polimérica e pode gerar radicais livres atuantes como catalisadores do processo degradativo (LOPEZ et al., 2014).

Um estudo das propriedades de amostras de PET virgens e PET reciclados química e mecanicamente foi realizado por Lopez et al. (2014). A caracterização comparativa foi realizada através de técnicas reológicas, ensaios mecânicos e térmicos, e avaliações espectroscópicas. O PET reciclado mecanicamente exibiu um declínio significativo nas suas propriedades quanto maior foi o número de etapas de reprocessamento, quando comparado às demais amostras. Assadi, Colin e Verdu

(2004) também identificaram alterações cumulativas no comportamento reológico do PET após ser submetido a várias reciclagens por extrusão.

O PET quando reciclado sustenta grande parte das suas propriedades após dois ciclos de processamento e, por isso, ele pode ser reutilizado para aplicações em que o PET virgem é geralmente empregado. Contudo, Spinace e De Paoli (2001) observaram que, após três ciclos de reprocessamento, as propriedades mecânicas e o grau de cristalinidade do PET mudam drasticamente. Os autores Dimitrov et al. (2013), Edge et al. (1996) e Lopez et al. (2014) também identificaram a perda expressiva de propriedades físicas no PET reciclado após vários ciclos de processamento.

No entanto, em determinadas situações, mesmo que ocorra degradação do polímero durante o reprocessamento, o material ainda pode reter propriedades reológicas e mecânicas adequadas para ser usado em outras aplicações menos nobres (EDGE et al., 1996; SPINACE; DE PAOLI, 2001). Por exemplo, o PET de garrafas de água e bebidas pode ser coletado e reciclado em outros produtos úteis (LEE et al., 2013). Inclusive Silva (2019) estudaram a aplicação de garrafas de PET descartadas no meio ambiente para o desenvolvimento de um produto economicamente atraente, e que contribua para redução do lixo doméstico e da contaminação ambiental.

Em casos onde é essencialmente necessário manter as propriedades (reológicas, mecânicas e térmicas) do material em ciclo similares às do polímero virgem, ou mesmo para garantir a boa qualidade das aplicações em um segundo mercado, algumas técnicas de reciclagem de polímeros têm se consolidado como rotas alternativas de aprimoramento do produto reciclado. Como, por exemplo, o reprocessamento com adição da resina virgem (FROUNCHI, 1999; NAIT et al., 2011), a reciclagem através de reações químicas para extensão das cadeias, o reprocessamento sob vácuo, ou a técnica de introdução de aditivos e estabilizantes. Spinace e De Paoli (2001) mencionam o uso de agentes estabilizantes de hidrólise e aditivos de nucleação durante o reprocessamento do PET, com a finalidade de minimizar a opacidade e preservar algumas propriedades mecânicas.

O aço carbono, apesar da sua susceptibilidade à corrosão, é comumente aplicado em equipamentos industriais devido ao seu baixo custo e às suas boas propriedades mecânicas. O uso do PET reciclado como revestimento protetivo

anticorrosivo para o aço carbono tem sido avaliado em diversos estudos (BRANCO; CAMPOS, 1999; DUARTE et al. ,2003; DUARTE et al., 2004; SILVA et al. 2019; SILVA, 2019; SILVA FILHO et al., 2013; KAWAMURA, et al. 2002).

Silva Filho et al. (2013) produziram revestimentos para aço carbono como compósitos de PET pós-consumo, reforçados com pó de vidro, flocos de vidro e pó de zinco. O revestimento produzido, aplicado no aço metálico pela metodologia de refusão do compósito sobre aço, exibiu boa proteção anticorrosiva nos ensaios de névoa salina e nos experimentos de polarização potencioestática. Duarte et al. (2003) também produziram os recobrimentos a partir de pó de garrafas pós-consumo de PET, mas a metodologia de aplicação foi a técnica de aspersão térmica a combustão. Foi identificado que o grau de degradação, a morfologia e a distribuição granulométrica dos pós utilizados influenciam significativamente nas características e propriedades do revestimento formado.

Já Branco e Campos (1999) estudaram comparativamente a aspersão térmica do PET reciclado e do PET virgem para aplicação como revestimento contra corrosão e desgaste. O PET reciclado apresentou melhores desempenhos tribológicos em relação ao PET virgem, evidenciado pelas menores taxas de atrito e desgaste. Duarte et al. (2004) também utilizaram pó de PET a partir de garrafas de bebidas pós-consumo para a síntese de revestimentos de PET aspergido termicamente. Entretanto, em seu trabalho, a aspersão do PET ocorreu em baixa velocidade. Eles observaram que a temperatura alcançada pelo polímero durante a deposição no substrato afeta significativamente as características e propriedades finais do revestimento. O revestimento produzido mostrou boa resistência à corrosão frente a testes de imersão em gasolina, óleo diesel e álcool.

Nos estudos de Silva et al. (2019) e Silva (2019) também foi produzido um revestimento anticorrosivo a partir de pó de PET pós-consumo, onde foi desenvolvida uma metodologia de deposição mecânica de baixo custo, utilizando uma prensa industrial. Os revestimentos produzidos exibiram camada uniforme, homogênea e livre de defeitos. Além disso, a camada de PET apresentou boa adesão ao substrato quando comparada aos revestimentos poliméricos tradicionais.

4.2.4. Degradação do PET

A degradação em nível macromolecular do PET ocorre principalmente na ligação éster da cadeia via reações de hidrólise ou reações fotoquímicas (fotólise ou foto-oxidação) (BLAIS; DAY; WILES, 1973; GOK et al., 2015; GOK et al., 2017). Durante essas reações de degradação, respostas semelhantes são relatadas à medida que ambos os mecanismos prosseguem através da ruptura da ligação éster na macromolécula (BRUCKMAN et al., 2013).

A aditivação polimérica com estabilizantes e/ou antioxidantes atua como contenção dos processos degradativos, desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, de maneira a impedir a sua propagação (GOK et al., 2019).

Contudo, os aditivos protetivos também se degradam ao longo do tempo, deixando as cadeias poliméricas desprotegidas e vulneráveis (BRUCKMAN et al., 2013; GOK et al. 2017; GOK et al., 2019; KOCKOTT, 1989). Do mesmo modo, os subprodutos formados pela degradação dos aditivos também podem induzir novas vias de degradação subsequentes ao polímero (GOK et al. 2015; PICKETT; MOORE, 1993). Certos aditivos usados inadequadamente também podem potencializar essas reações quando formam tensões residuais localizadas ao polímero. White e Turnbull (1994) destacam que as tensões de tração geralmente aceleram a degradação e as tensões de compressão geralmente as retardam.

Os aditivos mais comumente aplicados em polímeros são os plastificantes beneficiadores de flexibilidade, os estabilizantes térmicos, os aditivos anti-UV e os antioxidantes (ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009).

Amostras de PET submetidas à exposição concomitante de luz UV e umidade foram estudadas por Gok et al. (2015) e Gok et al. (2017). Os aditivos estabilizantes da irradiação de luz UV e da hidrólise protegeram o polímero dos agentes estressores durante o período inicial de exposição sem ocorrência de alterações significativas. Os aditivos estabilizantes de UV atuam na inibição dos radicais livres, transformando-os em substâncias estáveis durante as reações de foto-oxidação (BAUER; GERLOCK; MIELEWSKI, 1992). Contudo, com o aumento do tempo de exposição e consumo dos aditivos, são observadas alterações na superfície do PET, como o amarelamento e a formação de névoa, devido ao consumo desses aditivos.

4.2.4.1. Hidrólise do PET

Existem dois possíveis mecanismos diretos de atuação da água na degradação de materiais orgânicos. O primeiro mecanismo seria a tensão mecânica imposta ao material devido à variação de teor de água no ambiente por longos tempos, causando inchaço e contração irregular do material. Quando a camada superficial seca e se contrai, as camadas adjacentes ainda estão inchadas formando tensões de tração na superfície. O segundo mecanismo seria a hidrólise, um tipo de reação química do polímero com a água (KOCKOTT, 1989).

Na hidrólise, a cisão inicial das cadeias poliméricas do éster é causada pela ação da presença de hidratação ou umidade associadas com temperaturas mais elevadas (OKU; HU; YAMADA, 1997; WAN; KAO; CHENG, 2001) principalmente acima da transição vítrea (T_g) do polímero. Neste processo, cada molécula de água quebra uma ligação éster da cadeia polimérica, reduzindo drasticamente o seu tamanho. Os processos de degradação por hidrólise no PET são significativamente catalisados na presença de ácido ou bases (FECHINE et al., 2004; SAMMON; YARWOOD; NEIL, 2000) e estão diretamente relacionados à morfologia e à cristalinidade do material, porque os cristalitos agem como barreiras à difusão da umidade que acarreta a degradação (ALLEN et al., 1994).

Segundo Geyer, Lorenz e Kandelbauer (2016), a hidrólise neutra do PET é geralmente realizada com excesso de água em faixas de alta temperatura (115-420°C) e alta pressão de (10 a 480 bar), com tempos de reação em torno de 7 horas. Al-Sabagh et al. (2016) citam condições de hidrólise em pressões em torno de 1 a 4 MPa, e em temperaturas de 200 a 300 °C. Já Di Souza, Torres e Ruvolo Filho (2008) citam que maiores taxas de hidrólise para o PET são obtidas em concentrações mais altas de ácido ou base, com maiores temperaturas (80 e 100 °C) e também maiores tempos de reação. No estudo de Mancini e Zanin (2002), a reação hidrolítica do PET a 100°C (cerca de 25°C acima da temperatura de transição vítrea) não foi capaz de atingir 3% de despolimerização após 5 dias de reação.

Durante a hidrólise, a ruptura das cadeias geralmente ocorre nas regiões amorfas do PET (CHAI SUPAKITSIN; CHAIRAT-UTAI; JARUSIRIPOT, 2019), levando a um acréscimo de fragmentos de cadeias menores (redução da massa molar) e à formação de grupos terminais carboxílicos e alcoólicos (BRUCKMAN et al., 2013;

GOK et al. 2017). O aumento desses grupos pode provocar o efeito autocatalítico na degradação, por induzirem também a hidrofiliabilidade no material (ALLEN et al., 1994).

A ruptura dos segmentos amorfos da cadeia durante a hidrólise também pode favorecer o aumento na densidade do polímero, pois os segmentos de menor massa molecular podem alcançar uma mobilidade suficiente para se realinharem e cristalizarem (processo de "cristalização química") (ALLEN et al. 1994; LAUNAY; THOMINETTE; VERDU, 1994; SAMMON; YARWOOD; NEIL, 2000).

Sammon, Yarwood e Neil (2000) monitoraram o fenômeno de degradação por hidrólise do PET utilizando água pura e solução de KOH, através da formação de bandas de álcool e ácido. Também determinaram o efeito da degradação química nas propriedades físicas, como resistência à tração e alongamento.

4.2.4.2. Fotodegradação do PET

Nos processos fotodegradativos poliméricos, a maior parte de interesse está relacionada à irradiação dos comprimentos de onda λ da radiação solar, que são facilmente absorvidos pelos cromóforos das macromoléculas (DE PAOLI, 2008).

O espectro da radiação solar terrestre se estende da região de radiação ultravioleta UV (200 nm) até o final da radiação visível (700 nm), sendo que a radiação UV no espectro é a causa dominante de degradação em polímeros expostos ao intemperismo (PHILIP; AL-AZZAWI, 2018; TAKESHITA; HANDA; KUDO, 2010), devido ao seu maior nível de energia. A radiação UV é dividida em três faixas de energia distintas: UV-A (320 nm a 400 nm), UV-B (290 nm a 320 nm) e UV-C (200 nm a 290 nm), de maneira que a região UV-C, de maior energia, é absorvida pela camada de ozônio, assim como a maior parte da radiação UV-B (ANDRADY, 1997).

A radiação visível (entre 400 e 700 nm), de menor energia, é capaz de iniciar processos fotoquímicos em materiais plásticos caso estes estejam sensibilizados e/ou contendo grupos cromóforos (ex. corantes), sobretudo em tempos de irradiação mais longos (KOCKOTT, 1989). Exemplo disso é o caso do PET que, segundo Day e Wiles (1972a), o comprimento de onda crítico para a sua degradação fotoquímica corresponde a aproximadamente 310 nm. Contudo, a luz em comprimentos de onda acima de 315 nm também é capaz de causar a deterioração no polímero, porém são necessários períodos de irradiação mais longos.

As reações de degradação fotoquímicas se iniciam nas camadas superficiais do componente e envolvem cisões na cadeia nas regiões amorfas ou em moléculas de ligação que unem os cristalitos. Predominantemente, são formados grupos gasosos CO e CO₂ e grupos terminais -OH e -COOH (BLAIS; DAY; WILES, 1973; DAY; WILES, 1972b; MASMOUDI et al., 2018; SCHEIRS; GARDETTE, 1997). Os grupos terminais carboxila, produzidos na fotodegradação, são formados a partir da auto-oxidação dos radicais livres e atuam como catalisadores promotores de mais reações de degradação (FECHINE et al., 2004).

São dois os principais tipos de reações fotoquímicas que acometem os polímeros que contém o grupo carbonila (C=O), como o PET: as reações de Norrish tipo I e Norrish tipo II (BRUCKMAN et al., 2013; FECHINE et al., 2004; GOK et al., 2015; GOK et al. 2017; GOK et al. 2019).

A reação Norrish tipo I, ocorre com a formação de radicais livres, que na presença de oxigênio (O₂) iniciarão a oxidação em cadeia. Na ausência de O₂ poderá ocorrer a instauração de reticulações ou o início de cisão das cadeias.

Na reação Norrish tipo II, ocorre a formação de insaturação na extremidade das cadeias (formação do grupo vinil -CH=CH₂), que pode produzir reticulações, além de serem favorecidas a reação de oxidação ou a cisão-β em polímeros insaturados.

No PET, a fotodegradação é um processo complexo de reações de fotólise e/ou foto-oxidativas, que dependem da natureza da atmosfera e do comprimento de onda da radiação de exposição (ALLEN et al., 1994). Conforme foi observado experimentalmente por Day e Wiles (1972b), amostras de PET irradiadas na condição de ausência de oxigênio sofreram a reticulação e descoloração do polímero. Já no ambiente oxigenado, ocorreram cisões na cadeia e acúmulo de material fluorescente, além de uma leve descoloração e ausência de reticulação.

A fotodegradação em componentes de PET é de natureza superficial. A taxa da degradação diminui com o aumento da distância da superfície ao centro da amostra, de forma que em seu núcleo não ocorrem modificações relevantes. A presença de grupos cromóforos na superfície e a falta de oxigênio em camadas mais profundas inibem a progressão das reações foto oxidativas (BLAIS; DAY; WILES, 1973; FECHINE et al., 2004; PHILIP; AL-AZZAWI, 2018; SCHEIRS; GARDETTE, 1997; WANG et al., 1998).

Alguns fatores são coadjuvantes para o início da degradação polimérica em amostras de PET. A presença de possíveis impurezas no material, tais como água e agentes de pigmentação (ALLEN et al., 2004; AWAJA; PAVEL, 2005), ou resíduos de catalisadores de polimerização e contaminantes das máquinas de processamento (WHITE; TURNBULL, 1994), ou a possível difusão do produto de contenção para o polímero (exemplo soluções agressivas contidas em garrafas de PET), podem causar contaminação e favorecer a sua degradação (UPASANI et al., 2012; VICHESSEI; RUVOLO FILHO, 2008). Em um estudo realizado por Vichessi e Ruvolo Filho (2008), foi identificado que o pigmento verde contido em amostras de PET de garrafas pode atuar como cromóforo nas reações de degradação do PET, sensibilizando a macromolécula frente à exposição de radiação.

Como consequência da irradiação do PET, várias alterações são observadas no material em processo de degradação. Gardette et al. (2014) observaram que inicialmente ocorre uma melhora na permeabilidade de oxigênio no material, mas ela tende a reduzir como resultado da reticulação dos macro radicais formados nas reações da superfície. Vários autores como Blays, Day e Wiles (1973), Day e Wiles (1972c), Philip e Al-Azzawi (2018) e Wang et al. (1998) observaram a diminuição da massa molar devido à cisão das cadeias do PET, cuja progressão das reações gera deterioração das propriedades mecânicas. Além disso, Chaisupakitsin, Chairat-Utai e Jarusiripot (2019) observaram que, após uma longa exposição à luz solar de garrafas de PET contendo líquidos, o plástico apresentou um aumento na entalpia de fusão, correspondente ao rearranjo molecular causado pela degradação do polímero. Alterações também foram notadas no pH e na composição do líquido, devido à migração de pigmentos plásticos causada pela degradação do PET.

O dano de degradação também resulta em alterações na cor e no brilho da superfície. Eles são comumente avaliados através da medição dos índices de amarelamento (YI) e de névoa (%). O índice de amarelamento (YI) expõe a alteração na cor de uma amostra em direção ao amarelo. Já o índice de névoa (%), é uma medida da aparência turva formada na superfície de uma amostra. Ela é induzida principalmente pela dispersão de luz na amostra devido à presença de impurezas (como a migração de pigmentos e outros aditivos para a superfície), aumento na cristalinidade e rugosidades formadas no processo de degradação do material (BRUCKMAN et al., 2013; PHILIP; AL-AZZAWI, 2018). Gok et al. (2017) acrescentam

que a presença de umidade no processo de fotodegradação catalisa a formação de cromóforos amarelados. Alterações no índice de amarelamento (YI) e/ou formação de névoa na superfície do PET foram observadas por diversos autores (BRUCKMAN et al., 2013; CHAISUPAKITSIN; CHAIRAT-UTAI; JARUSIRIPOT, 2019; DUARTE et al., 2004; EDGE et al., 1996; GOK et al. 2015; GOK et al. 2017; GOK et al., 2019; MASMOUDI et al., 2018; ROMAO; SPINACE; PAOLI, 2009).

Microtrincas superficiais também são formadas devido à exposição ao intemperismo por prazos mais longos. Em condições de considerável umidade ambiental, a água do ar úmido e do umedecimento direto causado pela chuva ou orvalho, é absorvida pelo revestimento, causando tensão nas extremidades das trincas, cujo progresso resulta em fraturas quebradiças no componente (PHILIP; AL-AZZAWI, 2018). Por outro lado, a ciclagem de períodos de umidade e secagem gera inchamento e contração não uniformes ao longo das cadeias do polímero, gerando tensões e formação de microtrincas (KOCKOTT, 1989). Além disso, os gradientes de temperatura podem causar expansão ou contração térmica (ou mesmo mecânica), induzindo formação de tensões internas e trincas em todo o volume do polímero, podendo culminar na falha catastrófica do componente (GOK et al. 2017; WHITE; TURNBULL, 1994). Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Fachine et al. (2004) mostraram que a ductilidade do filme de revestimento de PET é altamente reduzida após a exposição das superfícies ao intemperismo.

4.2.5. Envelhecimento Acelerado

Os testes de envelhecimento acelerado padronizados são utilizados em larga escala com a finalidade de prever as possíveis alterações causadas em revestimentos poliméricos protetivos de estruturas metálicas, durante sua exposição nas condições mais críticas dos ambientes naturais. Os resultados obtidos destes testes podem identificar os defeitos de fabricação de um componente, a durabilidade do material ou reproduzir uma perda de propriedade que ocorreria ao longo de meses ou anos. Os testes acelerados são também uma alternativa relativamente rápida na avaliação e qualificação de novos revestimentos, em curtos períodos de provas. Para isso, as amostras são expostas à maior intensidade de radiação, temperatura e umidade do

que é provável de atuar sob o intemperismo natural, e por isso nem sempre os processos acelerados reproduzem os resultados obtidos em exposição natural.

Conhecer o comportamento do produto em desenvolvimento frente às condições extremas de aplicação é de fundamental importância para se ter uma diretriz de possíveis aplicações ou melhorias indispensáveis para sua boa performance. Dessa forma, duas metodologias de envelhecimento acelerado foram utilizadas neste trabalho: envelhecimento em câmara de intemperismo *Weather-Ometer* (WO) - *Xenon test*, e envelhecimento em câmara de solidez à luz Ultravioleta e intemperismo – *UV test*.

No ensaio em câmara *Weather-Ometer* (WO) geralmente são utilizadas lâmpadas de arco de xenônio (*Xenon test*), que atendem ao espectro completo da luz solar nas regiões de radiação ultravioleta, visível e infravermelho. Dessa forma, é possível se obter uma boa correlação da performance do material nas condições de intempéries natural e artificial. A lâmpada de arco de xenônio filtrada tornou-se mundialmente reconhecida como a melhor fonte de radiação para a simulação do espectro solar (KUVSHINNIKOVA; BOVEN; PICKETT, 2019). O método de avaliação por WO é comumente aplicado para simular, a curto prazo, a exposição a agentes atmosféricos, dos materiais utilizados no exterior dos veículos automotivos (tintas, revestimentos poliméricos, plásticos e elastômeros). A simulação é feita a partir da atuação da luz, da temperatura e da umidade relativa, sendo que esta é comumente encontrada no ambiente natural na forma de orvalho, chuva, umidade, geada ou neve.

No ensaio em câmara de radiação UV (*UV test*) é realizada a simulação da degradação causada no material quando exposto sob ação conjunta da radiação UV, da umidade e da temperatura. É uma técnica bastante aplicada na avaliação de novas formulações de materiais poliméricos, inclusive para superfícies pintadas, em condições mais severas de degradação. A maioria dos polímeros puros não absorve energia de radiação em comprimentos de onda superiores a 300 nm, contudo, devido à presença dos grupos cromóforos na sua estrutura, eles podem se degradar quando submetidos à radiação solar. As radiações ultravioletas UV-B são em grande parte absorvidas pela camada de ozônio, e apenas cerca de 6% dessa radiação é capaz de ultrapassar essa barreira e atingir a superfície terrestre. A elevada energia contida nos comprimentos de onda da radiação UV-B é capaz de acarretar rupturas nas cadeias das macromoléculas poliméricas (AL-AZZAWI, 2015; FELDMAN, 2002).

Vários autores investigaram a fotodegradação de revestimentos de PET em câmaras de intemperismo acelerado (DAY; WILES, 1972a; FECHINE et al. 2004; FECHINE; SOUTO-MAIOR; RABELLO, 2002; GOK et al. 2017; GOK et al., 2019). Em Fachine et al. (2004) e Fachine, Souto-Maior e Rabello (2002) as amostras foram preparadas com e sem aditivo absorvedor de radiação ultravioleta (UV). O material não estabilizado demonstrou claramente ser muito suscetível aos efeitos da degradação, causando uma grande deterioração, principalmente nas camadas superficiais.

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR) é comumente utilizada para monitorar a fotodegradação de revestimentos de PET. Contudo, ambiguidades de interpretação podem acontecer, uma vez que o espectro de PET é um dos mais complexos quando submetido a uma análise detalhada (LIANG; KRIMM, 1959).

4.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a fotodegradação do revestimento de PET pós-consumo, obtido através de moagem de garrafas PET de água mineral e refrigerante transparente, e aplicado em chapas de aço carbono pela técnica de prensagem a quente.
- Investigar os possíveis efeitos da exposição ao intemperismo do revestimento de PET, isento de aditivação após seu reciclo, sob condições de controle, em câmaras de envelhecimento artificial.
- Avaliar a viabilidade do uso do revestimento proposto para emprego em componentes automotivos considerando a resistência ao intemperismo.

4.4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho foram usadas chapas de aço carbono Q-PANEL tipo R, com a composição de 0,15% C; 0,60% Mn; 0,030% P; 0,035% S (% em massa). As chapas foram revestidas com pó de PET obtido da reciclagem mecânica de garrafas de PET pós consumo (PET-PC) de água mineral e refrigerante, segundo o “Procedimento 3” proposto e desenvolvido por Silva (2019), no laboratório de Polímeros da Universidade de Trento, na Itália. Neste procedimento, após a secagem do PET, o material foi mantido durante 15 minutos em temperatura ambiente e, posteriormente, foi moído em um moinho analítico M20 universal Mill da marca IKA, em 3 ciclos de 5 minutos. Após peneiramento e separação por granulometria, foram obtidas partículas de tamanho médio de 340 μm , com formato elíptico e arredondado (ideal para aplicações térmicas). A técnica de aplicação do pó de PET na superfície das chapas foi a prensagem mecânica a quente, executada em prensa hidráulica aquecida a 260°C sem pressão por 5 minutos e, em seguida, pressionada com 0,5 toneladas de pressão por 2 minutos. Após resfriamento, foram obtidas chapas revestidas com uma espessura média de camada do polímero de $\sim 100 \mu\text{m}$.

A Figura 4.2 apresenta o revestimento protetivo aplicado no substrato metálico logo após a sua confecção.



Figura 4.2 - Chapa revestida com pós de PET-PC, prensado a quente.

Com a finalidade de simular o comportamento dos pós de PET-PC, isentos de aditivação na aplicação como revestimento, na condição de prensagem mecânica a quente proposto por Silva (2019), as chapas revestidas foram submetidas a dois tipos de envelhecimento acelerado em câmaras de intemperismo:

Câmara de intemperismo *Weather-Ometer (WO) - Xenon test.* O ensaio de envelhecimento ao intemperismo acelerado foi realizado em câmara Weather-Ometer modelo Atlas CI5000. As chapas revestidas foram irradiadas com lâmpada de xenônio submetida a um filtro de borossilicato (B/B), que absorve radiações com comprimentos de onda menores que 290 nm. As condições de exposição foram ciclos de 102 minutos de luz contínua, em 60% de umidade relativa, seguidos de 18 minutos de luz contínua acrescida de spray de água, com temperatura de painel negro (isolado) de $63 \pm 5^\circ\text{C}$. As amostras foram expostas durante um período máximo de 1500 h em suportes de amostras padrão, usando cliques de mola, sob irradiância com potência de $0,35 \pm 0,02 \text{ W/m}^2$ em comprimento de onda de 340 nm. Após o término do teste, as amostras foram lavadas em água corrente e secas em jato de ar para posterior avaliação.

Câmara de solidez à luz Ultravioleta – *UV test.* Os corpos de prova revestidos foram irradiados com lâmpada fluorescente UV-B 313, que possui pico em torno de 310 nm, no equipamento UV2000TM Fluorescent UV/Condensation Weathering 50 Device, da marca Atlas, em ciclos de luz (radiação UV) alternados com período de umidade escura (ausência de emissões radiativas). Sendo 8 h sob exposição à radiação UV-B, com potência de $0,67 \text{ W/m}^2$ de irradiância a $60 \pm 2^\circ\text{C}$, seguido por 4 h de condensação de umidade (100%), sem luz, a $40 \pm 2^\circ\text{C}$. A exposição aos raios UV-B e à umidade ocorrem separadamente para simular as condições meteorológicas naturais. A duração total do teste foi de 400 h.

Algumas alterações químicas a nível molecular foram acompanhadas através das variações de bandas no espectro na região do infravermelho. A técnica de avaliação foi a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR), usando um espectrômetro FTIR Thermo Nicolet Nexus 470. O suporte de análise foi previamente limpo com algodão e acetona P.A. para eliminação de possíveis impurezas. As medições das bandas referentes à ocorrência de degradação foram feitas comparativamente nos revestimentos novos e após terem sido submetidos às condições de intemperismo acelerado nos diferentes tempos propostos.

A morfologia superficial e conseqüente formação de trincas no revestimento polimérico foi analisada com auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Quanta 250 do fornecedor FEI.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Geralmente, os ensaios de envelhecimento acelerado em câmara de radiação UV-B ou de intemperismo WO têm como objetivo predizer o tempo de vida útil de um material ou componente, em condições que sejam aproximadas das condições a que serão impostas durante o serviço. Contudo, o uso de câmaras de envelhecimento tem algumas limitações, como a dificuldade de reproduzir as condições ambientais naturais, que são inconstantes ao longo dos dias, meses e anos. Além disso, diferentes processos químicos podem ser acelerados desproporcionalmente, podendo levar o material à uma falha diferente do que seria em serviço (KUVSHINNIKOVA; BOVEN; PICKETT, 2019). Feller (1995) cita que as altas intensidades de iluminação empregadas nos testes acelerados podem aumentar a temperatura das amostras e podem diminuir o seu teor de umidade, interferindo na reciprocidade dos resultados frente ao intemperismo natural. Mesmo assim essa técnica se tornou amplamente utilizada em laboratórios, devido à boa reprodutibilidade alcançada quando são realizadas comparações entre produtos e processos, ou durante avaliações objetivas do desempenho de materiais em produtos sob condições mais agressivas. Além disso, os rápidos resultados obtidos pela redução dos tempos de teste são um dos seus maiores atrativos.

A caracterização por FTIR da garrafa de PET e do pó de PET logo após o processo de moagem, realizada por Silva (2019), não indicou a ocorrência de alterações relevantes na estrutura química do polímero. Além disso, o processo de deposição do revestimento por prensagem a quente não produziu degradação significativa no material.

Neste trabalho, os revestimentos de PET-PC caracterizados pela técnica ATR-FTIR exibiram bandas compatíveis com o espectro do PET apresentado por vários autores (COLE et al., 1994; DAY; WILES, 1972b; EDGE et al., 1996; HOU, 2017; LIANG; KRIMM, 1959) antes de serem envelhecidos de acordo com a Figura 4.3. As principais bandas de absorção inerentes ao PET-PC (que não foi submetido ao envelhecimento), foram observadas na região das suas impressões digitais do espectro infravermelho. São elas:

- (I) A banda de absorção do estiramento da carbonila (C=O) do éster no comprimento de onda na faixa de 1714 cm^{-1} (DUBELLEY et al., 2017;

BRUCKMAN et al., 2013; MASMOUDI et al., 2018; HORNE et al, 2020; ZHU; KELLEY, 2005);

- (II) Duas fortes bandas de absorção associadas ao estiramento das ligações C-O-C do grupo éster, nos comprimentos de onda próximo a 1120 e 1250 cm^{-1} ;
- (III) Uma banda de absorção em 730 cm^{-1} , que, segundo Edge et al. (1996) é atípica para os aromáticos dissubstituídos na posição para. Contudo, ela é evidente no espectro do PET devido à interação do grupo éster polar e do anel benzeno, apolar. Al-Azzawi (2015) atribui esta mesma banda à flexão das ligações C-C no plano do anel benzeno.

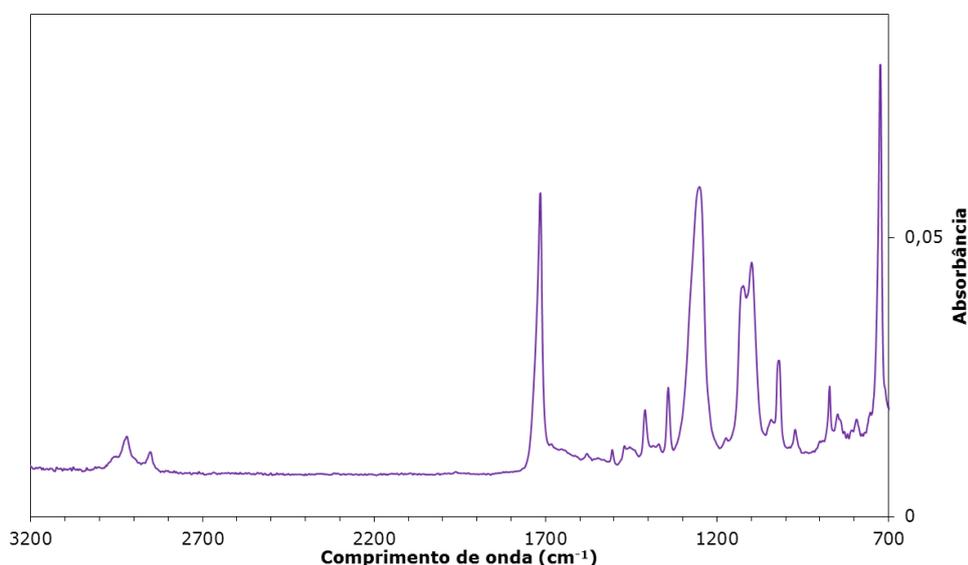


Figura 4.3 – Espectro típico do PET. Amostra não envelhecida.

Algumas das bandas características ao PET-PC, encontradas no espectro, podem variar de acordo com a cristalinidade da amostra, que geralmente é definida pelo histórico de vida do material, tal como as condições de síntese e de confecção da matéria-prima e do componente, as condições de uso e o possível reciclo. Um dos aspectos mais significativos na análise da cristalinidade do PET está relacionada à fração de etileno glicol da macromolécula, que pode assumir dois possíveis isômeros conformacionais rotacionais: *trans* e *gauche*, conforme Figura 4.4, retirada de Massa et al. (2014):

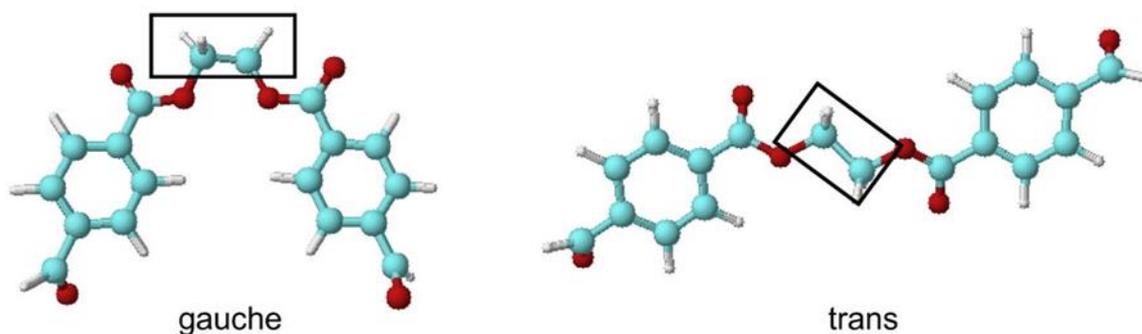


Figura 4.4 - Esboço dos isômeros conformacionais trans e gauche do segmento glicol em PET (MASSA et al., 2014).

Os isômeros conformacionais determinam o grau de interação entre as nuvens eletrônicas dos conjuntos de átomos vizinhos, assim como o arranjo tridimensional da cadeia. Na estrutura gauche, os grupos de átomos estão mais próximos um do outro (adjacentes), causando aglomeração e sobreposição de nuvens eletrônicas, tornando a molécula menos estável devido à repulsão entre os grupos. Já na estrutura trans, os grupos de átomos estão afastados, em lados opostos um ao outro, minimizando as interações de suas nuvens eletrônicas e, portanto, diminuindo a energia potencial desse tipo de conformação (AL-AZZAWI, 2015). Para o PET, ambos os tipos de conformação estão presentes na fase amorfa da macromolécula, entretanto, apenas a conformação trans, que permite um melhor empacotamento estrutural, é encontrado na fase cristalina (COLE et al., 1994; LOPEZ et al., 2014; SCHEIRS; GARDETTE, 1997).

A degradação do PET também está associada às alterações conformacionais trans e gauche exibidas por uma amostra após sua exposição à condição degradativa, conforme a extensão dessa degradação. Kirov e Assender (2005) mostraram que componentes extrudados de PET possuem uma maior concentração do confôrmero trans na região da superfície externa, devido ao processo de degradação superficial sofrido pelo PET durante seu processamento, na etapa de extrusão.

As amostras de revestimento de PET-PC envelhecidas mostraram alterações significativas nos espectros de FTIR quando comparadas ao revestimento previamente ao seu envelhecimento, e também quando comparadas aos tipos de intemperismo a que foram submetidas, ou seja, o tipo de intemperismo tem efeito significativo sobre os espectros (Figuras 4.5 e 4.6).

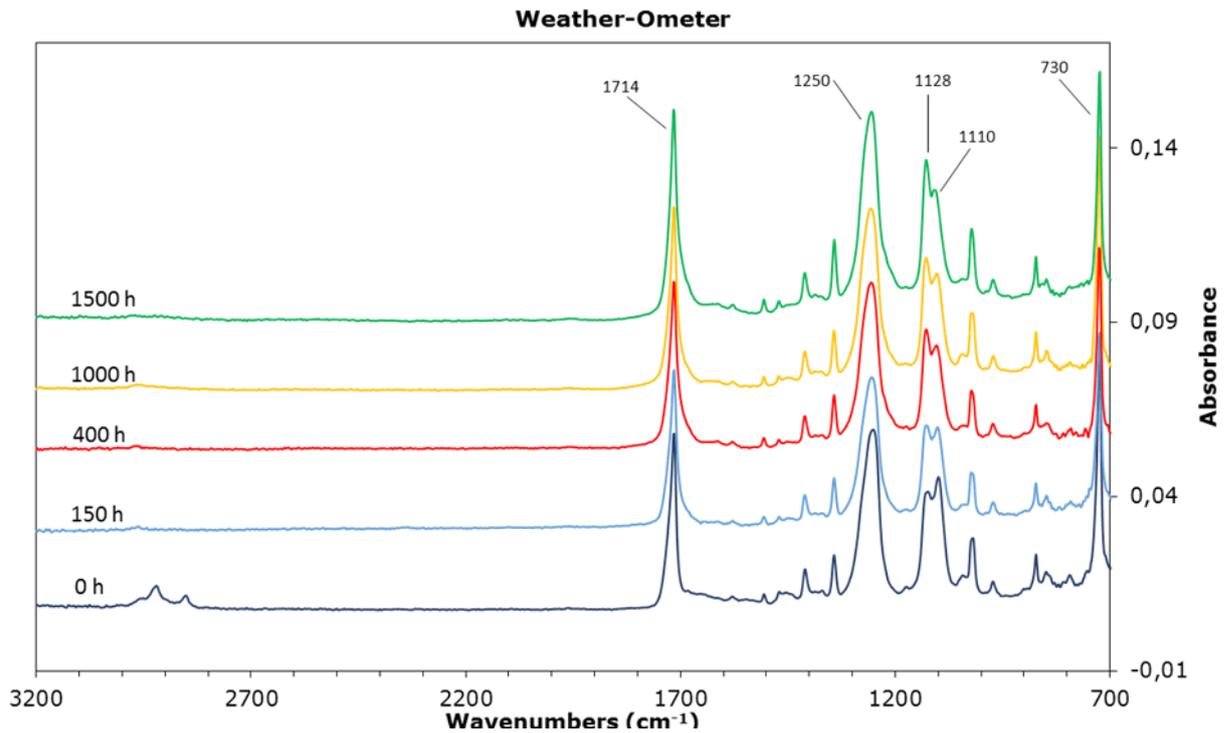


Figura 4.5 - Espectros de ATR- FTIR para as amostras de revestimento PET-PC após envelhecimento em Câmara de intemperismo *Weather-Ometer* (WO) - *Xenon test*, com destaque para as principais bandas analisadas.

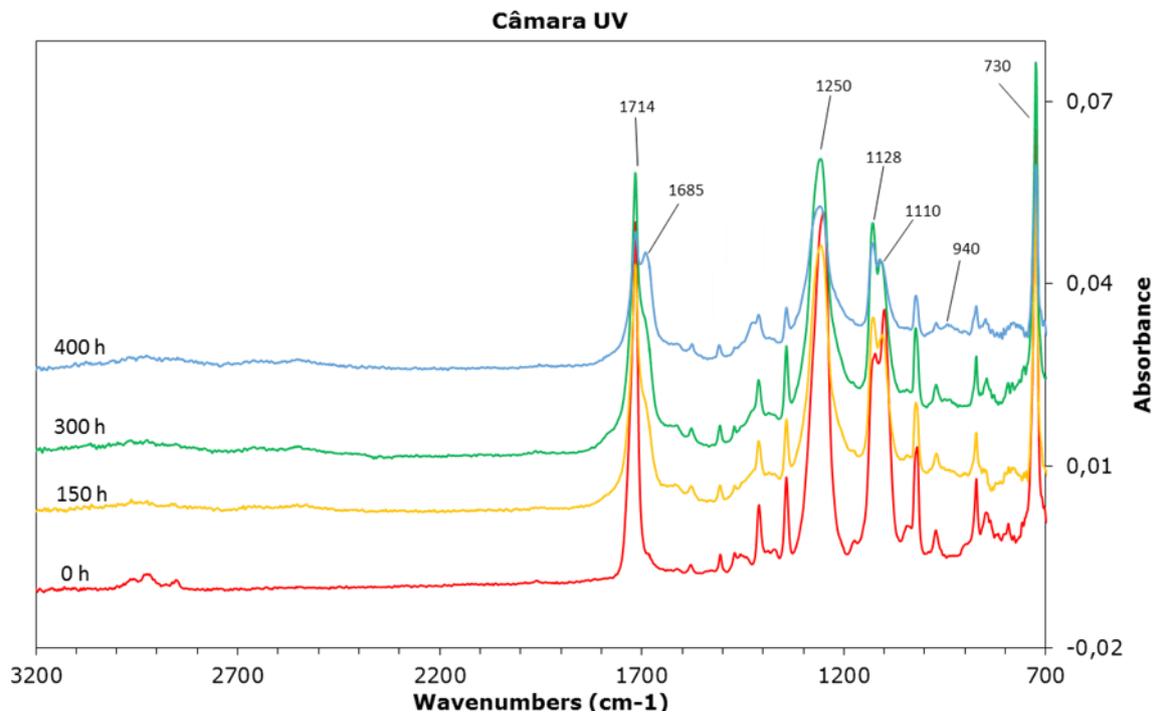


Figura 4.6 - Espectros de ATR-FTIR para as amostras de revestimento PET-PC após envelhecimento em Câmara de solidez à luz Ultravioleta- *UV test*, com destaque para as principais bandas analisadas.

Após envelhecimento: Câmara de intemperismo *Weather-Ometer* (WO): *Xenon test*

- Após 1500 h de exposição ao envelhecimento em câmara de intemperismo WO, não foram observadas alterações significativas na banda de vibração da carbonila de éster (C=O), em 1714 cm^{-1} .
- Nas primeiras 150 h de exposição foram observadas alterações progressivas nas bandas de absorção associadas ao estiramento das ligações C-O-C do grupo éster (aumento da intensidade da banda 1120 cm^{-1} e redução da intensidade da banda em 1100 cm^{-1}). Além disso, tanto a absorção maior, a 1120 cm^{-1} , quanto a menor, a 1100 cm^{-1} , são acompanhadas de uma mudança da banda para números de onda mais altos: 1128 e 1110 cm^{-1} . Essas duas bandas são atribuídas à conformação trans na fase cristalina, e à conformação gauche na fase amorfa, respectivamente. A transição do PET amorfo para o PET cristalino envolve um aumento no número de conformações trans, seguido por uma ordenação das cadeias moleculares e indica a degradação do material. Essa transição pode ser observada no espectro de FTIR da amostra envelhecida, uma vez que a banda associada à conformação gauche da fase amorfa diminui, ao mesmo tempo em que a banda associada à conformação trans na fase cristalina aumenta (COLE et al., 1994; DUBELLEY et al., 2017; HOU et al., 2017; LIANG; KRIMM, 1959).
- A banda referente ao anel aromático em 730 cm^{-1} não aparentou ser afetada de forma significativa pela cristalização ou pelas mudanças conformacionais induzidas na molécula, uma vez que não exibiu alterações relevantes.
- Além disso, após a exposição ao intemperismo acelerado em câmara WO, houve um desenvolvimento de uma banda na faixa de $780\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ atribuídos por Horne et al. (2020) à ocorrência de alterações no padrão de substituição do anel tereftálico da macromolécula, nas posições 1, 2, 3 e 1, 2, 4.
- Houve também uma redução acentuada nas bandas:
 - 2880 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento simétrico do C–H alifático do metileno (-CH₂- no segmento etileno glicol) e à vibração de estiramento alifático na região cristalina.
 - 2960 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento assimétrico C–H alifático do metileno (-CH₂- no segmento etileno glicol) e à vibração de

estiramento alifático na região amorfa (AL-AZZAWI, 2015; CHEN; HAY; JENKINS, 2012)

AL-AZZAWI (2015) destaca que a redução dessas bandas ocorre devido à ruptura das ligações C-H com o aumento da exposição ao intemperismo, até que em um dado momento as poucas ligações remanescentes se tornam incapazes de absorver a onda infravermelha (IR), ocasionado assim a diminuição da absorbância espectral.

Após envelhecimento: Câmara de solidez à luz Ultravioleta: *UV test*

A análise ao FTIR-ATR do revestimento envelhecido nas condições de câmara UV test demonstrou-se mais agressivo aos revestimentos de PET-PC do que o teste em câmara WO. Além das alterações conformacionais entre os isômeros trans e gauche dos segmentos de glicol do PET, também foram observadas alterações em bandas características da formação de grupos vinila e de terminações do ácido carboxílico e de hidroxilas, indicando claramente a quebra do polímero em suas unidades monoméricas, como é detalhado a seguir:

- Algumas alterações ocorridas no espectro do PET-PC como consequência de reações de degradação, durante o envelhecimento acelerado em câmara UV test, já foram previamente discutidas no envelhecimento acelerado na câmara de intemperismo WO. Como por exemplo, observou-se o aumento da intensidade da banda 1120 cm^{-1} e redução da intensidade da banda em 1100 cm^{-1} , acompanhadas de uma mudança de pico para números de onda mais altos: 1128 e 1110 cm^{-1} , respectivamente, que claramente caracterizam a conversão da fase amorfa para a fase cristalina. O desenvolvimento de uma banda na faixa de $780\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, atribuídos por Horne et al. (2020) como mudanças no padrão de substituição do anel tereftálico da macromolécula de PET.
- Também houve redução das bandas 2880 e 2960 cm^{-1} , que no caso do envelhecimento em câmara UV nitidamente está acompanhado por um ligeiro aumento da amplitude da banda em 3800 e 2100 cm^{-1} , consistente com a formação de grupos terminais do ácido carboxílico e de hidroxilas, que são produtos da degradação do PET (EDGE et al., 1996; HOU et al., 2017). Horne

et al. (2020) propuseram que grupos de ácido carboxílico são formados fotoliticamente por cisão homolítica da cadeia, seguida por abstração do H ou por um processo Norrish tipo II. Como alternativa, eles podem ser formados também via cisão foto-oxidativa.

- Contudo, diferentemente do envelhecimento em câmara de WO, houve uma redução significativa na banda de vibração da carbonila do éster (C=O), em λ 1714 cm^{-1} , concomitantemente à formação de um ombro em comprimentos de onda menores, que posteriormente se dividiu em 2 bandas bem definidas em 1714 cm^{-1} e 1685 cm^{-1} , em decorrência do aumento da exposição em câmara UV. Horne et al. (2020) atribuíram a banda desenvolvida em 1685 cm^{-1} à formação do ácido tereftálico (TPA), indicando a formação da ligação dupla C=C, cuja banda de absorção ocorre nesta região.
- Foi observada a formação de uma banda sutil em torno de 940 cm^{-1} . Essa banda foi atribuída por Horne et al. (2020) à vibração C—H associada a grupos vinila. Sua exibição nos espectros é consistente com a via de Cisão Norrish Tipo II para grupos terminais de ácido carboxílico.
- Também ocorreu a eliminação da banda de estiramento da ligação C—O, em torno de 1045 cm^{-1} , que foi atribuída em Fehine et al. (2004) a uma redução de confôrmeros gauche da fase amorfa do PET. Já Liang e Krimm (1959) associaram essa banda a vibrações de grupos CH_2 na configuração gauche, encontradas nas regiões amorfas do PET.
- Assim como no envelhecimento em câmara de WO, a banda referente ao anel aromático em 730 cm^{-1} também não aparentou ser afetada de forma significativa pelas mudanças induzidas na molécula durante sua degradação.
- As demais bandas permaneceram inalteradas ou tiveram alterações que foram consideradas irrelevantes para a avaliação de degradação do PET sob as condições de envelhecimento.

Conforme exposto anteriormente, a absorção de energia de menores comprimentos de onda pelos cromóforos do PET resulta na cisão das ligações pelos processos Norrish tipo I e Norrish tipo II.

A homólise direta das ligações éster pelas reações Norrish tipo I (Figura 4.7) geram radicais livres, que são capazes de induzir a oxidação nos grupos metileno do

polímero através da abstração dos átomos de hidrogênio lábil. A adição subsequente de oxigênio, seguida novamente pela abstração do hidrogênio, resulta na formação de hidroperóxidos, que são fotoinstáveis. Por conseguinte, ocorre a homólise da ligação O-O que fornece macrorradicais (DAY; WILES, 1972c; GARDETTE et al., 2014). Em condições de ausência de O₂, os macrorradicais formados podem se recombinar e gerar reticulações das cadeias.

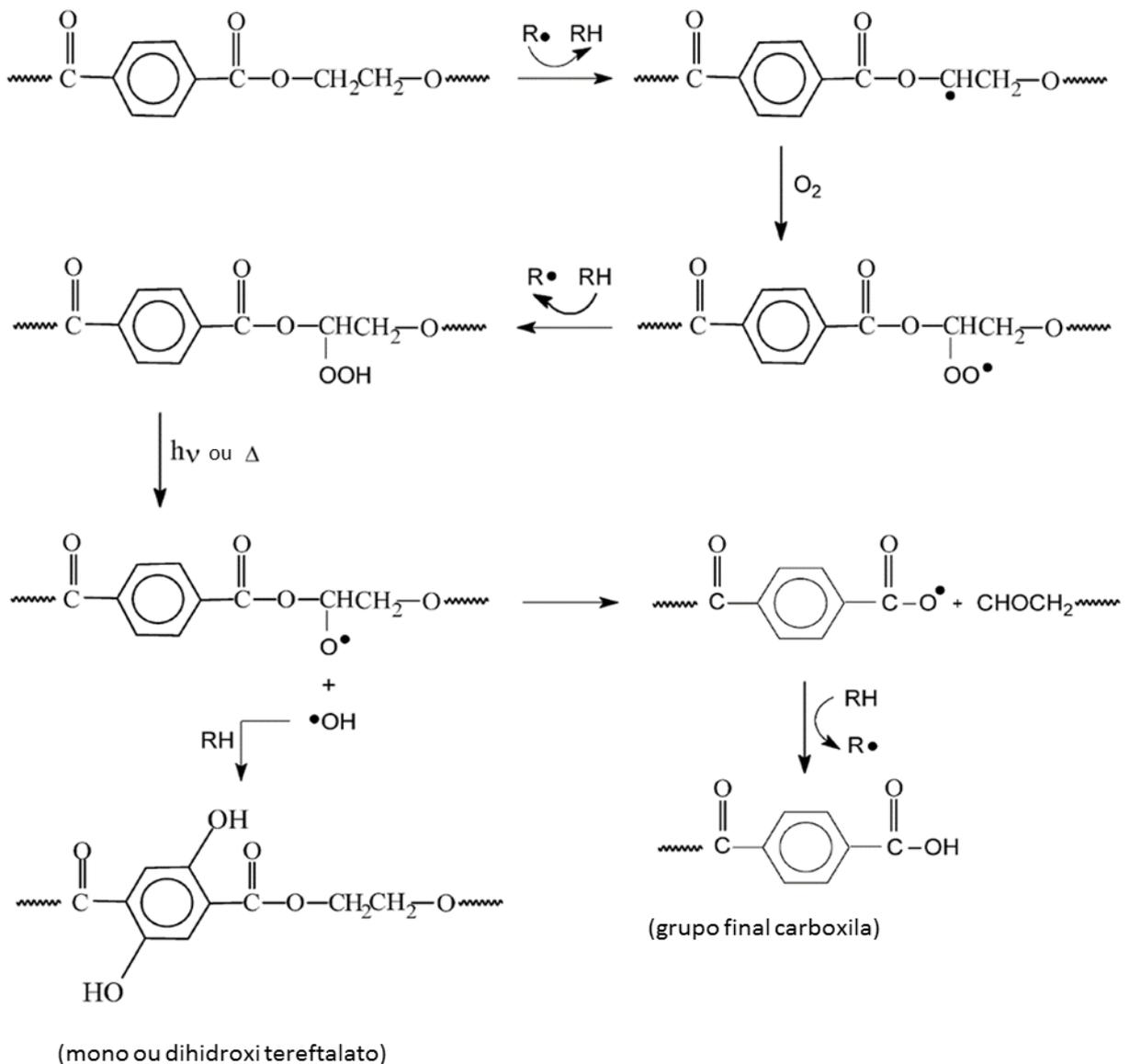


Figura 4.7 - Mecanismo simplificado da foto-oxidação do PET. Reação intramolecular Norrish tipo I (FECHINE et al., 2004).

Já a reação intramolecular Norrish tipo II no PET (Figura 4.8), sem a formação de espécies radiculares, pode levar à formação de ácido benzóico (GARDETTE et al., 2014) e monômeros do ácido tereftálico, como visto através da formação de uma banda em $\lambda = 1685 \text{ cm}^{-1}$, citado por Horne et al. (2020). Também podem ser formadas insaturações decorrentes dos grupos vinila, vistas apenas no espectro FTIR após o envelhecimento em Câmara UV, em $\lambda = 940 \text{ cm}^{-1}$ (HORNE et al., 2020).

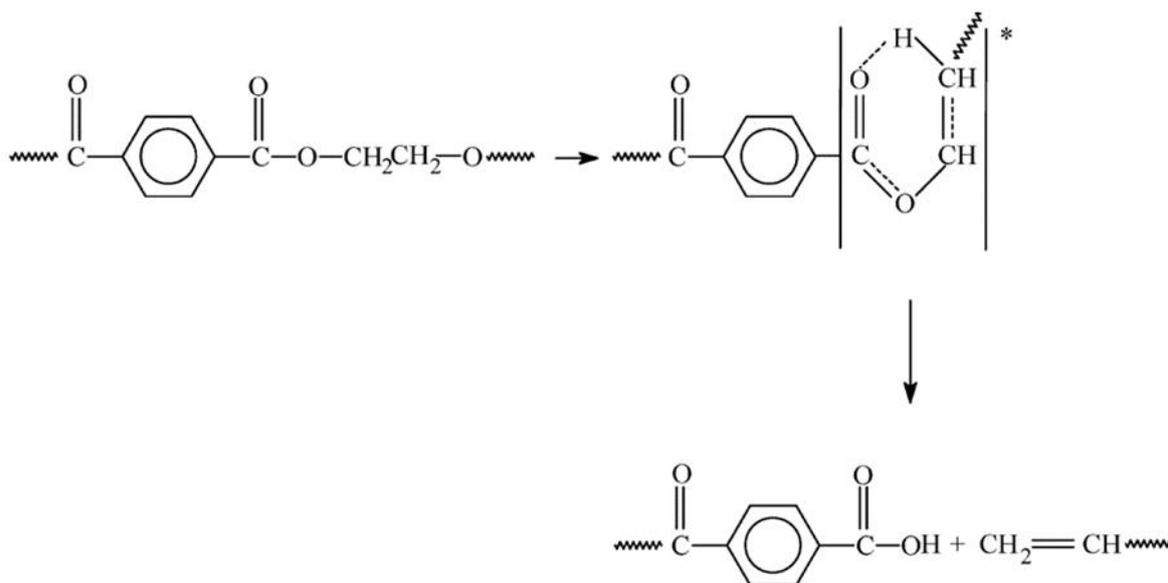


Figura 4.8- Mecanismo simplificado da foto oxidação do PET. Reação intramolecular Norrish tipo II (FECHINE et al. 2004).

Destaca-se que as diferenças espectrais no FTIR dos filmes do PET-PC após a irradiação, em ambas as condições propostas, devem ser analisadas com cautela, uma vez que grande parte delas se originam apenas de alterações conformacionais e de cristalinidade (SCHEIRS; GARDETTE, 1997).

Intensidade de radiação

Os comprimentos de onda aos quais as amostras foram submetidas nos testes (310 nm no ensaio em câmara UV e 340 nm no ensaio em câmara WO), são de grande importância para a compreensão do comportamento do PET-PC durante a exposição dos revestimentos.

Em ambos os ensaios de intemperismo a radiação UV atinge a superfície dos revestimentos durante grandes períodos de exposição. Os comprimentos de onda

maiores, como os emitidos pela câmara de intemperismo WO (Xenon test) penetram mais profundamente na camada de polímero e causam danos em maiores profundidades do material. Importante ressaltar que o pico de concentração dos comprimentos de onda emitidos pelo Xenon test possuem melhor correlação à radiação da atmosfera natural, uma vez que o comprimento de onda utilizado (340 nm) encontra-se na faixa do UV-A, responsável por aproximadamente 96% da energia total do espectro UV que atinge a superfície terrestre (SILVA, 2008).

Já no ensaio em câmara UV, onde atua a alta energia contida em menores comprimentos de onda, o perfil de degradação na superfície do revestimento de PET-PC é mais acentuado. Isso ocorre porque as altas energias irradiadas sobre o material na câmara UV são imediatamente absorvidas na superfície do filme, induzindo a ocorrência de processos fotolíticos que promovem o acúmulo de produtos de degradação nesta região. Esses produtos atuam como uma barreira superficial para os efeitos climáticos sequenciais e podem limitar a difusão de oxigênio para o interior do material (AL-AZZAWI, 2015). Além disso, conforme citado anteriormente, o comprimento de onda crítico para a degradação do PET é de 310 nm, e esta grandeza encontra-se emitida em maior concentração no ensaio de câmara UV, com o uso da lâmpada fluorescente 313 UV-B.

Uma vez que a difusão de moléculas de água e oxigênio para o interior do PET ocorre principalmente nas regiões amorfas do polímero, ou seja, em regiões de maior volume livre entre as cadeias, a cristalização superficial, promovida pela irradiação no PET em altas energias, também assume papel atenuante na difusão dos agentes deteriorantes para o interior do material. Dessa forma, espera-se que o interior das amostras envelhecidas em câmara UV seja blindado dos agentes deteriorantes e, portanto, espera-se que a superfície dessas amostras apresente uma degradação superficial mais proeminente do que a degradação superficial ocorrida nas amostras envelhecidas em câmara WO, como será visto posteriormente nas análises ao MEV.

É importante destacar que, mesmo em condições de baixas intensidades de radiação e em menores comprimentos de onda, a exposição de um material suscetível por um tempo suficientemente longo, pode causar alterações fotoquímicas mensuráveis em sua estrutura (FELLER, 1995). A presença de quaisquer defeitos de cadeia ou contaminantes na estrutura polimérica (cromóforos extrínsecos) favorece a ruptura inicial de uma ligação e a consequente degradação de todo o material. Por

outro lado, um material polimérico que possua na sua composição quantidade suficiente de substâncias absorvedoras da radiação (pigmentos ou aditivos estabilizantes), exibirá uma redução na magnitude da ação fotoquímica nas moléculas da cadeia principal, em detrimento do consumo de tais substâncias absorvedoras.

Variações cíclicas

As variações cíclicas às quais os revestimentos foram submetidos também justificam as diferenças apresentadas por eles durante as exposições.

Teor de umidade: Embora a umidade possua um papel importante nas mudanças provocadas no material pela exposição à luz, cabe destacar que o ciclo escuro do ensaio em câmara UV não contribui significativamente para as reações de hidrólise do PET nos testes realizados, pois estas reações ocorrem em temperaturas elevadas, acima de 100°C (FECHINE et al., 2004). Conforme observado por Rosmaninho et al. (2009), em temperaturas menores que 60°C, a reação de hidrólise no PET é muito lenta e nenhuma diferença significativa é observada no material.

Contudo, independente do material ser hidrolisado ou não, a absorção de água diminuirá a temperatura de transição vítrea do PET, de modo a facilitar a mobilidade das suas cadeias e aumentar a sua taxa de degradação (FAGERBURG; CLAUBERG, 2004). Além disso, a presença de água promove a ionização de moléculas, um aspecto importante na promoção da corrosão de metais.

Variação de temperatura: Embora a reação fotoquímica do PET não seja diretamente relacionada à temperatura, pois a absorção de radiação pode ocorrer simplesmente através da cisão direta de ligações que requerem pouco ou nenhum calor (FELLER, 1995), a variação da temperatura pode levar o material à fadiga térmica e à formação de tensões irregulares de tração na superfície, causando ruptura de ligações atômicas. Isso ocorre principalmente em condições de umidade elevada, por causa da expansão e contração sofrida pelo material quando a camada superficial seca e se contrai, mas as camadas adjacentes ainda estão expandidas. Tal fenômeno é mais evidente devido à etapa de escuro (ausência de radiação e condensação de vapor que atinge até 100% de umidade relativa) durante o ciclo em câmara UV,

podendo culminar na formação de trincas que desempenham um papel importante na falha final das amostras (FELLER, 1995).

Um material polimérico sob condições fotoquimicamente iniciadas terá sua taxa de degradação acelerada em ambientes de maiores temperaturas relativas. Segundo Feller (1995), a degradação do PET irradiado em condições de temperaturas moderadas, geralmente ocorre através da formação de hidroperóxidos, que geram radicais livres que promovem maior degradação.

Descontinuidade de radiação: As condições de exposição dos revestimentos de PET-PC sob luz contínua produzem resultados diferentes dos observados em condição intermitente de radiação. A irradiação contínua causa um aumento na temperatura do sistema, que tende a diminuir o teor de umidade das amostras. Se as lâmpadas forem desligadas periodicamente, haverá a oportunidade para reposição dessa umidade (FELLER, 1995).

O ciclo escuro na câmara UV promove a difusão das moléculas de água e oxigênio em maiores profundidades da massa polimérica, devido à sua deposição na superfície do material por longos períodos (FELLER, 1995). Como dito anteriormente, a presença de água entre as macromoléculas atua como plastificante do polímero diminuindo a sua Tg e favorece a difusão de oxigênio, que são condições adequadas ao processo degradativo no PET. Todavia, a presença da radiação em tempo integral na câmara de intemperismo WO, favorece o consumo imediato dessas moléculas, atenuando sua penetração no interior do revestimento.

Uma outra maneira pela qual as condições alternadas de luz e escuro na câmara de radiação UV podem afetar o comportamento do PET, está relacionado à expansão e à contração do material, cuja condição de fadiga beneficia a cisão das cadeias (FELLER, 1995).

Efeito sinérgico: A ação conjunta desses fatores merece destaque nas degradações simuladas do revestimento de PET-PC, uma vez que a performance de polímeros submetidos ao intemperismo em ambiente natural se manifesta através do efeito sinérgico da exposição à temperatura, umidade, intensidade de radiação UV e luz visível, entre outras condições.

Após decorrido os tempos de envelhecimento acelerado propostos, as superfícies expostas às condições de intemperismo artificial foram analisadas microscopicamente, de forma a monitorar suas mudanças morfológicas. As imagens exibiram descontinuidades superficiais decorrentes da ruptura das ligações interatômicas provenientes da degradação dos revestimentos.

A avaliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra que, antes da exposição, o aspecto superficial do revestimento de PET apresentava-se uniforme e coeso, com ausência de irregularidades morfológicas consideráveis e sem trincas (Figura 4.9). Contudo, após a exposição aos envelhecimentos propostos, a camada superficial do polímero desenvolveu microtrincas de aspecto frágil, ou seja, com ausência de deformações plásticas. Essas evidências são o resultado de uma extensa reestruturação da superfície causada inicialmente pela irradiação do PET. Esse tipo de morfologia também foi citado nos trabalhos de Day e Wiles (1972a) e Fehine et al. (2004).

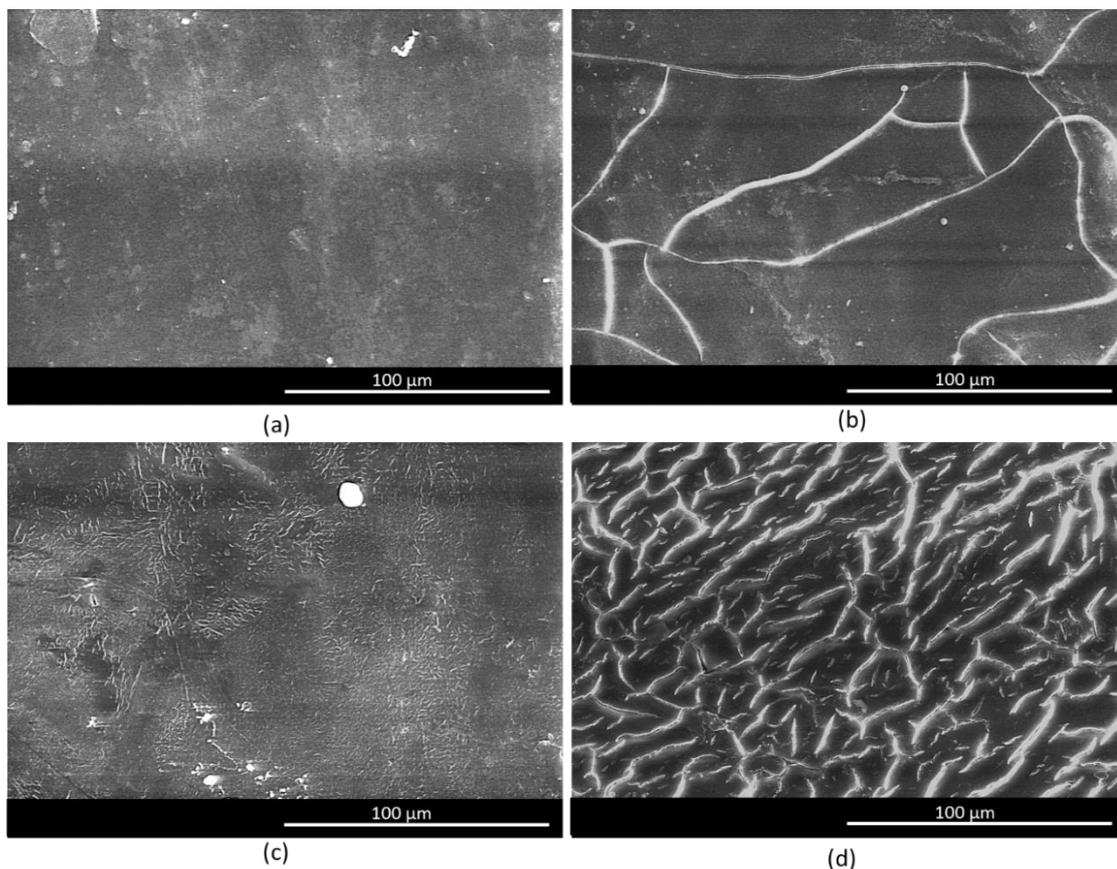


Figura 4.9 - Micrografias por MEV da morfologia superficial das amostras de revestimento de PET, em magnitude de 1000 vezes, antes do intemperismo (a), após 400 h de exposição UV (b), após 400 h de exposição WO (c) após 1500 h de exposição WO (d).

Durante a exposição à radiação na câmara UV, as imagens ao MEV mostram que a superfície dos revestimentos apresenta uma alta densidade de microtrincas, cuja formação é um indicador da fotodegradação superficial do material. O filme polimérico em processo de degradação tende a tornar-se quebradiço e a desenvolvê-las na sua superfície (EDGE et. al., 1991). A propagação das microtrincas pode levar à formação de trincas maiores, o que afetará diretamente nas propriedades físicas do revestimento a longo prazo. A magnitude da modificação da superfície pode indicar a extensão da degradação e a iminência de falha mecânica.

O maior tamanho das microtrincas observadas ao longo das 400 h em câmara de radiação UV quando comparados às primeiras 400 h do ensaio em câmara de WO, pode ser justificada pela maior energia atuante na irradiação do PET-PC e pela intermitência da radiação na câmara UV, cuja condição além de promover maior degradação do material, também é favorável para ação conjunta das moléculas de água no acúmulo de tensão nas extremidades das trincas, aumentando assim, sua dimensão. Além disso, a absorção e a dessorção de umidade nos períodos de luz e escuro na câmara UV, causa flutuação de expansão e contração volumétrica das regiões absorvedoras, principalmente na camada superficial na interface com as camadas hidratadas subjacentes, gerando um estado de tensão que pode causar mais degradação e culminar em mais fraturas. Fachine, Souto-Maior e Rabello, (2002) destacam que a cristalinidade aumentada na superfície do PET-PC, principalmente após o envelhecimento em câmara UV, também resulta em contração nesta região que, eventualmente, causa trincas espontâneas no material.

Outro fator coadjuvante para a menor intensidade de formação de microtrincas no ensaio em câmara WO é a penetração de radiação de menor energia em maior profundidade do revestimento, conforme citado por alguns autores (DE PAOLI, 2008; FELLER, 1995), que causa danos de menor intensidade na sua superfície, cujas dimensões significativas serão observadas apenas após os maiores tempos de envelhecimento.

4.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento diante da fotodegradação do revestimento de poli(tereftalato de etileno) em aço carbono, obtido a partir da moagem e prensagem a quente de garrafas PET-PC, foi avaliado neste trabalho sob condições de radiação em comprimentos de onda da luz UV, e sob o efeito sinérgico da exposição em diferentes condições ambientais.

Os estudos de envelhecimento acelerado mostraram a atuação dos dois principais processos de clivagem fotolítica no PET, a fotólise e a foto oxidação. A fotólise foi descrita através das reações de clivagem Norrish Tipo I e Norrish Tipo II, podendo ocorrer tanto na presença quanto na ausência de oxigênio. A foto oxidação também atua nos anéis aromáticos ou nas unidades de glicol.

O aumento da formação do isômero conformacional trans das unidades de glicol foi claramente notado pelas mudanças ocorridas nos espectros de ATR-FTIR da superfície dos revestimentos após ação do intemperismo artificial em ambos envelhecimentos. As micrografias ao MEV exibiram a formação de microtrincas superficiais, que podem progredir para a formação de trincas maiores a longo prazo, afetando diretamente as propriedades físicas do revestimento.

A fotodegradação simulada na câmara UV, cuja maior concentração de radiação está na faixa UV-B, ocorre essencialmente na superfície dos revestimentos de PET-PC, devido às fortes características de absorção ultravioleta do PET nesta faixa de comprimento de onda (λ crítico do PET $\sim 310 \text{ nm}$) e à dificuldade de difusão do oxigênio em camadas mais profundas. Além disso, a umidade absorvida, principalmente durante o período de escuro, atua como promotora da formação de trincas no material devido às tensões de dilatação/contração da evaporação da água da superfície durante o período de luz e de variação de temperatura. Tal afirmativa é sustentada pelo maior tamanho das trincas em menores tempos de ensaio exibidas ao MEV, e também pelas alterações verificadas no espectro de ATR-FTIR, como o surgimento de uma banda na região de 1685 cm^{-1} inerente à formação do monômero do ácido tereftálico devido à cisão do polímero em suas unidades monoméricas, e o surgimento da banda em 940 cm^{-1} referente à formação de novos grupos vinila.

Contudo, em condições de maiores comprimentos de onda, como ensaiado na câmara WO, na qual a maior concentração de radiação está na faixa UV-A, a energia

irradiada tem menor potencial causador de fotólise no PET. Apesar disso, o maior período de exposição à radiação e às variações de intempéries, além da possível presença de contaminantes no material reciclado, já propiciam um ambiente de susceptibilidade degradativa para as macromoléculas do PET, como pode ser visto pelas alterações conformacionais ao FTIR e pelas microtrincas no revestimento, que aumentam consideravelmente com o tempo de exposição ao intemperismo simulado.

A fragilidade do revestimento de PET-PC, diante das condições de avaliação estudadas, evidencia a necessidade de implementação de estratégias de adequação do material para aplicação como revestimento em aço carbono, principalmente em revestimento de componentes automotivos que são constantemente expostos à condições de intemperismo natural. Uma técnica possível de ser estudada seria a incorporação de um conjunto de aditivos estabilizantes e/ou fotoestabilizantes à massa polimérica (antioxidantes, absorvedores de radiação UV, filtros de luz em comprimentos de onda específicos, entre outros), que sejam capazes de retardar o processo de degradação do PET e resultem em boa proteção e baixo custo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS - GERAL

A predisposição à degradação das propriedades de componentes confeccionados em materiais poliméricos deve ser estudada e compreendida previamente ao desenvolvimento do produto, ainda na etapa de design do projeto e escolha do material. Os requisitos mínimos de síntese do material até as condições de uso do produto final devem ser bem monitorados, para prever e controlar a sua performance final, além de reduzir consideravelmente a probabilidade e a frequência de falhas inesperadas, inclusive em condições de serviço mais severas.

- A escassez de domínio do comportamento do material policarbonato injetado em lentes de faróis, que são posteriormente montados em veículos automotivos, levou o produto final à exposição a condições agressivas que degradaram mecanicamente os faróis. Tais condições extremas culminaram na formação de rupturas nas lentes, gerando prejuízos tanto financeiros quanto de confiabilidade do produto. O estudo de caso das rupturas das lentes apontou que as trincas são causadas pela ação de um ou mais dos mecanismos de ruptura citados: fluência, *Environmental Stress Cracking* (ESC) e estresse térmico. Tais mecanismos são causados pelo alívio de tensão nos segmentos moleculares do PC, após serem submetidos à uma condição crítica.
 - A ruptura por fluência foi atestada quando as lentes dos faróis novos exibiram trincas logo após o teste de tensoativo proposto. O resultado indica a permanência de uma carga atuante sobre a lente por um determinado período de tempo, cuja intensidade imposta é sempre inferior à tensão de escoamento do material PC. A origem das tensões nas macromoléculas do PC pode ocorrer devido à tensão residual na lente, imposição de carga nas lentes quando fixadas à carcaça do farol, ou quando o farol é montado no veículo.
 - A ruptura por *Environmental Stress Cracking* (ESC) nas lentes é corroborada pela fotodegradação do filme acrílico protetivo dos faróis usados, que causa a perda da integridade do revestimento e reduz sua ação protetora, expondo a lente ao intemperismo e aos possíveis

agentes causadores do ESC (soluções de limpeza, como álcool ou água).

- A ruptura devido ao estresse térmico ocorre por exposição da lente à condição de formação de gradientes de temperatura durante o funcionamento da lâmpada. O aquecimento heterogêneo da superfície interna central da lente, em temperaturas próximas à T_g do PC, seguido por qualquer resfriamento rápido na superfície externa da lente causado pelas condições de uso e intemperismo, favorecem à formação de tração e trinca nas peças.

Além de possíveis soluções relacionadas à matéria prima, a concepção de um design que acomode a lente em uma distância resistente à fonte de luz, ou o emprego de um material com maior resistência mecânica e térmica, são premissas que permitiriam reduzir consideravelmente a probabilidade da ocorrência de trincas.

- O segundo estudo, no qual foi realizada a avaliação da performance do revestimento de PET-PC, ocorreu ainda na etapa de desenvolvimento do novo produto. O revestimento demonstrou fragilidade diante das condições de intemperismo acelerado propostas. Tanto a simulação ao envelhecimento em câmara UV, quanto o envelhecimento em câmara WO implicaram na degradação do revestimento, manifestada pela formação de isômeros conformacionais trans ao FTIR-ATR e pela formação de microtrincas na superfície, exibidas nas micrografias obtidas por MEV.

Os dois principais mecanismos atuantes na degradação dos revestimentos foram identificados com a fotólise e a foto oxidação do PET, além do efeito sinérgico de ambos. A fotólise foi descrita através das reações de clivagem Norrish Tipo I e Norrish Tipo II. Os resultados evidenciaram que o envelhecimento simulado na câmara UV, cuja maior concentração de radiação está na faixa UV-B, atua mais vigorosamente sobre o PET, devido às maiores energias contidas na radiação de teste. Além disso, o revestimento sob tal condição desenvolveu maior tamanho de trincas, em menores tempos de ensaio, e exibiu formação de bandas ao FTIR-ATR representativas de formação de produtos de degradação da macromolécula do PET.

Diante das condições de avaliação estudadas, fica evidenciada a necessidade de implementação de estratégias de adequação do material polimérico para aplicação como revestimento de chapas de aço carbono, como por exemplo a inserção de estabilizantes e absorvedores da radiação ultravioleta, que combinem boa proteção e baixo custo. O revestimento aditivado de forma adequada poderia, portanto, ser exposto em condições extremas de intempéries, de maneira a obter bons resultados como filme protetivo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo do comportamento dos faróis frente às diferentes condições de esforços de tensão propositalmente inseridos no componente;

Avaliação da aditivação do policarbonato para emprego em faróis de milha, com design e dimensional críticos;

Aditivação do revestimento de PET-PC com diferentes cargas de estabilização;

Avaliação do revestimento PET-PC com aditivos diante das condições críticas de trabalho, como a exposição ao intemperismo natural;

Avaliação de alterações de cor, resistência ao desgaste, atrito e batida de pedra do revestimento de PET-PC;

Utilização de microscopia com luz polarizada para acompanhamento e compreensão do aparecimento de fratura em faróis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FRANKEL, G. S.; BRIAN, D. B.; ZIMMERMAN, J. AFM Scratching for Adhesion Studies of Thin Polymer Coatings on Steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26:10-11, 1591-1609, 2012.

AKBAY, I. K.; ÖZDEMİR, T. Monomer migration and degradation of polycarbonate via UV-C irradiation within aquatic and atmospheric environments. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53(6), 340-345, 2016.

AL-AZZAWI, F. Degradation Studies on Recycled Polyethylene Terephthalate. Doctoral teses, London Metropolitan University, 2015.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; MOHAMMADIAN, M.; JONES, K. Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 43(2), pp.229-237, 1994.

ALLEN, N. S.; EDGE, M.; ORTEGA, A.; SANDOVAL, G.; LIAUW, C. M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MCINTYRE, R. B. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer degradation and stability*, 85(3), pp.927-946, 2004.

ALPERSTEIN, D.; KNANI, D.; BORCHMANN, N.; SPEKOWIUS, M.; HOPMANN, C. Prediction of environmental stress cracking in polycarbonate by molecular modeling. *Polymers for advanced technologies*, 25(12), 1433-1438, 2014.

AL-SABAGH, A. M.; YEHIA, F. Z.; ESHAQ, G.; RABIE, A. M.; ELMETWALLY, A. E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), pp.53-64, 2016.

AL-SAIDI, L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the

time-dependence of stress at constant strains. *Polym. Degrad. Stab.*, 82, 451-461, 2003.

ANDENA, L.; CASTELLANI, L.; CASTIGLIONI, A.; MENDOGNI, A.; RINK, M.; SACCHETTI, F. Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. *Engineering Fracture Mechanics*, 101, 33-46, 2013.

ANDRADY, A. L. Wavelength sensitivity in polymer photodegradation. In *Polymer Analysis Polymer Physics*, pp. 47-94, Springer, Berlin, Heidelberg, 1997.

ANGELINI, J. M. G. Estudo de Tensão e Deformação em Policarbonato Moldados por Injeção. 1999. 122 f. Tese doutorado, UNICAMP, Campinas, 1999.

ANGHELONE, M.; JEMBRIH-SIMBÜRGER, D.; PINTUS, V.; & SCHREINER, M. Photostability and influence of phthalocyanine pigments on the photodegradation of acrylic paints under accelerated solar radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 146, 13-23, 2017.

ARAUJO, M. D. F. A. D. S.; LINS, V. D. F.; PASA, V. M.; FONSECA, C. G. Infrared spectroscopy study of photodegradation of polymer modified asphalt binder. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 3275-3281, 2012.

ARNOLD, J.C. Craze initiation during the environmental stress cracking of polymers. *Journal of Materials Science*, 30, 655-660, 1995a.

ARNOLD, J.C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. *Materials Science and Engineering: A*, v197, Issue 1, 119-124, 1995b.

ASM INTERNATIONAL, Characterization and failure analysis of plastics, ASM International, Michigan University, 2003.

ASSADI, R.; COLIN, X.; VERDU, J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer*, 45(13), 4403-4412, 2004.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41, 2005.

BARLETTA, M.; PUOPOLO, M.; RUBINO G.; TAGLIAFERRI, V.; VESCO, S. Hard transparent coatings on thermoplastic polycarbonate, *Prog. Org. Coat.*, 90, 178-186, 2016.

BASTIDA, S.; EGUIAZABAL, J. I.; NAZABAL, J. The VICAT softening temperature as a method to assess the phase behaviour of amorphous polymer blends. *Polym. Test.*, 12, 233-242, 1993.

BAUWENS-CROWET, C.; BAUWENS, J.C. Annealing of rejuvenated polycarbonate. *Polymer*, 28, Issue 11, 1863-1868, 1987.

BEGUM, S. A.; RANE, A. V.; KANNY, K. Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry. *Compatibilization of Polymer Blends*, 563-593, 2020.

BERTOLDO, M.; LABARDI, M.; ROTELLA, C.; CAPACCIOLI, S. Enhanced crystallization kinetics in poly(ethylene terephthalate) thin films evidenced by infrared spectroscopy. *Polymer*, 51(16), 3660-3668, 2010.

BLAIS, P.; DAY, M.; WILES, D. M. Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). IV. Surface Changes. *Journal of Applied Polymer Science*, v.17, 1895-1907, 1973.

BOEHM, N. Quantitative comonomer analysis of polyacrylates via IR spectroscopy. *Adhesives & Sealants Industry*, BNP Media, 2012. HighBeam Research, 19 Jan. 2018 <<https://www.highbeam.com>>.

BRADLEY, N.; HORA, J.; HALL, C.; EVANS, D.; CHARRAULT, E. Influence of post-deposition moisture uptake in polycarbonate on thin film's residual stress short term evolution. *Surf. Coat. Technol.*, 294, 2010-214, 2016.

BRANCO, J. R. T.; CAMPOS, S. R. V.; DUARTE, L. T.; LINS, V. D. F. C. Combustion thermal sprayed recycled poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, 92(5), 3159-3166, 2004.

BRANCO, J. R. T.; CAMPOS, S. V. Wear behavior of thermally sprayed PET. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 476-481, 1999.

BRUCKMAN, L. S.; WHEELER, N. R.; KIDD, I. V.; SUN, J.; FRENCH, R. H. Photovoltaic lifetime and degradation science statistical pathway development: acrylic degradation. In *Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems VI*, Vol. 8825, p. 88250D. International Society for Optics and Photonics, 2013.

CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: an introduction*. 9th ed., New York, Wiley, 2010.

CAMERA, K. L.; WENNING, B.; LAL A.; OBER, C. K. Transient materials from thermally-sensitive polycarbonates and polycarbonate nanocomposites. *Polymer*, 101, 59-66, 2016.

CARINA, K. K.; TENNA, B. N.; AFSHIN, G.; PETER, K.; CHARLES, M. H.; KRISTOFFER, A. ESC resistance of commercial grade polycarbonates during exposure to butter and related chemicals. *Polymer Degradation and Stability*, 93, Issue 8, 1486-1495, 2008.

CHAI SUPAKITSIN, M.; CHAIRAT-UTAI, P.; JARUSIRIPOT, C. Degradation of polyethylene terephthalate bottles after long sunlight exposure. *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 41 (2), 259-264, 2019.

CHEN, Z.; HAY, J. N.; JENKINS, M. J. FTIR spectroscopic analysis of poly (ethylene terephthalate) on crystallization. *European Polymer Journal*, 48(9), pp.1586-1610, 2012.

CHIANTORE, O.; LAZZARI, M. Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers, *Polymer*, 42, 17-27, 2001.

CHIANTORE, O.; TROSSARELLI, L.; LAZZARI, M. Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*, 41(5), 1657-1668, 2000.

CHRISTENSEN, P. A.; DILKS, A.; EGERTON, T. A.; TEMPERLEY, J. Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint Part I. The UV degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide. *Journal of Materials Science*, 34(23), 5689-5700, 1999.

COLE, K.C.; GUEVREMONT, J.; AJJI, A.; DUMOULIN, M.M. Characterization of surface orientation in poly (ethylene terephthalate) by front-surface reflection infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 48(12), pp.1513-1521, 1994.

COLLIN, S.; BUSSIÈRE, P. O.; THÉRIAS, S.; LAMBERT, J. M.; PERDEREAU, J.; GARDETTE, J. L. Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate. *Polymer degradation and stability*, 97(11), 2284-2293, 2012.

CORTI, H.; FERNÁNDEZ-PRINI, R.; GÓMEZ, D. Protective organic coatings: Membrane properties and performance. *Progress in Organic Coatings*, V10, Issue 1, Pages 5-33, 1982.

CURTI, P. S.; RUVOLO F. A. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino: influência da velocidade de agitação. *Polímeros*, 16(4), 276-285, 2006.

DAI, Z.; GAO, Y.; LIU, L.; PÖTSCHKE, P.; YANG, J.; ZHANG, Z. Creep-resistant behavior of MWCNT-polycarbonate melt spun nanocomposite fibers at elevated temperature. *Polymer*, 54, 3723-3729, 2013.

DAY, M.; WILES, D. M. Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate). I. Irradiation experiments with the xenon and carbon arc. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(1), pp.175-189, 1972a.

DAY, M.; WILES, D.M. Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate). II. Effect of wavelength and environment on the decomposition process. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(1), pp.191-202, 1972b.

DAY, M.; WILES, D.M. Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate). III. Determination of decomposition products and reaction mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(1), pp.203-215, 1972c.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Artliber Editora, São Paulo, 286p, 2008.

DECKER, C.; ZAHOUILY, K. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 64(2), 293-304, 1999.

DIEPENS, M.; GIJSMAN, P. Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 34-38, 2009.

DIEPENS, M., & GIJSMAN, P. Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate. *Polymer degradation and Stability*, 96(4), 649-652, 2011.

DIMITROV, N.; KREHULA, L. K.; SIROCIC, A. P.; MURGIC, Z. H. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 972-979, 2013.

DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M.; RUVOLO FILHO, A. C. Despolimerização do poli (tereftalato de etileno)-PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18(4), 334-340, 2008

DOSSOU, D.; AZARI, Z.; PLUVINAGE, G. A strain-energy-density-based lifetime prediction model for notched specimens: polycarbonate under thermal fatigue. *Strength Mater*, 30: 582, 1998.

DUARTE, L. T.; LINS, V. F. C.; MARIANO, C.; BRANCO, J. R. T.; COLLARES, M. P.; GALERY, R. Recobrimentos de poli (tereftalato de etileno) depositados em aço por aspersão térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, 3, 198-204, 2003.

DUARTE, L. T.; PAULA, E. M.; BRANCO, J. R. T.; LINS, V. D. F. C. Production and characterization of thermally sprayed polyethylene terephthalate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 182, 261-267, 2004.

DUBELLEY, F.; PLANES, E.; BAS, C.; PONS, E.; YRIEIX, B.; FLANDIN, L. The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer. *European Polymer Journal*, 87, pp.1-13, 2017.

DURANTE, M.; FORMISANO, A.; LAMBIASE, F. Incremental forming of polycarbonate sheets. *J. Mater. Process. Technol.*, 253, 57-63, 2018.

EDGE, M.; HAYES, M.; MOHAMMADIAN, M.; ALLEN, N. S.; JEWITT, T. S. Aspects of poly (ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polym Degrad Stab* 32, 131-153, 1991.

EDGE, M.; WILES, R.; ALLEN, N. S.; MCDONALD, W. A.; MORTLOCK, S. V. Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters - I: Yellowing of poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, Issue 2, Pages 141-151, 1996.

ENGELS, T. A.; VAN BREEMEN, L. C.; GOVAERT, L. E.; MEIJER, H. E. Predicting the long term mechanical performance of polycarbonate from thermal history during injection molding. *Macromol. Mater. Eng.*, 294, 829-838, 2009.

EZRIN M. *Plastics Failure Guide: Cause and Prevention. Plastics Technology*, Vol.50 (11), p.82, 2004. ISBN: 1-56990-184-8

EZRIN M.; LAVIGNE G. Unexpected and unusual failures of polymeric materials. *Engineering Failure Analysis* 14, pag 1153-1165, 2007.

FAGERBURG, D. R.; CLAUBERG, H. Photodegradation of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene/1,4-Cyclohexylenedimethylene Terephthalate). *Wiley Series in Polymer Science, Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, 609-641, 2004.

FAZENDA, J. M. R. (coordenador), *Tintas & Vernizes - Ciências e Tecnologia. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas*, 3a ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2005.

FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; MAIOR, R. S.; CATALANI, L. H. Surface characterization of photodegraded poly (ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer*, 45(7), pp.2303-2308, 2004.

FECHINE, G. J. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; RABELLO, M. S. Structural changes during photodegradation of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Materials Science*, 37(23), pp.4979-4984, 2002.

FEI, L.; XIANHU, L.; CHUNGUANG, S.; JIAOXIA, Z.; CHANGYU, S.; ZHANHU, G. Micromechanical analysis of molecular orientation in high-temperature creep of polycarbonate. *Materials and Design*, 144, 25-31, 2018.

FELDMAN D. *Polymer Weathering: Photo-Oxidation. Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 10, No. 4, October; 2002.

FELLER, R. L. Accelerated aging: photochemical and thermal aspects. Research in Conservation, Getty Publications, 1995.

FERREIRA, M.M.; LINS, V.D.F.C. Failure in automobile headlight lenses. Engineering Failure Analysis, 104, pp.844-855, 2019.

GARDETTE, J.; COLIN, A.; TRIVIS, S.; GERMAN, S.; THERIAS, S. Impact of photooxidative degradation on the oxygen permeability of poly(ethylene terephthalate). Polymer Degradation and Stability, Vol103, Pages 35-41, 2014.

GEYER, B.; LORENZ, G.; KANDELBAUER, A. Recycling of poly (ethylene terephthalate) - A review focusing on chemical methods. Express Polymer Letters, 10, 559-586, 2016.

GOK, A.; NGENDAHIMANA, D. K.; FAGERHOLM, C. L.; FRENCH, R. H.; SUN, J.; BRUCKMAN, L. S. Predictive models of poly (ethylene-terephthalate) film degradation under multi-factor accelerated weathering exposures. PloS one, 12, 5, 2017.

GOK, A.; FAGERHOLM, C. L.; FRENCH, R. H.; BRUCKMAN, L. S. Temporal evolution and pathway models of poly (ethylene-terephthalate) degradation under multi-factor accelerated weathering exposures. PloS one, 14(2), 2019.

GOK, A.; FAGERHOLM, C. L.; GORDON, D. A.; BRUCKMAN, L. S.; FRENCH, R. H. Degradation of poly (ethylene terephthalate) under accelerated weathering exposures. In 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) (pp. 1-6), IEEE, 2015.

GORDON, D.A.; ZHAN, Z.; BRUCKMAN, L.S. Characterizing the weathering induced degradation of Poly (ethylene-terephthalate) using PARAFAC modeling of fluorescence spectra. Polymer degradation and stability, 161, pp.85-94, 2019.

GUEVARA-MORALES, A.; FIGUEROA-LOPEZ, U. Residual stresses in injection molded products. J. Mater. Sci., 49, 2014.

HANKS, M.L. Failures due to product changes: the importance of performance testing when making product modifications. *J Fail. Anal. and Preven.*, 9:499-503, 2009.

HANSEN, C. M. On predicting environmental stress cracking in polymers. *Polymer degradation and stability*, 77(1), 43-53, 2002.

HAREESH, K., PANDEY, A. K., SANGAPPA, Y., BHAT, R., VENKATARAMAN, A., & SANJEEV, G. Changes in the properties of Lexan polycarbonate by UV irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 295, 61-68, 2013.

HASTENBERG, C. H.; WILDERVANCK, P. C.; LEENEN, A. J.; SCHENNINK, G. G. The measurement of thermal stress distributions along the flow path in injection molded flat plates. *Polym. Eng. Sci.*, 32, 506-515, 1992.

HAYES, M.; EDWARDS, D.; SHAH, A. *Fractography in failure analysis of polymers*. William Andrew, 227 p., 2015.

HEMAIS C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.

HO, C.H.; VU-KHANH, T. Physical aging and time - temperature behavior concerning fracture performance of polycarbonate. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 41, Issues 1-3, 103-114, 2004.

HORNE, F. J.; LIGGAT, J. J.; MACDONALD, W. A.; SANKEY, S. W. Photooxidation of poly (ethylene terephthalate) films intended for photovoltaic backsheets. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48623, 2020.

HOU, L.; BI, S.; ZHAO, H.; XU, Y.; MU, Y.; LU, Y. Electroless plating Cu-Co-P polyalloy on UV/ozonolysis irradiated polyethylene terephthalate film and its corrosion resistance. *Applied Surface Science*, 403, 248-259, 2017.

HUTCHINSON, J. M.; SMITH, S.; HORNE, B.; GOURLAY, G. M. Physical aging of polycarbonate: enthalpy relaxation, creep response, and yielding behavior. *Macromolecules*, 32, 15, 5046-5061, 1999.

IKESHIMA, D.; MATSUZAKI, A.; NAGAKURA, T. Nonlinear creep deformation of polycarbonate at high stress level: experimental investigation and finite element modeling. *J. of Materi. Eng. and Perform*, 28: 1612, 2019.

JANKOVIC, J.; OGLE, B. R.; ZONTEK, T. L.; BIEGALSKI, M. D.; WELLS, T. M. Suitability of polycarbonate safety glasses for UV laser eye protection. *J. Chem. Health Saf.*, 23, 29-33, 2016.

JANSEN, J. A. Characterization of Plastics in Failure Analysis. *ASM Handbook Volume II. Failure Analysis and Prevention*, ASM International, pg. 437-459, 2002.

JANSEN, J. A. Understanding creep failure of plastics. The Madison Group, Madison, Wisconsin, USA, *Plastics Engineering*, 2015.

JANSEN, J. A. Environmental Stress Cracking - The Plastic Killer. *Advanced Materials & Processes*, p. 50-3. 2004.

JANSEN, J. A. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers, *Mater. Sci. Eng.: A* 197, 119-124, 1995.

JANSEN, J. A.; NEMEC, J. Creep rupture failure under conditions of static strain. 72nd Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, ANTEC, 2014.

JANSEN, J. A.; TECHNIMET, S. Fractographic characterization of polycarbonate failure modes. In *ANTEC-CONFERENCE PROCEEDINGS*, Vol. 3, pp. 4094-4099, 2004.

JEFFCOATE, C.S.; WOCKEN, T.L.; BIERWAGEN, G.P. Electrochemical assessment of spray-applied thermoplastic coating barrier properties. *J. of Materi Eng and Perform* 6, 417-420, 1997.

JORIK, S.; LION, A.; JOHLITZ, M. Design of the novel tensile creep experimental setup, characterisation and description of the long-term creep performance of polycarbonate. *Polymer Testing*, 75, 151-158, 2019.

KAMALUDIN, M. A.; PATEL, Y.; BLACKMAN, B. R. K.; WILLIAMS J. G. Fracture mechanics testing for environmental stress cracking in thermoplastics. *Procedia Structural Integrity*, 2, 227-234, 2016.

KAMALUDIN, M. A.; PATEL, Y.; WILLIAMS, J. G.; BLACKMAN, B. R. K. A fracture mechanics approach to characterising the environmental stress cracking behaviour of thermoplastics. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 92, 373-380, 2017.

KAUSAR, A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 34(1), 60-97, 2018.

KAWAMURA, C.; ITO, K.; NISHIDA, R.; YOSHIHARA, I.; NUMA, N. Coating resins synthesized from recycled PET. *Progress in Organic Coatings*, 45, 185-191, 2002.

KJELLANDER, C. K.; NIELSEN, T. B.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; KINGSHOTT, P.; HANSEN, C. M.; ALMDAL, K. ESC resistance of commercial grade polycarbonates during exposure to butter and related chemicals. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8), 1486-1495, 2008.

KIROV, K. R.; ASSENDER, H. E. Quantitative ATR-IR Analysis of Anisotropic Polymer Films: Surface Structure of Commercial PET. *Macromolecules*, 38(22), 9258-9265, 2005.

KOCKOTT, D. Natural and artificial weathering of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 25(2-4), pp.181-208, 1989.

KUVSHINNIKOVA, O.; BOVEN, G.; PICKETT, J. E. Weathering of aromatic engineering thermoplastics: Comparison of outdoor and xenon arc exposures. *Polymer degradation and stability*, 160, pp.177-194, 2019.

LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate): a kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*, 46(3), pp.319-324, 1994.

LEE, B. Y.; PARK, J. Y.; KIM, Y. C. Effect of polycarbonate structure and reduction time on graphene oxide dispersion. *Polym. Adv. Technol.*, 26, 2015.

LEE, J. H.; LIM, K. S.; HAHM, W. G.; KIM, S. H. Properties of recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) blend fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), pp.1250-1256, 2013.

LEGRAND, D. G.; BENDER, J. T. Handbook of polycarbonate science and technology. *Plastics Engineering*, New York, CRC Press, 1999.

LIANG, C.Y.; KRIMM, S. Infrared spectra of high polymers: Part IX. Polyethylene terephthalate. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 3(1-6), pp.554-574, 1959.

LIN, L.; SCHLARF, A.K. A study on environmental stress cracking in nano-SiO₂-filled polycarbonate. *J Mater Sci* 47: 6614-6620, 2012.

LOPES, D.G. Avaliação das tensões residuais na montagem de conectores em armaduras de tração de dutos flexíveis. *Dissertação (Mestrado)*, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2013.

LOPEZ, M. D.; PERNAS, A. I. A.; LOPEZ, M. J. A.; LATORRE, A.L.; VILARINO, J. L. L. RODRIGUEZ, M. V. G. Assessing changes on poly (ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 884-894, 2014.

MACÍAS, C.; MEZA O.; PÉREZ E. Relaxation of residual stresses in plastic cover lenses with applications in the injection molding process. *Eng. Fail. Anal.*, 57, 490-498, 2015.

MAGNIER, A.; SCHOLTES, B.; NIENDORF, T. On the reliability of residual stress measurements in polycarbonate samples by the hole drilling method. *Polymer Testing*, 71, 2018.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. *Polímeros*, 12(1), 34-40, 2002.

MARJOLEIN DIEPENS, PIETER GIJSMAN, Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol A polycarbonate, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 34-38, 2009.

MASMOUDI, F.; FENOUILLOT, F.; MEHRI, A.; JAZIRI, M.; AMMAR, E. Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET). *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 2018.

MASSA, C. A.; CAPACCIOLI, S.; MANARITI, A.; BERTOLDO, M. Study of the cold crystallization of poly(ethylene terephthalate) at the air interface by ATR spectroscopy. *European Polymer Journal*, 60, 286-296, 2014.

MATLI, S. R.; KRISHNAMURTHI, R. Photoelastic study on the effect of flow induced residual stresses on fracture parameters. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 85, Part B, 320-327, 2016.

MAY, C.; WATLING, J. The development of analytical and interpretational protocols to facilitate the provenance establishment of polycarbonate headlamp lens material. *Journal of Forensic Sciences*, 56(S1), S47-S57, 2011.

MELO, M. J.; BRACCI, S.; CAMAITI, M.; CHIANTORE, O.; PIACENTI, F. Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer degradation and stability*, 66(1), 23-30, 1999.

MIRABEDINI, S. M.; KIAMANESHB, A, A. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating. *Prog Org Coat.*, 76, 1625-1632, 2013.

NAIT, A. L. K.; COLIN, X.; BERGERET, A. Kinetic analysis and modeling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 236-246, 2011.

NAMHATA, S. P.; SANTOLINI, L.; LOCATI, G. Rationalisation of VICAT softening point measurements. *Polym. Test.*, 9, 75-89, 1990.

NATU, A.; LOFGREN, E.; JABARIN, S. Effect of morphology on barrier properties of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 45: 400-409, 2005.

NICHOLS, M.E.; PETERS, C.A. The effect of weathering on the fracture energy of hardcoats over polycarbonate, *Polym. Degrad. Stab.*, 75, 439-446, 2002.

NIEMCZYK, A.; DZIUBEK, K.; GRZYMEK, M. CZAJA, K. Accelerated laboratory weathering of polypropylene composites filled with synthetic silicon-based compounds. *Polymer Degradation and Stability*, V 161, Pages 30-38, 2019.

NOMAI, J.; SCHLARB, A. K. Environmental stress cracking (ESC) resistance of polycarbonate/SiO₂ nanocomposites in different media. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 43, 2017.

NUNES, R. A. X.; COSTA, V.C.; CALADO, V. M. A.; BRANCO, J. R. T. Wear, friction, and microhardness of a thermal sprayed PET: poly (ethylene terephthalate) coating. *Materials Research*, V.12(2), 121-125, 2009.

OGANDO, J. Breaking the glass barrier: after 10 years in development, new coating and processing technologies have paved the way for plastic car windows. *Design News*, vol. 58, n°15, p. 93, 2003.

OHDE, Y.; OKAMOTO, H. The effect of surfactant solutions on the growth rate of environmental stress cracking of low-density polyethylene. *Journal of Materials Science*, 15(6), 1539-1546, 1980.

OKU, A.; HU, L. C.; YAMADA, E. Alkali decomposition of poly(ethylene terephthalate) with sodium hydroxide in nonaqueous ethylene glycol: A study on recycling of terephthalic acid and ethylene glycol. *J. Appl. Polym. Sci.*, 63: 595-601, 1997.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 572-606, 2018.

PAVEL, H.; MARTIN, Š.; ANDREAS, F.; LUBOŠ, N.; JAROSLAV, K.; GERALD, P. The effect of residual stress on polymer pipe lifetime. *Engineering Fracture Mechanics*, 108, 98-108, 2013.

PHILIP, M.; AL-AZZAWI, F. Effects of Natural and Artificial Weathering on the Physical Properties of Recycled Poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymers and the Environment*, 26(8), pp.3139-3148, 2018.

PICKETT, J. E. Influence of photo-Fries reaction products on the photodegradation of bisphenol-A polycarbonate. *Polymer degradation and stability*, 96(12), 2253-2265, 2011.

PICKETT, J. E.; MOORE, J. E. Photodegradation of UV screeners. *Polymer Degradation and Stability*, 42(3), pp.231-244, 1993.

PILAND, S. G.; GOULD, T. E.; JESUNATHADAS, M.; WIGGINS, J. S.; MCNAIR, O.; CASWELL, S. V. Protective Helmets in Sports. *Materials in Sports Equipment*, 71-121, 2019.

PINTUS, V.; SCHREINER, M. Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(9), 2961-2976, 2011.

PINTUS, V.; WEI, S.; SCHREINER, M. Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments. *Microchemical Journal*, 124, 949-961, 2016.

POURHASHEM, S.; GHASEMY, E.; RASHIDI, A.; VAEZI, M. R. A review on application of carbon nanostructures as nanofiller in corrosion-resistant organic coatings. *J. Coat. Technol. Res.*, 17 (1) 19-55, 2020.

QAISER, A. A.; PRICE, J. Estimation of long-term creep behavior of polycarbonate by stress-time superposition and effects of physical aging. *Mech Time-Depend Mater*, 15: 41, 2011.

QAYYUM, M. M.; WHITE, J. R. The effect of weathering on residual stresses and mechanical properties in injection-moulded semi-crystalline polymers. *J Mater Sci.*, 21: 2391, 1986.

RABELLO M. S. Aditivaco de polímeros. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2000.

RAMAN, A.; FARRIS, R. J.; LESSER, A. J. Effect of stress state and polymer morphology on environmental stress cracking in polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 550-564, 2003.

REHEEM, A. A.; ATTA, A.; MAKSOUD, M. A. Low energy ion beam induced changes in structural and thermal properties of polycarbonate. *Radiation Physics and Chemistry*, 127, 269-275, 2016.

RITTEL, D. Thermomechanical couplings and fracture of amorphous polymers. *Eur. Struct. Integ. Soc.*, 27, 375-382, 2000.

ROMAO, W.; SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M. A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros* v.19, n.2, 121-132, 2009.

ROSA, E. *Análise de Resistência Mecânica (Mecânica da Fratura e Fadiga)*. Santa Catarina: UFSC, 2002.

ROSMANINHO, M. G.; JARDIM, E.; FERREIRA G. L.; ARAÚJO M. H.; LAGO R. M. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. *Química Nova*, São Paulo, v.32, n.6, p.1673-1676, 2009.

RUNGWASANTISUK, A.; RAIBHU, S. Spray coating process variable and property analysis of UV-curable polyurethane acrylate coating on polycarbonate substrate. *Prog. Org. Coat.*, 89, 132-142, 2015.

SAFARABADI, M.; SHOKRIEH, M. M. Understanding residual stresses in polymer matrix composites. *Residual Stresses in Composite Materials*, 197-232, 2014.

SAKAI, T.; SOMIYA, S. Analysis of creep behavior in thermoplastics based on visco-elastic theory. *Mech Time-Depend Mater*, 15: 293, 2011.

SAKAI, T.; SOMIYA, S. Estimating the creep behavior of polycarbonate with changes in temperature and aging time. *Mechanics of Time-dependent Materials - Mech Time-Depend Mater.*, 16 (3), 1-9, 2012.

SALAZAR-MARTÍN, A. G.; PÉREZ, M. A.; GARCÍA-GRANADA, A.A.; REYES, G.; PUIGORIOL-FORCADA, J. M. A study of creep in polycarbonate fused deposition modelling parts. *Mater. & Design*, 141, 414-425, 2018.

SAMMON, C.; YARWOOD, J.; NEIL, E. An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. *Polymer Degradation and Stability*, V. 67, Issue 1, Pages 149-158, 2000.

SCHEIRS, J.; GARDETTE, J.L. Photo-oxidation and photolysis of poly (ethylene naphthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 56(3), pp.339-350, 1997.

SHIWANG, C.; LILIAN, J.; SHI-QING, W. Crazing and strain localization of polycarbonate glass in creep. *Polymer*, 54, Issue 13, 3363-3369, 2013.

SHOJAEI, A. K.; VOLGERS, P. Fatigue damage assessment of unfilled polymers including self-heating effects. *Int. J. Fatigue*, 100, 367-376, 2017.

SHOKRIEH, M.M.; SAFARABADI, M. Effects of imperfect adhesion on thermal micro-residual stresses in polymer matrix composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31, Issue 6, 490-497, 2011.

SILVA FILHO, J. F. D.; OLIVEIRA, H. F. D.; SILVA, M. E. S.; LINS, V. D. F. C. Avaliação da integridade de recobrimentos compósitos de PET como proteção contra corrosão em aço. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 4(4), pp.16-20, 2013.

SILVA, E.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; COTTING, F.; LINS, V. Properties of Post-consumer polyethylene terephthalate coating mechanically deposited on mild Steels. *Coatings*, v 9, 28, 2019.

SILVA, E.A. Utilização de garrafas PET pós-consumo como revestimento anticorrosivo em aço. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

SILVA, P. P. J. D. O.; ARAÚJO, P. L.; DA SILVEIRA, L. B.; ARAÚJO, E. S. Environmental stress cracking in gamma-irradiated polycarbonate - A diffusion approach. *Radiation Physics and Chemistry*, 130, 123-132, 2017.

SIVIOUR, C. R.; WALLEY, S. M.; PROUD, W. G.; FIELD, J. E. The high strain rate compressive behaviour of polycarbonate and polyvinylidene difluoride. *Polymer* 46, 12546-12555, 2005.

SOLOUKHIN, V. A.; BROKKEN-ZIJP, J. C.; VAN ASSELEN, O. L.; DE WITH, G. Physical aging of polycarbonate: elastic modulus, hardness, creep, endothermic peak, molecular weight distribution, and infrared data. *Macromolecules*, 36(20), 7585-7597, 2003.

SPATHIS, G.; KONTOU, E. Creep failure time prediction of polymers and polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 72, 959-964, 2012.

SPINACE, M. A.; DE PAOLI, M. A. Characterization of poly (ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. *Applied Polymer*, 80, 20-25, 2001.

STEWART, R. Automotive plastics. *Plastics Engineering*, vol. 59, no. 9, p. 24, 2003.

TAKESHITA, Y.; HANDA, T.; & KUDO, T. Improvement of weathering resistance for developed thermoplastic polyester powder coating for telecommunication plant. *Zairyo-to-Kankyo*, 59(6), 228-231, 2010.

TAKESHITA, Y.; SAWADA, T.; HANDA, T.; WATANUKI, Y.; KUDO, T. Influence of air-cooling time on physical properties of thermoplastic polyester powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, V 75, Issue 4, Pages 584-589, 2012.

TANAHASHI, M.; KOHSAKA, N.; MORI, M.; HATAO, T.; KATSUMURA, A.; TAKEDA, K. Fatigue-fracture surface of polycarbonate subjected to heating/cooling cycles under longitudinal confinement. *Kobunshi Ronbunshu*, 63, 767-773, 2006.

TONG, L.; WHITE, J. R. Residual Stress Distribution Modification Caused by Weathering. In *Weathering of Plastics* (pp. 141-150) William Andrew Publishing, 1999.

TRACTON, A. *Coatings materials and surface coatings*. Boca Raton: CRC Press, Ed.1, 528 pages, 2006.

TURNBULL, A.; MAXWELL, A. S.; PILLAI, S. Residual stress in polymers - evaluation of measurement techniques. *Journal of Materials Science*, 34: 451, 1999.

UPASANI, P. S.; JAIN, A. K.; SAVE, N.; AGARWAL, U. S.; KELKAR, A. K. Chemical recycling of PET flakes into yarn. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(1), pp.520-525, 2012.

VICHESSI, R. B.; RUVOLO FILHO, A. C. Estudo do efeito do envelhecimento sob radiação UV no transporte de água em filmes de PET reciclados de bebidas carbonatadas - Departamento de Química, UFSCar - Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, nº 4, p. 326-333, 2008.

VINU, R.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of methyl methacrylate copolymers. *Polymer degradation and stability*, 93(8), 1440-1449, 2008.

WAN, B. Z.; KAO, C. Y.; CHENG, W. H. Kinetics of depolymerization of poly (ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(2), 509-514, 2001.

WANG, W.; TANIGUCHI, A.; FUKUHARA, M.; OKADA, T. Surface nature of UV deterioration in properties of solid poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 67(4), pp.705-714, 1998.

WANG, Y.; LU, J.; SHEN, D. Calorimetric and infrared spectroscopic analysis of multiple melting - Endotherms of poly (ethylene terephthalate). *Polymer Journal*, 32, 7, 560-566, 2000.

WEERNINK, W. O. Plastic glazing makes inroads on auto glass, suppliers tout lighter weight, design flexibility, skeptics cite cost. *Automotive News*, vol. 82, n° 6272, p. 16A, 2007.

WEIBIN, G.; SHIMIN, H.; MINJIAO, Y.; LONG, J.; YI, D. The effects of hydrothermal aging on properties and structure of bisphenol A polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 13-17, 2009.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of materials science*, 29(3), 584-613, 1994.

WRIGHT, D. Failure of plastics and rubber products: causes, effects and case studies involving Degradation. Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury UK, 2001. ISBN: 1-85957-261-8

YAN, C.; HAN, J.; ZHANG, J.; WANG, Y.; ZHANG, L.; LIU, C.; SHEN, C. Effect of surface silicone coating on environmental stress cracking resistance of transparent polycarbonate parts. *Journal of Aeronautical Materials*, 36, 52-57, 2016.

YAN, C.; ZHANG, J.; HAN, J.; WANG, X.; GUAN, Z.; ZHANG, L.; LIU, C.; SHEN, C. Improvement of environmental stress cracking resistance of polycarbonate by silicone coating. *Polym. Test.*, 60, 6-11, 2017.

ZAMORA, M. P.; MILLER, T. M.; BRENNAN, A. B. Emerging technologies in polymer science & engineering. *Plastics Engineering*, 53(5), 75+, 1997.

ZHU Q.; BINETRUY C.; BURTIN C.; POITOU A. A dynamic method for the residual stress measurement during polymer crystallization. *Experimental Mechanics*, 54 (8), 1421-1430, 2014.

ZHU, Z.; KELLEY, M. J. IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films. *Polymer*, 46(20), 8883-8891, 2005.

ZOETELIEF, W. F.; DOUVEN, L. F. A.; HOUSZ, A. I. Residual thermal stresses in injection molded products. *Polymer Engineering & Science*, 36(14), 1886-1896, 1996.