



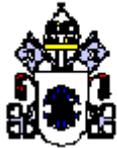
PUC Minas

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA - MG
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA
ÊNFASE EM ENGENHARIA AUTOMOTIVA**

COMPORTAMENTO DOS TERMOPLÁSTICOS POM E PBT EM CONTATO COM COMBUSTÍVEIS

Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho

Belo Horizonte, 06 de novembro de 2002



PUC Minas

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA - MG
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA
ÊNFASE EM ENGENHARIA AUTOMOTIVA**

Dissertação de Mestrado

**COMPORTAMENTO DOS
TERMOPLÁSTICOS POM E PBT EM
CONTATO COM COMBUSTÍVEIS**

Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da PUC Minas pelo aluno **Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho** como requisito para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

ORIENTADOR: **Prof. Dr. José Rubens G. Carneiro**
COORIENTADOR: **Prof. Rodrigo Oréfice, Ph.D**

Banca Examinadora:

Prof. José Rubens G. Carneiro, Dr. - PUC Minas - Orientador
Prof. Rodrigo Oréfice, Ph.D, – UFMG - Examinador Externo
Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. - PUC Minas –
Prof. Wisley Falco Sales D. Sc, – PUC - Examinador Interno
Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa, Dra. – UFMG – Examinadora Externa

Belo Horizonte, 06 de novembro de 2002

À Cláudia e Henrique pela compreensão da
ausência nos momentos de dedicação aos
estudos.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio da Fiat Automóveis SA, e das pessoas que de várias formas participaram da elaboração deste trabalho:

Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Leonardo Silva Santos

Rodrigo Santiago Coelho

Rodrigo Dantas de Aguiar

Rodrigo Luís Gouveia da Silva

RESUMO

Nos últimos anos a indústria automobilística nacional vem constatando um aumento dos níveis de casos de anomalias ocorridas em componentes do circuito de combustíveis confeccionados em polímeros. Este problema pode estar relacionado com a composição específica utilizada na formulação dos combustíveis brasileiros, bem como na escolha inadequada da composição do material utilizado para este fim. Uma seleção mais criteriosa dos termoplásticos utilizados em circuitos de combustíveis requer o conhecimento do comportamento do material em serviço. Ensaios de envelhecimento simulam condições de processamento e de uso, fornecendo informações importantes na escolha e durabilidade do material. Neste estudo, foram analisadas as transformações ocorridas em termoplásticos de engenharia quando submetidos a ambientes quimicamente agressivos, tais como gasolina ou álcool. Amostras de polibutileno tereftalato (PBT) e poliacetal (POM) foram moldadas em corpos-de-prova, segundo as normas específicas da ASTM, para ensaios de tração, impacto e estabilidade dimensional. O envelhecimento das amostras de PBT e POM foi feito através da imersão das mesmas, em combustíveis usados no mercado nacional em tempos pré-determinados. Os ensaios de resistência à tração e ao impacto mostraram que as amostras de POM e PBT, quando envelhecidas em álcool e gasolina apresentam modificações em suas propriedades mecânicas, sendo porém mais pronunciada para o caso do POM. A partir dos resultados encontrados das curvas de aumento e redução de massa em função da temperatura e tempo de imersão dos polímeros em combustível e fazendo-se uso da equação de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação para a adsorção e dessorção. Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção e dessorção do combustível nos polímeros analisados é simultâneo. Através das informações da cinética de adsorção e dessorção, observou-se que o PBT apresenta uma estabilidade dimensional maior que o POM. Através das curvas TG das amostras de POM e PBT observou-se que o PBT apresenta maior estabilidade térmica do que o POM.

ABSTRACT

In the last decade the, brazilian automotive industry has noticed an increase in the cases of anomalies in components of the fuel circuit. This problem can be related to the use of specific composition of the fuels, as well as to the inadequate choice of the material composition used for this purpose. A discerning selection of the thermoplastics used in fuel circuits requires the knowledge of the behavior of the materials in service. Aging tests simulate both the use and the processing conditions, giving important information about the choice and durability of the material. In this research project, the transformations in engineering thermoplastic have been analyzed when they are submitted to aggressive environments, such as gasoline and alcohol. Polybutylene Terephthalate (PBT) and Polyoxymethylene (POM) specimens had been molded according to specific ASTM standards, for tensile, impact and dimensional stability tests. The aging of PBT and POM samples was carried out by immersion in ordinary brasilian fuels during predetermined periods. The tensile and impact tests have shown that the PBT and POM samples, when aged in alcohol and gasoline, present modifications in their mechanical properties, being however higher for POM. From the results of mass increase and mass reduction curves in function of the temperature and time of immersion of polymers in fuel, and using the Arrhenius equation, it was possible to calculate the activation energy for the adsorption and desorption process. The results demonstrate that the adsorption and desorption process of the fuel in the polymers are simultaneous. Based on the information from the kinetic of adsorption and desorption, it was observed that PBT presents higher dimensional stability than POM. From the TGA curves of POM and PBT samples, it was observed that PBT presents higher thermal stability than POM.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Nomenclatura.....	x
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 - Motivação	1
1.2 - Objetivos	5
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 - Classificação dos Termoplásticos	7
2.1.1 - Poliacetal (POM)	9
2.1.2 - Poliéster Saturado (PBT)	10
2.2 - Propriedades de Engenharia dos Termoplásticos Utilizados em Sistema de Alimentação de Combustível	12
2.2.1 - Propriedades Mecânicas	12
2.2.1.1 - Ensaio de Resistência ao Impacto.....	13
2.2.1.2 - Ensaio de Tração.....	14
2.2.2 - Fatores que Afetam as Propriedades dos Mecânicas dos Polímeros	18
2.3 - Degradação de Polímeros	31
2.4 - Caracterização de Polímeros	34
2.4.1 - Infravermelho (IV).....	34
2.4.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	36
2.4.3 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
2.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	38

3.1 - Materiais	38
3.2 - Ensaio de Envelhecimento	39
3.3 - Ensaio Mecânicos.....	41
3.4 - Técnicas de Caracterização	44
3.4.1 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
3.4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	44
3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	45
Capítulo 4 - Discussão e Análise dos Resultados	46
4.1 - Ensaio de Inchamento.....	46
4.1.1 - Variação Dimensional	46
4.1.2 - Variação de Massa	49
4.1.2.1 - Cálculo dos Parâmetros de Solubilidade (\ddot{a}).....	52
4.1.2.2 - Cálculo da Energia de Ativação	55
4.2 - Propriedades Mecânicas.....	61
4.2.1 - Ensaio de Tração.....	61
4.2.2 - Ensaio de Resistência ao Impacto.....	67
4.3 - Análise Térmica	71
4.3.1 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	71
4.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	77
4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
4.5 - Análise Complementares	81
4.5.1 - Caracterização de Combustíveis	81
Capítulo 5 - Conclusões.....	85
5.1 - Conclusões da Dissertação	85
5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	87
Referências Bibliográficas.....	88

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Participação dos materiais, em peso, nos veículos automotores da Renault - 1953 – 1990 (Arnold, 1989).
- Figura 1.2 Utilização de polímeros nos modelos Fiat (mercado italiano).
- Figura 3.1 Comportamento mecânico sob tração de polímeros (A) frágeis, (B) dúcteis e (C) elastômeros (Callister, 1996).
- Figura 3.2 Esquema representativo de uma curva tensão x deformação de um polímero dúctil (Askland, 1998).
- Figura 3.3 Variação do módulo de relaxação do poliestireno para diferentes estruturas poliméricas (Tobolsky, 1981).
- Figura 3.4 Representações esquemáticas dos tipos de deformação de polímeros com cadeias longas (Eisenstadt, 1971).
- Figura 3.5 Comportamento mecânico sob tração de amostras de PMMA submetido a diferentes temperaturas (Alfrey, 1948).
- Figura 3.6 Curvas de ensaio de tração até o limite de escoamento de amostras de resina epoxi submetidas ao teste de tração por diferentes velocidades de ensaio (Ishau, 1970).
- Figura 3.7 Esquema de formação e propagação do microfibrilamento de um polímero quando em contato com um agente químico que promove a fratura prematura do material (Volynskii, 1995).
- Figura 3.8 Curva tensão x deformação do PET sem a presença de líquido (1) e na presença de líquidos promotores de microfibrilamento sob tensão tais como: etileno glicol (2), n-heptano (3), ácido oléico (4), formamida (5), trietilamina (Volynskii, 1995).
- Figura 4.1 Esquema representativo do reservatório metálico, construído na Fiat, onde serão imersos os corpos-de-prova nos diferentes combustíveis
- Figura 4.2 Dimensões dos corpos-de-prova para ensaio de tração norma ASTM-D-638.
- Figura 4.3 Dimensões dos corpos-de-prova para ensaio de impacto IZOD com entalhe norma ASTM D-256..
- Figura 5.1 Variação dimensional das amostras de POM envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

Lista de Figuras

- Figura 5.2 Variação de dimensional das amostras de PBT envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente.
- Figura 5.3 Variação de massa das amostras de POM envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.
- Figura 5.4 Variação de massa das amostras de PBT envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente.
- Figura 5.5 Curvas tensão até a ruptura em função do tempo e temperatura de corpos-de-prova de POM imersos em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.
- Figura 5.6 Curvas tensão até a ruptura em função do tempo e temperatura de corpos-de-prova de PBT imersos em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.
- Figura 5.7 Resistência ao Impacto de amostras de POM imersas no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.
- Figura 5.8 Resistência ao impacto de amostras de PBT imersas no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 Classificação geral dos principais termoplásticos de interesse comercial.
- Tabela 3.2 Propriedades características de componentes poliméricos utilizados em circuitos de combustíveis em veículos automotores [Braekel e colaboradores, 2000].
- Tabela 3.3 Valores típicos do parâmetro de solubilidade de solventes e polímeros (Silverstein, 1984).
- Tabela 3.4 Densidade de energia coesiva de alguns polímeros (Patrick, 1967).
- Tabela 3.5 Constantes de atração molar de alguns grupos químicos (Silverstein, 1984).
- Tabela 3.6 Produtos da decomposição térmica de alguns polímeros acima de 500°C (Allen et al., 1981).
- Tabela 4.1 Temperaturas de injeção usadas na confecção dos corpos-de-prova do POM e do PBT.
- Tabela 4.2 Pressões de injeção usadas na confecção dos corpos-de-prova do POM e do PBT .
- Tabela 4.3 Tempos de injeção usados na confecção dos corpos-de-prova do POM e do PBT.

NOMENCLATURA

PA6 - Poliamida 6 ou Nylon 6

PA66 - Poliamida 66 ou Nylon 66

POM - Poliacetal

PET - Polietileno Tereftalato

PBT - Polibutileno Tereftalato

PTFE – Politetrafluoroetileno

LDPE – Polietileno de Baixa Densidade

HDPE – Polietileno de Alta Densidade

σ - Tensão (MPa)

ε - deformação (%)

E – módulo de elasticidade (MPa)

Tg – Temperatura de transição vítrea (°C)

Tm – Temperatura de fusão cristalina (°C)

Tc – temperatura de cristalização (°C)

δ - Parâmetro de Solubilidade [(cal/cm³)^{1/2}]

ΔS – Variação de Entropia (kJ/°C.mol)

ΔG – Variação na Energia Livre de Gibbs (kJ/mol)

ΔE – Variação da energia interna (kJ/mol)

ΔH – Variação da Entalpia (kJ/mol)

ν - Frequência (Hz)

ν_1 – fração volumétrica do solvente

ν_2 – fração volumétrica do polímero

h – constante de Planck (6,626 x 10⁻³⁴ J.s)

IV - Infravermelho

TGA - Análise Termogravimétrica

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Motivação

A indústria automobilística é um dos maiores setores econômicos dos países industrializados e de terceiro mundo. A montagem de veículos de passageiros, juntamente com caminhões, ônibus e veículos especiais, se constitui um mercado importante para alguns dos materiais de maior consumo tais como, metais, vidros e polímeros (Koo et al, 1998).

Desde 1960, o uso de polímeros nos automóveis americanos aumentou de aproximadamente 12Kg para 100Kg por veículo. Este crescimento é mais significativo se considerarmos a diminuição de peso e tamanho dos veículos que ocorreu no período, em resposta à necessidade de maior eficiência no uso dos combustíveis. O conjunto de leis americanas conhecidas como “Corporate Average Fuel Economy” (CAFE), de 1975, estabeleceu o limite de consumo de 11,7 km/l de gasolina para os automóveis produzidos depois de 1985. Desde 1976, após a aprovação desta legislação, o peso médio do automóvel da frota americana diminuiu 16%. O aço carbono teve uma diminuição acentuada no consumo, enquanto que os aços de alta resistência aumentaram o consumo cerca de 93%. Os materiais leves que tiveram maior aumento foram o alumínio (74%), e os polímeros (37%) (Raldez, 1989). As Fig. 1.1 e 1.2 ilustram a evolução da participação dos principais materiais (aço, vidros e têxteis) e polímeros nos veículos automotivos da Renault e Fiat, respectivamente. Os polímeros são os únicos materiais que apresentaram taxas positivas de crescimento. Em 1988, os polímeros representaram 25% e os elastômeros 11% em volume por veículo (Arnold, 1989). Para o mercado brasileiro foi observada uma maior taxa de crescimento na utilização de polímeros nos veículos automotores entre as décadas de 80 e 90

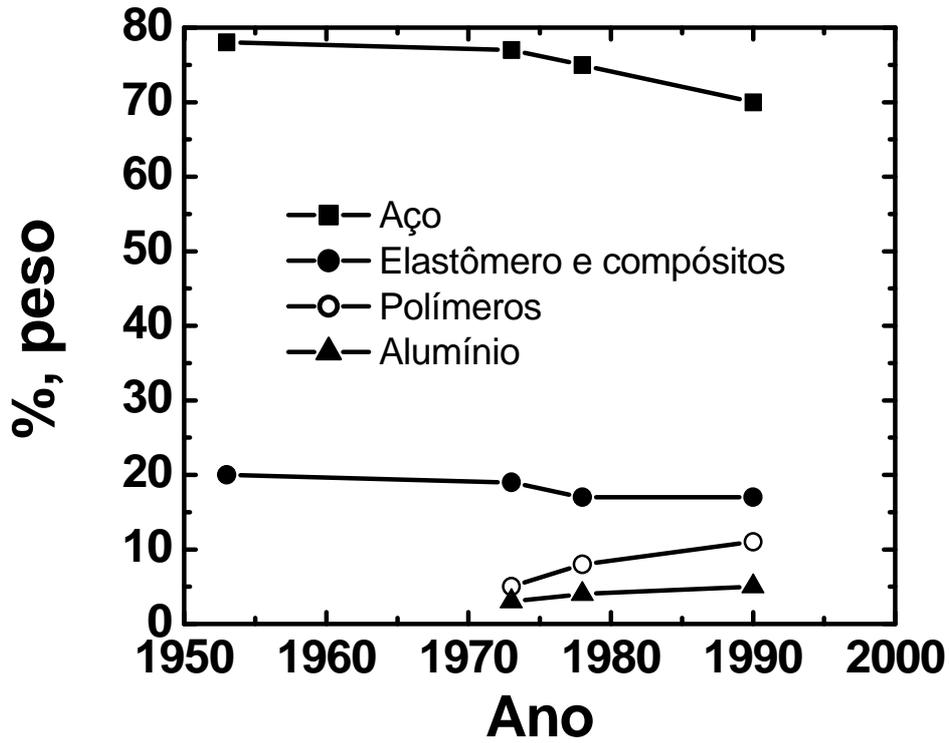


Figura 1.1 – Participação dos materiais, em peso, nos veículos automotores da Renault - 1953 – 1990 (Arnold, 1989).

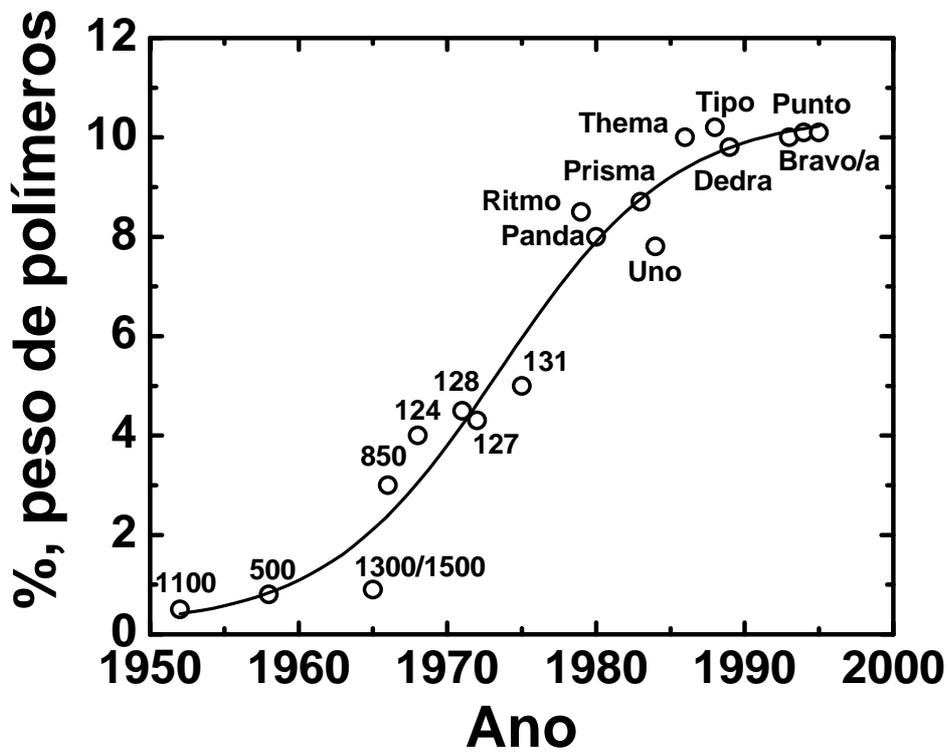


Figura 1.2 – Utilização de polímeros nos modelos Fiat (mercado italiano).

Durante a última década, a indústria automobilística brasileira viveu um período de grandes transformações particularmente a partir da abertura do mercado aos produtos importados.

Dentro desta nova situação, as montadoras se viram diante de um cenário no qual foram necessários elevados investimentos em pesquisa e desenvolvimento de soluções que tornassem seus produtos competitivos.

A utilização de termoplásticos nos novos desenvolvimentos proporcionou aos projetistas um horizonte de alternativas para soluções que apresentassem redução de custos, peso, proteções contra corrosão e possibilidade de reciclagem dos polímeros. Com a adoção destes materiais, novas idéias de “design” foram colocadas em prática diante da maior liberdade de forma que pode ser alcançada principalmente com o processo de injeção.

Este período foi, também, caracterizado pelo aumento das exigências do mercado, como, por exemplo, a redução de peso, maior resistência ao impacto, maior vida útil dos componentes e, principalmente, restrições cada vez maiores dos limites de emissões de vapores dos veículos. A busca pela qualidade e a redução de custos de garantia do produto, também, têm sido uma constante na ótica da preservação da imagem da marca. Tais preocupações são primordiais para o aumento da rentabilidade e sobrevivência das montadoras.

O uso de polímeros e compósitos é generalizado em pára-choques, no painel de instrumentos, frisos de porta, maçanetas, puxadores, recipientes para água, óleo lubrificante, ventoinhas do radiador, caixas de bateria, caixas de água de radiador, tanque de combustível, filtros de gasolina e outros compartimentos do sistema de alimentação de combustível (Gjostein, 1980).

No caso de termoplásticos e elastômeros utilizados no sistema de alimentação de combustível, propriedades tais como, resistência química, durabilidade e estabilidade dimensional são requisitos indispensáveis para a seleção destes materiais. Normalmente, os plásticos usados no circuito de combustíveis são os termoplásticos de engenharia, também conhecidos como plásticos de alta performance, que podem ser caracterizados por um adequado a excelente balanço das principais propriedades físicas, mecânicas e químicas de interesse para aplicações de engenharia. Particularmente no sistema de

alimentação de combustível, os termoplásticos de engenharia passaram também por grandes transformações no setor automobilístico. Tecnologia como a injeção eletrônica de combustível e os sistemas para eliminação de vapores foram rapidamente incorporados até mesmo a modelos de mais baixo custo.

Estes conceitos trouxeram novas configurações e novos componentes, por exemplo, bicos injetores, tubulações plásticas de múltiplas camadas, conectores rápidos, bombas de combustível imersas no reservatório, válvulas contra refluxos, dentre outros.

Nestes últimos anos, dois fatores foram marcantes para a reavaliação do uso de termoplásticos no circuito de combustível:

- Crescente utilização de substâncias estranhas que, acrescidas ao combustível, lhe confere um caráter mais agressivo aos materiais em contato.
- Uso de reservatórios plásticos, normalmente de polietileno de alto peso molecular, que, por possuírem características de isolamento térmico, mantém a temperatura do combustível em valores elevados principalmente em sistemas onde é previsto o retorno do fluido que passa pelo compartimento do motor.

Estes fatores isolados ou associados aceleram o processo de permeação e degradação dos termoplásticos. A degradação do polímero está ligada a mudanças de sua estrutura química, como por exemplo, redução da massa molar. Normalmente, o processo de degradação da cadeia pode ser acompanhado pela diminuição das propriedades mecânicas, alterações das propriedades físicas (por exemplo: mudança do índice de refração do polímero, alteração na estabilidade dimensional da peça, etc).

Nos últimos anos, as montadoras têm presenciado inúmeros inconvenientes associados a este fenômeno. Por exemplo, podemos citar o vazamento de combustível durante a substituição dos filtros, causado pelo inchamento destes e dos seus conectores. Por isso, os novos projetos estão voltando a utilizar o aço com aumento do custo do produto. Outro inconveniente vivenciado pelas montadoras trata-se da degradação prematura das mangueiras de condução de gasolina. Tal fenômeno foi observado principalmente após a adoção da injeção eletrônica que elevou a pressão interna das tubulações para aproximadamente 1

bar no caso dos sistemas de único ponto (single-point) e 3 bar nos sistemas de pontos múltiplos (multi-point). Como solução destas anomalias as empresas passaram a adotar na camada interna dos tubos flexíveis formulações à base de borracha fluorada no lugar de nitrílica, aumentando o custo da matéria-prima em aproximadamente dez vezes.

Uma das formas de se estudar este problema de degradação é submeter estes materiais a ensaios que simulem condições de processamento e de uso. Estes ensaios podem ser realizados em estações de exposição ou em laboratório. O ensaio de envelhecimento do material é acompanhado por métodos que fornecem informações sobre mudanças químicas ou físicas. A escolha dos métodos é fortemente dependente do modo de degradação de um determinado polímero e da propriedade de interesse.

No caso específico do uso de materiais poliméricos utilizados em sistema de circulação de combustível, tal como gasolina e álcool, os corpos-de-prova são imersos em combustíveis em diferentes tempos e temperaturas de imersão. A degradação do material é acompanhada por métodos instrumentais como: métodos espectroscópios, métodos térmicos, determinação da variação de massa molar por viscosimetria ou cromatografia por exclusão de tamanho, análise de produtos voláteis, análise de produtos solúveis, ensaios mecânicos de tração, impacto, medida de ângulo de contato e métodos reométricos. Este estudo tem como interesse tecnológico a especificação e seleção de materiais poliméricos com a finalidade de atender condições sob imersão em combustíveis, buscando-se alcançar formulações de baixo custo e com uma excelente durabilidade em serviço.

1.2 – Objetivos

- 1) Estudar as mudanças químicas, físicas e morfológicas de termoplásticos de engenharia quando imersos em gasolina e álcool e expostos em ar;
- 2) Verificar o desempenho mecânico do POM e PBT quando envelhecidos em laboratório nos combustíveis álcool e gasolina e expostos em ar para diferentes temperaturas e tempos de exposição;

- 3) Estudar as mudanças químicas, físicas e estruturais dos termoplásticos de engenharia poliacetal (POM) e polibutileno tereftalato (PBT) envelhecidos em gasolina ou álcool de modo a atender ao projeto de melhoria da seleção e especificação de materiais para as condições brasileiras.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Classificação dos Termoplásticos

De forma geral, as resinas termoplásticas podem ser classificadas em três principais áreas de aplicações denominadas como de uso geral, de engenharia e de uso especial. A Tab. 2.1 apresenta a classificação geral dos principais termoplásticos de interesse comercial (McQuinton, 1980).

Tabela 2.1 – Classificação geral dos principais termoplásticos de interesse comercial.

TERMOPLÁSTICOS		
Uso Geral	Uso de Engenharia	Uso Especial
Polietileno de Baixa Densidade (LDPE)	Nailons (PA 6, PA66)	Polieter-eter-cetona (PEEK)
Polietileno de Alta Densidade (HDPE)	Policarbonato (PC)	Polieterimida (PEI)
Polipropileno (PP)	Polioxifenileno (PPO)	Poliamidaimida (PAI)
Policloreto de vinila (PVC)	Poliacetal (POM)	Cristais Líquidos (LCP)
Polimetacrilato de metila (PMMA)	Polietileno Tereftalato (PET)	Politetrafluoroetileno (PTFE)
Poliestireno (PS)	Polibutileno Tereftalato (PBT)	Polisulfonas (PSF)
Poliestireno de alto impacto (HIPS)		

Os “plásticos de uso geral” ou “plásticos de primeira necessidade” são consumidos em larga escala e caracterizados pelo baixo custo da resina,

facilidade no processamento e empregado em aplicações que não requerem, em geral, excelentes propriedades mecânicas e químicas (Caesar, 1980). Dentre estes polímeros destacam-se o PP, HDPE, LDPE, PVC, PMMA, PS entre outros.

Os termoplásticos de engenharia são classificados como sendo plásticos de alto desempenho e caracterizados por um adequado a excelente balanço das principais propriedades físicas, mecânicas e químicas de interesse para aplicações de engenharia. As principais propriedades características desses termoplásticos são:

- alta rigidez, dureza, tenacidade e resistência ao impacto;
- resistência à deformação plástica;
- resistência à fratura a longo prazo sob carregamento mecânico estático ou dinâmico (durabilidade sob fadiga);
- estabilidade dimensional em função de sua elevada temperatura de distorção térmica, baixa absorção de água, boa resistência à hidrólise;
- boa resistência química e ao envelhecimento sob intempéries;

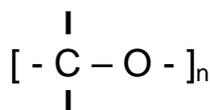
Os “plásticos de uso especial” foram desenvolvidos especialmente para atender requisitos específicos de serviço (normalmente manutenção de propriedades mecânicas à temperaturas elevadas de serviço acima de 150⁰C) (Fried, 1983).

Conforme apresentado na Tab. 2.1, os principais termoplásticos de engenharia, em termos de volume de material consumido em nível mundial (Anon, 1986) são as poliamidas (principalmente o Náilon 66 e 6), os policarbonatos (PC), os poliacetais (homo e copolímeros (POM)), o polioxifenileno (PPO) modificado e os poliéteres termoplásticos (polibutileno tereftalato (PBT) e polietileno tereftalato (PET)). Sem dúvida, as poliamidas lideram o mercado dos termoplásticos de engenharia, seguida de perto pelos policarbonatos (Morton – Jones, 1986).

Dentre os termoplásticos de engenharia, o POM, o PBT e as poliamidas são mais utilizados nos sistemas de alimentação de combustível por apresentarem propriedades adequadas para esta aplicação.

2.1.1 – Poliacetal (POM)

Estrutura da cadeia polimérica:



Com o termo resina acetálica entende-se produtos cuja estrutura molecular é caracterizada pela presença de ligações $-O-C-O-C-$ originadas da adição de unidades monoméricas com abertura das duplas ligações $C=O$ do tipo carbonílico.

As resinas acetálicas comerciais, sejam homopolímeros ou copolímeros, são altamente cristalinas. Possuem excelentes propriedades, tais como elevado módulo de elasticidade, alta tenacidade, resiliência e alta temperatura de distorção. O homopolímero se diferencia do copolímero naquelas propriedades mecânicas que dependem do grau de cristalinidade como, por exemplo, dureza, tenacidade e tensão de ruptura.

A cor destas resinas é branca translúcida e permite, portanto, serem pigmentadas. As resinas acetálicas apresentam resistência à tração e compressão notavelmente altas, comparável aos termoplásticos de alta performance. Diferentemente da maioria dos termoplásticos, os poliacetais mantêm a altas temperaturas valores elevados para as características mecânicas. Além disso, a absorção de água é relativamente baixa (0,3% por 24 horas a 23°C) e as características físico-mecânicas independem do conteúdo de umidade na resina. Por isso, estes materiais são utilizados na construção de bombas ou outros componentes que funcionam imersos em água.

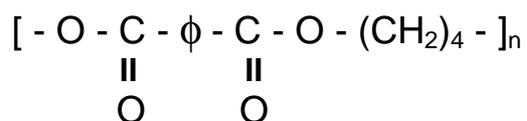
A elevada rigidez favorece a aplicação destas resinas onde são requeridas capacidade de suportar esforços com mínimas deformações, como engrenagens dentadas e suportes. Além disso, uma característica marcante é a resistência a abrasão, consequência da dureza e tenacidade, além do baixo coeficiente de atrito. Confrontados com outros termoplásticos, os polímeros acetálicos apresentam elevada resistência à fluência, mesmo a temperaturas entre 60 e 70°C.

A temperatura de distorção é particularmente elevada, alcançando 127°C para os homopolímeros e 117°C para os copolímeros. Isto amplia o campo de aplicação com a construção de peças sujeitas a condições de exercício que suportam altas temperaturas.

A resistência a solventes é alta a temperatura ambiente, porém a altas temperaturas é possível obter soluções em derivados fenólicos. Esta característica permite às resinas acetálicas o contato com numerosos produtos alimentares ou de emprego industrial. Por outro lado, não é aconselhável o contato com ácidos e bases fortes.

2.1.2 – Poliéster Saturado (PBT)

Estrutura da cadeia polimérica:



A temperatura ambiente, o polibutileno tereftalato (PBT) é parcialmente cristalino, com temperatura de fusão cristalina variando de 224 a 228°C.

A estrutura regular e compacta dos poliésteres termoplásticos confere ao material excelentes propriedades mecânicas, especialmente quanto à dureza, baixo coeficiente de atrito, rigidez, tenacidade e resistência à fluência. A rigidez da cadeia polimérica com a presença do anel benzênico e o alto grau de cristalinidade são responsáveis pela elevada resistência térmica dos poliésteres, tais como: polietileno tereftalato (PET) e PBT. Temperaturas de serviço dos poliésteres termoplásticos são notáveis atingindo valores entre 70°-130°C, de acordo com o grau de cristalinidade do homopolímero e a sua estabilização térmica com devidos aditivos. Entretanto, a presença da ligação éster na cadeia macromolecular, reduz esta temperatura de serviço para 70°C, devido a sua susceptibilidade à degradação hidrolítica na presença de umidade e calor.

A excelente combinação de propriedades de resistência mecânica, isto é, rigidez, tenacidade, dureza, resistência à fluência e à fadiga, estabilidade dimensional e térmica, acopladas as características de autolubrificante, excelente acabamento superficial, boa resistência química e ao isolamento elétrico, transformam os poliésteres termoplásticos (PET e principalmente PBT) em mais nova opção entre os principais termoplásticos de engenharia.

Para o caso de termoplásticos utilizados no sistema de alimentação de combustível, propriedades tais como: resistência química, baixa permeabilidade ao combustível, baixo coeficiente de expansão térmica e boa

estabilidade dimensional são requisitos indispensáveis para a seleção destes materiais. Para estas aplicações, as propriedades mecânicas dos polímeros são de suma importância, aliada a vantagem de sua leveza, baixo custo de fabricação e facilidade de conformação em formas complexas. Mesmo aqui, é essencial que a peça de plástico mantenha a sua integridade e estabilidade mecânica para desempenhar sua função sem falha ou ruptura mecânica durante sua vida útil (durabilidade) (Maxwell, 1994). A Tab. 2.2 apresenta as propriedades características de alguns termoplásticos utilizados nos sistema de circulação de combustível.

Tabela 2.2 – Propriedades características de componentes poliméricos utilizados em circuitos de combustíveis em veículos automotores (Braeckel, M. et. al, 2000).

Material	Propriedade	Componentes do sistema de alimentação de combustível
Poliacetato (POM)	Excelente estabilidade dimensional, resistência química e baixa permeabilidade ao combustível.	Válvulas, filtros de vapor, engates rápidos das tubulações, bóia do sistema de indicação do nível de combustível, componentes das bombas, moldura do bocal de abastecimento etc..
Náilon 66 (PA66)	Boa resistência ao impacto e boas propriedades mecânicas.	moldura do bocal de abastecimento, reservatório de combustível, filtro e conectores de admissão.
Náilon de Alta temperatura (HTN)	Fácil processamento e melhor estabilidade dimensional, resistência química e ao impacto quando comparado com o náilon 66.	Reservatório de combustível, filtros de vapor e engates rápidos das tubulações.
Polibutileno Tereftalato (PBT)	Boa estabilidade dimensional, mas deve ser usado em aplicações onde a resistência a temperatura e permeabilidade não são importantes.	Válvulas, engates rápidos das tubulações, moldura do bocal de abastecimento, conectores de admissão e componentes da bomba de combustível.
Polisulfonas (PPS)	Caracteriza-se por apresentar excelente resistência química, resistência à altas temperaturas, estabilidade dimensional, resistência à corrosão e baixa permeabilidade ao combustível.	Reservatório, conexões, válvula, moldura do bocal de abastecimento e componentes da bomba de combustível.

A avaliação da durabilidade de termoplásticos utilizados em circuitos de combustíveis pode ser acompanhada através de métodos de caracterização tais como: ensaios mecânicos, métodos térmicos, espectroscópicos e ensaios de inchamento. Neste caso, o material é imerso em combustíveis em diferentes tempos e temperaturas; depois ensaiados e avaliados pelos diversos métodos de caracterização (Powell, 1983).

Nos próximos itens, serão discutidos as principais propriedades dos polímeros empregados em sistemas de alimentação de combustível e os métodos de caracterização desses materiais para avaliar sua durabilidade em serviço.

2.2 – Propriedade de Engenharia dos Termoplásticos Utilizados em Sistema de Alimentação de Combustível

2.2.1 – Propriedade Mecânica

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas pela resposta que estes apresentam quando submetidos a solicitações. No caso dos plásticos, divergindo do comportamento mecânico no regime elástico de outros materiais tradicionais como os metais e as cerâmicas, as tensões e deformações não se relacionam através de simples constante de proporcionalidade ou constante elástica conhecida como módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade depende da temperatura, do tempo, do nível de solicitação mecânica aplicada (isto é, do nível de tensão ou deformação atuando no material) e também, indiretamente da estrutura e condições de preparação/fabricação do plástico e alterações desta estrutura em função das interações do plástico com agentes ambientais (exemplo: umidade gases e líquidos agressivos) (Morton-Jones, 1986).

A avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos pode ser efetuada através de solicitação mecânica estática ou dinâmica. Os ensaios de impacto (exemplo: impacto pendular tipo Izod) são classificados como de curtíssima duração, enquanto que os tradicionais ensaios de tração, flexão e compressão são normalmente executados com cargas estáticas e classificados como de curta duração.

Dependendo do tipo de solicitação mecânica enfrentada em serviço, as propriedades de durabilidade dos plásticos podem ser determinadas através de

ensaios mecânicos com cargas estáticas ou dinâmicas. Estas solicitações podem ser aplicadas continuamente durante o período do ensaio, ou então aplicadas intermitentemente, alterando-se com períodos de carregamento e descarregamento do material.

Os ensaios de fluência e relaxação de tensão, por outro lado, caracterizam os comportamentos mecânicos do plástico numa escala de tempo muito maior. Além disso, a caracterização do comportamento mecânico dos plásticos pode ser efetuada sem atingir a integridade ou ruptura do material ou pode ser executado até a fratura do plástico.

O acompanhamento da durabilidade de termoplásticos imersos em combustíveis pode ser feito por ensaios mecânicos de curta duração tais como: ensaio de resistência a tração, ao impacto e de dureza. O limite de vida útil do material dependerá das informações obtidas por cada ensaio utilizado.

2.2.1.1 – Ensaio de Resistência ao Impacto

O teste de resistência ao impacto está entre os mais antigos e importantes ensaios mecânicos do setor plástico. Este ensaio é usado para caracterizar a propensão e o grau de fragilidade de um polímero, quando submetido à ação de esforços em alta velocidade. A principal medida de um ensaio de impacto é a energia absorvida para fraturar a amostra. A geração de energia de impacto dá-se geralmente por massas configuradas por diversos tipos de aparelhos. Para os ensaios em materiais poliméricos é comum o uso de equipamentos que funcionam por:

Queda de Peso - Determina a resistência de placas poliméricas e avalia essa característica quando o material é atingido por um peso em queda livre. Durante o teste, o dardo é liberado por meio de um dispositivo eletromecânico quando a pressão negativa de fixação da amostra se apresenta a um determinado valor.

Pêndulo de Impacto – Neste ensaio é apoiado um pêndulo composto de uma haste tubular, onde, em uma das extremidades, é fixado o martelo. O movimento de levantamento do pêndulo até sua posição de queda é feito manualmente por um conjunto de cremalheiras, articulando-se com um sistema de engate e desengate para sua liberação. A energia absorvida pela amostra durante o ensaio é indicada num mostrador em escala calibrada em Joules,

que quantifica o deslocamento de um ponteiro indicador e outro de arraste, ligado, simultaneamente, ao movimento do pêndulo. O pêndulo de impacto segue dois tipos de configurações diferentes:

- Pêndulo de Impacto na Configuração Charpy - É usado em ensaio de impacto, no qual uma amostra é normalizada com um entalhe central em U ou V, feito para alocar sua ruptura produzida por uma condição triaxial de tensão. A energia que um corpo absorve para se deformar e quebrar é quantificada pela diferença entre a altura atingida pelo martelo antes e após o impacto. Desta forma, quanto menor for a energia absorvida pelo corpo-de-prova, tanto mais frágil será o comportamento do material ao impacto. Na configuração do ensaio Charpy, o corpo-de-prova fica na posição horizontal.

- Pêndulo de Impacto na Configuração Izod - A técnica deste teste não diferencia do teste de resistência ao impacto na configuração Charpy. A diferença básica entre as duas configurações está na posição do corpo-de-prova, que neste caso é vertical, no tipo de pêndulo empregado, e no local onde se dá o impacto, no entalhe ou no seu lado oposto. A amostra é normalizada com um entalhe em forma de V.

A resistência ao impacto é avaliada pelos métodos ASTM D256 e D746 e geralmente é medida em Joule (unidade de energia, kJ). Fatores externos, tais como temperatura e meio ambiente e intrínsecos do polímero afetam os resultados do teste.

2.2.1.2 – Ensaio de Tração

O ensaio de resistência a tração é amplamente usado para a obtenção de informações básicas sobre a resistência de materiais e como um teste de controle de especificações. O ensaio é realizado através de uma máquina de tração que opera a uma velocidade constante. No teste de tração, o corpo-de-prova é submetido a uma força uniaxial continuamente crescente enquanto são feitas observações simultâneas de alongamento do corpo-de-prova. Uma curva de engenharia tensão x deformação é construída a partir das medidas de carga e da deformação. Estes ensaios são padronizados pela ASTM D 638 e D 882.

A forma e a magnitude de uma curva de tensão x deformação de um polímero dependerá de sua composição, temperatura do teste, velocidade do ensaio, tratamento térmico, condições de processamento e estado de tensões

imposta durante o teste. As propriedades mais usadas no ensaio de tração para descrever o comportamento de um polímero são resistência a tração, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade ou módulo de Young.

Os materiais submetidos ao ensaio podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico em dúcteis ou frágeis, dependendo de sua habilidade de suportar ou não uma deformação plástica, isto é, deformação permanente. A Fig. 2.1 ilustra curva tensão x deformação de polímeros que apresentam diferentes comportamentos mecânicos, quando submetidos ao teste de tração. A curva A mostra o comportamento de um polímero frágil. Este material é caracterizado por possuir apenas deformação elástica até atingir sua ruptura, enquanto que a curva B mostra o comportamento de um polímero dúctil. Neste caso, o material apresenta deformações elástica e plástica até sua ruptura. A curva C ilustra um comportamento típico de um elastômero ou borracha. O elastômero é caracterizado por apresentar uma elevada deformação elástica. Este material, quando submetido a uma tensão de tração, pode atingir deformações elásticas de até 1000 vezes o seu comprimento original. A Fig. 2.2 apresenta informações importantes obtidas através das curvas tensão x deformação para polímeros dúcteis. A deformação elástica em polímeros é caracterizada por dois tipos de mecanismos:

1 – Inicialmente, quando são submetidas a tensões de tração mais baixas (região AO da Fig. 2.2), os átomos das cadeias poliméricas são estirados, resultando em um alongamento no corpo-de-prova. Assim que a tensão é removida, as ligações intramoleculares (ligação entre os átomos da cadeia polimérica) voltam rapidamente ao seu estado inicial e portanto, o material recupera imediatamente suas dimensões originais. A porção inicial da curva AO é a região elástica linear na qual a lei de Hooke é obedecida. O módulo de elasticidade está vinculado à rigidez do material e seu valor pode ser calculado a partir do coeficiente angular da curva nesta região.

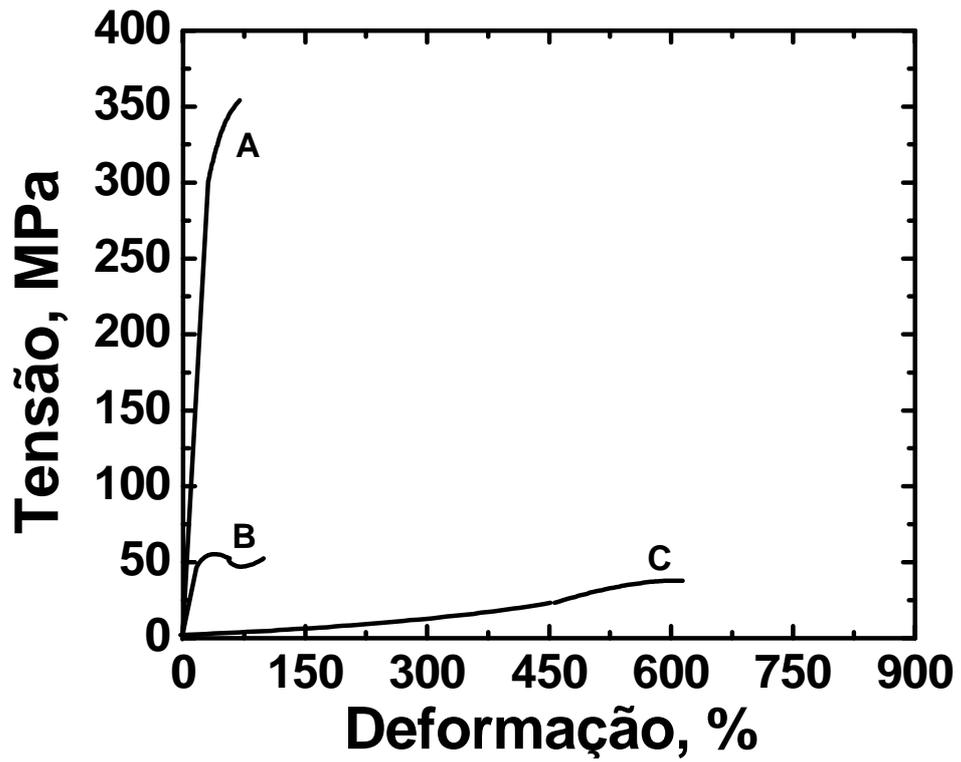


Figura 2.1 – Comportamento mecânico sob tração de polímeros (A) frágeis, (B) dúcteis e (C) elastômeros (Callister, 1997).

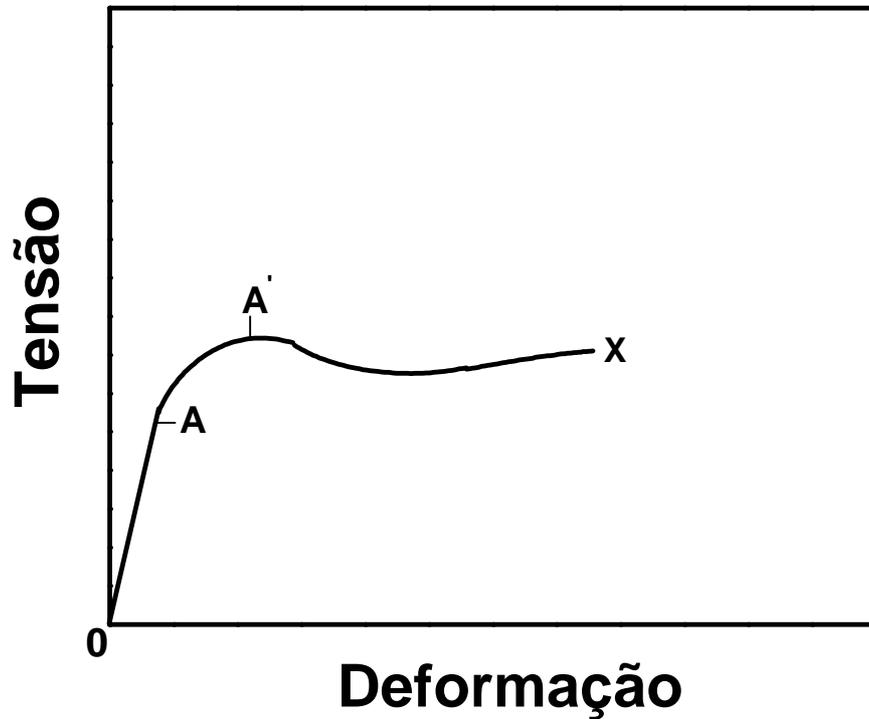


Figura 2.2 – Esquema representativo de uma curva tensão x deformação de um polímero dúctil (Askeland, 1998).

Quanto maior o módulo de elasticidade, menor é a deformação elástica resultante da aplicação de uma determinada carga e portanto, mais rígido será o material. 2 – Se a tensão de tração aumenta continuamente (região AA¹), as cadeias do polímero podem sofrer distorção. Em nível molecular, a massa polimérica pode ser vista no estado não deformado como possuidora de cadeias intimamente emaranhadas. Quando esta estrutura emaranhada é deformada, estas cadeias são alongadas. Na tendência de retornar ao seu estado inicial não perturbada, as moléculas fornecem meios para a medida da resposta a tensão aplicada. Assim que esta tensão é removida, o corpo-de-prova não recupera imediatamente sua dimensão original, isto é, as moléculas demoram para voltar à posição inicial. Esta região é caracterizada pelo comportamento elástico não linear, também conhecida como comportamento viscoelástico, isto é, o material apresenta características elásticas semelhantes ao sólido Hookeano associada ao comportamento de um fluido viscoso.

A habilidade com que o material recupera a sua dimensão original pode ser chamada de memória. Um corpo puramente elástico tem uma memória perfeita (região OA) enquanto que um material viscoso não tem memória; o polímero (região AA¹) apresenta uma memória falha.

Em engenharia, o limite que descreve o comportamento como tensão utilizável é o limite de escoamento, ponto A¹ (Fig. 2.2), definido como a tensão que produz uma pequena quantidade de deformação permanente, geralmente igual a 0,002. Quando o limite de escoamento é excedido, inicia-se a deformação plástica. A partir deste ponto, as moléculas do polímero começam a se movimentar. O aumento da tensão aplicada ao material intensifica o deslocamento das cadeias e conseqüentemente ocorre ruptura das ligações secundárias que podem levar o material à fratura (Billmeyer, 1984).

Uma ductilidade adequada é um fator de importância em engenharia, pois permite ao material redistribuir tensões localizadas. Entretanto, as tensões localizadas em materiais frágeis continuam a aumentar se não existe um escoamento localizado, até que se desenvolvam trincas em um ou mais pontos de concentração de tensão, que se propagam rapidamente por toda seção. Em um material frágil, mesmo não havendo concentradores de tensão, ainda assim

a fratura ocorrerá inesperadamente, visto que a tensão de escoamento e o limite de resistência à tração são próximos.

2.2.2 – Fatores que afetam as propriedades mecânicas dos polímeros

Os polímeros podem sofrer mudanças estruturais que mudam suas propriedades físicas e mecânicas. Os principais fatores que podem influenciar os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos são os fatores externos, tais como: tempo, temperatura e condições ambientais do teste (umidade, líquidos agressivos, etc.) e a propriedade intrínseca do polímero como por exemplo, cristalinidade, temperatura de transição vítrea e cristalina, permeabilidade a líquidos ou gases, etc.

A curva tensão x deformação e a resistência ao impacto dos polímeros são mais dependentes da temperatura e da taxa de deformação do que os metais. A influência do tempo e temperatura no módulo de elasticidade dos plásticos advém das suas baixas força de atração intermolecular e da flexibilidade das cadeias poliméricas, que lhes atribui um comportamento mecânico denominado de viscoelasticidade.

- **Temperatura do ensaio** – A Fig. 2.3 apresenta variações mais acentuadas do comportamento mecânico com a temperatura para poliestireno em diversas condições estruturais. A propriedade mecânica medida é o módulo de relaxação (E_r). E_r é medido através de ensaios de relaxação de tensão (Mascia, 1982). Abaixo de T_g (100°C) existe pouca movimentação molecular.

O polímero age como um sólido frágil semelhante ao vidro. A deformação elástica é proveniente do estiramento da cadeia do polímero, (Fig. 2.4). O escorregamento entre pequenos segmentos da cadeia polimérica torna-se possível aumentando-se a temperatura pouco acima de T_g . Este é um processo auto-acelerado para polímeros amorfos. A partir do momento em que um ponto da cadeia se liberta dos emaranhados, de maneira que possa escorregar, torna-se mais fácil para que as regiões vizinhas da cadeia também se libertem. Assim, o módulo decresce rapidamente com o aumento da temperatura, a partir de uma temperatura próxima a T_g . Acima de T_g , as cadeias poliméricas apresentam maior liberdade de movimentação, devido à

quebra de ligações secundárias. Diz-se, então, que o polímero está em um estado semelhante ao da borracha. Deformação elástica em larga escala ocorre, através do desenrolamento das cadeias do polímero (Fig. 2.4-B) e a deformação plástica ocorre através do escorregamento extenso de tais cadeias (Fig. 2.4-C). A deformação nesta região é viscoelástica (tanto plástica como elástica) e altamente dependente do tempo. Com o aumento da temperatura, o escorregamento entre as cadeias torna-se progressivamente mais fácil, até acima de T_m , onde ocorre a fusão dos cristais. O polímero comporta-se como um fluido viscoso.

A Fig. 2.5 apresenta uma série de curvas tensão x deformação a várias temperaturas do poli(metacrilato de metila) (PMMA), quando submetido a ensaios de tração. Este polímero é amorfo e sua T_g é de aproximadamente 100°C. As curvas de -40, 68 e 86°C mostram um comportamento elástico frágil. Isto ocorre, porque abaixo da temperatura de transição vítrea, as moléculas do polímero apresentam pouca mobilidade e portanto, baixa tendência de se deslizarem umas em relação às outras, provocando concentração de tensão em determinadas regiões, podendo levar o material à fratura precoce. Os valores de T_g variam muito de polímero para polímero. Por exemplo, para o polietileno T_g é igual à aproximadamente -100°C, enquanto que para o poliestireno é de 90°C.

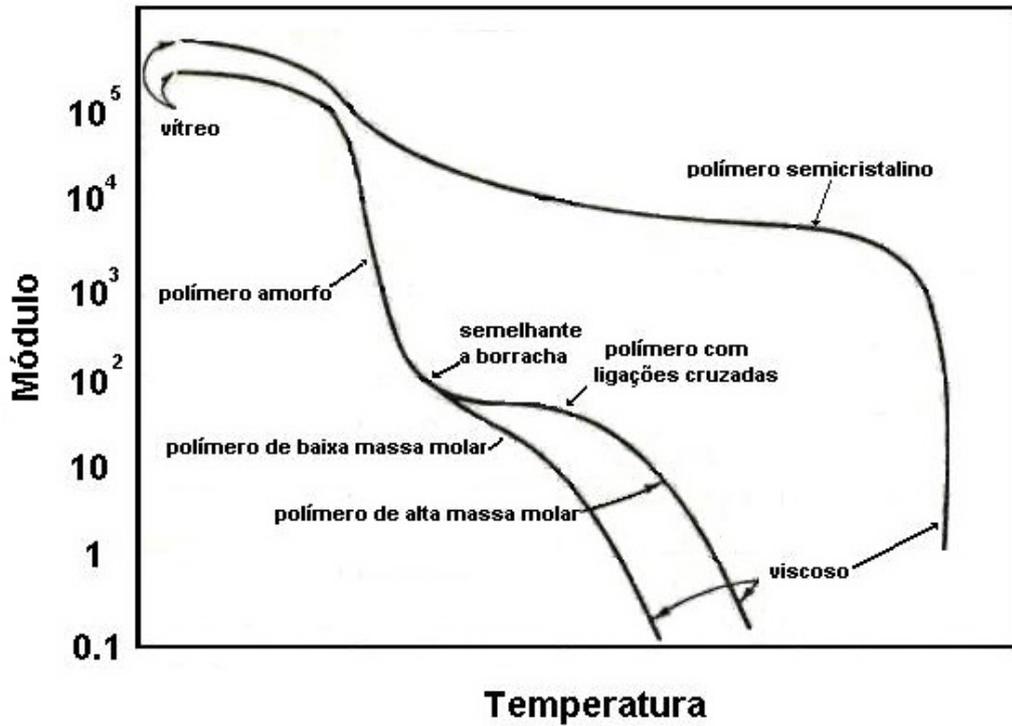


Figura 2.3 – Variação do módulo de relaxação do poliestireno para diferentes estruturas poliméricas (Tobolsky, 1981).

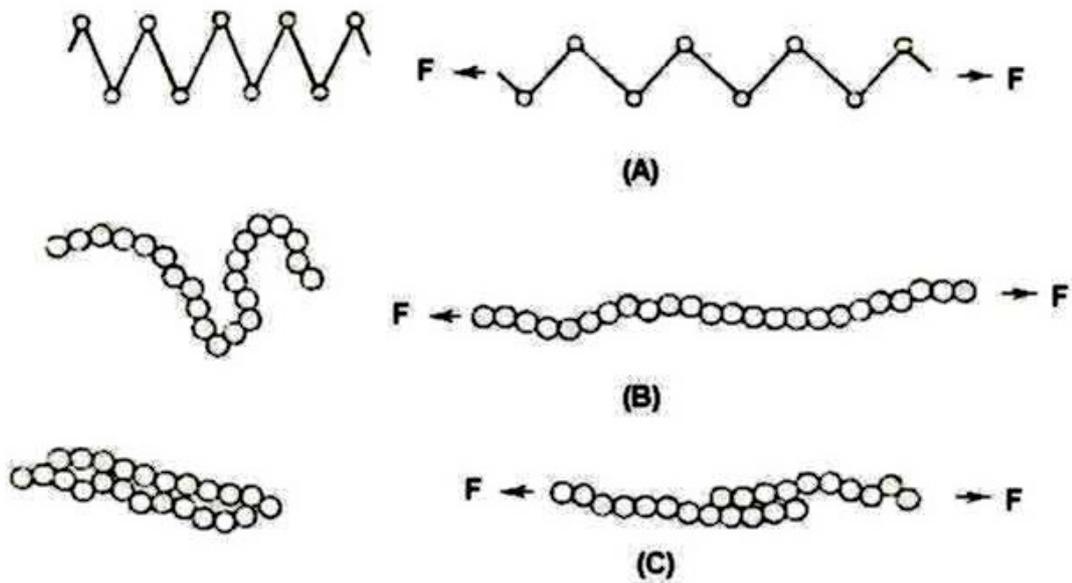


Figura 2.4 - Representações esquemáticas dos tipos de deformação de polímeros com cadeias longas (Eisenstadt, 1971).

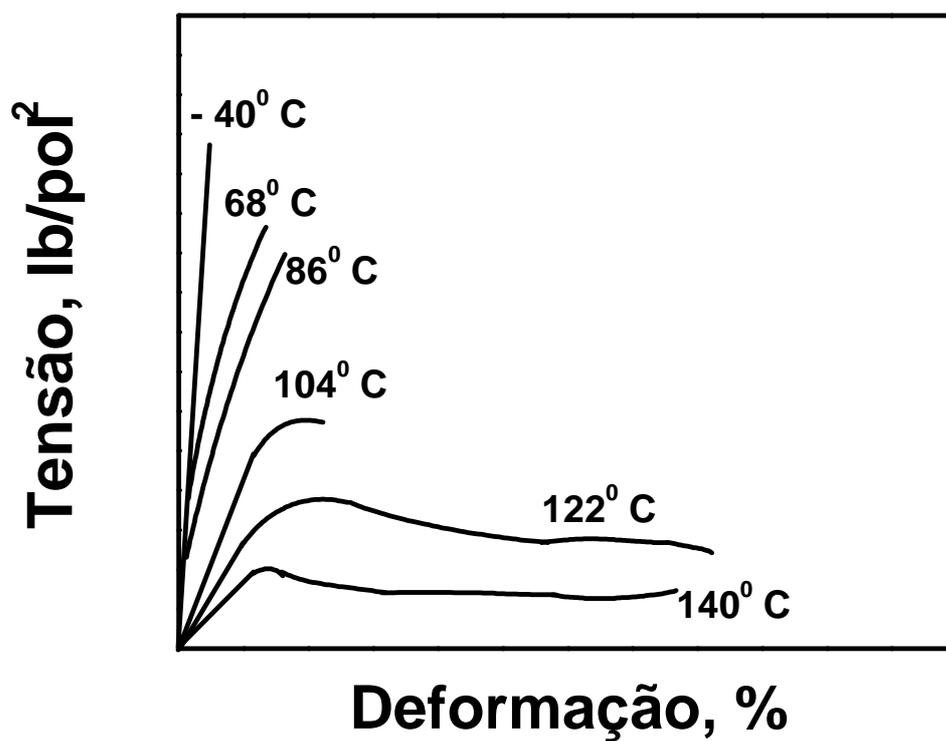


Figura 2.5 – Comportamento mecânico sob tração de amostras de PMMA submetido a diferentes temperaturas (Alfrey, 1948).

O início de um comportamento dúctil (escoamento descontínuo) pode ser notado a 104°C, sendo mais pronunciado a temperaturas mais elevadas. À medida que a temperatura de ensaio aumenta, o fluxo molecular é incrementado, as ligações secundárias são quebradas e as tensões são aliviadas. Desta forma, o módulo de elasticidade e a resistência a tração decrescem com o aumento da temperatura do ensaio. Pode-se notar que existe uma transição dúctil-frágil mais abrupta com o decréscimo da temperatura. A temperatura de transição é aproximadamente a T_g .

O fenômeno do escoamento descontínuo mostrado pela Fig. 2.5 à 122°C e 140°C é resultante da propagação de uma região estirada (região de deformação localizada) ao longo do comprimento da amostra. Neste caso, as moléculas começam a movimentar uma em relação às outras, ocorrendo uma deformação plástica (permanente).

Em um polímero semicristalino, tal como o Náilon 66, observa-se um aumento em resistência semelhante ao que ocorre através do encruamento de um metal, ao se prosseguir a deformação além do escoamento. Em um polímero, este acréscimo é proveniente da orientação de suas cadeias na direção de aplicação da carga, com um correspondente aumento da cristalinidade.

- **Velocidade do ensaio** – No caso do ensaio de tração, a velocidade do teste também exerce forte influência nos resultados obtidos. O efeito da velocidade do ensaio é oposto ao da temperatura. À medida que a velocidade do teste de tração aumenta, o fluxo molecular diminui e a tensão não é aliviada, levando, portanto a falha prematura do material. A Fig. 2.6 apresenta a influência da velocidade de ensaio até o limite de escoamento de amostras de resina epoxídica.

- **Fatores Ambientais** – Um outro fator externo que influencia o mecanismo de fratura de um polímero é o meio onde o material é utilizado. No caso de termoplásticos em contato com o combustível, as propriedades tais como permeabilidade ao líquido e a solubilidade são fatores decisivos para a manutenção da estabilidade dimensional e resistência mecânica. Alguns termoplásticos podem simplesmente dissolver no combustível, outros podem interagir com o líquido podendo contribuir para uma falha catastrófica durante o seu uso.

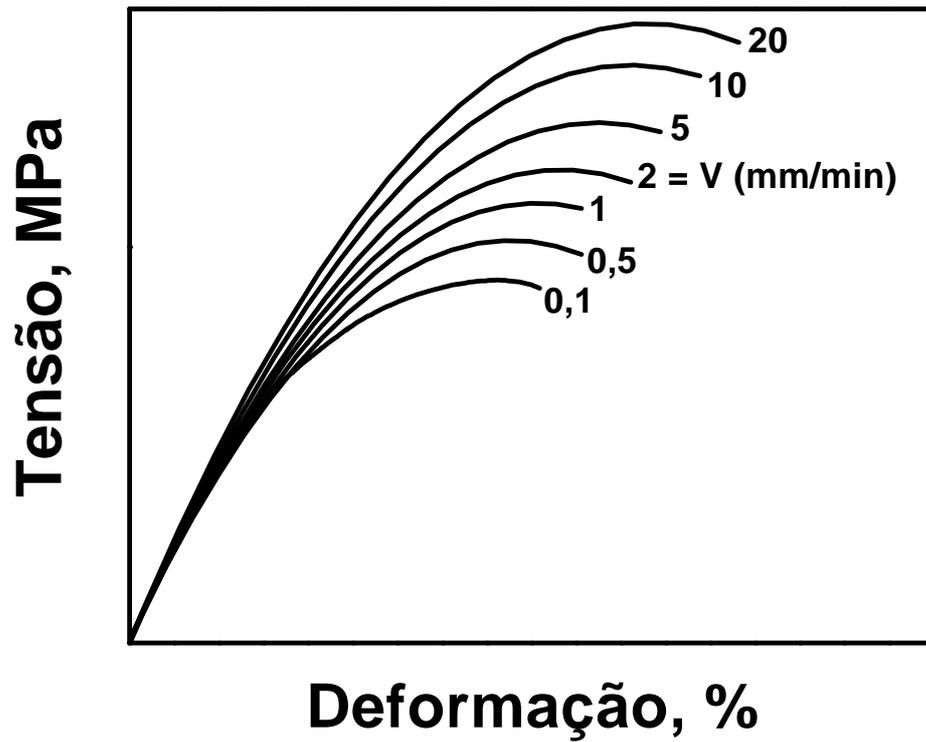


Figura 2.6 – Curvas de ensaio de tração até o limite de escoamento de amostras de resina epoxi submetidas ao teste de tração por diferentes velocidades de ensaio (Ishau, 1970).

Os polímeros utilizados em peças onde circula combustíveis não devem ser solúveis no líquido.

A dissolução de polímeros é um processo lento que ocorre em dois estágios. Primeiro, as moléculas de solvente se difundem lentamente dentro do polímero para se produzir um gel, tal processo pode terminar neste ponto se, por exemplo, as forças intermoleculares forem altas devido à cristalinidade, ligações cruzadas ou pontes de hidrogênio. Porém se estas forças puderem ser superadas pela introdução de uma forte interação polímero-solvente, um segundo estágio ocorre: o gel, então, desintegra-se gradualmente numa solução verdadeira. Apenas este estágio pode ser acelerado por agitação, portanto, para materiais com alta massa molar este processo de solução pode ser bastante lento (dias ou semanas).

As relações de solubilidade em sistemas poliméricos são mais complexas que em componentes de baixa massa molar devido à diferença de tamanho entre moléculas do solvente e do polímero. A presença ou ausência de solubilidade variando as condições (natureza do solvente ou temperatura) pode proporcionar muitas informações sobre o polímero. Para todos os sistemas, a teoria da solubilidade, baseia-se na termodinâmica das soluções poliméricas e é altamente desenvolvida para polímeros na ausência de cristalinidade. Aqui a natureza química do polímero é o fator mais importante na solubilidade. A influência da massa molar é pequena, porém possui grande importância no processo de fracionamento que fornece informações sobre a distribuição das massas molares em amostras poliméricas.

Numa solução, as moléculas do solvente são forçadas a se separarem uma das outras para proporcionar espaços para as moléculas do polímero. Da mesma maneira, para as cadeias poliméricas entrarem em solução, estas devem se afastar umas em relação às outras para tomarem seus lugares na mistura. Desde que as forças intermoleculares em ambos componentes são diferentes, o processo de separação destas moléculas requer uma introdução de energia. Para que ocorra solubilidade das cadeias do polímero em um solvente, a energia livre da mistura deve ser menor que a dos componentes separados, ou seja, $\Delta G_m < 0$. A energia livre de Gibbs é dada pela Eq. (2.1).

Assim para que isso ocorra $\Delta H_m < T\Delta S_m$.

$$\ddot{A}G = \ddot{A}H - T\ddot{A}S \quad (2.1)$$

onde: $\ddot{A}G$ é a variação da energia livre de Gibbs;

$\ddot{A}H$ é a variação da entalpia do sistema;

$\ddot{A}S$ é a variação da entropia do sistema.

A entropia de mistura $\ddot{A}S_m$ se relaciona com os diferentes números de combinações que as moléculas do soluto e do solvente podem se arranjar no reticulado representando a solução. Segunda a lei de Boltzman, a variação da entropia da mistura pode ser escrita conforme a Eq. (2.2).

$$\ddot{A}S = k \ln \dot{U} \quad (2.2)$$

onde: \dot{U} é o número total de maneiras das moléculas do polímero e do solvente se combinarem;

k é a constante de Boltzmann.

No caso de soluções poliméricas, o número de configurações com o qual as cadeias do polímero e o solvente podem se arranjar é bastante reduzida. Desta forma, a contribuição de $\ddot{A}S_m$ de soluções poliméricas para a diminuição da energia livre da mistura é muito pequena. Como o termo entrópico para polímeros é muito pequeno, a variação da entalpia de mistura predominará na obtenção do valor negativo da energia livre de Gibbs. Assim, interações entre as moléculas do polímero e solvente, tais como: ligações de hidrogênio, forças dipolo-dipolo, favorecem a solubilidade da mistura. Para moléculas razoavelmente não-polares e na ausência de ligações de hidrogênio, $\ddot{A}H_m$ é positivo e é assumido como sendo o mesmo da mistura de moléculas pequenas.

O calor da mistura por unidade volumétrica é dado pela Eq. (2.3).

$$\ddot{A}H = \dot{v}_1 \dot{v}_2 (\ddot{a}_1 - \ddot{a}_2)^2 \quad (2.3)$$

onde: \dot{v} é a fração volumétrica;

1 e 2 referem-se ao solvente e ao polímero respectivamente;

\ddot{a}^2 é a densidade de energia coesiva ou, para pequenas moléculas, a energia de vaporização por unidade volumétrica;

\ddot{a} é o parâmetro de solubilidade.

O valor do parâmetro de solubilidade pode ser calculado para polímeros e solventes. Como uma primeira aproximação e na ausência de fortes interações como ligações de hidrogênio, a solubilidade pode ser atingida se $\ddot{a}_1 - \ddot{a}_2$ for menor que 3,5 a 4,0. Alguns valores típicos de \ddot{a}_1 , \ddot{a}_2 e da densidade de energia são mostrados na Tabelas 2.3. Várias tabelas como estas têm sido publicadas, porém a maneira mais simples de determinar o parâmetro de solubilidade para um polímero de estrutura conhecida é através do uso da constante de atração molar (E) (Eq. (2.4)).

$$\ddot{a}_2 = \tilde{n} \sum \frac{E}{M} \quad (2.4)$$

onde: E é a atração molar;

M é a massa molar do polímero;

\tilde{n} é a densidade do polímero.

Alguns valores de atração molar de grupos característicos são apresentados na Tab. 2.4.

A conformação do polímero é muito importante na determinação de sua solubilidade. Polímeros em rede não se dissolvem, porém incham-se quando possuem afinidade com o solvente. O grau desta interação é determinado em parte pela densidade de ligações cruzadas, ou seja, borrachas incham-se em solventes no qual o material não vulcanizado se dissolve. Por outro lado materiais (resinas) termofixos duros não apresentam inchamento, quando em contato com solvente.

A ausência de solubilidade não é somente influenciada pelas ligações cruzadas. A cristalinidade diminui marcadamente a solubilidade dos polímeros. Este abaixamento da solubilidade resulta do fato de que polímeros semi-cristalinos têm uma energia livre de Gibbs mais baixa que a dos polímeros amorfos correspondentes (a solubilidade ocorre quando $\dot{A}G < 0$). Portanto, para solubilizar um termoplástico semi-cristalino, uma energia extra deve ser fornecida para dissolver os cristais.

Tabela 2.3 – Valores típicos do parâmetro de solubilidade de solventes e polímeros (Silverstein, 1984).

Solvente	δ_1 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	Polímero	δ_2 [(cal/cm ³) ^{1/2}]
Dimetilsiloxanos	4,9 a 5,9	Politetrafluoretileno	6,2
Diisodecilftalato	7,2	Poliisobutil metacrilato	7,2
n-Hexano	7,3	Poli dimetil ciclohexano	7,3
Éter amílico	7,3	Polidimetil siloxano	7,5
Éter dietílico	7,4	Polióxido de propileno	7,5
Dioctilftalato	7,9	Poli(isobutileno)	7,8
Butil butirato	8,1	Poliestearil metacrilato	7,8
Etil amil cetona	8,2	Polietileno	8,0
Etileno glicol dietil éter	8,3	1,4-cis-Polisopreno	8,0
Acetato butílico	8,3	Polisopreno (borracha natural)	8,2
Metil isobutil cetona	8,4	Polilauril metacrilato	8,2
Metil amil cetona	8,5	Poliisobornil acrilato	8,2
Acetato amílico	8,5	Polioctil metacrilato	8,4
Butirato etílico	8,5	Polibutadieno	8,6
Etileno glicol dimetil éter	8,6	n-Hexil metacrilato	8,6
Tetracloroeto de carbono	8,6		
Dioctil sebacato	8,6		
Dioctil adipato	8,7	Poliestireno	8,7
Álcool isopropílico	8,8	Polipropil metacrilato	8,8
Dietil carbonato	8,8	Polibutil metacrilato	8,8
Acetato propílico	8,8	Poli (cloreto de vinila)	9,5
Dietil cetona	8,8		
Éter dimetílico	8,8		
Tolueno	8,9	Polibutil acrilato	9,0
Di-n-exilftalato	8,9	Polipropil acrilato	9,0
Acetato etílico	9,1	Polietil metacrilato	9,0
Diamilftalato	9,1		
Tetrahidrofurano	9,1	Policloropreno	9,4
Dibutil sebacato	9,2	Politetrahidrofurano	9,4
Benzeno	9,2		
Tetracloroetileno	9,3		
Di(propileno glicol)	9,3		
Clorofórmio	9,3		
Dibutilftalato	9,3		
Metil etil cetona	9,3	Polipropileno	9,3
Éter dibenzílico	9,4		
Etileno glicol monobutil éter	9,5	Poliacetato de etila	9,5
Di(etileno glicol) monobutil éter	9,5	Poli metil metacrilato	9,5
Clorobenzeno	9,5		
Cloreto de metileno	9,7		

Tabela 2.3 – Continuação – Valores típicos do parâmetro de solubilidade de solventes e polímeros (Silverstein, 1984).

Solvente	δ_1 [(cal/cm ³) ^{1/2}]	Polímero	δ_2 [(cal/cm ³) ^{1/2}]
Dipropilftalato	9,7		
1,1,2,2-Tetracloroetano	9,7		
Dicloreto de etileno	9,8		
Acetona	9,9	Polióxido de metileno	9,9
1,2-Diclorobenzeno	10,0	Poli (vinil acetato)	10,0
Diethylftalato	10,0	Polimetil acrilato	10,0
Etileno glicol diacetato	10,0		
Di(propileno glicol)	10,0		
Disulfeto de carbono	10,0		
1,4-Dioxano	10,0		
Propileno glicol metil éter	10,1		
Di(etileno glicol) monoetil éter	10,2		
Cresol	10,2		
Anilina	10,3		
Etileno glicol monoetil éter	10,5		
Piridina	10,7	Polietileno tereftalato	10,7
Dimetilftalato	10,7	Polimetacrilonitrila	10,7
N,N-Dimetilacetamida	10,8		
Ciclohexanol	11,4		
Álcool butílico	11,4		
Acetonitrila	11,9		
Dimetil sulfoxida	12,0		
Di(etileno glicol)	12,1		
N,N-Dimetilformamida	12,1	Policloreto de vinilideno	12,2
Álcool furfúrico	12,5	Poliacrilonitrila	12,5
Propileno glicol	12,6	Polivinil álcool	12,6
Etanol	12,7		
1,2-Propileno carbonato	13,3	Nylon 6.6	13,6
Metanol	14,5		
Etileno glicol	14,6		
Carbonato de etileno	14,7	Polinitrato de celulose	14,8
Glicerol	16,5	Policelulose	15,6
Água	23,4	Poliacetato de celulose	27,8

Tabela 2.4 – Constantes de atração molar de alguns grupos químicos (Silverstein, 1984).

Grupo	E [(cal.cm ³) ^{1/2} /mol]	Grupo	E [(cal.cm ³) ^{1/2} /mol]
-CH ₃	214	Anel de 5 membros	110
-CH ₂ -	133	-NH-	368
>CH-	28	-N-	125
>C<	-93	C≡N	410
CH ₂ =	190	NCO	169
-CH=	111	-S-	225
>C=	19	Cl ₂	161
Fenil	735	Cl primário	96
Fenileno	658	Cl secundário	98
-O-éter, acetal	70	Cl aromático	76
Naftil	1146	F	19
-COO-	310	Conjugação	25
>C=O	275	Cis	-3
Br	340	Trans	-6
I	425	Anel de 6 membros	100
SH	315	Orto	-4
ONO	440	Meta	-3
-H	90	Para	-19

A entropia de mistura é raramente suficiente para suprir esta energia livre extra e portanto, polímeros semi-cristalinos usualmente dissolvem somente em solventes nos quais existem interações específicas, tais como as ligações de hidrogênio. Muitos polímeros cristalinos, particularmente aqueles não polares, não se dissolvem, exceto a temperaturas perto da fusão cristalina. Como a cristalinidade decresce com a aproximação do ponto de fusão e este é reduzido na presença de solvente, a solubilidade pode ser atingida a temperaturas significativamente mais baixas que o ponto de fusão. Assim, o polietileno (PE) linear, com temperatura de fusão cristalina de 135°C, é solúvel em vários líquidos abaixo de 100°C, enquanto até mesmo o politetrafluoretileno (PTFE) com fusão a 325°C é solúvel em alguns líquidos abaixo de 300°C. Polímeros mais cristalinos como a poliamida 6.6 (PA 6.6), com fusão a 265°C, pode dissolver-se a temperatura ambiente em solvente com os quais interage fortemente (por exemplo, aqueles que formam ponte de hidrogênio). Os poliacetais são termoplásticos lineares com curtas ligações de (C – O) que permitem um denso empacotamento das cadeias, resultando um alto grau de cristalinidade (75-85%). O homopolímero acetálico apresenta excelente

resistência aos solventes orgânicos abaixo de 70°C. A resistência aos reagentes inorgânicos não é muito boa e os poliacetais são susceptíveis a dissolverem nos ácidos fortes, alcalis e agentes oxidantes.

Como mostrado acima, a resistência química dos polímeros aos líquidos, tal como combustíveis, dependerá sensivelmente da cristalinidade e do parâmetro de solubilidade entre solvente-polímero. A interação do combustível com o polímero pode ser controlada através dos coeficientes de difusão entre o líquido-polímero.

A difusão do líquido no polímero é um processo complexo e lento, que depende de um número de fatores, tais como: temperatura, tamanho e forma das moléculas, morfologia do polímero e a presença de interações específicas entre o polímero e o penetrante. De maneira geral, podemos dizer que a alta taxa de cristalização, a grande diferença de solubilidade entre o polímero-líquido e temperaturas mais baixas reduzem a difusão do líquido por entre as cadeias do material polimérico (Ticona-Celanese).

O aumento da penetração do solvente entre as cadeias dos polímeros pode provocar a falha prematura do material (fratura frágil). Existem algumas teorias que procuram explicar o fenômeno de fragilização sob tensão de polímeros em presença de líquidos agressivos, quando submetidos a testes de tração. Dentre estas teorias destacam-se:

- Plastificação – As moléculas do solvente, através do mecanismo de difusão, distribuem-se por entre as cadeias dos polímeros e tentam separar suas moléculas. Em adição a esta ação física, as forças de ligação intermoleculares são enfraquecidas, porque as ligações por onde se localizam as moléculas do polímero são divididas com o líquido naquele ponto. Desta forma, a quebra dessas forças secundárias leva o material a suportar níveis de tensão menores, quando comparados ao material estirado ao ar. Este efeito é caracterizado pela diminuição do módulo elástico e diminuição da T_g .

Microfibrilamento por solventes (“Solvent Crazing of Polymers”) – Este fenômeno está relacionado com o início da formação de microfissuras, com eventual ruptura, na presença de determinados agentes orgânicos, em nível de tensão bem abaixo da tensão crítica para a formação de

microtrincas no ar. O microfibrilamento sob tensão em polímeros é devido à deformação plástica microlocalizada do material polimérico normalmente sob tensão de tração, onde as superfícies das microfissuras formadas estão interligadas por fibrilas poliméricas. As microfibrilações iniciam em pontos altos de concentração de tensão (por exemplo, defeitos internos), e crescem num plano perpendicular à tensão máxima aplicada (as fibrilas poliméricas estão orientadas paralelo à tensão máxima), apresentam uma estrutura altamente porosa. Estes líquidos molham a superfície do polímero e diminuem a energia superficial e/ou causam o inchamento do polímero, com um decréscimo da T_g . Neste caso, não ocorre a mudança do módulo elástico do material. As Fig. 2.7 e 2.8 apresentam o esquema de microfibrilamento na presença de um agente orgânico e a diminuição das propriedades mecânicas de tração do polietileno tereftalato (PET), quando em contato com líquidos que promovem o microfibrilamento.

2.3 – Degradação de Polímeros

Um dos fatores que influenciam os resultados de ensaios mecânicos é a degradação de polímeros. Este fenômeno é definido como qualquer mudança química e/ou estrutural que pode afetar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais poliméricos. Os efeitos mais comuns da degradação de polímeros são: perda de cor (isto é, mudança no índice de refração, reflexão, etc.), diminuição das propriedades mecânicas, tais como: módulo de elasticidade, tensão na ruptura, redução na deformação elástica e/ou plástica, queda na resistência ao impacto entre outros.

Normalmente, a degradação é um efeito indesejável e pode ocorrer como resultado da exposição do polímero a vários agentes externos, tais como: calor, luz, atmosfera e agentes químicos (Schnabel, 1981). Os tipos de degradação podem ser classificados em:

Degradação térmica – A estabilidade térmica de um plástico é um dos fatores mais importantes na seleção de materiais utilizados em aplicações onde a resistência a temperatura é requerida. Sob a ação de calor, alguns polímeros podem sofrer a quebra de suas moléculas.

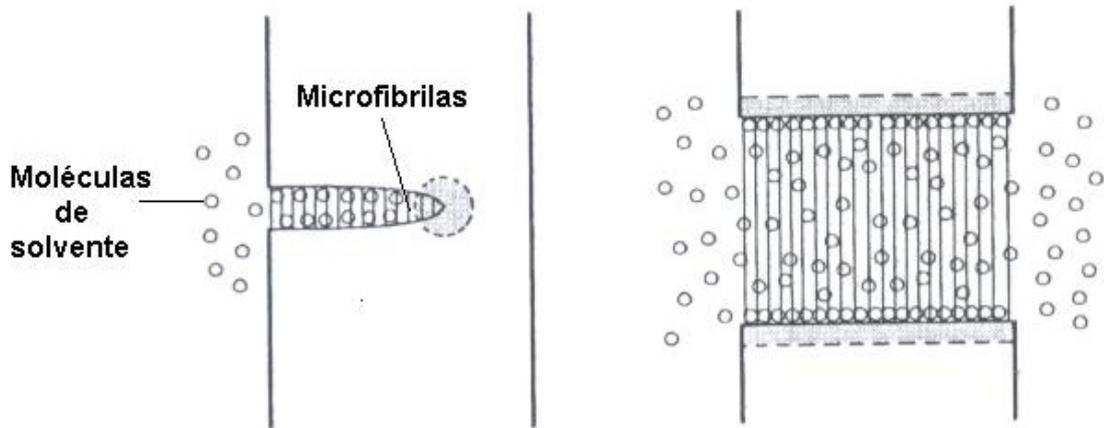


Figura 2.7 – Esquema de formação e propagação do microfibrilamento de um polímero quando em contato com um agente químico que promove a fratura prematura do material (Volynskii, 1995).

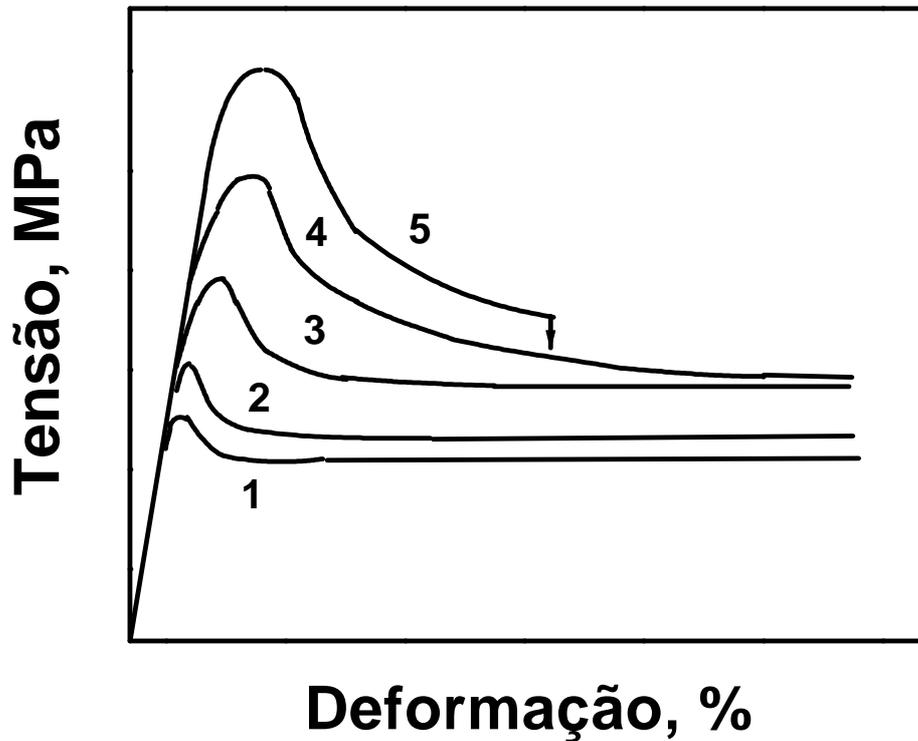


Figura 2.8 – Curva tensão x deformação do PET sem a presença de líquido (1) e na presença de líquidos promotores de microfibrilamento sob tensão tais como: etileno glicol (2), n-heptano (3), ácido oléico (4), formamida (5), trietilamina (Volynskii, 1995).

Existem alguns mecanismos de degradação térmica que procuram explicar as mudanças estruturais do polímero, dentre eles destacam-se: depolimerização e reação de grupos funcionais. A depolimerização é um processo de degradação, no qual as cadeias do polímero são quebradas em alguns pontos. O produto de sua decomposição é da mesma composição química do polímero, tal como: dímeros, trímeros, monômeros ou fragmentos do material. A reação de grupos funcionais, como por exemplo: amidas, ésteres, carboxilas, cloro entre outros, presentes na unidade de repetição dos polímeros podem iniciar o processo de cisão de suas cadeias. Este processo é acompanhado pela liberação de substâncias voláteis. A Tab. 2.6 apresenta os produtos da decomposição térmica de alguns polímeros aquecidos acima de 500°C.

- Fotodegradação – Muitos polímeros são capazes de absorver a radiação no ultravioleta próximo. Esta radiação, que pode ser emitida pela luz solar é suficiente para aumentar a energia vibracional das moléculas e conseqüentemente romper as ligações de $C-C$, $C-O$ e $C-Cl$. Normalmente, o processo de fotodegradação ocorre através da absorção de luz pelo polímero ou por aditivos que transferem esta energia para o polímero. Esta energia transferida ou absorvida pelo polímero é capaz de formar radicais ativos que promovem o mecanismo de decomposição de suas cadeias.

Tabela 2.6 – Produtos da decomposição térmica de alguns polímeros acima de 500°C (Allen et al., 1981).

Polímeros	Tipos de Degradação	Produtos de Degradação
PP, PS	Depolimerização	Vários fragmentos da cadeia, incluindo quantidade de hidrocarbonetos saturados e insaturados.
OS	Depolimerização	Aproximadamente 50% de monômero de estireno e pequenas quantidades de dímeros e fragmentos de cadeia.
PVC	Reação de grupos funcionais	Alta concentração de ácido clorídrico e pequena quantidade de benzeno.
PVA	Reação de grupos funcionais	Alta concentração de ácido acético e pequena quantidade de benzeno.

- Degradação Atmosférica - O oxigênio do ar ou de poluentes, tais como NO_2 ou SO_2 são moléculas que podem participar das reações de degradação de polímeros. Estes elementos reagem com os polímeros formando radicais reativos que promovem a cisão das cadeias. A degradação oxidativa pode ocorrer na ausência de luz ultravioleta, mas normalmente este fenômeno ocorre combinado ao efeito da fotodegradação. Os óxidos tais como NO_2 , SO_2 podem formar ácidos que aceleram o ataque hidrolítico em determinados polímeros ou podem reagir diretamente com as insaturações presentes na cadeia polimérica, iniciando o processo de decomposição.

A degradação do material pode ser acompanhada por métodos instrumentais como espectroscópios e térmicos. A análise morfológica é uma técnica que pode auxiliar ao estudo da degradação dos polímeros. No próximo item, apresentam-se as técnicas de caracterização que serão utilizadas neste trabalho para acompanhar as transformações químicas e físicas dos polímeros imersos em diferentes combustíveis.

2.4 – Caracterização de Polímeros

2.4.1 – Infravermelho (IV)

A espectrometria no infravermelho é o método mais sensível e versátil, para acompanhar as modificações químicas dos polímeros, seja do ponto de vista qualitativo quanto quantitativamente. Quando moléculas sofrem transições entre estados quânticos correspondentes à duas energias internas diferentes, obtém-se um espectro de emissão ou absorção. A diferença entre a energia interna ΔE entre os estados está relacionada à frequência da radiação emitida ou absorvida pela relação quântica $\Delta E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. As frequências do IV na faixa do comprimento de onda de 1 a 50 μm estão associadas com a vibração molecular e movimentos de vibração-rotação das moléculas.

Uma molécula contendo N átomos tem $3N$ modos de vibração, incluindo movimento rotacional e translacional da molécula inteira. Para moléculas com grande simetria e com poucos átomos, o espectro inteiro do IV pode ser relacionado e explicado pelos modos vibracionais, mas mesmo para a maioria

das substâncias de baixa massa molar (MM), N é muito grande para tal análise. Mesmo assim, podem ser obtidas informações úteis do espectro no IV, pois alguns modos vibracionais envolvem movimentos localizados de grupos pequenos de átomos e ocasionam bandas de absorção em frequências que são características desses grupos e dos tipos de movimentos que elas sofrem. Como cada grupamento químico vibra com uma determinada frequência, cada um deles irá absorver em uma faixa diferente de comprimentos de onda. Assim, o aparelho fornece informações sobre grupamentos químicos presentes, as suas concentrações e as suas interações.

Em polímeros, o espectro de absorção no IV é surpreendentemente simples, se considerarmos o grande número de átomos envolvidos. Esta simplicidade é resultante em primeiro lugar do fato que muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência e portanto, aparecem no espectro como uma única banda de absorção. Na região de baixa frequência do espectro, as bandas vibracionais são mais características da molécula como um todo, e esta região é normalmente chamada de região de impressão digital, uma vez que uma análise mais detalhada desta região, permite a identificação do material analisado.

Uma das maiores dificuldades experimentais em se trabalhar com polímeros é a obtenção de amostras suficientemente finas. Os métodos mais comuns de preparação de amostras incluem, a moldagem por compressão, a dissolução do polímero em um solvente, tal como dissulfeto de carbono ou tetracloroetileno, cujos espectros não possuem bandas de absorção intensas; preparação de filmes finos por “casting” ou outros métodos, além da mistura do pó de KBr para fornecer uma pastilha, ou ainda a dispersão do polímero em cristais de KBr.

As principais informações obtidas desta técnica são identificação dos componentes da cadeia por análise dos grupos funcionais;

- Cristalinidade;
- Orientação molecular;
- Composição do copolímero;
- Análise de grupos finais de cadeia;
- Detecção de reações química;

- Indicação indireta da cinética da reação de oxidação através da variação da intensidade de absorção atribuída ao movimento vibracional de um determinado grupamento orgânico em função do tempo de envelhecimento.

2.4.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por esta técnica, podem-se obter informações sobre entalpia de fusão, calor específico, determinação da porcentagem de cristalinidade de polímeros, taxa de reação e energia de ativação, temperaturas de transição, tais como, T_g (temperatura de transição vítrea), T_c (temperatura de cristalização), T_m (temperatura de fusão cristalina) (Macnaughton, 1984).

Na DSC, a análise é feita através do aquecimento da amostra e da referência em um forno, onde são aquecidas por elementos controladores individuais. A potência desses aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer efeito térmico da amostra, de maneira a manter a amostra e a referência em temperaturas sempre idênticas. A diferença de potência necessária para alcançar esta condição é registrada na ordenada em função da temperatura programada (abscissa). A encapsulação das amostras é feita normalmente em panela de alumínio com uma pequena tampa a qual deve ser fixada na posição. Para a obtenção de um pico com ótima resolução e bem definido deve-se maximizar a superfície de contato entre a panela e a amostra (Turi, 1981).

2.4.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta é uma técnica, na qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante. Alternativamente, a perda de massa pode ser medida como uma função do tempo a uma temperatura constante. O principal uso do TGA na aplicação de polímeros está no estudo da estabilidade e decomposição térmica e composição de compostos intermediários que possam formar o polímero, composição de resíduos se presentes, extensão de cura em polímeros de condensação, composição e alguma informação sobre a distribuição das seqüências de monômeros nos copolímeros e outras aplicações (Wunderlich, 1983).

Em TGA, um grande número de fatores, afeta a natureza e a precisão dos resultados experimentais. Estes fatores são de natureza instrumental (taxa de aquecimento do forno, geometria do porta amostra, atmosfera do forno, entre outros) e dependentes das características da amostra (quantidade, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho da partícula, calor de reação, empacotamento da amostra, condutividade térmica, etc.).

2.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este microscópio é usado exclusivamente para a análise de superfície de amostras. Neste microscópio, o feixe de elétrons é fixo. A imagem é produzida coletando-se elétrons secundários emitidos da superfície excitada da amostra por meio de um centilador e então reproduzindo a imagem do centilador em um tubo de raios catódicos (CTR). Embora a resolução seja menor do que o microscópio eletrônico de transmissão (MET), o MEV produz imagens com uma profundidade de campo bastante alta, podendo-se analisar amostras relativamente espessas, com uma preparação mínima, usualmente um revestimento condutivo.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1- Materiais

Os materiais utilizados nos experimentos foram o polióxido de metileno (POM) e o polibutileno tereftalato (PBT), cedidos gentilmente pela Ticona do Grupo Hoescht com os respectivos nomes, CELCOM^R M90 e CELANEX^R 2002/2. Estes materiais consistem de resina não reforçada para o uso geral. Os combustíveis que entraram em contato com as resinas foram a gasolina C Premium aditivada e o álcool etílico hidratado combustível, ambos fornecidos pela Petrobrás Distribuidora. Os corpos-de-prova de tração e impacto utilizados nos ensaios de envelhecimento foram moldados em uma máquina de injeção Battenfeld modelo BA1000/500T, segundo a norma ASTM D 3641. Os parâmetros de injeção (temperaturas, pressões e tempos) utilizados para cada um dos materiais estão descritos nas Tab. 3.1, 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1 - Temperaturas de injeção usadas na confecção dos corpos-de-prova do POM e do PBT.

Temperatura (°C)	POM	PBT
Zona 1	180	210
Zona 2	185	220
Zona 3	190	230
Bico	130	185
Molde	90	100

Tabela 3.2 - Pressões de injeção usadas na confecção dos corpos-de-prova do POM e do PBT.

Pressão(bar)	POM	PBT
Injeção	98	93
Recalque	68	65
Contra-pressão	2	2

Tabela 3.3 - Tempos de injeção usados na confecção dos corpos-de-prova do POM e do PBT.

Tempo (s)	POM	PBT
Injeção	13	9
Recalque	13	13
Recuo do bico	10	10
Resfriamento	10	10
Molde aberto	1	1
Extração	2	2

3.2 - Ensaio de Envelhecimento: Considerações Iniciais

Os ensaios de envelhecimento consistem na imersão dos corpos-de-prova de POM e PBT, em gasolina e álcool dentro de um recipiente metálico, ilustrado na Fig. 3.1, por diferentes tempos e temperaturas. Tais recipientes foram acondicionados em estufas com temperaturas controladas em 23, 40 e 60 °C. Foi utilizado um volume de combustível suficiente para possibilitar a completa imersão dos corpos-de-prova, porém, a gasolina e o álcool sofreram complementação durante os ensaios apenas com o objetivo de compensar as perdas por evaporação. A relação entre o volume de líquido e a área total expostas dos corpos-de-prova imersos foi de aproximadamente 40 l/m². Para a avaliação das propriedades dos materiais após os envelhecimentos em combustível a 40 °C e 60 °C, os corpos-de-prova foram retirados dos recipientes e introduzidos em provetas contendo o mesmo líquido de prova, porém a temperatura de 23 °C. Somente após o resfriamento, os corpos-de-prova foram retirados das provetas e tiveram a superfície cuidadosamente limpa com papel absorvente. Em temperatura de 75 °C, houve a evaporação rápida do combustível o que impossibilitou a experimentação nesta mesma temperatura. Posteriormente aos experimentos, os corpos-de-prova tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas por meio dos ensaios de tração, impacto e inchamento.

Os ensaios de inchamento foram executados, conforme a norma ASTM D 543. As amostras destes corpos-de-prova foram caracterizadas por meio das técnicas de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Figura 3.1 – Esquema representativo do reservatório metálico, construído na Fiat, onde foram imersos os corpos-de-prova nos diferentes combustíveis.

Ao término do tempo de exposição previsto para aproximadamente 1500 horas e de posse dos dados de caracterização, buscou-se identificar mecanismos responsáveis pela adsorção e dessorção dos combustíveis pelos polímeros. Além disso, esses dados forneceram subsídios suficientes para uma comparação do desempenho do POM e do PBT diante da gasolina e álcool normalmente utilizados no país.

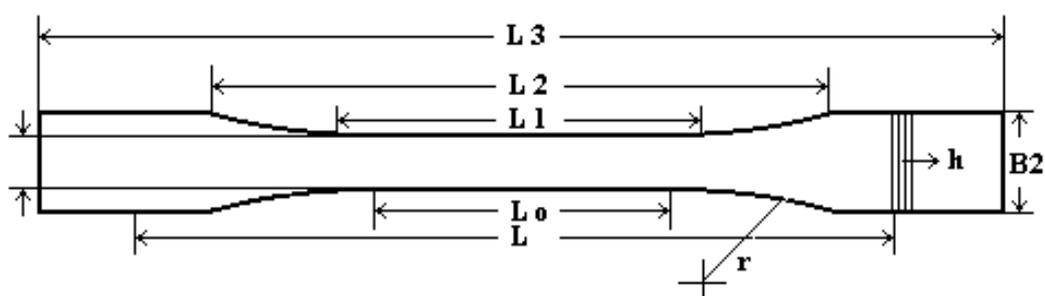
Com o intuito de avaliar o efeito da exposição destes materiais à temperatura de maneira isolada, foram envelhecidos corpos-de-prova em ambiente de 40 e 60 °C no ar, ou seja, em estufas de ar circulante. Os corpos-de-prova expostos a tais condições foram resfriados à temperatura de 23 °C antes da execução de cada ensaio.

3.3 - Ensaio Mecânico

As amostras de PBT e POM não envelhecidas e envelhecidas foram submetidas a testes de tração e ensaio de impacto, segundo as normas ASTM D 638 e ASTM D 256, respectivamente.

Os ensaios de tração e impacto foram realizados, respectivamente, em uma máquina Universal Instron 4467 e Izod Ceast 6545. Os corpos-de-prova têm as dimensões padronizadas, conforme mostrado nas Fig. 3.2 e 3.3.

A máquina de ensaio IZOD tem capacidade de 25 Joules. Essa máquina é constituída basicamente de uma estrutura com pêndulo, dial de leitura, suporte para corpo-de-prova, martelo e cutelo. Os ensaios com os corpos-de-prova foram realizados, utilizando-se um martelo de 0,46 Kg com altura de 0,61 m de maneira a obter-se velocidade de impacto de 3,46 m/s e energia potencial de 2,75 J. Essa máquina tem seu martelo de impacto instrumentalizado com uma célula de carga. Os corpos-de-prova foram apoiados livremente no suporte da máquina de impacto e o pêndulo após liberado fraturou a amostra a partir da superfície entalhada. A energia absorvida foi então medida pelo dial. Os valores da energia foram obtidos a temperatura de 23 °C com umidade relativa do ar controlada.



Onde $L = 115$ mm, $L_0 = 50$ mm, $L_1 = 80$ mm, $L_2 = 104$ mm, $L_3 = 150$ mm, $B_1 = 10$ mm, $B_2 = 20$ mm

Figura 3.2 – Dimensões dos corpos-de-prova para ensaio de tração norma ASTM D-638.

Provetta per il metodo Izod (intagliata)

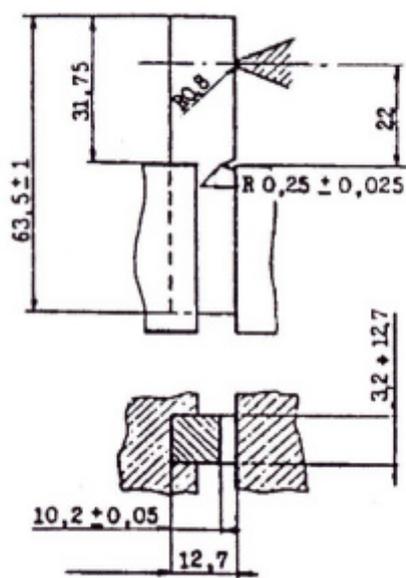


Figura 3.3 – Dimensões dos corpos-de-prova para ensaio de impacto IZOD com entalhe norma ASTM D-256.

Os valores do módulo de Young, resistência à tração e deformação até a ruptura foram avaliados por meio do banco de dados obtido no ensaio de tração e processados em planilha de cálculo. Esse banco de dados é obtido através de uma interface que faz a comunicação entre a máquina de ensaio e um computador (modelo Pentium II). Para o ensaio de tração, foram obtidos os dados de deformação e carga coletados por meio de sensores afixados no corpo-de-prova. A partir dos valores de carga e da diferença entre as dimensões instantânea e a inicial, obtém-se, respectivamente, as tensões e deformações convencionais por meio das seguintes fórmulas:

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \quad (3.1)$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.2)$$

Para os ensaios de tração, foram utilizadas célula de carga com capacidade de 30 kN e extensômetro com fundo de escala de 250 mm e resolução de 100 μm .

Como os ensaios de impacto e tração são destrutivos, foram imersas amostras em quantidade suficiente para atender as retiradas periódicas ao longo do tempo total de exposição.

Para o ensaio de inchamento, a estabilidade dimensional do material foi avaliada pela diferença entre as dimensões e massa iniciais (antes da exposição) e finais dos corpos-de-prova. Para este ensaio, foram utilizados corpos-de-prova de teste de resistência ao impacto conforme norma ASTM D 256, porém sem o entalhe previsto. A mesma amostra foi utilizada ao longo de todo o tempo de envelhecimento naquela temperatura, ou seja, o corpo-de-prova retornou ao respectivo reservatório após as medições de massa e dimensão.

As medições das dimensões dos corpos-de-prova para todos os ensaios foram realizadas com paquímetro digital modelo Mitutoyo CD-6C, resolução de 0,01 mm.

3.4 - Técnicas de Caracterização

Este procedimento foi realizado em amostras dos materiais no estado “recebido” e nos corpos-de-prova destes em diversos intervalos de tempo de envelhecimento em gasolina e álcool.

3.4.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas TG foram obtidos utilizando-se o Analisador Termogravimétrico TA Instruments TGA 2950 com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, variando-se a temperatura de 30 a 700 °C, em atmosfera de nitrogênio.

Os corpos-de-prova dos dois materiais em análise foram fragmentados e pesados em balança analítica. Tais partículas, de tamanho suficiente para serem depositadas em um prato de balança de platina específico para tal ensaio, foram submetidas a aquecimento gradual normalizado em ambiente de nitrogênio e, por meio de software específico, foi obtida uma curva específica de perda de massa versus temperatura. Para valores de temperatura acima de 400 °C, o ambiente de nitrogênio foi substituído por ar sintético com a finalidade de oxidar resíduos orgânicos sólidos eventualmente presentes nas amostras.

Este procedimento foi realizado em amostras dos materiais no estado de entrega além de corpos-de-prova destes em diversos intervalos de tempo de envelhecimento em gasolina e álcool.

3.4.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas TG dos corpos-de-prova envelhecidos e não envelhecidos foram obtidos pelo Analisador Térmico por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da TA Instruments DSC 2920, em uma faixa de temperatura de 50 – 400 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os corpos-de-prova dos dois materiais em análise foram fragmentados em partículas de tamanho suficiente para serem depositadas em recipiente específico e depois de lacrados foram enviados ao local específico do calorímetro. Em conjunto com outro recipiente vazio, os materiais foram submetidos a aquecimento gradual normalizado em ambiente de nitrogênio e

por meio de software específico, foi obtida uma curva específica de diferença de energia absorvida pelos dois recipientes versus temperatura.

3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo SL-30.

As amostras selecionadas para caracterização em FTIR, DSC e TGA foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura, portanto os corpos-de-prova previamente analisados nos ensaios de tração e impacto Izod foram avaliados quanto à morfologia da superfície da ruptura. Estas amostras foram submetidas à metalização por meio de deposição de ouro atomizado, formando um filme sobre a superfície fraturada da amostra capaz de fornecer uma imagem nítida. Para tanto, foi utilizado metalizador modelo S150B Sputter Coater.

Os corpos-de-prova metalizados foram posicionados dentro da câmara de vácuo do microscópio e por meio do monitor, as imagens produzidas pela reflexão de um feixe eletrônico foram analisadas sob aumentos apropriados.

Capítulo 4

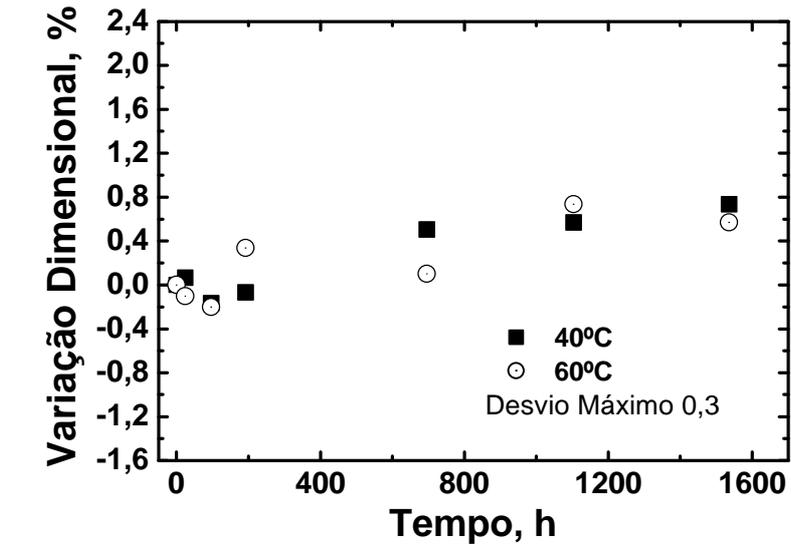
DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1- Ensaio de Inchamento

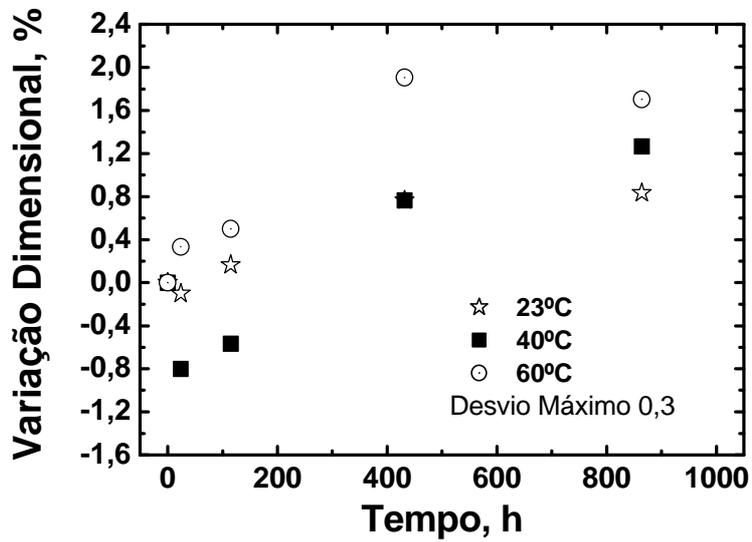
4.1.1 - *Variação Dimensional*

As Fig. 4.1 e 4.2 apresentam a variação dimensional das amostras de POM e PBT envelhecidas por diferentes tempos e temperaturas em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente. Nota-se que corpos-de-prova de POM quando expostos em ar não apresentam mudanças dimensionais significativas. Enquanto que a variação dimensional das amostras de POM imersas em combustíveis, inicialmente, diminui para tempos inferiores a 100 horas (representando uma contração de até 1%) e depois aumenta atingindo um patamar que corresponde a saturação do solvente no material. A contração dessas amostras pode estar relacionada à dissolução de aditivos, tais como estabilizantes, antioxidantes e outros que são incorporados ao polímero, depois de sua síntese, na indústria petroquímica. O inchamento das amostras de POM imersas em álcool é maior do que aquelas em gasolina. Este fato pode ser um indicativo de que as interações entre álcool e o POM é maior do que a gasolina e as moléculas do termoplástico.

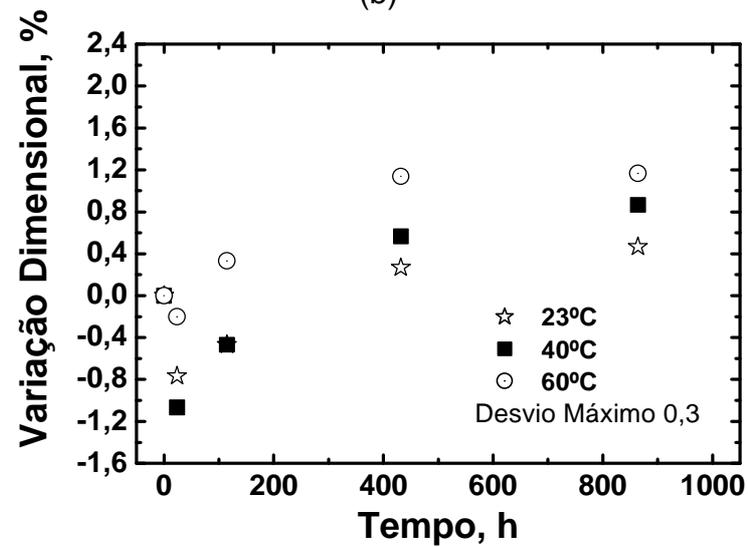
Os corpos-de-prova de PBT envelhecidos no ar apresentam mudanças bem menores em suas dimensões do que aquelas observadas para as amostras imersas em combustível, indicando, assim como no caso do POM, que a gasolina e o álcool estão interagindo com o PBT. Comparando-se as Fig. 4.2 (b) e (c), observa-se que as amostras de PBT no tempo final de exposição apresentaram maior inchamento quando em contato em gasolina do que em álcool.



(a)

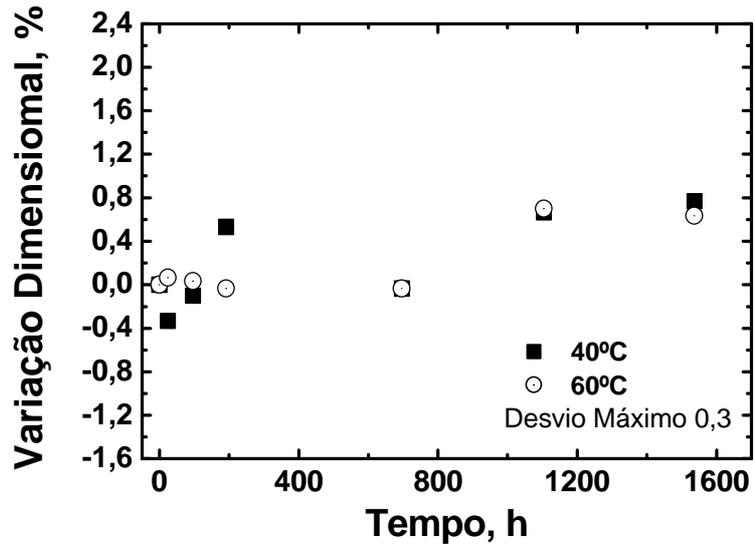


(b)

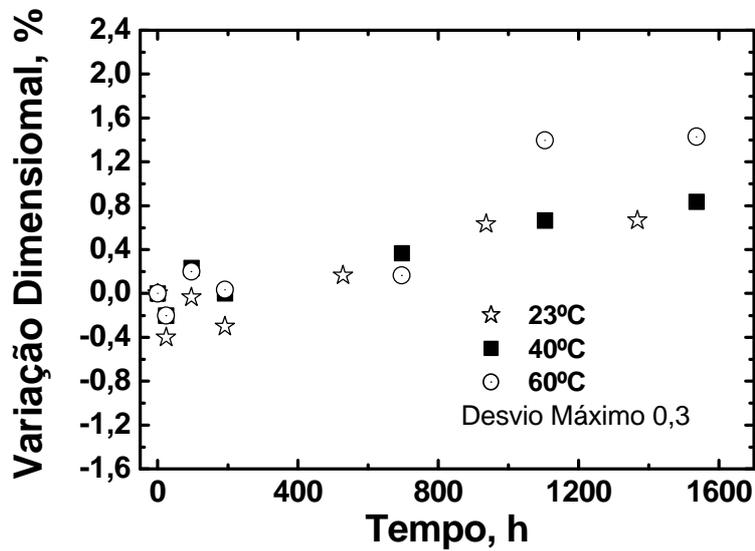


(c)

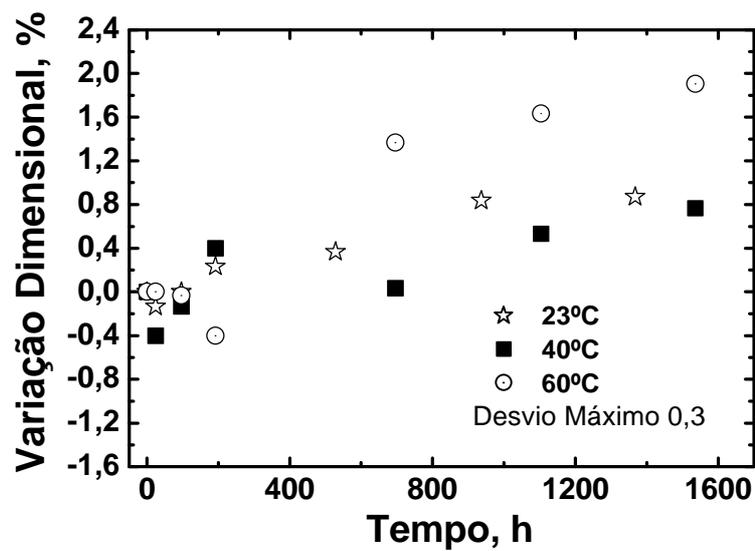
Figura 4.1 – Variação dimensional das amostras de POM envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 – Variação de dimensional das amostras de PBT envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente.

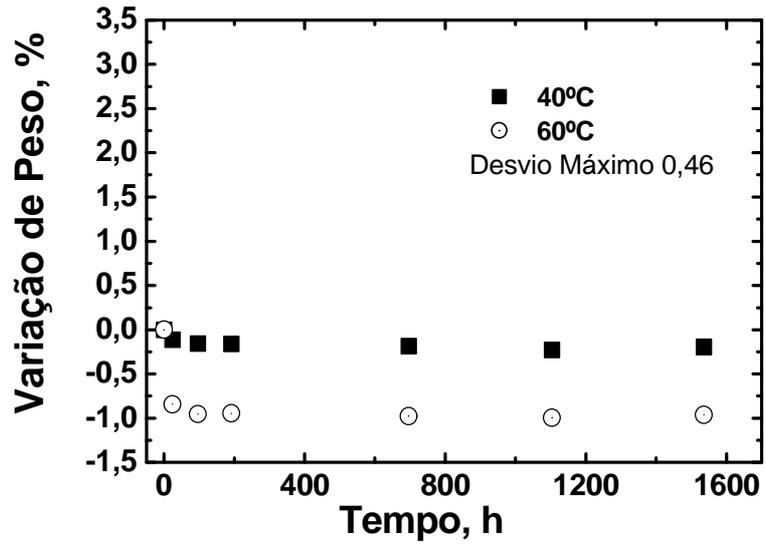
Outro efeito analisado nessas curvas é a influência da temperatura na variação dimensional do POM e PBT. Nota-se, através das curvas de variação dimensional em função do tempo e temperatura que o aumento da temperatura de ensaio acelera o processo de inchamento do polímero. Este processo está diretamente relacionado com o mecanismo de permeação e depende de três fatores: do parâmetro de solubilidade entre solvente e polímero, coeficiente de difusão das moléculas do líquido e de mecanismos de desorção do combustível na superfície do material. Geralmente, o incremento da temperatura acelera o processo de solubilização e aumenta o coeficiente de difusão do líquido no polímero. Por esse motivo, as amostras imersas em temperaturas de 60°C apresentaram maior inchamento do que aquelas expostas a 23 e 40°C.

4.1.2 - Variação de Massa

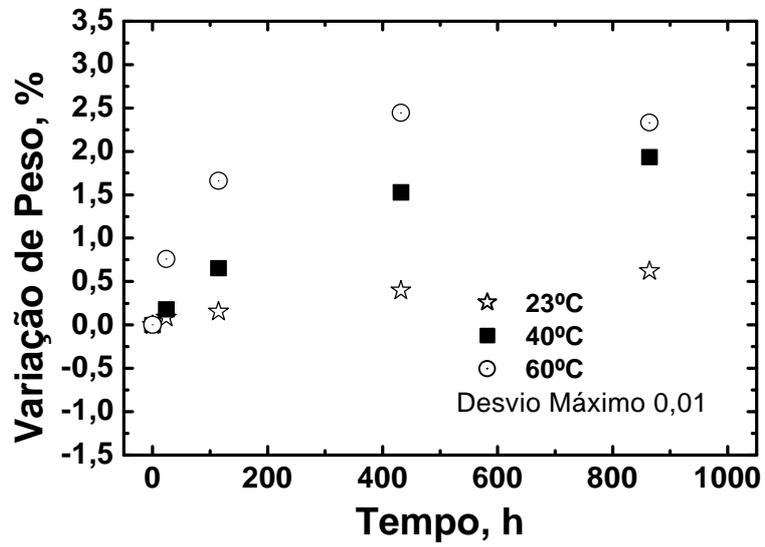
As Fig. 4.3 e 4.4 apresentam a variação de massa das amostras de POM e PBT expostas em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente. Os corpos-de-prova de POM envelhecidos no ar em temperaturas de 60°C apresentaram uma perda de massa de 1% que pode estar relacionada com a água presente na resina antes do ensaio ou à evaporação de aditivos adicionados ao polímero pelo fornecedor (Fig. 4.3(a)). Este fato não é observado para as amostras de PBT, conforme ilustra a Fig. 4.4 (a).

Amostras de POM envelhecidas em álcool apresentam maiores mudanças de massa do que aquelas imersas em gasolina. O inverso ocorre com o PBT, isto é, a maior variação de massa do PBT ocorre quando este é imerso em gasolina do que em álcool. Comparando-se os resultados de variação de massa e dimensional dos materiais estudados, pode-se observar que o PBT apresenta menor permeabilidade ao combustível do que o POM. A alta incorporação do combustível no polímero pode afetar as propriedades mecânicas desses polímeros.

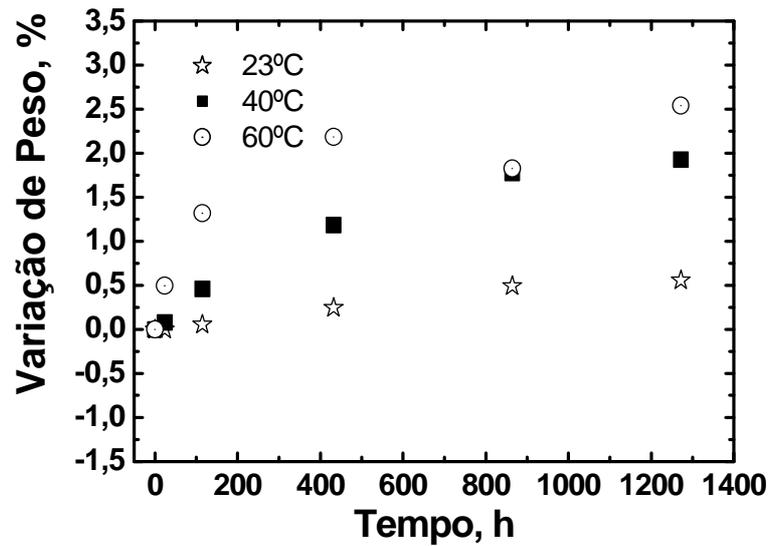
Com a finalidade de avaliar a quantidade de substâncias adsorvidas, as amostras de envelhecimento em combustível a 60 °C foram submetidas à secagem por 100 horas a várias temperaturas (23, 60, 80 e 100 °C). Após a secagem, os materiais foram condicionados em temperatura de 23 °C e 50% de umidade relativa.



(a)

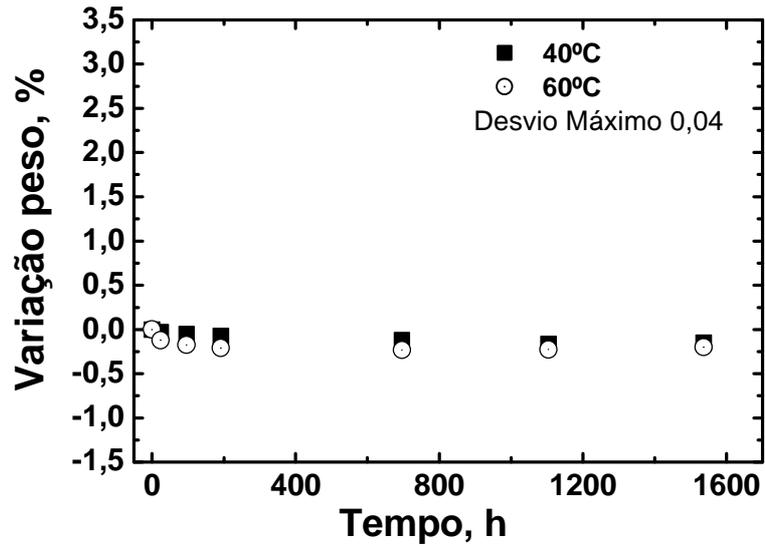


(b)

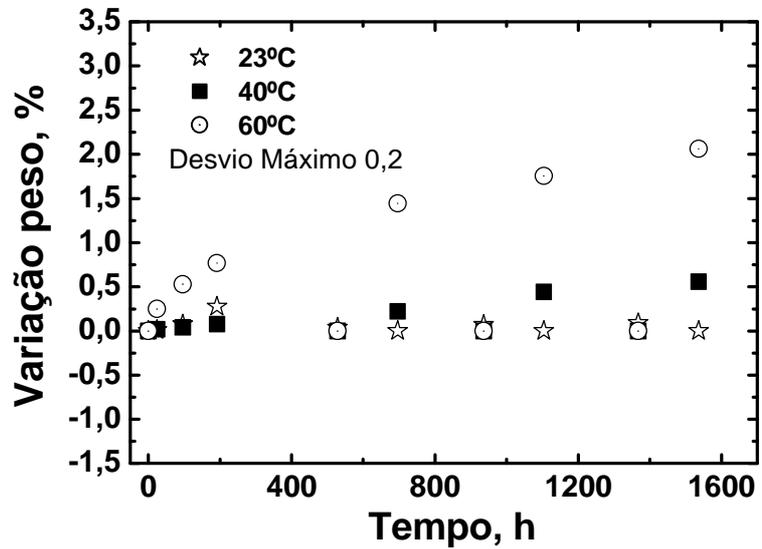


(c)

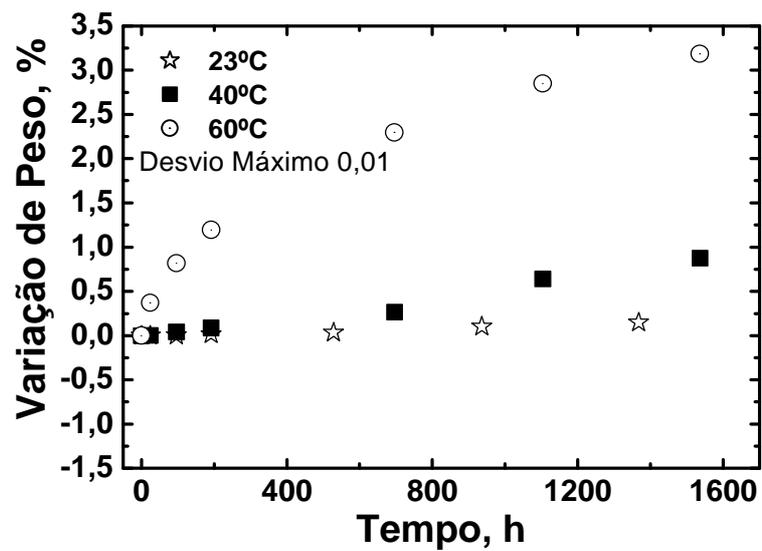
Figura 4.3 – Variação de massa das amostras de POM envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4 – Variação de massa das amostras de PBT envelhecidas em (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente.

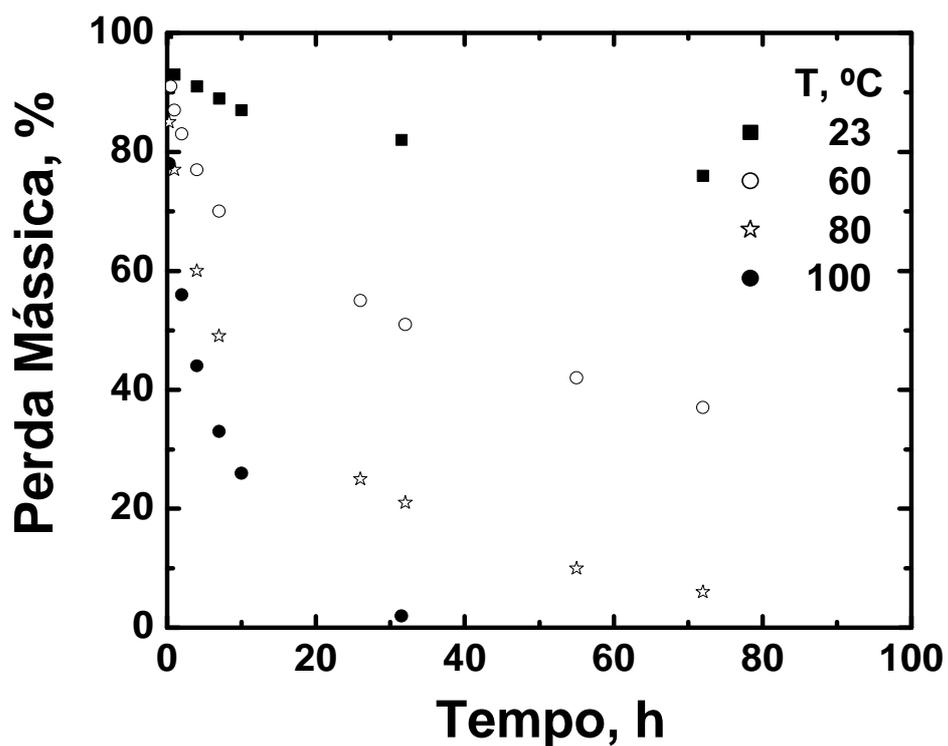
As Fig. 4.5 e 4.6 ilustram a perda de massa, em %, das amostras de POM e PBT por diferentes tempos e temperaturas, respectivamente. Nota-se que a perda de massa no POM é mais pronunciada do que o PBT, indicando que pode estar ocorrendo interação química entre as moléculas de combustível.

As interações entre POM ou PBT e os combustíveis serão estudadas através das curvas de adsorção ou dessorção dos combustíveis nos polímeros estudados. Como comentado anteriormente, a variação de massa em função do tempo e temperatura de envelhecimento observado neste estudo está diretamente relacionada com o processo de permeação que depende de três fatores: do parâmetro de solubilidade do polímero e solvente, coeficiente de difusão e mecanismos de adsorção/dessorção. Com o objetivo de analisar a influência destes fatores no inchamento observado para as amostras de POM e PBT foram calculados os parâmetros de solubilidade, bem como a energia de ativação de adsorção e de dessorção dos combustíveis nestes polímeros.

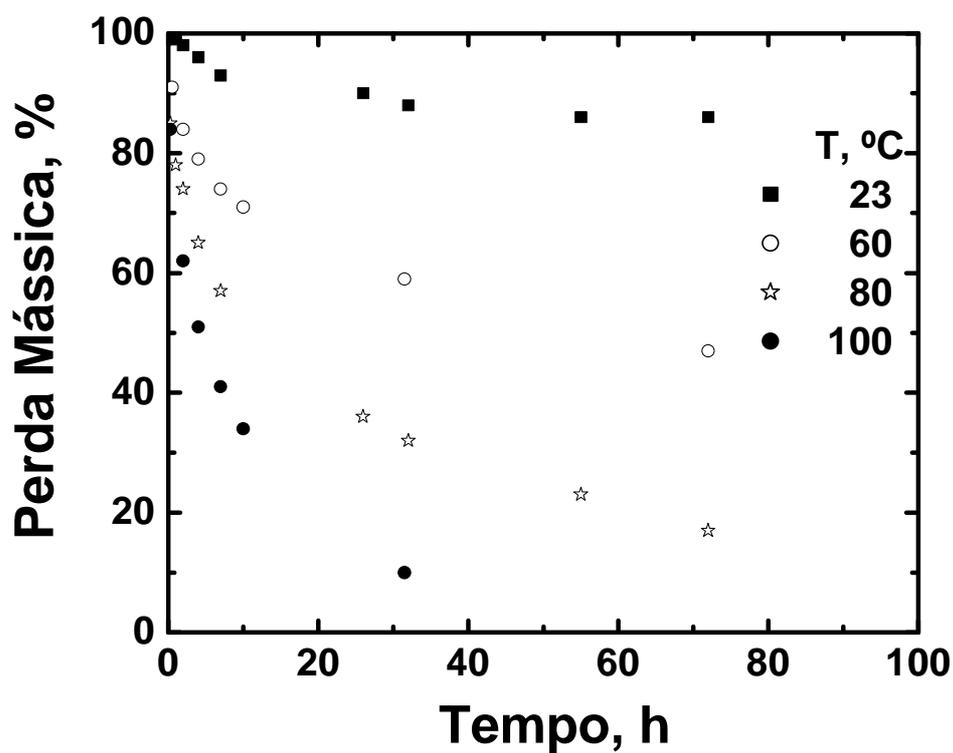
4.1.2.1 - Cálculo dos Parâmetros de Solubilidade (δ)

De acordo com pesquisas bibliográficas realizadas em diversas fontes, os valores do parâmetro de solubilidade para solventes e polímeros foram relatados na Tab. 2.3. Devido ao fato de não se encontrar registros para o PBT, tomou-se como base para análise os valores teóricos de acordo com a equação 2.4 e a Tab. 2.4 onde são registrados os valores das Constantes de Atração Molar para diversos grupos funcionais. Para o PBT, tem-se que $\Sigma G = 1810 \text{ (cal.cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$, $\rho = 1,310 \text{ g/cm}^3$ e $M = 219 \text{ g/mol}$. Assim o valor teórico do parâmetro de solubilidade para o PBT foi de $10,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

No caso do POM, e, para validar este cálculo, o valor teórico de δ seria $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, pois $\Sigma G = 203 \text{ (cal.cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$, $\rho = 1,41 \text{ g/cm}^3$ e $M = 30 \text{ g/mol}$. Pela Tabela 3.3 o parâmetro de solubilidade real foi $9,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, portanto os valores calculados foram considerados válidos. Tal resultado representa o homopolímero de poliacetal, porém como foi utilizado nos ensaios o tipo Copolímero, foi necessária uma correção levando-se em consideração que para cada 100 unidades de repetição das ligações C-O existe uma ligação C-C na cadeia polimérica.

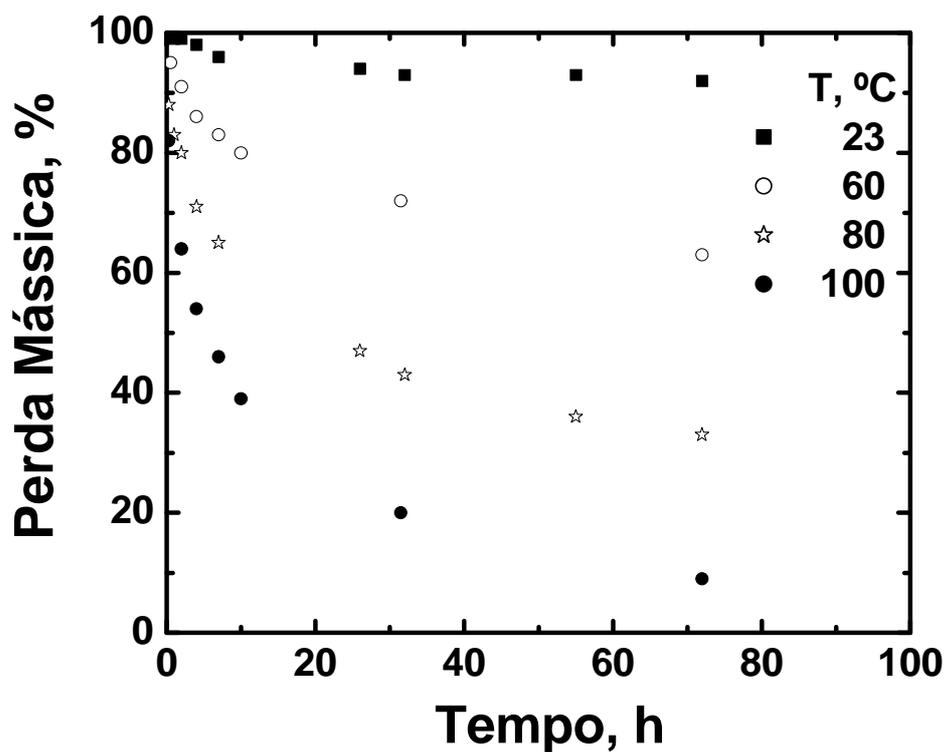


(a)

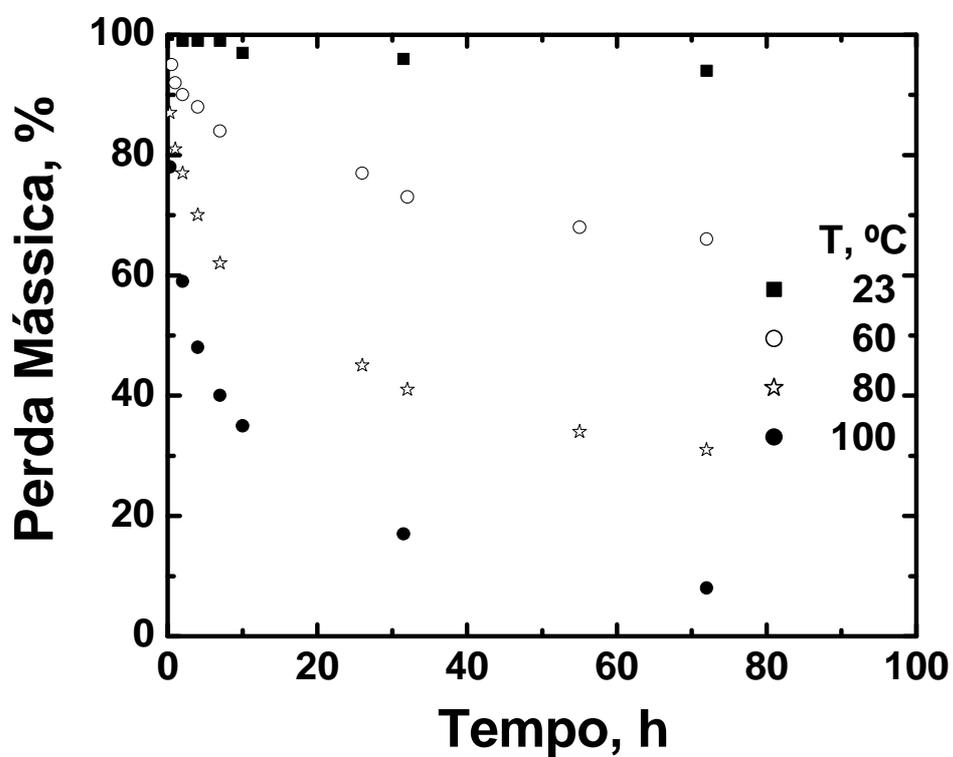


(b)

Figura 4.5 – Curva de desorção POM (a) álcool e (b) Gasolina.



(a)



(b)

Figura 4.6 – Curva de dessorção PBT (a) álcool e (b) Gasolina.

Tal correção altera o resultado teórico de δ do POM Copolímero para 9,6 (cal/cm³)^{1/2}. Desta forma, os valores dos parâmetros de solubilidade do POM e PBT são próximos, indicando que termodinamicamente o processo de solubilização destes materiais em combustíveis foi possível.

4.1.2.2 - Cálculo da energia de ativação

Quando uma superfície sólida se encontra em contato com uma fase líquida, ocorre acúmulo de moléculas na interface sólido-líquido. Este fenômeno de superfície é chamado de adsorção e envolve interações entre as moléculas do adsorvato (líquido) e do adsorvente (sólido).

A descrição fenomenológica da adsorção na interface sólido-líquido é feita em termos de equações empíricas do tipo $v = f(P, T)$, onde v é a quantidade adsorvida. Como em muitos estudos experimentais, no caso da adsorção também foi realizado ensaio a temperatura ou pressão constante. Alternativamente, foi estudado neste trabalho a adsorção a pressão e temperatura variável, sendo que as quantidades adsorvidas (observadas através do aumento de massa do polímero) foram relacionadas em função da temperatura como ilustraram as Fig. 4.3 e 4.4 para o POM e PBT, respectivamente.

A taxa de adsorção da molécula do combustível na superfície do sólido pode ser expressa de acordo com a equação de Arrhenius onde:

$$R_{ads} = C \exp\left(\frac{-E_a^{ads}}{RT}\right) \quad (4.1)$$

$$\text{Log}(R_{ads}) = \text{Log}(C) - \frac{E_a^{ads}}{RT} \quad (4.2)$$

onde:

R_{ads} = 1/tempo = taxa ou frequência de adsorção;

E_a^{ads} – Energia de ativação para a adsorção;

R – Constante dos gases;

T – Temperatura, K.

Considerando-se que o aumento de massa reflete a cinética de adsorção, foram obtidos os tempos e temperaturas relativas a um acréscimo de 0,5% em massa para os polímeros PBT e POM. Utilizando-se a equação 4.2 foram calculadas as energias de ativação de adsorção dos combustíveis álcool e gasolina no POM e PBT, conforme ilustra as Fig. 4.7 (a) e (b).

A energia de ativação do processo de adsorção segundo a equação de Arrhenius para a amostra de PBT foi de $E_a^{ads} = 134$ kJ/mol e 109 kJ/mol envelhecidas em álcool e gasolina respectivamente. Essa energia de ativação foi maior que a energia de ativação calculada para o POM ($E_a^{ads} = 77$ kJ/mol e 79 kJ/mol em álcool e gasolina respectivamente). É importante destacar que, no caso do PBT, a equação de regressão em gasolina previu um tempo de adsorção de 11384 horas a 23 °C. Como experimentalmente, trabalhou-se até 1600 horas a 23 °C, não se pode confirmar se a cinética da reação de adsorção em gasolina se altera entre as temperaturas de 23 e 40 °C. Para temperaturas superiores a 60 °C, houve uma dificuldade experimental em determinar um ponto adicional em razão da ebulição da gasolina. No caso do POM, os resultados experimentais se ajustaram bem a Eq. 4.2 em toda a faixa de temperatura utilizada, isto é, 23 a 70°C. Este resultado indica que o POM apresenta apenas um mecanismo de adsorção nessa faixa de temperatura.

De acordo com a literatura existem dois processos de adsorção: adsorção física e química. A adsorção física está relacionada às interações secundárias (forças de Van de Waals), com a entalpia de adsorção inferior a 5 - 40 kJ/mol, baixa energia de ativação, sendo um processo reversível. A adsorção química, entretanto, está relacionada com fortes interações semelhantes às ligações primárias, com entalpia de adsorção entre 40 - 800 kJ/mol, elevada energia de ativação e normalmente o processo é irreversível (Roger Nix, 2001).

No caso do POM e PBT há indícios de que pode estar ocorrendo além da adsorção física em larga escala, uma pequena quantidade de adsorção química. O fato da E_a^{ads} do POM ser mais baixa do que do PBT pode estar relacionado com a polaridade da molécula e forças intermoleculares. O POM é uma molécula menos polar e sua energia coesiva é três vezes menor que as

cadeias do PBT que apresenta um caráter fortemente polar. Desta forma, as moléculas do combustível terão maior dificuldade para quebrar as forças intermoleculares de PBT do que do POM e, portanto, a cinética de adsorção das moléculas de combustível será mais lenta no PBT do que no POM.

Com o intuito de confirmar a ocorrência de adsorção física ou química nos materiais estudados, foram feitos experimentos de perda de massa (relativo à evaporação do solvente) em função do aumento da temperatura, conforme ilustra a Fig. 4.8. Alguns efeitos podem ser observados caso a energia térmica do sistema seja superior às interações entre combustível e polímero devido a um aumento de temperatura do substrato. Dentre estes destacam-se:

- 1 - decomposição do adsorvato;
- 2 - as espécies adsorventes podem reagir com o substrato formando um composto superficial ou podem se difundir para dentro do material;
- 3 - líquido pode ser desorvido a partir da superfície do material e evaporar.

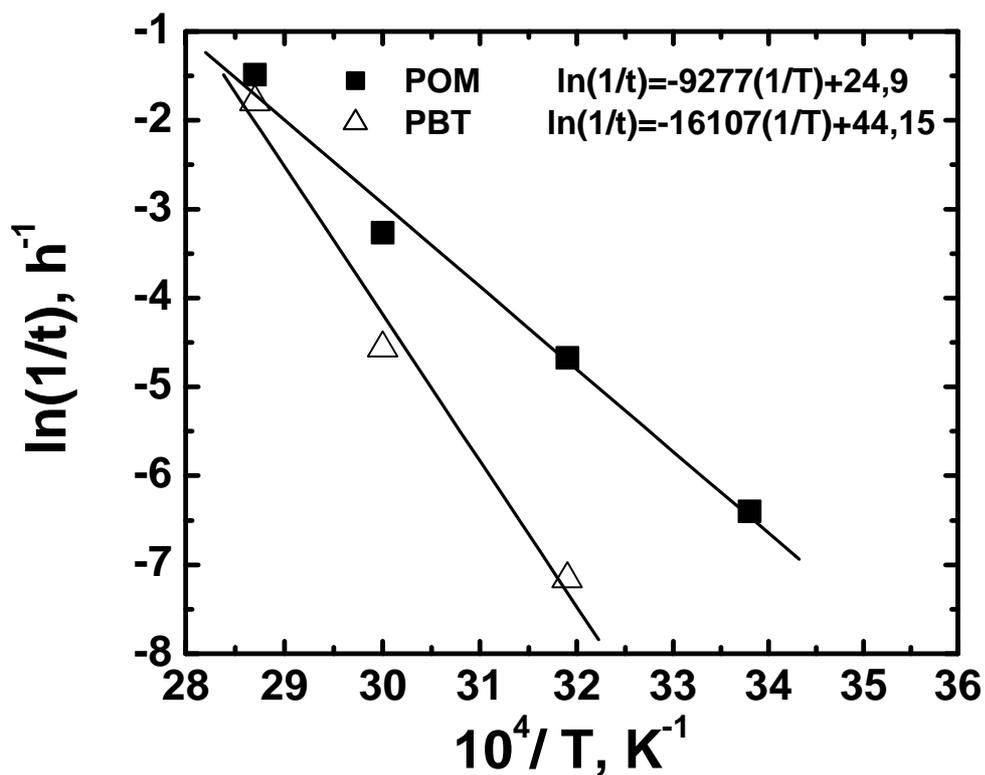
O último efeito está relacionado com o processo de dessorção que é um fenômeno inverso à adsorção e pode ser também calculado a partir da equação 4.3, em que R_{ads} é substituído por R_{des} (taxa de dessorção) e E_a^{ads} para E_a^{des} (energia de ativação de dessorção). Considerando-se uma perda de massa de 0,5% das amostras de POM e PBT em função do tempo e fazendo-se o uso da equação de Arrhenius, calcula-se a E_a^{des} , conforme ilustrado na figura 4.8. A E_a^{des} obtida para a dessorção de álcool e gasolina no POM e PBT são de $E_a = 62$ kJ/mol e 68 kJ/mol para o POM e 78 kJ/mol e 84 kJ/mol para o PBT imerso em álcool e gasolina respectivamente.

O uso de peças termoplásticas em contato com combustível envolve processos de adsorção e dessorção do combustível. Desta forma, considerando que estes dois fenômenos estão ocorrendo simultaneamente e que a energia e a entalpia de adsorção são semelhantes tem-se que:

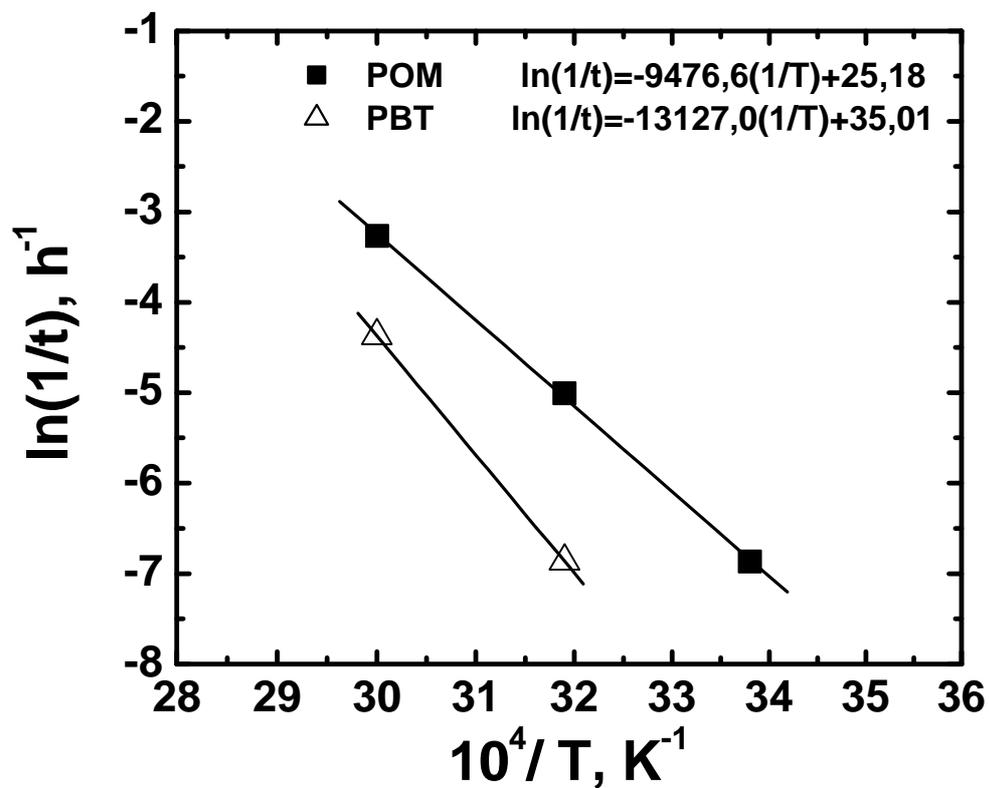
$$E_a^{des} - E_a^{ads} = -\Delta H_{ads} \quad (4.3)$$

Substituindo-se os valores de E_a^{des} e E_a^{ads} encontrados neste estudo chega-se que para o POM $\Delta H_{ads} = -15$ e -11 kJ/mol para álcool e gasolina e para o PBT -56 e -25 KJ/mol, respectivamente. Os valores de variação de entalpia envolvidos no POM estão próximos aos previstos em literatura (valores menores que 5-40 KJ/mol) com o mecanismo de adsorção física. Enquanto que para o PBT pode estar ocorrendo simultaneamente os processos de adsorção física e química.

Com o auxílio das fórmulas moleculares dos polímeros e do álcool, pode-se supor que o PBT pode estar interagindo com o etanol através de ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos do PBT com o OH do etanol, podendo atingir valores de entalpia de adsorção de até 37 kcal/mol. Alguns autores observaram que interações de hidrogênio entre grupos carboxílicos e fenóis ou amidas podem ser observados através do deslocamento de bandas de absorção dos espectros no infravermelho por transformada de Fourier (Coleman 1994).



(a)



(b)

Figura 4.7– Energia de ativação de adsorção (a) álcool e (b) Gasolina.

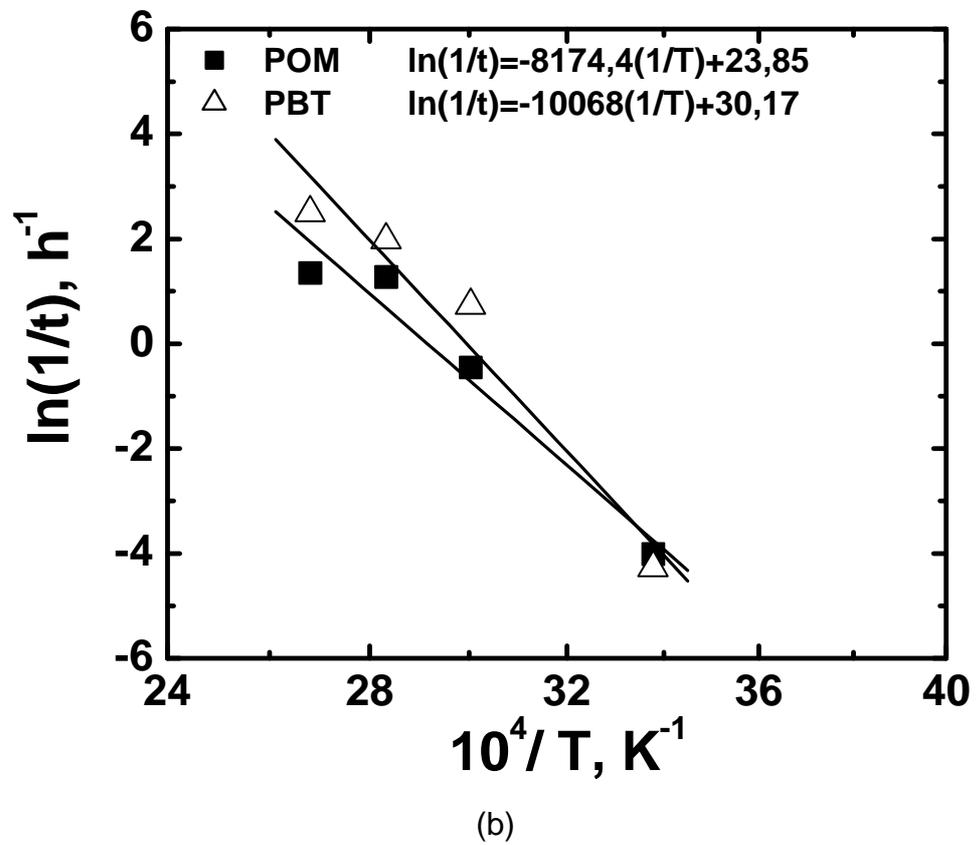
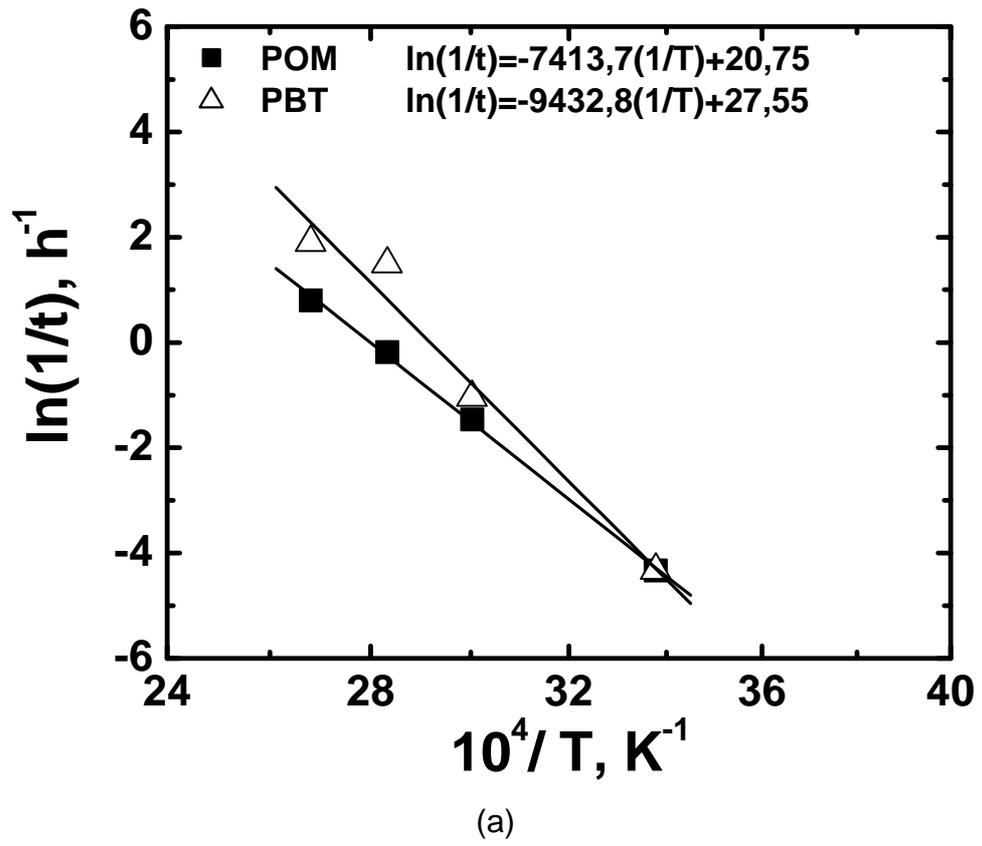


Figura 4.8 – Energia de desorção (a) álcool e (b) Gasolina.

4.2 - Propriedades Mecânicas

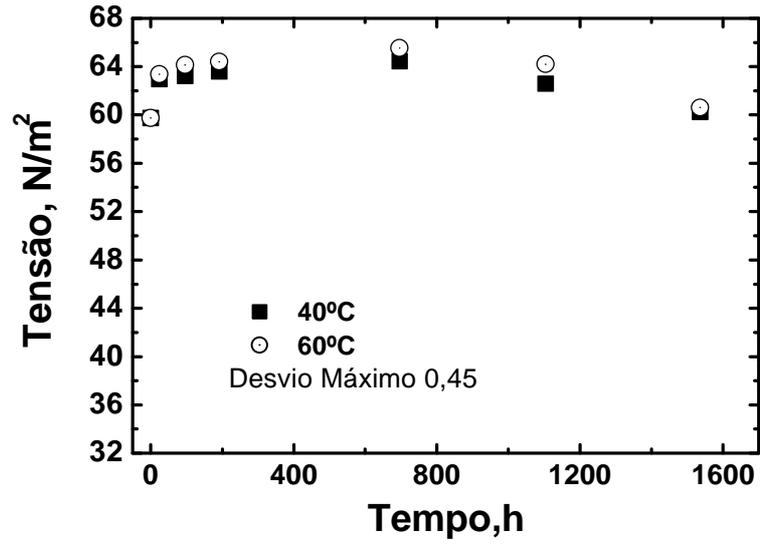
As mudanças nas propriedades mecânicas das amostras de POM e PBT envelhecidas no ar e em combustíveis foram avaliadas através dos ensaios de tração e impacto, em função do tempo de exposição do material no ar, em álcool ou em gasolina.

4.2.1 - Ensaio de Tração

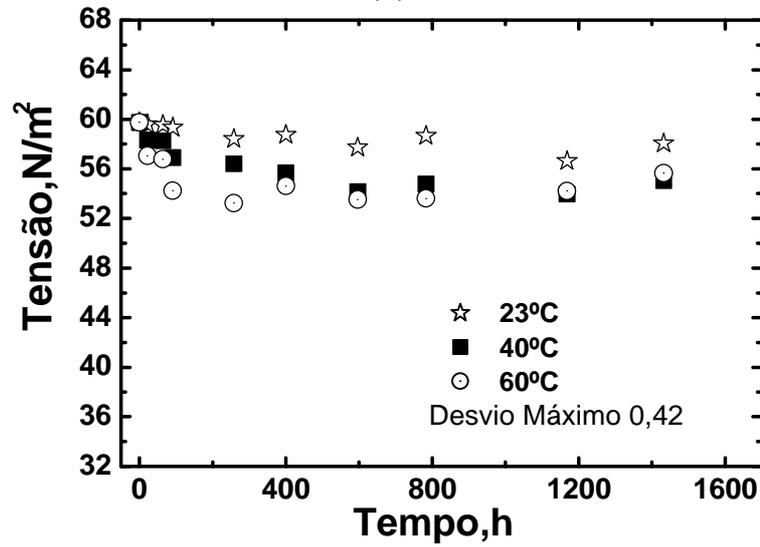
As Fig. 4.9 e 4.10 ilustram a variação da tensão máxima de tração das amostras de POM e PBT expostas em diferentes tempos e temperaturas em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente.

O POM quando envelhecido no ar (Fig. 4.9 (a)) não apresenta mudança significativa na resistência de tração, porém quando esse material é imerso em combustível ocorre uma diminuição da tensão até a ruptura. Essa redução pode estar relacionada com o mecanismo de permeação das moléculas do líquido que tentam separar as cadeias do polímero. Em adição a esta ação física, as forças de ligação intermoleculares são enfraquecidas levando o material a suportar níveis de tensão menores quando comparados ao material exposto ao ar. Este efeito pode ser evidenciado pela diminuição do módulo elástico e diminuição da T_g . As Fig. 4.9 (b) e (c) mostram que a redução na tensão de ruptura do material possui níveis semelhantes, quando se comparam valores nos envelhecimentos em álcool e gasolina.

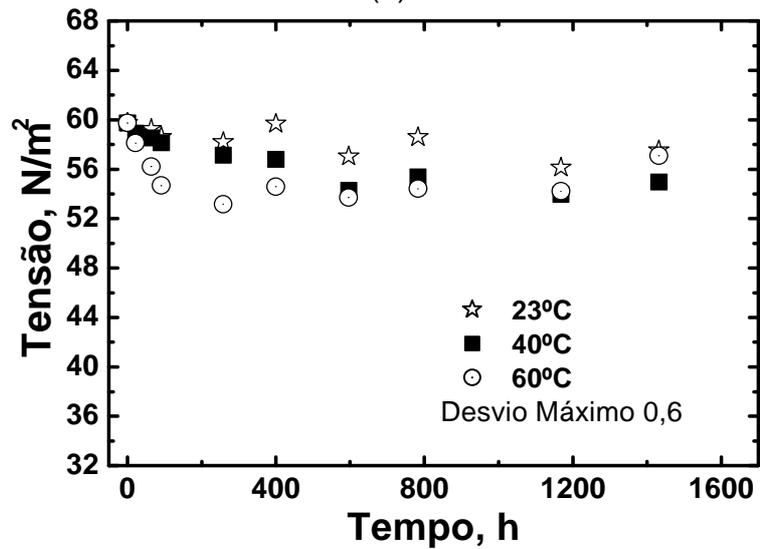
Conforme ilustra a Fig. 4.10 (a) pode-se observar que o PBT, quando exposto no ar, não há mudança significativa na tensão até a ruptura. O PBT envelhecido em álcool e gasolina apresenta o mesmo comportamento observado para o POM, entretanto a diminuição da tensão máxima de tração em relação ao tempo mostra-se de maneira mais acentuada. As Fig. 4.10 (b) e (c) indicam reduções semelhantes para envelhecimentos em álcool e gasolina.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 – Curvas tensão até a ruptura em função do tempo e temperatura de corpos-de-prova de POM imersos em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

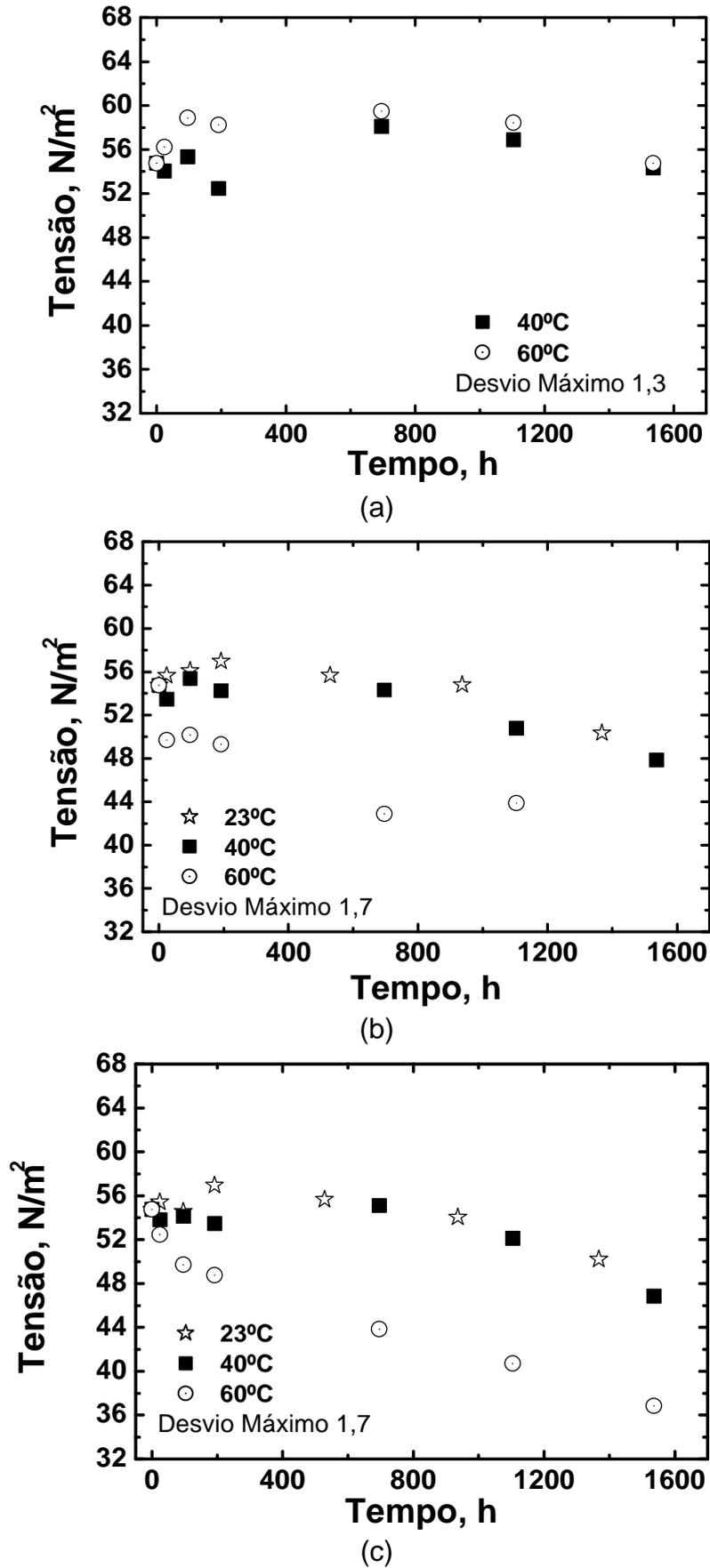


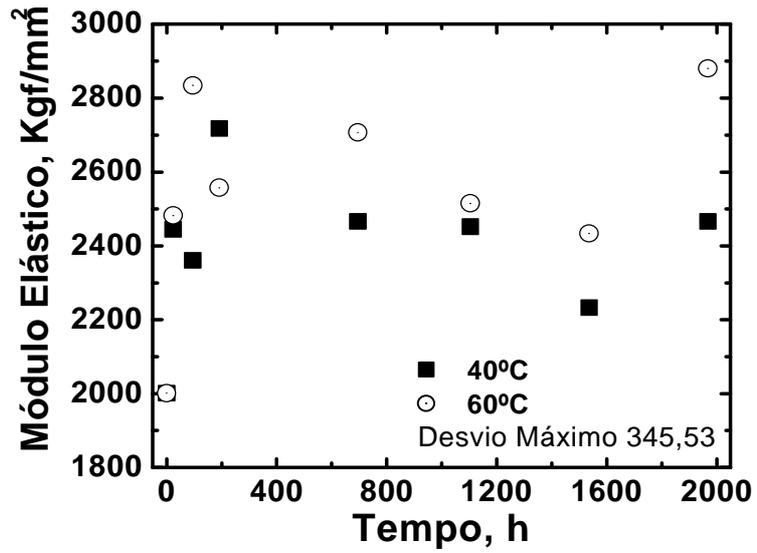
Figura 4.10 – Curvas tensão até a ruptura em função do tempo e temperatura de corpos-de-prova de PBT imersos em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

As Fig. 4.11 e 4.12 mostram a variação do Módulo Elástico na tração do POM e PBT expostos por tempos e temperaturas diversas em ambientes de (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente. Assim como na avaliação da tensão máxima de tração, as amostras de POM e PBT envelhecidas em ar não apresentaram alterações significativas no Módulo de Elasticidade para ambas as temperaturas de prova. Porém para ambientes de gasolina e álcool nota-se uma diminuição desta característica ao longo do ensaio.

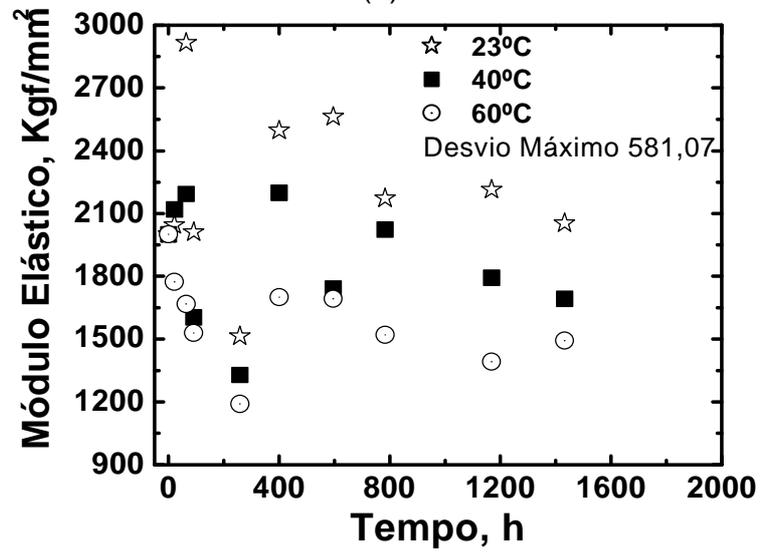
O desvio-padrão obtido foi elevado em razão da metodologia adotada. A inclinação da reta foi calculada entre os pontos de deformação 0,05 e 0,25%, conforme ASTM D 638. Nessa condição, os valores de carga associados foram baixos se comparados os valores de carga máxima o que trouxe como consequência fazer a regressão linear com número insuficiente de pontos e com imprecisão na leitura dessa carga. Posteriormente, deve-se realizar estes ensaios com velocidade de ensaio mais baixa (ex. 1,0 mm/min) e utilizando células de carga com maior resolução, ou ainda substituindo o ensaio de tração pelo ensaio de flexão, onde a região de proporcionalidade (linear) apresenta-se mais pronunciada.

Tanto as amostras de POM e quanto as de PBT imersas em gasolina apresentaram variações semelhantes do Módulo Elástico se comparado com aquelas de mesmo material imersas em álcool.

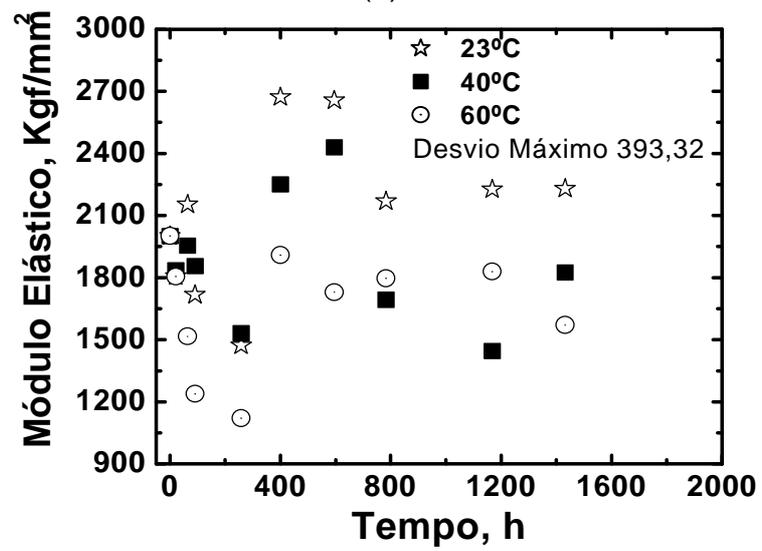
As amostras de PBT apresentam-se mais sensíveis aos combustíveis, ou seja, mostram maiores variações no módulo elástico se comparadas àquelas em POM. Corroborando com os resultados de resistência à tração, o módulo elástico para o PBT e POM diminui. Este efeito é um indicativo de que as moléculas dos combustíveis estão rompendo as ligações intermoleculares e atuando como agente plastificante reduzindo, portanto a resistência à tração, módulo de elasticidade e possivelmente reduzindo a T_g dos polímeros.



(a)

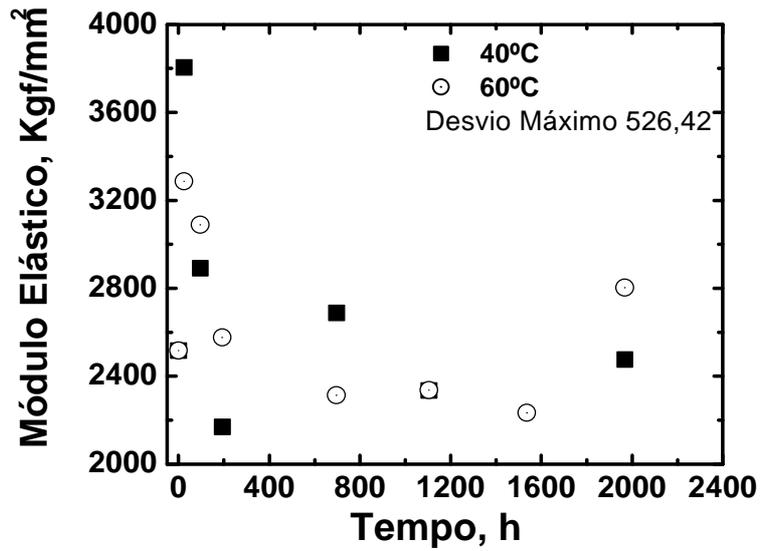


(b)

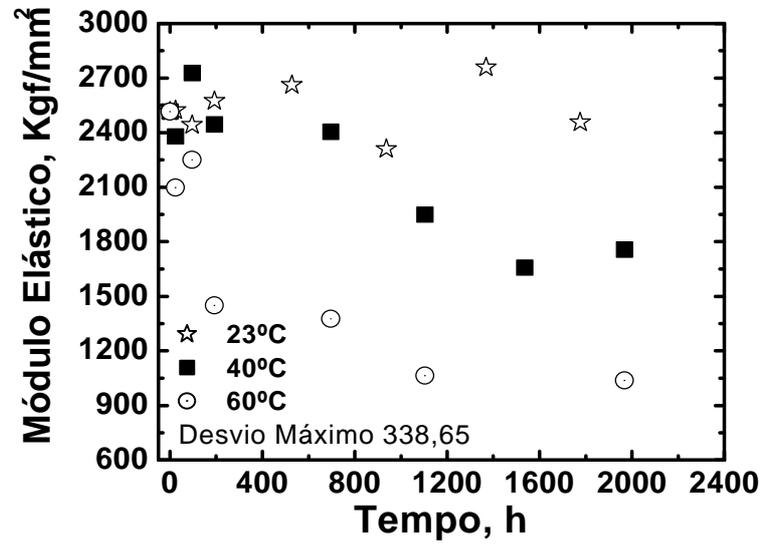


(c)

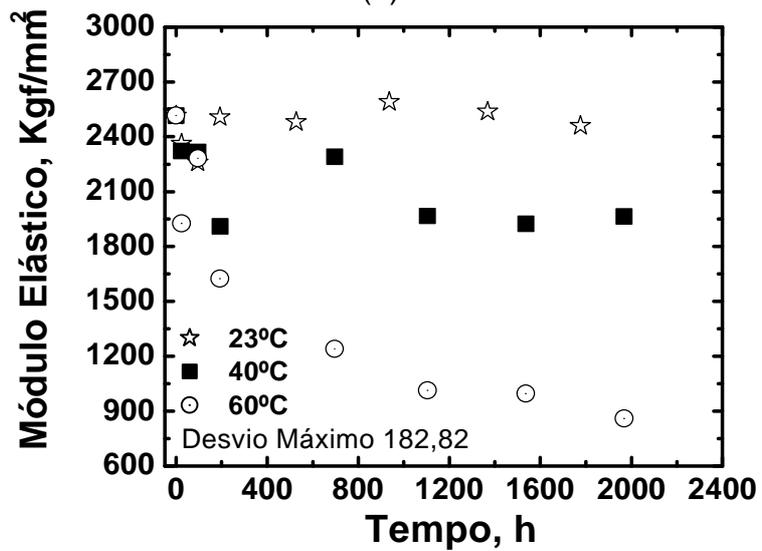
Figura 4.11 – Módulo elástico de amostras de POM imersas no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.



(a)



(b)



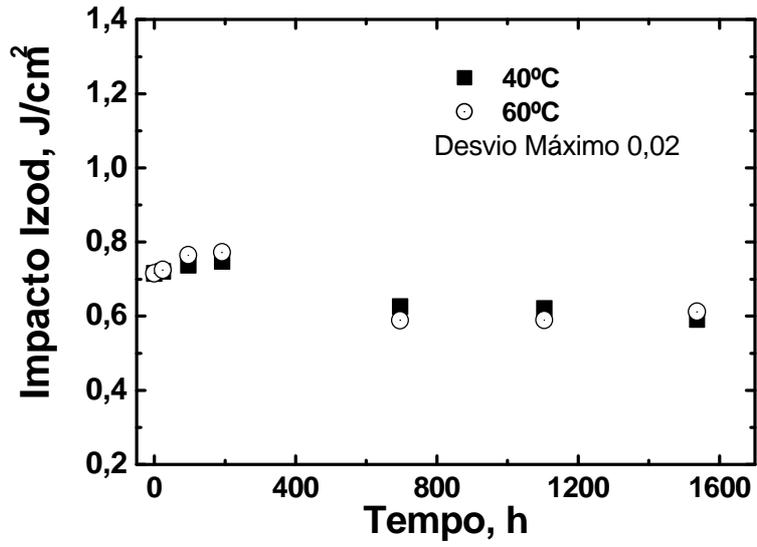
(c)

Figura 4.12 – Módulo elástico de amostras de PBT imersas no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

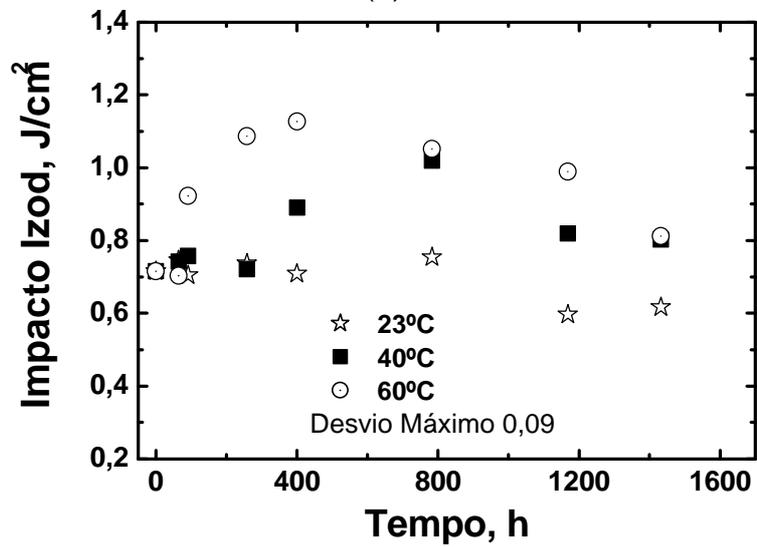
4.2.2 - Ensaio de Resistência ao Impacto

As Fig. 4.13 e 4.14 ilustram a mudança na resistência ao impacto do POM e PBT quando imersos em diferentes tempos e temperaturas em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente. Observa-se através das Fig. 4.13 (a) e 4.14 (a) que as amostras de POM e PBT expostas em ar não apresentam variação significativa na resistência ao impacto. Para as amostras de POM imersas em combustíveis, a resistência ao impacto aumenta com o tempo de envelhecimento, porém atinge um limite onde essa decresce. Esta observação é mais pronunciada para ensaios realizados em temperatura de 60°C, ou seja, o ponto de máxima absorção de energia de impacto ocorre em tempos menores e com valores de energia maiores para as temperaturas mais altas. Este fato pode ser entendido da seguinte maneira:

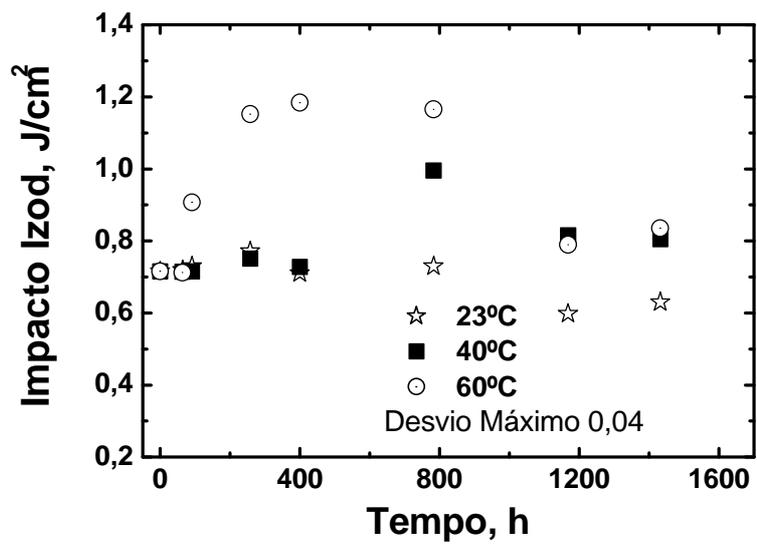
- A) Para tempos e temperaturas de imersão menores a solubilização e a difusão do álcool ou gasolina no corpo-de-prova é menor. Algumas moléculas do combustível penetram por entre as cadeias poliméricas, atuando apenas como plastificante, isto é, há uma pequena diminuição das forças intermoleculares do POM. Desta forma, as cadeias do polímero apresentam maior mobilidade molecular para o seu deslizamento, podendo absorver maior quantidade energia de impacto através da dissipação de energia sob a forma de calor.
- B) A partir de um determinado tempo de imersão, a solubilização e difusão do líquido na amostra aumentam, conseqüentemente várias moléculas do combustível penetram por entre as cadeias do material, ocorrendo a diminuição em larga escala das forças intermoleculares do polímero. Como resultado a resistência ao impacto do POM diminui com o aumento do tempo e temperatura de exposição no combustível.



(a)

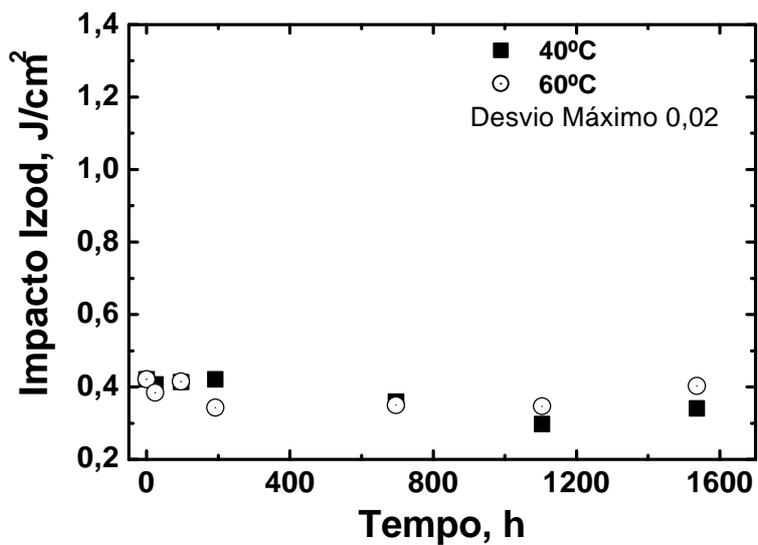


(b)

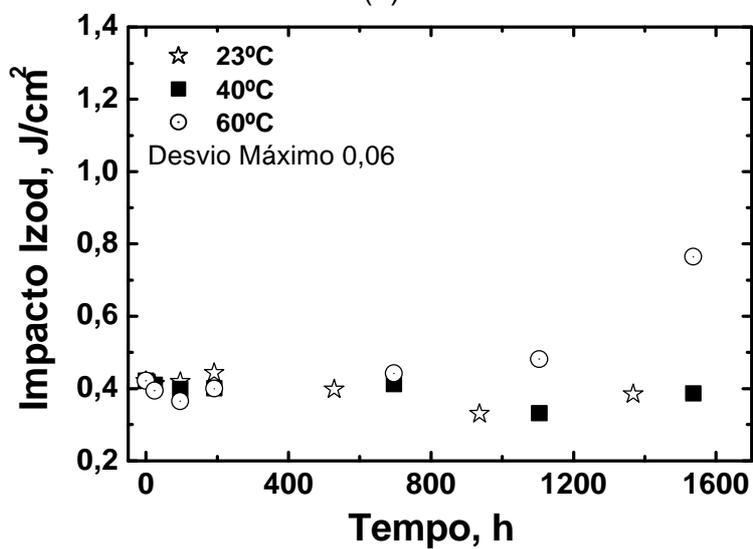


(c)

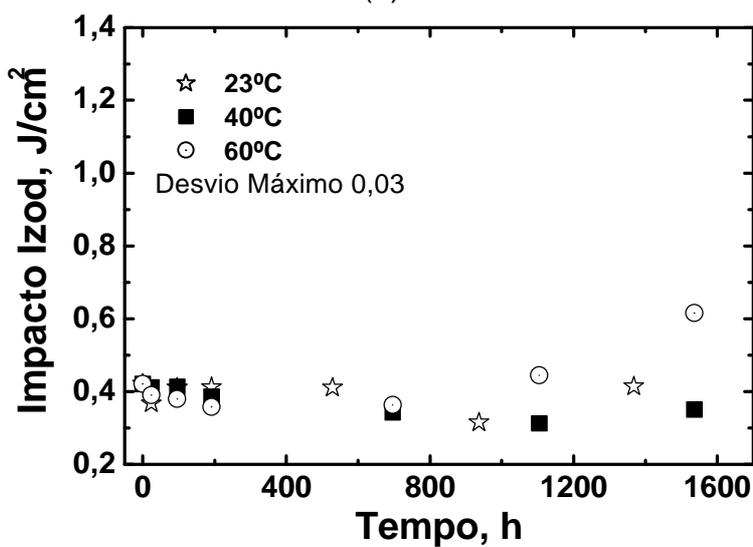
Figura 4.13 – Resistência ao Impacto de amostras de POM imersas no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14 – Resistência ao impacto de amostras de PBT imersas no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

A resistência ao impacto de amostras de PBT envelhecidas em gasolina e álcool a temperaturas de 60°C (Fig. 4.13 e 4.14(c)) apresenta um aumento na energia absorvida sob impacto em tempos superiores à 1200 horas, indicando que para temperaturas mais elevadas e maiores tempos de imersão ocorre a plastificação das amostras de PBT.

A influência do tempo e temperatura de envelhecimento na resistência ao impacto está associada à energia de ativação de adsorção das moléculas de combustível nos polímeros utilizados. A cinética de adsorção de combustível no POM é mais rápida do que o PBT. Para o POM, pode-se observar duas variações na resistência ao impacto devido à atuação de fenômenos que atuam em etapas distintas (1 – plastificação e 2 – ruptura em larga escala das forças intermoleculares). No caso do PBT é observado apenas o processo de plastificação de suas moléculas. Este fato ocorre, pois a cinética de adsorção do combustível no PBT é lenta e portanto, maiores tempos e temperaturas serão necessários para ocorrer uma pequena diminuição das forças intermoleculares, provocando mais mobilidade das cadeias poliméricas e induzindo o material a absorver maiores energias de impacto. Por sua vez, a energia de ativação de adsorção está associada à estrutura molecular do polímero e de sua interação com as moléculas do combustível.

O PBT apresenta maior rigidez em sua estrutura devido à presença de grupos p-fenileno e alta energia coesiva relativa às fortes interações intermoleculares do grupo éster. No caso do POM a energia coesiva entre as moléculas é três vezes menor do que às de PBT e este polímero possui uma cadeia mais flexível devido ao grupo $(-C-O-C-)$. A presença de combustível, que pode estar atuando como agente de plastificação, em uma estrutura flexível e com menor energia coesiva é mais sensível do que uma estrutura rígida e de maior energia de coesão. Desta forma a quebra das ligações secundárias, levando à variação da resistência ao impacto no POM será bem maior do que para as moléculas de PBT.

4.3 - Análise Térmica

4.3.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

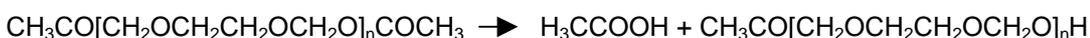
Foram relacionadas amostras no início, meio e final de cada teste de envelhecimento para os dois materiais e analisadas sob a ótica do comportamento térmico. Assim, as Fig. 4.15 e 4.16 mostram as curvas TG para o POM e PBT envelhecidos a 60 °C em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente. Também são apresentados os mesmos resultados de termogravimetria na forma derivada (DTGA) nas Fig. 4.17 e 4.18.

Observa-se por meio das curvas TG uma variação no comportamento das amostras dependendo do tempo de exposição. Isto indica que durante os ensaios em ar, álcool e gasolina existe alguma alteração estrutural devido ao ambiente.

O POM não envelhecido apresenta uma perda de massa à temperatura de 390 °C devido à depolimerização térmica através da cisão das ligações de acetal ($-C-O-C-$).

A estabilidade térmica das amostras expostas no ar e em combustível é menor do que as não envelhecidas, além de apresentarem decomposição em dois estágios, sendo mais evidente para o caso do POM imerso em álcool por 1500 horas. A primeira temperatura de decomposição térmica ocorre à 300 °C e uma segunda à 400 °C. As mudanças observadas para as curvas TG das amostras de POM expostas em ambientes mais agressivos pode estar relacionada com suas decomposições anteriores devido à depolimerização hidrolítica ou ataque oxidativo durante o ensaio. Os possíveis mecanismos de degradação dos poliacetais quando expostos em ar e combustíveis sugeridos neste trabalho são:

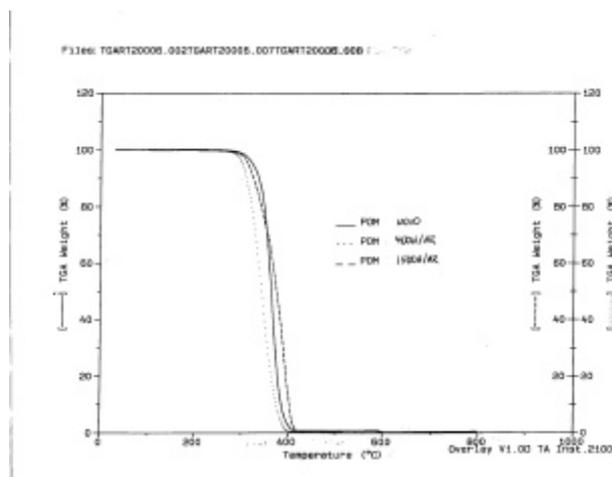
1- Depolimerização hidrolítica catalizada por calor/umidade com a iniciação da reação de hidrólise ocorrendo a partir dos terminais da cadeia com emissão de gás formaldeído, conforme ilustra o esquema abaixo:



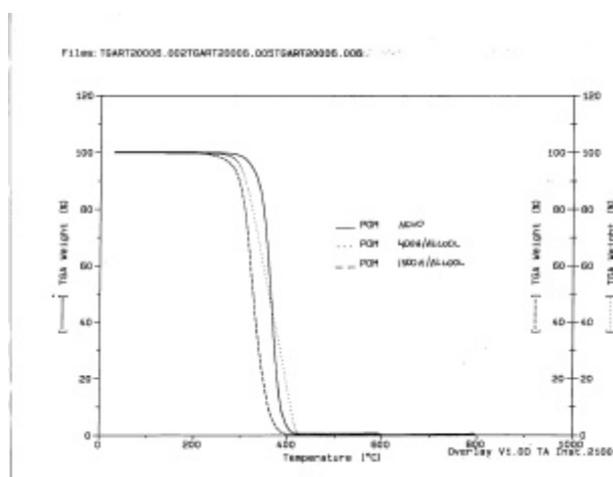
2 – Ataque oxidativo aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica induzindo cisão da cadeia e subsequente depolimerização. Normalmente é usado fenol como antioxidante do POM. No caso da imersão de poliacetal em combustíveis, principalmente em álcool, pode ocorrer a solubilização dos fenóis, facilitando o ataque oxidativo.

Para o PBT é possível observar uma perda de massa entre as temperaturas de 60 - 100 °C decorrente à perda de elementos voláteis que pode ser atribuído ao álcool ou gasolina e uma segunda perda de massa à 390 °C devido a depolimerização térmica dos grupos ésteres.

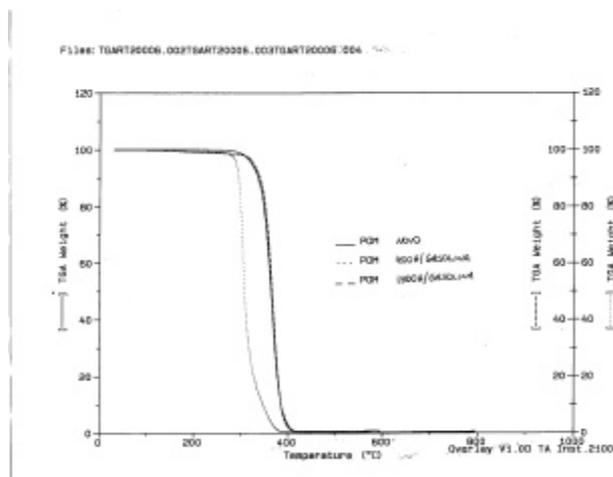
As amostras de PBT apresentaram-se termicamente estáveis como pode ser visto nas curvas de perda de massa em função da temperatura considerando as amostras no início, meio e final das provas. Este comportamento é notado para os envelhecimentos em ar, álcool e gasolina.



(a)

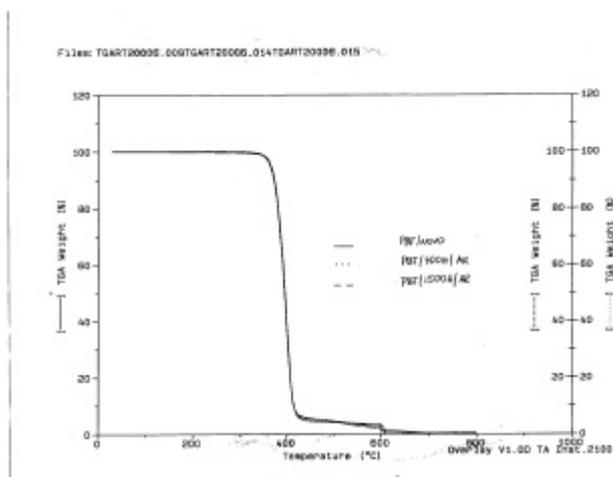


(b)

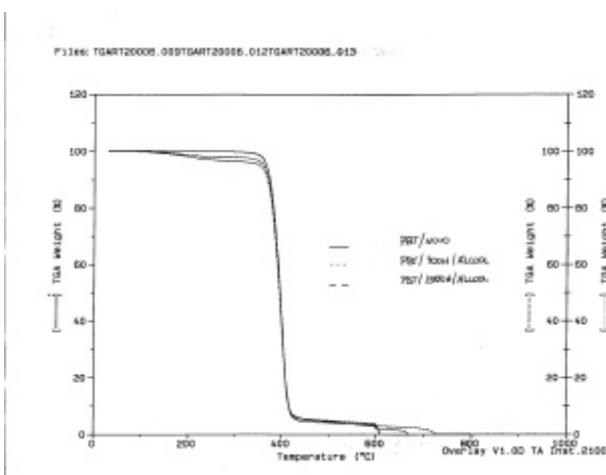


(c)

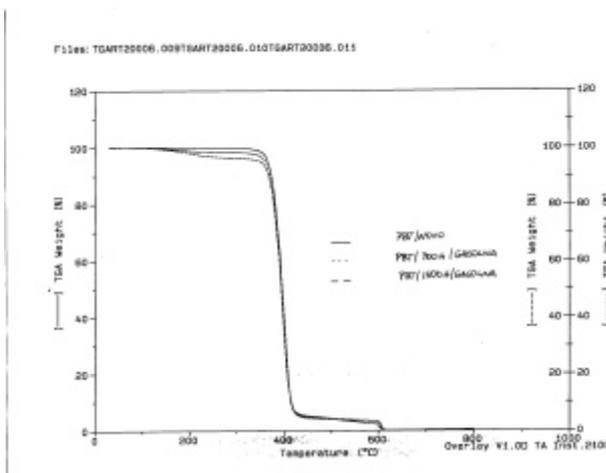
Figura 4.15 – TGA para amostras de POM imersas a 60 °C no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.



(a)

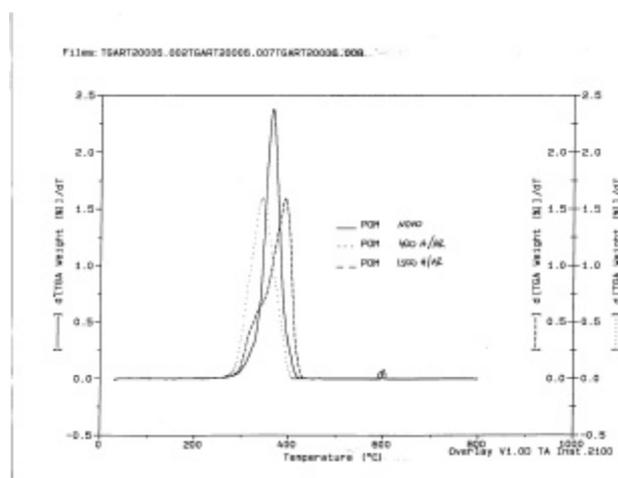


(b)

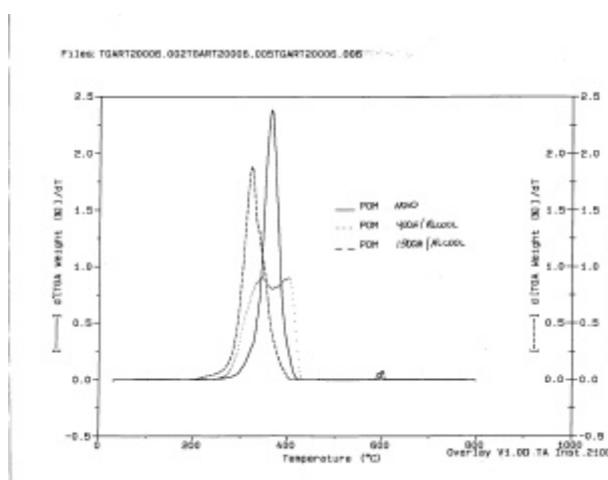


(c)

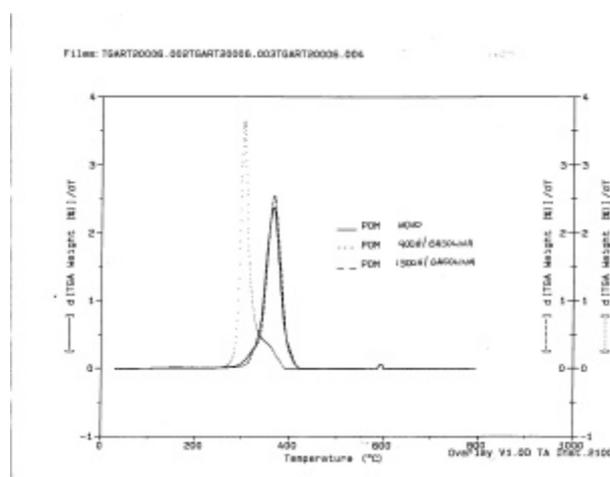
Figura 4.16 – TGA para amostras de PBT imersas a 60 °C no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina



(a)

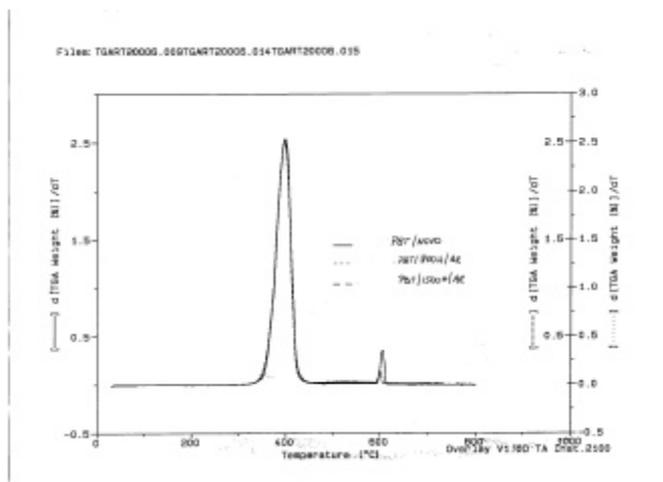


(b)

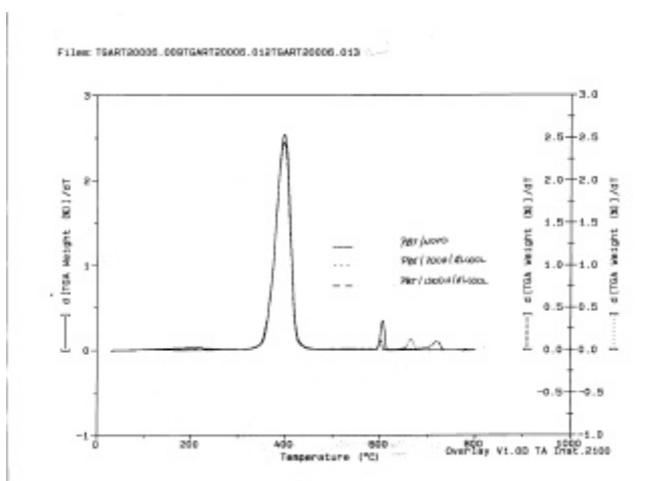


(c)

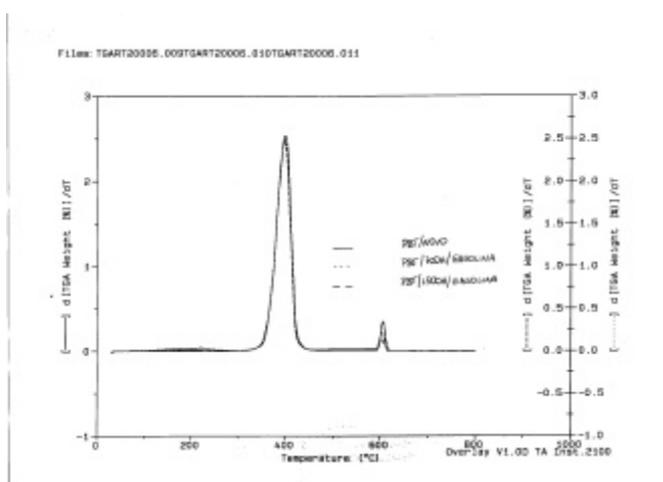
Figura 4.17 – DTGA para amostras de POM imersas a 60°C no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.18 – DTGA para amostras de PBT imersas a 60 °C no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

4.3.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As mesmas amostras analisadas por TGA foram submetidas a ensaios de DSC, onde foi avaliado a temperatura (T_m) e o calor ($\dot{A}H$) envolvidos na fusão cujos valores são mostrados, para o POM, na tab. 4.1 e para o PBT, na Tabela 4.2.

Os poliacetais são termoplásticos lineares de configurações helicoidais com curtas ligações ($C - O$), que permitem um denso empacotamento das cadeias, resultando em alto grau de cristalinidade. A presença de unidades ocasionais de etileno na cadeia do polímero reduz a cristalinidade do copolímero acetálico. O valor de T_m do copolímero acetálico encontrado pelo DSC foi de 168 °C.

O PBT apresenta temperatura de fusão cristalina de 226 °C maior do que o POM devido a presença de grupos polares ésteres com forças intermoleculares mais fortes do que os grupos acetais. Como ensaio de DSC foi feito a partir da temperatura de 30 °C, não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea deste material que é entre 22 a 40°C devido às longas sequências do butilenoglicol na presença do rígido grupo p-fenileno.

Como pode ser observado nas Tab. 4.1 e 4.2 não houve mudanças significativas na entalpia e temperatura de fusão cristalina para o POM e PBT, indicando que a fase cristalina não é modificada ao final do ensaio de envelhecimento. Infelizmente, não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea para estes polímeros devido à dificuldade de identificá-la por esta técnica. Entretanto, através dos resultados de resistência à tração, resistência ao impacto e módulo de elasticidade há evidências que a T_g pode estar diminuindo, porque o álcool e a gasolina podem estar atuando como agente plastificante.

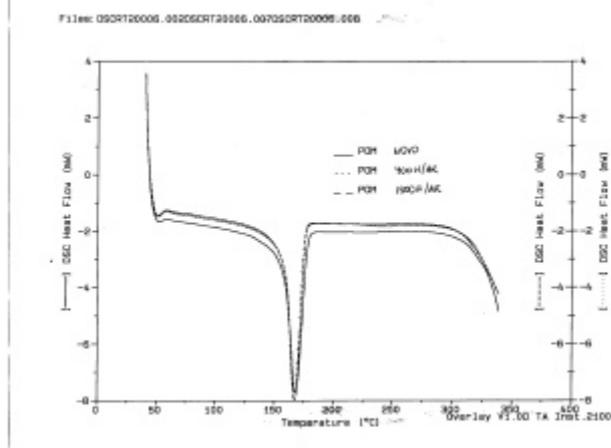
Tabela 4.1 – Calores de fusão (ΔH) em J/g e, entre parênteses, temperatura de fusão (T_m) em °C para amostras de POM.

	400 horas de exposição	1500 horas de exposição
Ar	142,8 (167)	154,9 (168)
Álcool	157,7 (167)	155,9 (168)
Gasolina	141,8 (167)	145,4 (167)

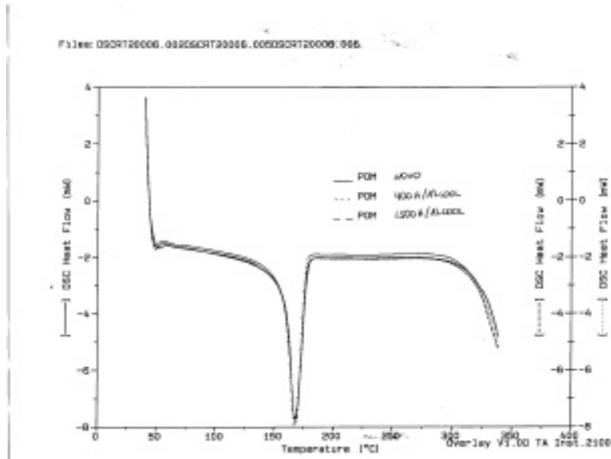
Tabela 4.2 – Calores de fusão (ΔH) em J/g e, entre parênteses, temperatura de fusão (T_m) em °C para amostras de PBT.

	700 horas de exposição	1500 horas de exposição
Ar	55,1 (223)	52,6 (227)
Álcool	56,2 (226)	54,8 (227)
Gasolina	53,5 (226)	59,7 (226)

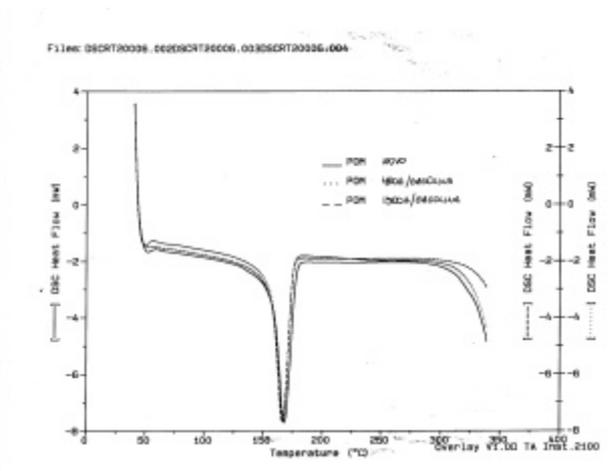
As Fig. 4.19 e 4.20 mostram as curvas TG para POM e PBT envelhecidos por 60°C em: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina, respectivamente.



(a)

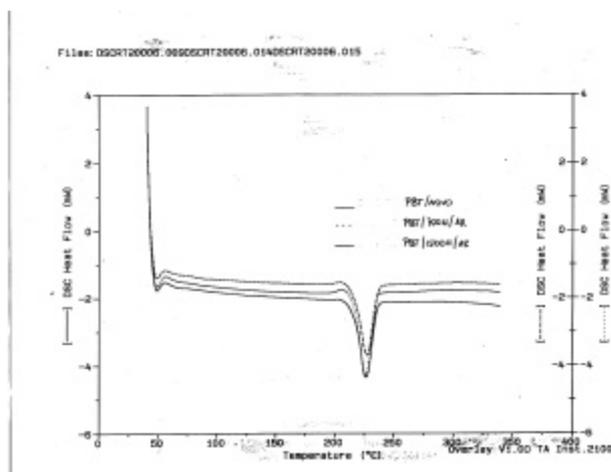


(b)

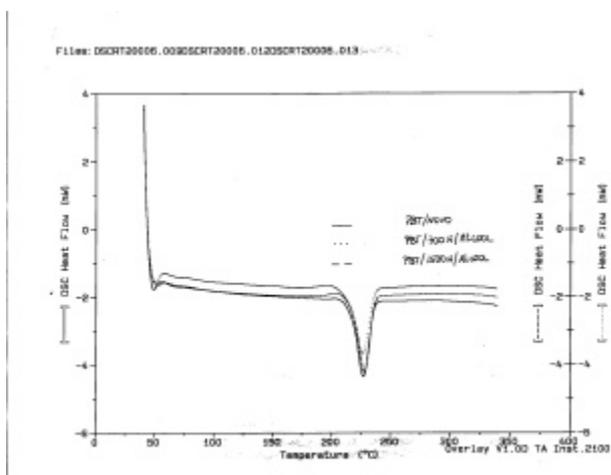


(c)

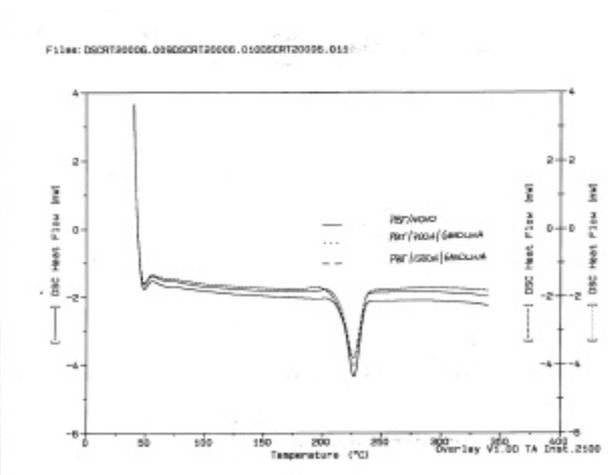
Figura 4.19 – DSC para amostras de POM imersas a 60 °C no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina



(a)



(b)



(c)

Figura 4.20 – DSC para amostras de PBT imersas a 60 °C no: (a) ar, (b) álcool e (c) gasolina.

4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os corpos-de-prova de POM e PBT envelhecidos em álcool e gasolina a 60°C que foram submetidos ao ensaio de impacto Izod foram selecionados para análise da morfologia da fratura sob Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando-se de aumentos de 25X e 600X. As Fig. 4.21 e 4.22 mostram micrografias da região fraturada para amostras de POM e PBT envelhecidas em (b) ar, (c) álcool, (d) gasolina, comparativamente com o estado de entrega (a), respectivamente.

4.5 – Análise Complementares

4.5.1 - Caracterização dos Combustíveis

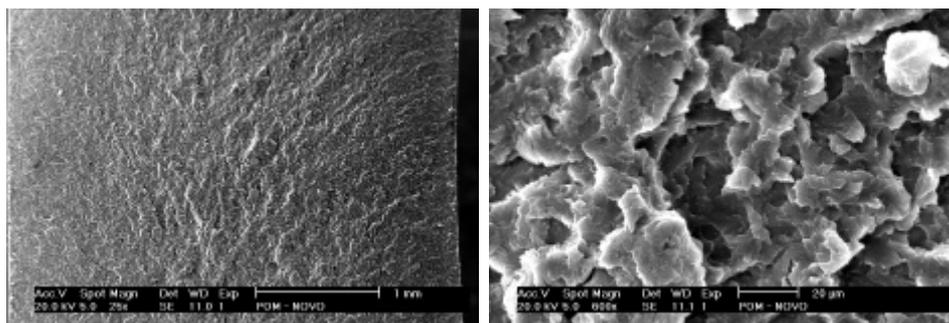
Os combustíveis utilizados durante as provas de envelhecimento a 60°C foram submetidos às análises de caracterização físico-químicas. Assim, amostras de álcool e gasolina foram retiradas dos recipientes no final do tempo total de envelhecimento e comparadas com amostras dos combustíveis no estado inicial. As Tab. 4.3 e 4.4 mostram as análises físico-químicas.

Tabela 4.3 - Análise físico-química do álcool usado nos envelhecimentos a 60°C.

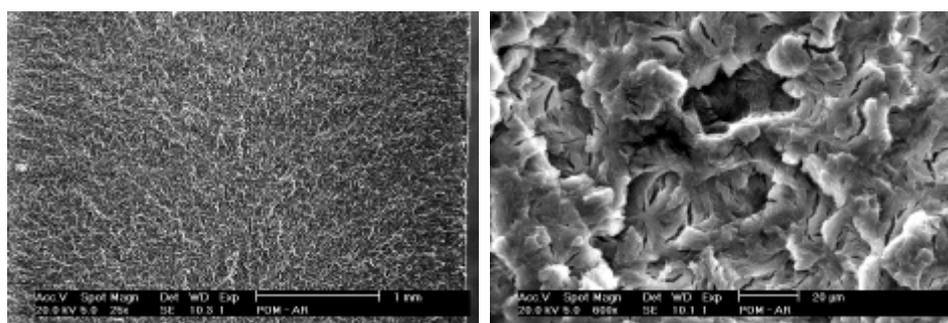
Ensaio	Método	Valor a novo	Valor final
Aspecto	Visual	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20 °C (g/mL)	NBR 5992	0,8096	0,8095
Teor alcoólico °INPM	NBR 5992	93,1	93,1
Teor de gasolina (mL/L)	NBR 13993	Traços	0
PH	NBR 10891	7,28	8,21
Condutividade elétrica (µS/m)	NBR 10547	242,0	329,0

Tabela 4.4 - Análise físico-química da gasolina usada nos envelhecimentos a 60°C

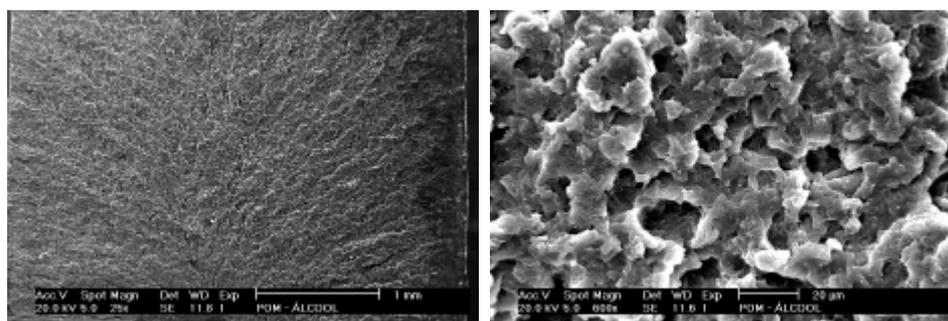
Ensaio	Método	Valor a novo	Valor final
Aspecto	Visual	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Cor	Visual	Amarela	Marron
Densidade relativa a 20 °C	ASTM D1298	0,7587	0,8043
Destilação			
10% evaporado (°C)		57,2	70,7
50% evaporado (°C)		73,1	139,4
90% evaporado (°C)	ASTM D86-97	169,5	194,5
PFE(°C)		212,5	218,2
Resíduo (%v/v)		1,0	1,6
Álcool etílico	NBR 13992	24	12
Nº de octano motor (MON)		82,3	84,4
Research octane number (RON)		96,6	101,6
Índice anti-detonante (MON+RON)/2		89,4	93,0
Peso de oxigênio (%)	GS1000	9,50	4,90
Benzeno (% v/v)		0,60	0,03
Aromáticos		20,3	39,4
Olefinas		24,0	14,2
Saturados		27,3	29,5
Teor de goma (mg/100ml)	ASTM D381	2,0±2	959±27



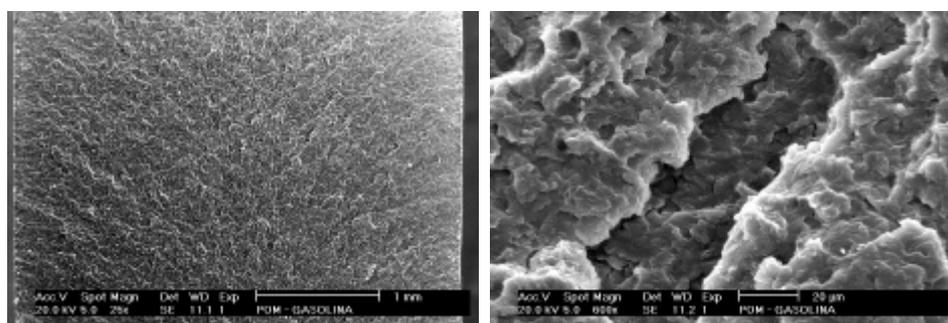
(a)



(b)

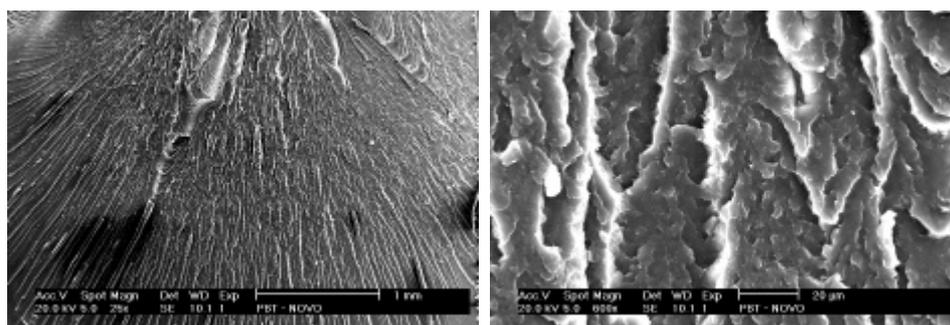


(c)

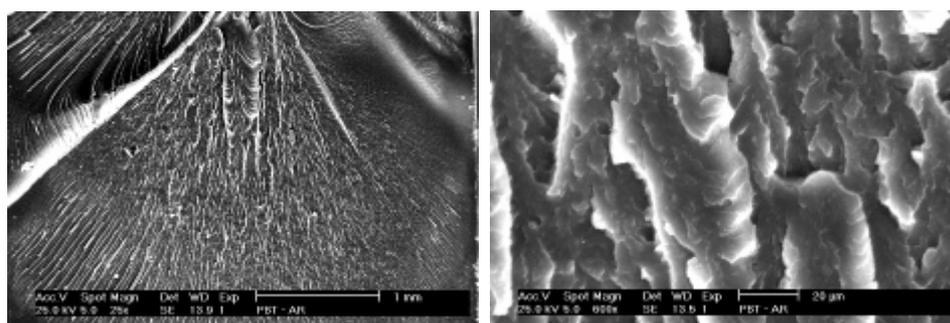


(d)

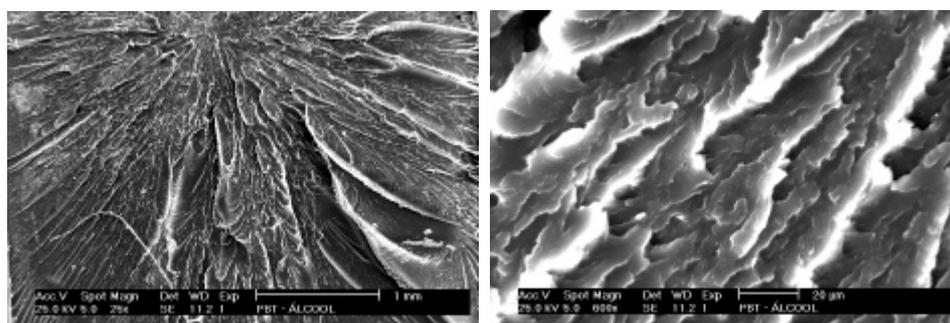
Figura 4.21 - Micrografias das fraturas por impacto para amostras de POM (a) a novo e envelhecidas em (b) ar, (c) álcool e (d) gasolina.



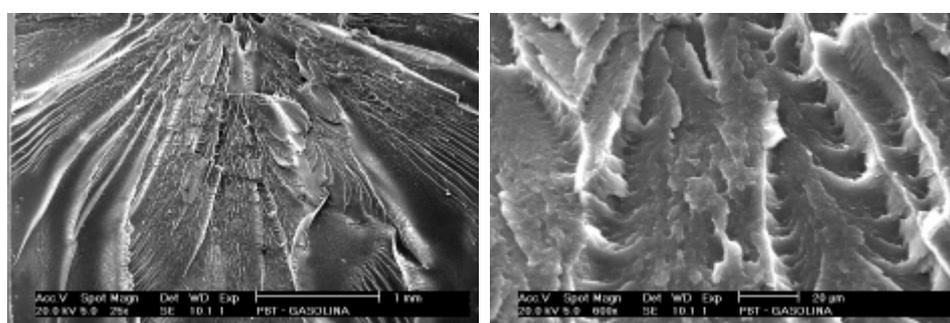
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.22 - Micrografias das fraturas por impacto para amostras de PBT (a) a novo e envelhecidas em (b) ar, (c) álcool e (d) gasolina.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5.1 - Conclusões da Dissertação

Os ensaios de resistência à tração e ao impacto mostraram que as amostras de POM e PBT quando envelhecidas em álcool e gasolina apresentam modificações em suas propriedades mecânicas, sendo, porém mais pronunciada para o caso do POM. Este fato ocorre porque o POM apresenta uma energia coesiva três vezes menor do que o PBT e portanto as fortes interações dos grupos ésteres dificultam a penetração do combustível por entre as cadeias do PBT. Além da forte energia coesiva, os grupos fenóis, que são grupos que aumentam a rigidez das cadeias presentes podem estar dificultando, por impedimento espacial, a penetração das moléculas do combustível.

As curvas TG indicaram que o POM apresenta uma diminuição de sua estabilidade térmica quando envelhecido em ar, álcool e gasolina. Este fato pode estar associado a possível degradação hidrolítica e/ou degradação oxidativa durante o ensaio de envelhecimento. O PBT apresentou maior estabilidade térmica do que o POM, uma vez que as curvas TG de seus corpos-de-prova envelhecidos apresentaram temperaturas de degradação térmica e comportamentos semelhantes às curvas TG de PBT não envelhecido.

As curvas DSC indicaram que a entalpia e a temperatura de fusão dos corpos-de-prova de POM e PBT não apresentam mudanças significativas quando envelhecidos em ar, álcool e gasolina. Não foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea para estes polímeros devido à

dificuldade de identificá-las por esta técnica. Porém, pode-se concluir, através da diminuição da tensão até a ruptura, mudança da resistência ao impacto e queda do módulo de elasticidade, que há indicativos de estar ocorrendo redução de T_g .

Análises morfológicas da região de fratura das amostras do ensaio de impacto de POM e PBT também não apresentaram mudanças significativas. E os parâmetros de solubilidade dos POM e PBT são similares, indicando que estes materiais podem ser dissolvidos em solventes comuns.

A partir dos resultados encontrados das curvas de aumento e redução de massa em função da temperatura e tempo de imersão dos polímeros em combustível e fazendo-se uso da equação de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação para a adsorção e desorção. Os valores da energia de ativação encontrados demonstraram que a cinética de adsorção do PBT é mais lenta do que o POM. Há indícios de que para o PBT ocorre uma pequena quantidade de adsorção química e adsorção física em larga escala enquanto que para o POM ocorre apenas adsorção física, porém as energias de desorção para o POM e PBT são semelhantes. A interação entre os grupos $-OH$ do álcool e grupos carboxílicos do PBT ou grupos dos acetais do POM poderia ser monitorada através do deslocamento de bandas de absorção dos espectros no infravermelho por transformada de Fourier. Entretanto este equipamento não estava disponível durante a realização deste trabalho

De posse a estes resultados pode-se concluir que os fenômenos de adsorção e dessorção do combustível nos materiais ocorrem simultaneamente. Este processo é dinâmico, ou seja, as amostras são submetidas a um inchamento e retração cíclica. Este fenômeno induz uma solitação mecânica periódica, isto é, durante a adsorção do combustível no material, suas moléculas são submetidas a uma força de tração e no mecanismo de dessorção, estas relaxam. Para o POM as energias de ativação de dessorção e adsorção estão próximas, isto significa que este polímero apresenta uma alta frequência de inchamento e contração. Este processo pode induzir a formação de microtrincas ou degradação do material que podem induzir mecanismos de fratura por microfibrilamento. No caso do PBT, a cinética de adsorção é mais lenta do que de dessorção. Desta forma a amostra de PBT adsorve o

combustível em um período bem mais longo, induzindo ciclos de inchamento e contração menores do que o POM. Conclui-se que o PBT é mais indicado para ser usado como barreira de combustível e como um grande candidato ao uso em filtros de combustível de veículos automotores.

Estes resultados não representam as condições reais do processo de envelhecimento uma vez que os ensaios de tração e resistência ao impacto, apresentados neste trabalho, são referentes ao primeiro ciclo de inchamento. Ou seja, estes materiais podem apresentar uma queda acentuada nas propriedades mecânicas e diminuição da estabilidade dimensional, bem como degradação, variações na estabilidade térmica, grau de cristalinidade e morfologia com o aumento do ciclo de inchamento (adsorção) e contração (dessorção). Desta forma, para melhor análise dos resultados seria interessante realizar ensaios dinâmicos de envelhecimento através dos ciclos de adsorção e desorção do combustível no material, sendo este monitorado por um sensor que mediria a variação dimensional das amostras. Corpos-de-prova de POM e PBT, de um tempo determinado de ciclo de inchamento/retração, seriam testados através de ensaios mecânicos, análise térmica, FTIR e análise morfológica.

5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- 1- Estudar a cinética de adsorção e dessorção do POM e PBT carregados com fibra de vidro e materiais cerâmicos.
- 2- Estudar o impacto nas propriedades físico-químicas dos combustíveis para diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alfrey T. A. 1948, – “*Mechanical Behavior of High Polymers*” – Jonh Wiley and Sons, Inc. NY (1948).

Allen N. S. and Edge M. 1981, –“*Polymers in Conservation*”, Royal Society of Chemistry, (1981).

Anon, J. 1986, “High Speciality Resins Open New Design Optins”, *Modern Plastics Int.*, pp. 6. Set. (1986).

Arnold S. 1989, “Competition between polymeric materials and steel in car body aplication”. *Materials and Society*, v. 13, n. 3, p. 247-285, (1989).

ASTM D 256 "Standard test Method for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics", V.08.02, p. 1 -17 (1994).

ASTM D 543 "Standard Test Method For Resistance of Plastics to Chemical Reagents, Annual Book of ASTM Standards, V. 08.02, p. 25 – 29(1994).

ASTM D 746 " Standard Test Method for Brittleness Temperature of Plastics and Elastomers by Impact", V.08.01, p. 44 - 52 (1998).

ASTM D 882 " Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting", V.08.01, p. 65 - 73 (2002).

ASTM D 3641 "Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials", V. 08.02, p. 380 - 385 (1986).

ASTM D 638 "Standard test Method for Tensile Properties of Plastics", V.08.02, p. 52 - 64 (1994).

Askeland D. R. 1994 – “*The Science and Engineering of Materials*”, 3^o Edition, Boston, PWS, (1994).

Billmeyer F. W. 1984 – “*Textbook of Polymer Science*”. John Wiley and Sons, NY, (1984).

Braekel M.; Smith, D.; Tajar, J. G and Yourtee, J. 2000– “Fuel Resistant Plastics”. *Advanced Materials & Process*, p. 37 ff, August (2000).

Caesar H. M. 1980 – “Engineering Thermoplastics: An Assessment”. *Shell Polymers*, v. 4, n^o 3, pp 76-79 (1980).

Callister W. D. 1997 “*Materials Science and Engineering*”. Wiley, NY (1997).

Cohendet P. 1987– “Les matériaux nouveaux”. Paris, *Économica*, (1987).

Eisenstadt M. M. 1971– “*Introduction to Mechanical Properties of Materials*”. The Micmillan Company, NY, (1971).

Fried J. R. 1983– “Engineering and Specialty Plastics” – *Plastics Engineering*, pp. 35-44, May (1983).

Geraldez C. 1989 – “Automóveis aguçam interesse dos plásticos”. *Plástico Moderno*, n^o196, p. 12-23, out. (1989).

Gjostein N. A. 1980– “Automotive materials usage trends” *Materials and Society*, v. 10, n. 3, p. 360-404, (1980).

Ishau O. 1970 “Mechanical Properties of Epoxi Resin”. *J. Applied Polymer Sci.*, 14, pp. 2797, (1970).

Koo J.C.M.; Beyer, M.B.; Leontief, W. 1988– “Economic impacts of changes in automotive materials use”. *Materials and Society*, v. 12, n. 2, p. 93-123, (1988).

Maxwell J. 1994– “*Plastics in the Automotive Industry*”. Woodhead Publishing Limited, England (1994).

Mcnaughton and Mortimer, C. T. 1984 – “*Diferencial Scanning Calorimetry*”. The Perkin-Elmer Corp. – Norwalk – CT, (1984).

McQuinton H. 1980– “Designing with Engineering Plastics”. *Plastics Engineering*, pp. 18-25, (1980).

Morton-Jones D. H. & Ellis, J. W. 1986 – “*Poymer Products: Design, Materials and Processing*”. Chapman and Hall LTD., London (1986).

Patrick R. L. 1967- "Treatise on Adhesion and Adesives" v.1 ed Marcel Dekker, New York (1967).

Powell P. C. 1983 – “*Engineering with Polymers*”. Chapman and Hall LTDA, London (1983).

Schnabel W. 1981 – “*Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*”. Macmillan Publishing, Co.,Inc., NY (1981).

Ticono-celanese, 2001 - “*Plastics and Aggressive Auto Fuels*”. Página da internet (www.ticono.com).

Tobolsky A. V. 1981 – “*Properties and Strucure of Polymers*”. John Wiley & Sons, Inc. NY, (1960).

Turi E. A. 1981 – “*Thermal Characterization of Polymeric Materials*”, Academic Press, N. Y. (1981).

Volynskii A. L. and Bakeev, N. F. 1995 – “*Solvent Crazing of Polymers*”. Elsevier, NY (1995).

Wunderlinch B. 1983 – “*Thermal Analysis*”, Academic Press, NY (1993).