

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Otávio Augusto Marini da Silva

**Análise de falhas em materiais poliméricos
com aplicação de técnicas analíticas**

São Carlos

2025

Otávio Augusto Marini da Silva

Análise de falhas em materiais poliméricos
com aplicação de técnicas analíticas

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Departamento de Química da Universidade
Federal de São Carlos para obtenção do título
de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban

São Carlos

2025

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 12/2025/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****OTAVIO AUGUSTO MARINI DA SILVA****ANÁLISE DE FALHAS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS COM APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 12 de fevereiro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa Dra. Roberta Cerasi Urban
Membro da Banca 1	Dra. Luciana da Silva Amaral
Membro da Banca 2	Dr. Jonatas Schadeck Carvalho



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 18/02/2025, às 14:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1750822** e o código CRC **EAF319E8**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1750822

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Benedito e Silvana, por todo o esforço investido na minha educação, permitindo que eu tivesse a oportunidade de alcançar meus objetivos. Sou grato por serem a melhor base que eu poderia ter, pelo amor incondicional, pelo suporte em cada etapa da minha vida e por todos os momentos que compartilhamos enquanto família. Estendo esse agradecimento à minha irmã, Yasmin, por seu apoio, cuidado e carinho, assim como a toda minha família.

Agradeço à minha namorada, Yasmin, pelo amor, carinho, companheirismo e pelo apoio constante, especialmente nos últimos meses. Obrigado por dividir cada momento comigo e por me incentivar a crescer, que possamos compartilhar toda a vida juntos.

Agradeço aos meus amigos e colegas de graduação, que tornaram essa jornada acadêmica mais leve. À Vitória, que, como uma irmã, sempre esteve ao meu lado com muito amor e apoio. À Alice, por todos os momentos e amizade genuína. Ao Luís Gustavo, por toda parceria e lealdade. Sinto muito orgulho de dividir essa experiência única de graduação com vocês, e agradeço imensamente por tudo. Que ainda possamos partilhar inúmeras alegrias e conquistas.

Agradeço à minha orientadora, professora Roberta, com quem tive contato desde o primeiro semestre da faculdade. Sou grato pela orientação neste trabalho e pela contribuição à minha formação acadêmica. Estendo esse agradecimento a todos os professores que fizeram parte da minha trajetória, bem como à Universidade e, em especial, ao Departamento de Química. Sinto muito orgulho em ter sido aluno do curso de Química da UFSCar.

Agradeço à Atom Jr. e a todos com quem compartilhei inúmeras experiências nesse projeto, que foi essencial para minha formação profissional. Ao grupo PET Química, por me proporcionar uma vivência diferenciada durante a graduação. Ao Centro Acadêmico da Química, por diversos momentos importantes fora da sala de aula. Os ensinamentos adquiridos nesses projetos fizeram minha trajetória acadêmica ainda mais importante, colaborando imensamente para meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Síntese de Produtos Naturais, em especial à Lorena, por todo aprendizado e crescimento que me proporcionou. Aos colegas do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, onde pude adquirir novas experiências. A iniciação

científica nesses laboratórios enriqueceu muito minha experiência acadêmica, contribuindo imensamente para minha formação.

Por fim, agradeço a Afinko, onde iniciei minha carreira profissional e venho ampliando meu interesse por novas áreas. Agradeço ao Márcio e à Luciana, além de todo o departamento técnico de finalização, por inspirarem este trabalho, pelas oportunidades oferecidas e por cada aprendizado no dia a dia. Sou muito grato e sinto orgulho de fazer parte desse time, onde pude consolidar minhas experiências de graduação.

RESUMO

Este trabalho investiga a análise de falhas em materiais poliméricos empregando técnicas analíticas e exibindo estudos de caso que demonstram essas aplicações. Inicialmente, são apresentados conceitos fundamentais sobre polímeros e os principais fatores que influenciam a ocorrência de falhas nesses materiais. Em seguida, são discutidas as técnicas analíticas FTIR, DSC, TGA, MEV-EDS e GC-MS, abordando sua aplicação na caracterização de polímeros e na identificação de falhas mecânicas, térmicas e químicas. A pesquisa segue uma abordagem de revisão bibliográfica, complementada por estudos de caso desenvolvidos na empresa Afinko. Evidenciou-se que a combinação das técnicas permite identificar contaminações, degradações, variações estruturais, além da influência de fatores como o histórico e as condições de fabricação e uso das peças. Concluiu-se que a análise integrada dessas metodologias é fundamental para uma investigação efetiva a respeito das falhas, possibilitando o controle de qualidade e a prevenção de novos problemas, colaborando para o desenvolvimento de materiais poliméricos com maior confiabilidade.

Palavras-chave: análise de falhas; materiais poliméricos; técnicas analíticas.

ABSTRACT

This study investigates the failure analysis of polymeric materials using analytical techniques and presenting case studies that demonstrate these applications. Initially, fundamental concepts about polymers and the main factors influencing the occurrence of failures in these materials are introduced. Subsequently, the analytical techniques FTIR, DSC, TGA, SEM-XRD, and GC-MS are discussed, addressing their application in polymer characterization and the identification of mechanical, thermal, and chemical failures. The research follows a literature review approach, complemented by case studies developed at Afinko. The results show that the combination of these techniques enables the identification of contamination, degradation, structural variations, and the influence of factors such as the manufacturing history and operating conditions of the components. It is concluded that the integrated analysis of these methodologies is essential for effective failure investigation, enabling quality control and the prevention of new issues while contributing to the development of more reliable polymeric materials.

Palavras-chave: failure analysis; polymeric materials; analytical techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação geral da reação de polimerização.	3
Figura 2 - Representação esquemática das estruturas moleculares: (a) lineares, (b) ramificadas, (c) reticuladas e (d) de rede.	6
Figura 3 - Curvas de tensão-deformação de: (a) polímeros diferentes sob tração e (b) um mesmo polímero sob tração e compressão.	8
Figura 4 - Curvas de tensão-deformação de diferentes tipos de polímeros.....	9
Figura 5 - Esquemas de processamento via (a) moldagem por extrusão e (b) moldagem por injeção.....	11
Figura 6 - Principais causas de falhas em materiais poliméricos.	12
Figura 7 - Etapas para realização de uma análise de falhas.	17
Figura 8 - Comparação dos espectros no infravermelho das amostras de anéis poliméricos.	24
Figura 9 - Esquema da estrutura química de: (a) PTFE e (b) PE.	25
Figura 10 - Curvas DSC da amostra referência: (a) 1º aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2º aquecimento.....	26
Figura 11 - Curvas DSC da amostra falhada_1: (a) 1º aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2º aquecimento.....	27
Figura 12 - Curvas DSC da amostra falhada_2: (a) 1º aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2º aquecimento.....	28
Figura 13 - Imagem ilustrativa das amostras de eixos poliméricos.....	30
Figura 14 - Comparação dos espectros no infravermelho das amostras de eixos poliméricos.	31
Figura 15 - Esquema da estrutura química de POM.....	32
Figura 16 - Comparação das curvas de TG das amostras de eixos poliméricos.	32
Figura 17 - Micrografias obtidas da amostra A.....	33
Figura 18 - Micrografias obtidas da amostra B.....	33
Figura 19 - Micrografias obtidas da amostra C.....	34
Figura 20 - Micrografias obtidas da amostra quebrada (eixo).	34
Figura 21 - Micrografias obtidas da amostra quebrada (ponteira).	34
Figura 22 - Comparação dos espectros no infravermelho das amostras de protetores de poeira.	36
Figura 23 - Esquema da estrutura química de PVC.	37
Figura 24 - Comparação das curvas de TG das amostras de protetores de poeira.	38
Figura 25 - Cromatograma obtido para a amostra problema.....	39
Figura 26 - Cromatograma obtido para a amostra I.	40
Figura 27 - Cromatograma obtido para a amostra II.	41
Figura 28 - Comparação entre as substâncias identificadas nas amostras em função de suas respectivas porcentagens de áreas relativas.....	43
Figura 29 – Esquema da estrutura química de: (a) ftalatos em geral e (b) bis 2-etil hexil ftalato.	43

Figura 30 - Micrografias obtidas das amostras: (a) e (b) problema, (c) I e (d) II.....44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais diferenças físico-químicas entre PEAD e PEBD.	7
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de diferentes tipos de polímeros.	10
Tabela 3 - Resultados dos ensaios de DSC dos anéis poliméricos.	29
Tabela 4 - Bandas de absorção e grupamentos químicos característicos presentes nas amostras de eixos poliméricos.	31
Tabela 5 - Resultados dos ensaios de DSC dos eixos poliméricos.	32
Tabela 6 - Bandas de absorção e grupamentos químicos característicos presentes nas amostras de protetores de poeira.	37
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de DSC dos protetores de poeira.	37
Tabela 8 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra problema.	39
Tabela 9 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra I.	40
Tabela 10 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra II.	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
3. FUNDAMENTOS E FALHAS DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	2
3.1 Fundamentos.....	2
3.1.1 Definição	2
3.1.2 Classificação	3
3.1.3 Estrutura e Propriedades	5
3.1.4 Processamento	10
3.2 Falhas.....	12
3.2.1 Causas.....	12
3.2.2 Tipos de Falhas	13
3.2.3 Análise de Falhas.....	16
4. TÉCNICAS ANALÍTICAS	18
4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	18
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	19
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	20
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
4.5 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).....	22
5. ESTUDOS DE CASO.....	23
5.1 Contaminação de Anéis Poliméricos.....	23
5.2 Quebra de Pequenos Eixos Poliméricos	30
5.3 Falha em Protetores de Poeira	36
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são indispensáveis para as atividades humanas. Com os avanços tecnológicos do século XX, a utilização de polímeros se tornou inevitável, promovendo novos desenvolvimentos dessa classe de compostos, que estão presentes em diversos setores industriais, como o alimentício, automotivo, construção civil, embalagens, eletrônica, têxtil, entre outros. A preferência pelo uso de polímeros em diversas áreas ocorre devido às suas inúmeras vantagens, que incluem versatilidade de aplicação e propriedades, baixa densidade, baixo custo, disponibilidade e durabilidade, acarretando em uma relevância singular e progressiva para as peças poliméricas. De acordo com uma publicação da *Organisation for Economic Co-operation and Development* (2024), a produção e o consumo de plásticos no mundo atingiram 435 milhões de toneladas no ano de 2020, com previsão de alcançar 736 milhões de toneladas até 2040, evidenciando a grande utilização desses materiais (OECD, 2024).

Apesar das diversas vantagens no uso dos materiais poliméricos estes podem sofrer com falhas que afetam seu desempenho, que ocorrem desde a fabricação até a aplicação desses produtos. Em muitos casos as falhas são inesperadas, porém a versatilidade de aplicações dos polímeros os torna suscetíveis a efeitos de degradação térmica, exposição a agentes químicos, ação mecânica, entre outros fatores que levam à falha do material (Ezrin & Lavigne, 2007). Nesse contexto, a análise de falhas em peças poliméricas é um processo fundamental de investigação de defeitos, permitindo a correção e prevenção desses problemas (Scutti & McBrine, 2002).

Essas análises são processos abrangentes com objetivo de investigar e mitigar defeitos, logo elas reúnem diversos conhecimentos técnicos e dependem não só de uma abordagem científica, com o emprego de técnicas analíticas, mas também de um estudo acerca do contexto e histórico da peça defeituosa. Jansen (2022) compara a análise de falhas à montagem de um quebra-cabeças, em que se deve reunir partes de informações para formar um retrato coerente a respeito de como e por que a peça falhou. Logo, é necessário um conhecimento técnico especializado para uma investigação assertiva, empregando as ferramentas corretas para resolução dos problemas. Nesse contexto, tratando de materiais poliméricos, o emprego de técnicas analíticas para sua caracterização fornece informações sobre a composição, morfologia, aditivação e propriedades das peças, contribuindo para uma possível compreensão definitiva sobre as causas e mecanismos que originam as falhas (Jansen, 2022).

A motivação deste trabalho é marcada pela experiência pessoal e profissional adquirida com o início da minha carreira pelo estágio na Afinko, onde tive a oportunidade de

consolidar conhecimentos adquiridos durante a graduação. Durante minha trajetória acadêmica, conheci as análises de materiais em um âmbito profissional por meio da Atom Jr., mas foi durante o estágio que o interesse por essa área se desenvolveu. Nas atividades diárias, contribuindo para a prestação de serviços de soluções em polímeros, tornou-se evidente a aplicação desses produtos em inúmeros setores do mercado e da vida humana. Nesse sentido, a necessidade de garantir a qualidade e a confiabilidade dos produtos poliméricos demonstrou-se constante no cotidiano, bem como a importância da identificação, resolução e prevenção de problemas específicos.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar a análise de falhas de materiais poliméricos a partir de estudos de caso que empregam técnicas analíticas de caracterização. Nesse sentido, serão apresentados conceitos essenciais sobre os polímeros, a fim de fundamentar a compreensão a respeito da ocorrência de falhas nesses materiais. Serão também discutidas algumas técnicas analíticas empregadas nesse tipo de análise, as quais estarão evidenciadas nos estudos de caso apresentados.

3. FUNDAMENTOS E FALHAS DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

3.1 Fundamentos

3.1.1 Definição

Os polímeros representam uma classe de compostos formados por grandes moléculas constituídas de unidades de repetição chamadas de meros, ligadas entre si por ligações covalentes. Devido ao seu tamanho, as cadeias carbônicas poliméricas podem ser referidas como macromoléculas e possuem massa molar variando de 10.000 a 10.000.000 g/mol. Essa elevada massa molar é uma das principais características dos polímeros, a qual está diretamente associada às inúmeras propriedades físicas desses materiais, que também são dependentes da estrutura molecular, de sua natureza química, dentre outros fatores (Callister, 2015; Rabello, 2023).

Esses materiais são extremamente versáteis, sendo utilizados em diversas aplicações, desde embalagens e construção, até produtos eletrônicos e têxteis. Essa versatilidade ocorre à medida que os polímeros podem ser moldados de diferentes formas e tamanhos, além de suas propriedades ajustáveis, como resistência, flexibilidade e durabilidade. Por exemplo, plásticos

como polietileno (PE) e polipropileno (PP) são amplamente utilizados em embalagens por apresentarem leveza e resistência à umidade, enquanto poliésteres são essenciais na indústria têxtil para a fabricação de roupas e tecidos. Além disso, os polímeros possuem aplicações médicas, como em dispositivos de liberação controlada de medicamentos e implantes, destacando sua importância em diversas áreas da vida cotidiana (Geyer *et al*, 2017).

Para a produção de polímeros, considera-se o monômero como matéria-prima, o qual é uma molécula de baixa massa molar, capaz de se ligar quimicamente a outros monômeros, para formação de uma cadeia polimérica. Vale destacar que em muitos polímeros apenas um monômero se repete na cadeia polimérica, porém também é possível que monômeros diferentes sejam combinados (Speight, 2011).

A combinação química de monômeros configura o processo de polimerização para criação de polímeros. Nesse contexto, os monômeros são também considerados unidades de repetição, mas se distinguem dos meros por serem as moléculas que reagem para formação dos polímeros. A polimerização também pode ser referida como a síntese desses materiais e na Figura 1 está apresentada uma representação geral desse processo (Canevarolo, 2006; Shrivastava, 2018).

Figura 1 - Representação geral da reação de polimerização.



Fonte: adaptado de Shrivastava, 2018.

Verifica-se que a combinação dos monômeros, referidos como “blocos de construção”, pode ocorrer sob influência de temperatura, pressão e catalisadores para a formação de polímeros, convertendo moléculas de baixa massa molar em moléculas com maior massa molar. As condições desse processo serão determinantes nas propriedades do material sintetizado e, conseqüentemente, interferem em sua aplicação (Shrivastava, 2018).

3.1.2 Classificação

Uma primeira abordagem para a classificação de polímeros os distingue em relação à sua origem, logo existem os polímeros naturais, por exemplo as proteínas e a celulose, e os sintéticos, por exemplo polietileno (PE) e polipropileno (PP) (Bin Bakri *et al*, 2021). Os

polímeros naturais podem ser chamados biopolímeros, que compõe e/ou são gerados por plantas e animais (Bergström, 2015). Os sintéticos, por sua vez, podem ser definidos como aqueles produzidos pelo homem (Canevarolo, 2006). Levando em consideração as unidades de repetição que os constituem, os polímeros formados por um único tipo de mero são chamados de homopolímeros, enquanto aqueles compostos por dois ou mais tipos de unidades de repetição, são denominados de copolímeros (Riley, 2012).

A classificação de polímeros conforme seu comportamento térmico diferencia esses materiais em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são os materiais em que os processos de fusão e solidificação são reversíveis, enquanto nos termofixos, irreversíveis. Dessa forma, apesar de ambos apresentarem maleabilidade em seu estado fundido, os termofixos não podem ser reutilizados após um processo de moldagem, já os termoplásticos são capazes de serem expostos a ciclos repetidos de temperatura, sem sofrerem degradação significativa (Biron, 2013; Larson, 2015). Nesse contexto, outras classificações podem ser válidas, Stokes aponta que os elastômeros são materiais poliméricos elásticos que podem ser termoplásticos ou termofixos, sendo os primeiros referidos como termoplásticos elastoméricos (TPEs) e os termofixos comumente referidos como borrachas. As borrachas geralmente passam por um processo irreversível de vulcanização em sua formação, o que gera as ligações cruzadas que caracterizam esses compostos, já os elastômeros termoplásticos possuem cadeias com emaranhados reversíveis, diferenciando-os dos outros termoplásticos, uma vez que podem ser alongados e se recuperam elasticamente (Stokes, 2020).

É possível, ainda, classificar os polímeros em relação ao seu grau de cristalinidade. Esse conceito se refere à fração do material que apresenta organização tridimensional ordenada. Destaca-se que não existe um polímero totalmente cristalino, uma vez que todos possuem regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura, sendo um polímero amorfo aquele que possui estrutura majoritariamente desordenada. O grau de cristalinidade influencia nas propriedades como rigidez, densidade e resistência térmica do material. Por exemplo, os polímeros polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD), são considerados como predominantemente cristalino e amorfo, respectivamente. Essa diferença estrutural impacta suas propriedades: o PEAD, mais cristalino, possui maior resistência mecânica, rigidez e ponto de fusão mais elevado, enquanto o PEBD, com estrutura mais ramificada e amorfa, apresenta menor densidade, maior flexibilidade e um menor ponto de fusão (Callister & Rethwisch, 2015; Riley, 2012).

Por fim, Canevarolo (2006) classifica os polímeros em: plásticos, que reúnem os termoplásticos e termofixos; borrachas, tanto elastômeros naturais como sintéticos; e fibras,

que seriam termoplásticos orientados na direção das cadeias poliméricas paralelas ao eixo longitudinal, com uma condição geométrica de comprimento cem vezes maior que o diâmetro.

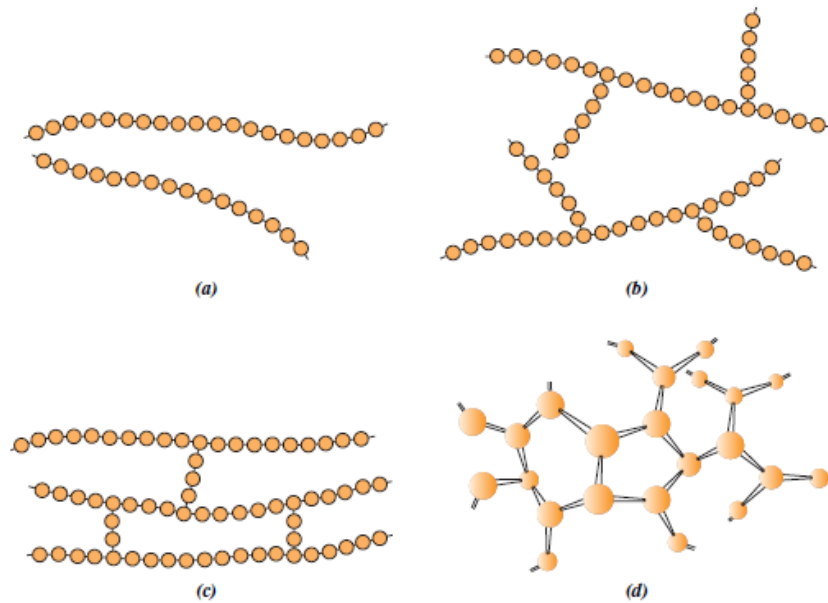
3.1.3 Estrutura e Propriedades

O comprimento de uma cadeia polimérica é fator fundamental para a definição das propriedades de um polímero (Speight, 2011). A elevada massa molar se torna característica intrínseca a essas grandes cadeias, porém não só o tamanho, mas também a estrutura molecular é crucial para determinação das propriedades desses materiais. Callister & Rethwisch (2015) descrevem quatro possibilidades de configuração estrutural: linear, ramificada, reticulada e de rede.

As cadeias lineares são caracterizadas pela sequência de unidades de repetição em cadeia simples, conferindo aos materiais flexibilidade e alta possibilidade de formar ligações intermoleculares. Alguns polímeros lineares também podem se estabelecer em cadeias ramificadas, as quais apresentam ligações laterais que reduzem o empacotamento da cadeia, diminuindo a densidade do polímero e aumentando a transparência do material. As cadeias reticuladas possuem ligações cruzadas, que são formadas durante a polimerização ou por uma reação química, o que proporciona maior rigidez e elasticidade ao polímero. Por fim, as estruturas em rede estabelecem ligações de forma tridimensional, podendo ser associadas a materiais altamente reticulados, o que confere ao material propriedades únicas, como maior estabilidade dimensional, impedindo deformações sob carga ou variações de temperatura (Callister & Rethwisch, 2015; Riley, 2012).

Na Figura 2 estão apresentados esquemas que representam as possíveis estruturas moleculares, em que cada círculo representa uma unidade de repetição (Callister & Rethwisch, 2015).

Figura 2 - Representação esquemática das estruturas moleculares: (a) lineares, (b) ramificadas, (c) reticuladas e (d) de rede.



Fonte: Callister & Rethwisch, 2015.

As estruturas moleculares podem ser chamadas de arquitetura do polímero, que são determinadas pela funcionalidade dos monômeros, isto é, pelos pontos reacionais capazes de estabelecer ligações químicas entre as unidades de repetição. Ademais, com o aumento da complexidade de uma cadeia polimérica, as propriedades mudam, pois a presença das ramificações nas cadeias permite o deslizamento entre elas. Dessa forma, polímeros com cadeias longas e ramificadas podem apresentar maior resistência, além de maiores temperaturas de transição vítrea (Speight, 2011).

A estrutura molecular dos polímeros também influencia suas propriedades mecânicas e térmicas. As cadeias lineares possuem maior tendência à cristalização, resultando em maior rigidez, maior resistência à tração e resistência térmica, além de aumento da opacidade (tendo em vista a dispersão da luz). As cadeias ramificadas em geral constituem polímeros amorfos, que têm menor densidade e flexibilidade aumentada, sendo geralmente transparentes (Callister, 2015; Speight, 2011). Retomando um exemplo anterior, os polietilenos de alta e baixa densidade, possuem, respectivamente, cadeias lineares e ramificadas. Dessa forma, a estrutura do PEAD, sem cadeias laterais, permite que as cadeias moleculares se agrupem, aumentando a densidade e o grau de cristalinidade deste polímero. Em contrapartida, a estrutura do PEBD contém ramificações que impedem o agrupamento das cadeias moleculares, reduzindo a densidade e diminuindo a cristalinidade. Essas diferenças estruturais evidenciam o caráter mais rígido e resistente do PEAD, enquanto o PEBD apresenta maior flexibilidade, sendo

amplamente utilizado em sacolas plásticas e embalagens flexíveis (Callister & Rethwisch, 2015; Riley, 2012).

Em suma, o grau de cristalinidade e a estrutura molecular estão intimamente relacionados, destaca-se que com uma maior cristalinidade, tem-se um aumento de propriedades como densidade, rigidez, resistência química, resistência à abrasão, temperaturas de fusão e de transição vítrea, entre outras. Na Tabela 1 estão evidenciadas algumas diferenças físico-químicas entre o PEAD e o PEBD, evidenciando algumas diferenças de propriedades já discutidas a respeito desses materiais (Canevarolo, 2006).

Tabela 1 - Principais diferenças físico-químicas entre PEAD e PEBD.

Tipo de cadeia	PEAD	PEBD
	linear	ramificada
Densidade (g/cm ³)	0,95 – 0,96	0,92 – 0,93
Temperatura de fusão (°C)	135	110
Porcentagem de cristalinidade (%)	90	60
Resistência à tração (MPa)	20 – 38	4 – 16
Elongação na ruptura (%)	200 – 500	100 – 200

Fonte: adaptado de Canevarolo, 2006.

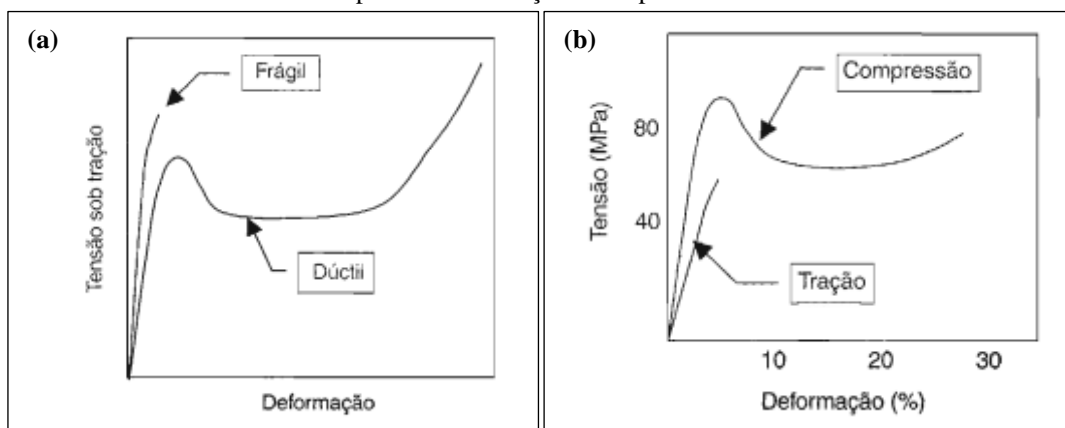
Rabello (2023) divide as propriedades dos polímeros em duas classes: propriedades gerais, que dependem da natureza orgânica do polímero (por exemplo, baixa densidade, baixas condutividades térmica e elétrica e baixa temperatura de uso) e propriedades que dependem de sua natureza macromolecular (por exemplo, formação de emaranhados, grau de cristalinidade, transição vítrea, propriedades mecânicas dependentes da aplicação de esforço, possível deformação permanente, entre outras).

A transição vítrea é uma propriedade inerente às regiões amorfas dos polímeros, as quais apresentam comportamento influenciado pela temperatura. Essa propriedade está associada com a barreira de energia associada à rotação molecular, responsável pela mobilidade das cadeias poliméricas. Então, em baixas temperaturas a mobilidade das cadeias é reduzida, ou seja, a energia interna é insuficiente para romper a barreira de energia para rotação, o que confere aspecto rígido e frágil ao material, caracterizando um estado vítreo. Com aumento suficiente de temperatura, a energia interna é capaz de romper a barreira para rotação, viabilizando mobilidade das cadeias poliméricas, o que confere flexibilidade ao material, caracterizando um estado borrachoso. Portanto, a temperatura na qual ocorre a transição do estado vítreo para o estado borrachosa pelo aquecimento, ou a transição inversa pelo

resfriamento, é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). Por outro lado, para as fases cristalinas dos polímeros destaca-se a temperatura de fusão cristalina (T_m) como uma transição que está associada à destruição dos cristais que compõem o material durante o aquecimento, além da temperatura de cristalização (T_c), que se associa à restituição dos cristais poliméricos durante o resfriamento (Rabello, 2023).

As propriedades mecânicas de polímeros são bem representadas pelas curvas de tensão-deformação, que se dão pela tensão (força por área) em função da deformação, ou seja, a alongação do material em relação ao seu comprimento original. A confecção dessas curvas depende de solicitações mecânicas ao material, como tração, compressão, flexão, entre outras. Na Figura 3a estão apresentadas curvas de diferentes polímeros em tração, evidenciando comportamentos distintos, sendo um polímero dúctil e outro frágil. O material frágil apresenta uma fratura abrupta, sem deformação significativa antes da ruptura, enquanto o material dúctil exibe maior deformação plástica, com maior absorção de energia antes da falha. Essa diferença está diretamente relacionada à estrutura molecular do polímero, ao seu grau de cristalinidade e à mobilidade das cadeias poliméricas. Já na Figura 3b, percebe-se que um mesmo polímero pode apresentar respostas distintas dependendo do tipo de solicitação ao qual é submetido. Sob compressão, ele pode sofrer grande alongamento antes de romper, enquanto sob tração, exibe menores resistência e deformação. Isso ocorre devido às diferenças nos mecanismos de deformação ativados em cada tipo de solicitação, como o deslizamento das cadeias, a formação de bandas de cisalhamento ou colapso estrutural (Callister & Rethwisch, 2015; Riley, 2012; Saldivar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).

Figura 3 - Curvas de tensão-deformação de: (a) polímeros diferentes sob tração e (b) um mesmo polímero sob tração e compressão.



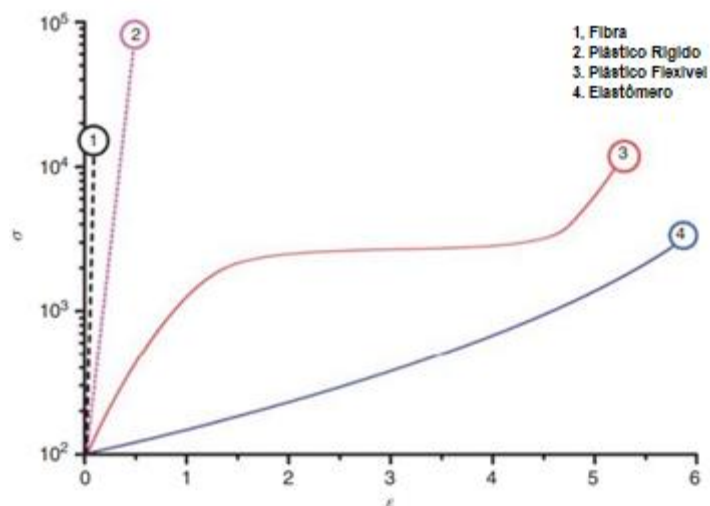
Fonte: adaptado de Canevarolo, 2006.

Dando continuidade, Saldívar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima (2013) demonstram que a curva tensão-deformação de um polímero também pode definir o uso desse material como termoplástico, elastômero ou fibra, como pode ser observado na Figura 4. Parâmetros importantes nesse contexto são representados pelo módulo de Young, que pode ser obtido pela inclinação da curva a baixas deformações e diz respeito à rigidez do material. Na ruptura, são medidas a tensão máxima e a elongação máxima antes do rompimento do material (Canevarolo, 2006; Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).

Os elastômeros, como o polibutadieno (PB), são conhecidos por sua flexibilidade, apresentando baixo módulo de Young e alta capacidade de deformação, ideias para aplicações em amortecedores ou vedações. Já fibras como de poliamida (PA), são mais rígidas, com maior módulo de Young e baixa deformação, sendo adequadas para usos estruturais, como em cordas ou tecidos resistentes. Os termoplásticos variam entre essas características: o polietileno (PE) é mais flexível, enquanto o poliestireno (PS) é mais rígido, cada um com suas aplicações específicas (Canevarolo, 2006; Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013).

Portanto, a Figura 4 e a Tabela 2 auxiliam na visualização dessas diferenças, destacando como as propriedades mecânicas dos polímeros variam. A análise desses dados é crucial para a escolha de materiais em aplicações específicas, onde fatores como rigidez, deformação máxima e resistência à tensão são determinantes

Figura 4 - Curvas de tensão-deformação de diferentes tipos de polímeros.



Fonte: adaptado de Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de diferentes tipos de polímeros.

Tipo de Polímero	Módulo de Young (N/m²)	Deformação (%)	Exemplo
Elastômeros	$< 2 \times 10^6$	400 – 1000	Polibutadieno
Fibras	$> 2 \times 10^6$	100 – 150	Poliamida
Termoplásticos flexíveis	$0,15 - 3,5 \times 10^9$	20 – 800	Polietileno
Termoplásticos rígidos	$0,7 - 3,5 \times 10^9$	0,5 – 10	Poliestireno

Fonte: adaptado de Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013.

3.1.4 Processamento

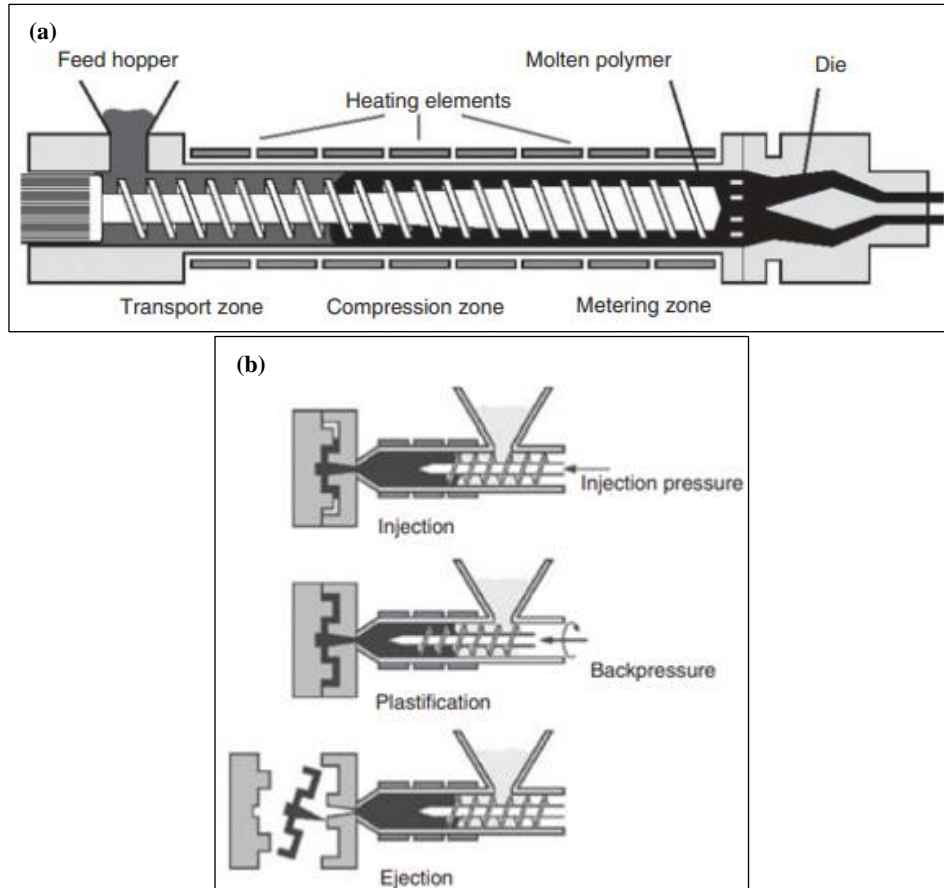
As matérias-primas poliméricas usualmente são encontradas em seu estado sólido na forma de grânulos, também chamados de *pellets*, flocos ou em pó, sendo aquecidas para um estado fluido ou plástico, com a finalidade de serem processados para adquirir um formato definido. Contudo, vale destacar que o processamento desses materiais exige máquinas potentes e conhecimento a respeito das propriedades específicas de cada polímero, uma vez que em sua maioria eles apresentam baixa condutividade térmica e, no estado fundido, apresentam elevada viscosidade (Ramos-De Valle, 2013).

Os principais métodos de processamento incluem as moldagens por extrusão e injeção. A extrusão consiste em um processo no qual o polímero fundido é forçado para moldagem de produtos com seções transversais constantes. Na extrusão, consideram-se ainda dois processos: a extrusão de parafuso único, onde apenas um parafuso compõe a máquina, promovendo o aquecimento, transporte e homogeneização da matriz polimérica até ser forçado pelo molde; e a extrusão de parafuso duplo, onde dois parafusos, que podem ser co-rotativos ou contra-rotativos, permitem uma melhor homogeneização dos polímeros extrudados. Portanto, a extrusão de parafuso único é um processo mais simples, empregada, por exemplo, na fabricação de tubos, filmes e folhas. Já a de parafuso duplo, permitem uma mistura eficiente da matriz polimérica com aditivos ou outras matrizes, sendo aplicada, por exemplo, na produção de *pellets* a serem empregados em outro processo (Cantor & Watts, 2011; Ramos-De Valle, 2013).

A moldagem por injeção, por sua vez, promove a injeção do polímero fundido em um molde sob alta pressão, o que permite a produção de peças complexas e variadas, com elevada produtividade, o que faz esse método ser amplamente utilizado na indústria de plásticos. Esse processo inclui as etapas de enchimento, onde há distribuição da matriz polimérica no molde, seguido da compactação, em que se aplica pressão para preenchimento completo do molde, e do resfriamento e plastificação, garantindo o design da peça, para sua ejeção. Nessa moldagem, usualmente são utilizados termoplásticos na forma de grânulos ou em pé, e no maquinário existe

também um parafuso que atua colaborando, através de fricção, para o aquecimento do polímero, transportando-o até o molde. Na Figura 5 estão apresentados esquemas dos processos de extrusão e injeção (Cantor & Watts, 2011; Ramos-De Valle, 2013).

Figura 5 - Esquemas de processamento via (a) moldagem por extrusão e (b) moldagem por injeção.



Fonte: adaptado de Saldívar-Guerra & Vivaldo-Lima, 2013.

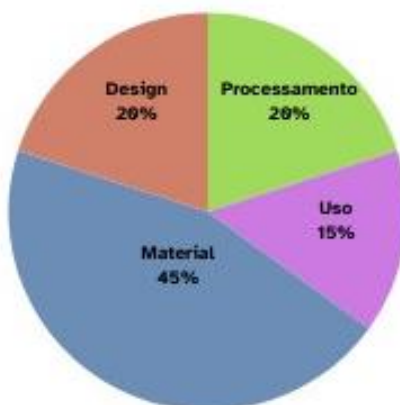
Vale ressaltar que existem outras formas de processamento com sua devida importância e aplicabilidade na indústria de materiais poliméricos, por exemplo a moldagem por compressão, termoformagem e sopro. De um modo geral, a forma de processamento do material irá depender dos requisitos do produto final e dos custos de fabricação, considerando as aplicações da peça moldada, seu formato e a quantidade a ser produzida (Ramos-De Valle, 2013).

3.2 Falhas

3.2.1 Causas

A ocorrência de falhas em materiais poliméricos geralmente não é esperada, porém acontece de forma repentina por diversos fatores. Ezrin (2013) indica que as falhas em plásticos, mesmo em uma pequena peça, são capazes de comprometer todo o funcionamento de um sistema, além de poder gerar problemas econômicos e legais ou, ainda, danos pessoais. A Figura 6 apresenta um gráfico que evidencia as principais causas de falhas em peças poliméricas sendo elas: 1) o material, isto é, o polímero ou mistura utilizada, incluindo aditivos e contaminantes; 2) o *design*, ou seja, às dimensões do material, reforços e regiões de tensão; 3) o processamento, que define efeitos térmicos e de orientação, a dispersão uniforme de substâncias e possíveis degradações; 4) as condições de uso, como exposição a calor, umidade, produtos químicos e ação mecânica.

Figura 6 - Principais causas de falhas em materiais poliméricos.



Fonte: adaptado de Ezrin, 2013.

Nota-se que os fatores material, *design* e processamento são majoritários e correspondem ao processo de fabricação do produto para atender às exigências de sua aplicação. Nesse sentido, diversas falhas poderiam ser evitadas em sua produção, porém, de acordo com os estudos de Wright (2001), o número de casos associados à imprudência do usuário não é reportado de forma representativa, tornando este fator subestimado. Dessa forma, a exposição a agentes químicos agressivos, variações extremas de temperatura ou cargas que excedem especificações são fatores que podem comprometer rapidamente a funcionalidade das peças.

O material é um dos pontos essenciais para garantir as propriedades desejadas no produto final, uma vez que a matriz polimérica será determinante nesse aspecto. Portanto, a escolha da matéria-prima utilizada é muito importante, exigindo uma avaliação da presença de aditivos, cargas, impurezas, umidade residual ou variações na composição. A seleção inadequada pode comprometer a resistência mecânica, térmica e química do material, acarretando defeitos inesperados, como fraturas, trincas ou degradação acelerada. A questão do *design*, associado ao projeto da peça, é importante, pois certas geometrias podem concentrar tensões, favorecendo o surgimento de trincas ou deformações localizadas. Esse tipo de problema é agravado para materiais sujeitos a ambientes agressivos ou cargas cíclicas, capazes de acelerar processos de falha. Em relação ao processamento, quando as condições de temperatura, tempo de aquecimento ou pressão não são devidamente controlados, o produto pode desenvolver tensões internas ou sofrer degradações, acarretando em defeitos como trincas e delaminações, que comprometem a resistência e durabilidade do produto (Ezrin, 2013).

Além dessa categorização proposta por Ezrin (2013) e Wright (2001), é preciso considerar que muitas falhas costumam resultar da interação entre diferentes fatores. Por exemplo, um erro na seleção do material pode se agravar com um processamento inadequado ou projeto que gera tensões em pontos específicos. Os defeitos causados por efeitos de uso, como a exposição a agente químicos ou elevadas temperaturas, podem ser intensificados quando combinados a problemas de fabricação ou a um *design* inadequado. Sendo assim, é necessário um controle rigoroso não só na seleção dos materiais, mas também nas condições de processamento e às quais o polímero será submetido, a fim de garantir que o produto final atenda às exigências de desempenho em sua aplicação (Ezrin, 2013; Wright, 2001).

3.2.2 Tipos de Falhas

3.2.2.1 Falhas Mecânicas

As falhas mecânicas estão associadas a aplicação de forças externas ao material polimérico, seja por meio de tensão, compressão ou impacto em quaisquer condições de temperatura e umidade, com duração prolongada ou mesmo durante poucos instantes. Desse modo, quando essas forças excedem determinado limite do material, verificam-se as fraturas frágeis, dúcteis, fadiga ou relacionadas ao relaxamento de fluência/estresse (Shah, 2007).

As falhas frágeis ocorrem de modo repentino, com sua propagação rápida, em que não se visualiza deformação plástica no material, ou seja, não ocorre alongamento do material. Esse tipo de fratura, após iniciada não necessita de energia para seguir com a propagação, além de

ser promovida por elevadas tensões, impactos rápidos, baixas temperaturas e altas tensões residuais, além de problemas como microfissuras que podem decorrer do processamento do material ou até exposição à agentes químicos que transformam rachaduras em fraturas frágeis (Ezrin, 2013; Shah, 2007).

Falhas dúcteis, por sua vez, caracterizam-se por deformações plásticas que ocorrem de forma lenta e gradual, conforme aplicação de força que ultrapassa a resistência do polímero. Nesse caso, cargas externas atuam fornecendo energia para a propagação da fratura (Shah, 2007). Vale destacar a fratura frágil é predominante em polímeros termofixos, enquanto os termoplásticos podem apresentar falhas frágeis ou dúcteis. Nesse sentido, é comum a transição de um material de dúctil para frágil, que ocorre, por exemplo, pela diminuição da temperatura e aumento da taxa de deformação de uma peça. Assim, existe a possibilidade de o material falhar ou de uma falha se propagar a partir dessas transições frágil-dúctil (Callister & Rethwisch, 2015).

O fenômeno da fadiga nos plásticos se refere a um defeito decorrente de cargas cíclicas aplicadas sobre o material. Nesse caso, o prejuízo não é causado pelo excesso de força aplicada, e sim pelo dano contínuo e repetitivo, o qual se torna cumulativo e ocasiona a falha da peça. Estudos aprofundados apontam que os mecanismos desse problema decorrem da geração de calor cumulativa que ocasiona deformação do material, ou ainda estão associados ao acúmulo de danos gerados pela propagação cíclica de trincas (Strokes, 2020).

A falha por fluência ou relaxamento de estresse está vinculada com o quanto um material aguenta deformar ao longo do tempo, o que irá gerar fraturas frágeis ou dúcteis, de acordo com a característica do polímero. Portanto, a partir de uma tensão aplicada, determinado material pode quebrar de forma abrupta ou se alongar até atingir a ruptura, no que diz respeito a fluência. Após alívio da tensão, referente ao relaxamento do material, ele pode não sofrer uma fratura, porém é capaz de perder sua funcionalidade pelo prejuízo de suas propriedades elásticas (Ezrin, 2013; Shah, 2007).

3.2.2.2 Falhas Térmicas

As falhas térmicas se relacionam com a exposição de peças a variações de temperatura, o que promove alterações químicas em uma estrutura polimérica, modificando características moleculares como conformação da cadeia, peso molecular e sua distribuição, cristalinidade, flexibilidade, ligações químicas, entre outros fatores capazes de gerar danos irreversíveis às propriedades do material (Ray & Cooney, 2012). Essencialmente a degradação térmica ocorre pela cisão das ligações químicas, então, a presença de insaturações na molécula, o tipo de

ligação química envolvida e a composição elementar são fatores importantes para entender esse tipo de falha, o qual ocorre via mecanismos estruturais. Na prática, as propriedades dos materiais degradados termicamente serão reduzidas, incluindo, por exemplo, mudanças de coloração, redução de ductibilidade e rachaduras. Além disso, vale destacar que os polímeros sujeitos a altas ou baixas temperaturas, também podem apresentar defeitos de acordo com seu uso, baseado nos fenômenos de expansão e contração, que implicam em uma necessidade de conformidades e parâmetros para garantir a funcionalidade do material. Ainda, polímeros podem não só falhar, mas também serem submetidos a condições mais severas de carbonização ou combustão, como uma forma de testar propriedades específicas, o que evidentemente promove a destruição completa do material (Sazali *et al*, 2020; Shah, 2007).

3.2.2.3 Falhas Químicas

As falhas em polímeros por ataque químico ocorrem de acordo com mecanismos físicos ou químicos: os mecanismos físicos se associam ao efeito do solvente, enquanto os químicos se referem à degradação do material (Ebnesajjad, 2016).

Diversos produtos químicos, dentre eles agentes de limpeza, adesivos, graxas, óleos e até mesmo a água, o oxigênio, além de misturas ácidas ou básicas, em determinadas circunstâncias, são capazes de danificar materiais poliméricos. Esses produtos podem agir degradando o polímero, promovendo quebras estruturais que diminuem sua massa molar, ou desencadeando reações que também levam à perda de propriedades do material. Destaca-se o caráter muitas vezes irreversível do mecanismo químico de degradação, uma vez que a perda de massa molar do polímero base de uma peça não é recuperável de forma prática (Ebnesajjad, 2016; Shah, 2007).

Os mecanismos físicos não envolvem reações químicas ou alterações nas cadeias poliméricas; as falhas podem ocorrer de acordo com os fenômenos como absorção e intumescimento, onde forças intermoleculares promovem interações entre o polímero e as moléculas químicas que serão absorvidas, seguido pela difusão na matriz polimérica, levando ao inchaço do material, que se assemelha a uma deformação plástica. Outro fenômeno é a plastificação, que envolve o uso de aditivos plastificantes, compostos que atuam aumentando a flexibilidade de polímeros, diminuindo sua temperatura de transição vítrea e sua viscosidade de fusão. Essas substâncias alteram as propriedades do material polimérico e, assim, podem gerar falhas, além de serem possivelmente extraídas ou atacadas por outros produtos químicos (Ebnesajjad, 2016).

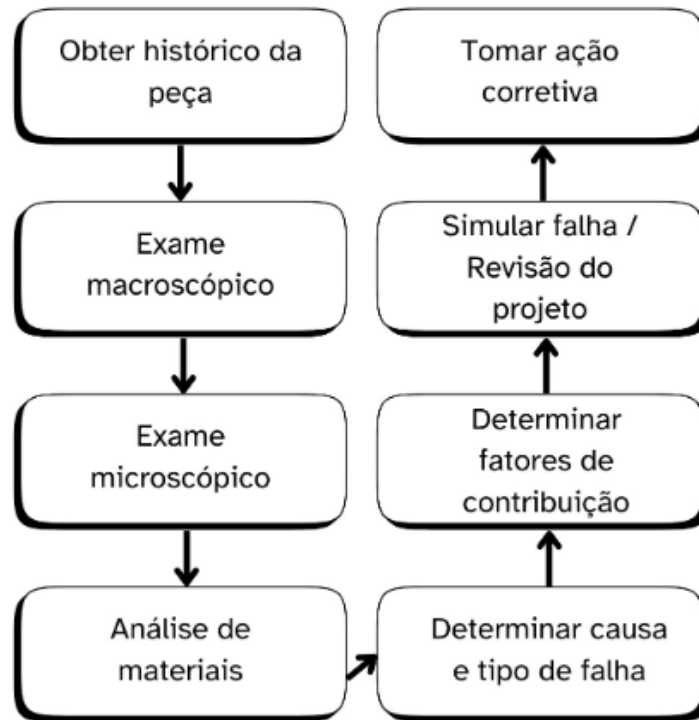
Vale destacar o fenômeno referido como *Environmental stress cracking* (ESC), que pode ser entendido como um tipo de falha ambiental caracterizado por fissuras, também chamadas de “*crazes*”, onde o ambiente envolve agentes químicos, além de condições agressivas e, de um modo geral, produtos químicos aliados a estresses mecânicos. As fissuras desse caso podem se caracterizar de forma usual como rachaduras, mas as *crazes* se referem aos microfibrilamentos, verificados em fibrilas finas que se estendem pela superfície de fratura do material polimérico. A ocorrência dessas falhas no âmbito de exposição a solventes orgânicos se dá por uma facilidade de formação de fissuras nessa interface líquido-sólido, a qual reduz energia da superfície do material, diminuindo a tensão para formação das rachaduras. Esse tipo de falha também pode se concretizar pelos agentes químicos capazes de penetrar a matriz polimérica e se difundir, criando tensão pela expansão do material, ou, ainda modificando propriedades como a temperatura de transição vítrea, comprometendo assim a utilização da peça polimérica (Robeson, 2012).

3.2.3 Análise de Falhas

Difícilmente as falhas em materiais poliméricos deixarão de existir, porém é possível aprender com casos recorrentes, a fim de minimizar ou prever problemas com esses produtos (Ezrin, 2007). Dessa forma, a análise de falhas pode ser definida como um procedimento que busca compreender o modo de falha de materiais, sendo essencial para aprimorar produtos e serviços, ou desenvolver uma base de conhecimento sólida para a prevenção desses defeitos (Farshad, 2006).

Determinar a causa e o tipo de falha exige uma investigação aprofundada, baseada em uma abordagem científica e amplo conhecimento sobre o assunto. Entretanto, é possível seguir um roteiro estruturado para conseguir as informações necessárias e, possivelmente, identificar a problemática envolvida. Como ilustrado na Figura 7, o processo de análise começa com a coleta de informações sobre o histórico da peça, incluindo o material, o processo de fabricação, as condições de uso e qualquer evento que possa ter contribuído para a falha. Em seguida, tem-se a inspeção visual da peça defeituosa, através de examinações macroscópicas e microscópicas, que podem revelar indícios importantes sobre o tipo de falha, como trincas, deformações ou descolorações. Esses dados são fundamentais para direcionar a investigação e selecionar as técnicas analíticas mais assertivas para as análises de materiais (Ezrin, 2013; Jansen, 2022).

Figura 7 - Etapas para realização de uma análise de falhas.



Fonte: adaptado de Jansen, 2022.

As inspeções visuais iniciais, realizadas macroscopicamente, como pela observação a olho nu, podem ser aprofundadas, ou até mesmo levar a resolução do caso, ao empregar inspeções microscópicas. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por exemplo, permite a observação detalhada da superfície da peça, identificando características como microfissuras, fraturas frágeis ou dúcteis, e até mesmo a presença de contaminantes ou defeitos de processamento. A complexidade dos polímeros exige, na maioria dos casos, o emprego de outras técnicas analíticas para avaliar a composição química, as propriedades térmicas e a estabilidade do material. Nesse sentido, é necessária a aplicação de testes que se complementam, a fim de caracterizar esses materiais com ensaios especializados, possibilitando a obtenção de sucesso na investigação acerca de falhas em um produto plástico (Ezrin, 2013; Jansen, 2022).

Os resultados das técnicas analíticas devem fornecer dados suficientes para determinar a causa e o tipo de falha em estudo, assim como os fatores que contribuíram o problema. Jansen (2022) também indica a preparação de relatórios para auxiliar o processo de investigação e, com base nos dados coletados, realizar simulações de falhas e/ou revisões de projeto, com o objetivo final de tomar medidas corretivas. Nesse contexto, como destacado por Jansen, a análise de falhas em polímeros pode ser comparada à montagem de um quebra-cabeça, em que cada peça de informação, obtida por meio de diferentes técnicas, colabora para a formação de

uma imagem clara do que aconteceu com o material. Assim, uma abordagem que considere as principais causas de falhas em polímeros (material, design, processamento e condições de uso) é imprescindível para uma investigação bem-sucedida, uma vez que o objetivo não é apenas identificar a causa da falha, mas também adotar medidas corretivas eficazes, que envolvem tanto os testes analíticos quanto o histórico do material.

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, é útil na caracterização de compostos, uma vez que as bandas de absorção no infravermelho são amplamente conhecidas pela atribuição de funcionalidades químicas específicas. As moléculas que compõem um material apresentam diferentes estados vibracionais com diferentes níveis de energia, de modo que esses estados podem sofrer transições, pela absorção ou emissão de radiação eletromagnética. Dessa forma, a técnica de FTIR consiste na passagem de luz infravermelha através da amostra, onde a maior parte dessa radiação é absorvida e outra parte é transmitida, gerando um espectro com as bandas de absorção correspondentes às frequências de vibrações específicas das ligações químicas presentes nas moléculas que compõem o material. Logo, o espectro funciona como uma impressão digital do material analisado, e pode ser utilizado na comparação com padrões de outros polímeros (Noda *et al*, 2007; Silva *et al*, 2011; Jansen, 2022).

Diante do exposto, a análise de FTIR é amplamente utilizada na análise qualitativa de polímeros, ainda que possa ser empregada em métodos quantitativos, com as devidas limitações da técnica. É possível identificar esses materiais em diversos casos, pois cada um possui bandas características. A técnica ainda permite a detecção de misturas de componentes ou degradação em um material, sendo capaz de inferir sobre a presença de alguns aditivos, qualidade da amostra, conformação, configuração, e até diferentes fases de polímeros semicristalinos. No contexto de análise de falhas, todas essas aplicações são úteis, permitindo, por exemplo, detectar sinais de envelhecimento térmico e foto-oxidativo, como a formação de grupos carbonílicos provenientes da oxidação do polímero, ou verificar umidade que pode afetar o desempenho de certos compostos, como poliamidas, além de apresentar indícios de contaminação em uma amostra (Noda *et al*, 2007; Silva *et al*, 2011; Jansen, 2022).

Portanto, este é um método vantajoso por ser simples, rápido, sensível e reprodutível, porém apresenta suas limitações no que diz respeito, principalmente, aos materiais com

estruturas químicas semelhantes, e à interpretação de resultados, muitas vezes dependente de comparações com referências da literatura. Ainda assim, é uma das principais metodologias empregadas na análise qualitativa para identificação de polímeros e, comumente, é a primeira técnica utilizada na análise de falhas nesses produtos. Em suma, a FTIR é uma ferramenta essencial na identificação e estudo sobre a composição de polímeros, colaborando efetivamente na determinação e detecção de problemas ou mudanças estruturais que impactam o desempenho de uma peça (Silva *et al*, 2011; Jansen, 2022).

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC (*Differential scanning calorimetry*) é amplamente empregada em estudos com polímeros, tendo em vista seu uso simples e eficaz na caracterização de propriedades físicas desses materiais. Esse método termoanalítico baseia-se na medição do fluxo de calor em função do tempo e/ou da temperatura, onde se monitora a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência, conforme aquecimento ou resfriamento do material. Dessa forma, é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre o material analisado, a partir das transições endotérmicas (que precisam de calor para ocorrer) e exotérmicas (que liberam calor) ou alterações na capacidade calorífica. Vale ressaltar que é possível determinar modos de operação específicos, por exemplo utilizando taxas de variação de temperatura constantes ou variáveis, e até mesmo métodos isotérmicos, dependendo da finalidade do ensaio ou das características do material analisado (Schick, 2009; Silva *et al*, 2011; Chialanza *et al*, 2018).

Portanto, a análise de DSC permite avaliar transições térmicas, incluindo os fenômenos de fusão, cristalização, transição vítrea, evaporação, solidificação, degradação, reticulação, entre outros. Também podem ser estudados efeitos energéticos como entalpia e entropia, que estão relacionados à determinação da capacidade térmica dos materiais. No que diz respeito aos materiais poliméricos, sua aplicação pode colaborar para a identificação de polímeros, uma vez que eles passam por transições de fase em resposta a variações de temperatura, considerando-os semicristalinos. Essas transições frequentemente correspondem a parâmetros bem definidos, como a temperatura de fusão cristalina e a temperatura de transição vítrea, que são fundamentais na caracterização desses compostos. Nesse contexto, a análise de DSC é comumente executada com dois aquecimentos e um resfriamento intercalado. O resfriamento controlado apaga o histórico de calor da amostra após o primeiro aquecimento, o qual avalia o produto na sua condição inicial, enquanto no segundo aquecimento se verificam as propriedades intrínsecas do material (Schick, 2009; Jansen, 2022).

Os resultados de uma análise de DSC são evidenciados através de termogramas, que destacam processos exotérmicos e endotérmicos no fluxo de calor da amostra. Na aplicação da técnica, a instrumentação converte a diferença de temperatura entre o material e a referência em uma medida de energia por unidade de massa. A DSC é aplicável na determinação do nível de cristalinidade, e do histórico térmico do material, possibilitando a detecção de alterações químicas e morfológicas associadas ao envelhecimento ou degradação de peças e possibilitando a adequação do material para aplicações específicas. Essas características são úteis no contexto de análise de falhas, sendo este ensaio capaz de evidenciar modificações térmicas que afetam a estabilidade e o desempenho do material. Por exemplo, variações na temperatura de transição vítrea podem estar associados à presença ou perda de plastificantes. Além disso, essa técnica em análises de falhas de materiais poliméricos é complementar à análise de FTIR, através da identificação dos polímeros ou misturas (Jansen, 2022; Lynch *et al*, 2024).

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA, *Thermogravimetric Analysis*, é mais um método termoanalítico, que consiste no monitoramento da massa de uma amostra em função do tempo e/ou temperatura. Dessa forma, a instrumentação da técnica baseia-se numa microbalança em um forno, para acompanhamento da variação de massa conforme aumento da temperatura, que usualmente varia da temperatura ambiente até cerca de 1000°C, em um ambiente com fluxo dinâmico de gás de purga ou troca consecutiva de gases. Os termogramas dessa análise apresentam aumento de massa, decorrente de processos de absorção de gases ou ocorrência de reação química, ou perda de massa, que ocorre pela degradação ou volatilização dos materiais. Além do mais, os resultados de TGA geralmente são estudados com as curvas derivadas (DTA) para evidenciar as variações. De um modo geral, a análise termogravimétrica é bastante empregada no estudo de materiais poliméricos e fornece majoritariamente dados quantitativos e informações básicas sobre as propriedades térmicas desses compostos (Groenewoud, 2001; Shiono *et al*, 2015; Jansen, 2022).

Tendo em vista que a técnica se limita em relação a análises qualitativas, a sua utilização é também complementar em diversos casos. É possível utilizar a termogravimetria para avaliar a composição de polímeros, determinando diversos constituintes desses materiais, através de informações como por exemplo, teores de cargas inorgânicas e de negro de fumo, início de degradação térmica dos materiais ou da volatilização de aditivos. Esses fatores podem estar diretamente relacionados a diferentes tipos de falhas, por exemplo pela perda de aditivos de um material, impactando suas propriedades. Vale destacar que todo material remanescente

da análise de TGA costuma estar associado ao resíduo inorgânico da amostra, o qual também pode ser empregado em outras análises. Ainda assim, a técnica permite a análise da estabilidade térmica e oxidativa de polímeros, principalmente em efeitos comparativos para observação de degradações em peças falhadas comparadas a uma referência (Groenewoud, 2001; Jansen, 2022).

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica microscópica baseada na aplicação de feixes de elétrons gerados por uma fonte, os quais fazem a varredura da superfície de uma amostra, levando à emissão de sinais que serão captados por diferentes tipos de detectores. Os detectores de elétrons secundários (SEs) fornecem informações sobre a morfologia e topologia da superfície, já os detectores de elétrons retroespalhados (BSEs) revelam informações relacionadas à composição. Em comparação com a microscopia óptica, o MEV é mais vantajoso, à medida que fornece ampliações que variam de micrômetros a alguns nanômetros, com maior profundidade de campo e resolução aprimorada. O preparo de amostra é simplificado, apesar de exigir condutividade elétrica, o que é certificado para amostras biológicas e poliméricas frequentemente através de revestimentos condutivos, como pela pulverização catódica de ouro (Suga, 2014; Tanzi, 2019).

O MEV é utilizado na análise de materiais poliméricos para elucidar suas estruturas microscópicas, sendo constantemente empregado nas análises de falhas desses produtos, possibilitando a observação de degradações, fraturas ou modificações na superfície das amostras. Essas informações permitem verificar mecanismos de fraturas, logo é possível caracterizar falhas mecânicas, como marcas de fadiga e fraturas dúcteis ou frágeis, principalmente pelas imagens formadas pelos elétrons secundários (SEI), além de identificar efeitos térmicos ou químicos, como bolhas, delaminações, microfibrilamentos, entre outros aspectos. Também, padrões específicos de fratura podem revelar a influência de tensões residuais ou degradação ambiental na falha do material. No caso das imagens por elétrons retroespalhados (BSEI), tem-se as informações de contraste por massa atômica, que permitem a análise da composição da amostra relacionadas à presença de cargas inorgânicas ou contaminantes (Chinaglia, 1997; Goodhew, 2000; Michler, 2008).

Além da emissão de elétrons, a análise de MEV resulta na emissão de raios-X, que podem ser avaliados por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), uma técnica frequentemente acoplada ao microscópio. Essa técnica é qualitativa e semiquantitativa, sendo empregada para análise elementar ou caracterização química, fornecendo mapeamentos

dos elementos químicos presentes e suas concentrações relativas. Nesse sentido, a análise complementar MEV-EDS é utilizada nas análises de falhas de materiais poliméricos, à medida que contribui para a caracterização de contaminantes, pigmentos e aditivos, sobretudo cargas inorgânicas. Essas observações colaboram para verificação de falhas associadas à corrosão por agentes externos, deposição de resíduos ou alterações na composição do polímero devido a reações químicas indesejadas (Chinaglia, 1997; Tanzi, 2019; Jansen, 2022).

Vale ressaltar que diversos plásticos são processados com cargas inorgânicas, seja com objetivo de reduzir custos ou alterar propriedades do produto final, de modo que elas podem ser detectadas diretamente na amostra ou no resíduo de TGA. Por outro lado, algumas limitações da EDS correspondem à dificuldade de detectar alguns elementos químicos com menor massa atômica, além do limite de detecção da técnica, influenciado pela concentração do elemento e tempo de análise. Por essa razão, é essencial a otimização das condições e selecionar criteriosamente as regiões de análise (Chinaglia, 1997; Tanzi, 2019; Jansen, 2022).

4.5 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

A técnica de GC-MS (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) combina um método cromatográfico, isto é, de separação de compostos, com a identificação por espectrometria de massas (MS). Nesse caso, a cromatografia gasosa (GC) realiza a separação de compostos voláteis e semivoláteis, enquanto o espectrômetro de massas identifica essas substâncias. O processo ocorre com o aquecimento da amostra no GC, seguido pela sua passagem ao MS, onde os compostos são ionizados por impacto de elétrons. Assim, os íons fragmentados são gerados e são direcionados ao detector, que registra um espectro de massas a partir da razão massa/carga de cada íon. Em seguida, com auxílio da literatura e bancos de dados, os espectros podem ser correlacionados a substâncias específicas, principalmente compostos orgânicos (Sneddon, 2007).

Diferente das outras técnicas, o GC-MS possibilita a análise de misturas complexas e a determinação de substâncias em quantidades traço, permitindo uma análise qualitativa e também quantitativa. Por conta disso, sua aplicação na análise de falhas de materiais poliméricos é voltada para a identificação de aditivos, como antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, agentes de liberação de moldes e retardantes de chama. Ainda, a técnica pode ser utilizada para investigar subprodutos de degradação, os quais permitem verificar falhas por envelhecimento térmico, oxidação ou exposição a agentes químicos agressivos. Por exemplo, a detecção de produtos de degradação de antioxidantes pode decorrer da aplicação do polímero

em condições de temperatura excessivas durante seu uso ou processamento (Ezrin & Lavigne, 2005).

No funcionamento da técnica, a amostra deve apresentar volatilidade suficiente, tendo em vista que os compostos são arrastados na coluna cromatográfica em temperaturas de até aproximadamente 400°C sob fluxo de gás hélio. Além disso, o preparo das amostras pode ocorrer via extrações com solvente, seguidas pela injeção da solução no GC, ou métodos de dessorção térmica, onde não é utilizado solvente, apenas calor em temperatura controlada (até cerca de 300°C) para extração de compostos voláteis. Outro método descrito é a pirólise, que funciona de maneira análoga à dessorção térmica, mas em temperaturas de até 900°C, com análise dos produtos pirolisados (Ezrin & Lavigne, 2005).

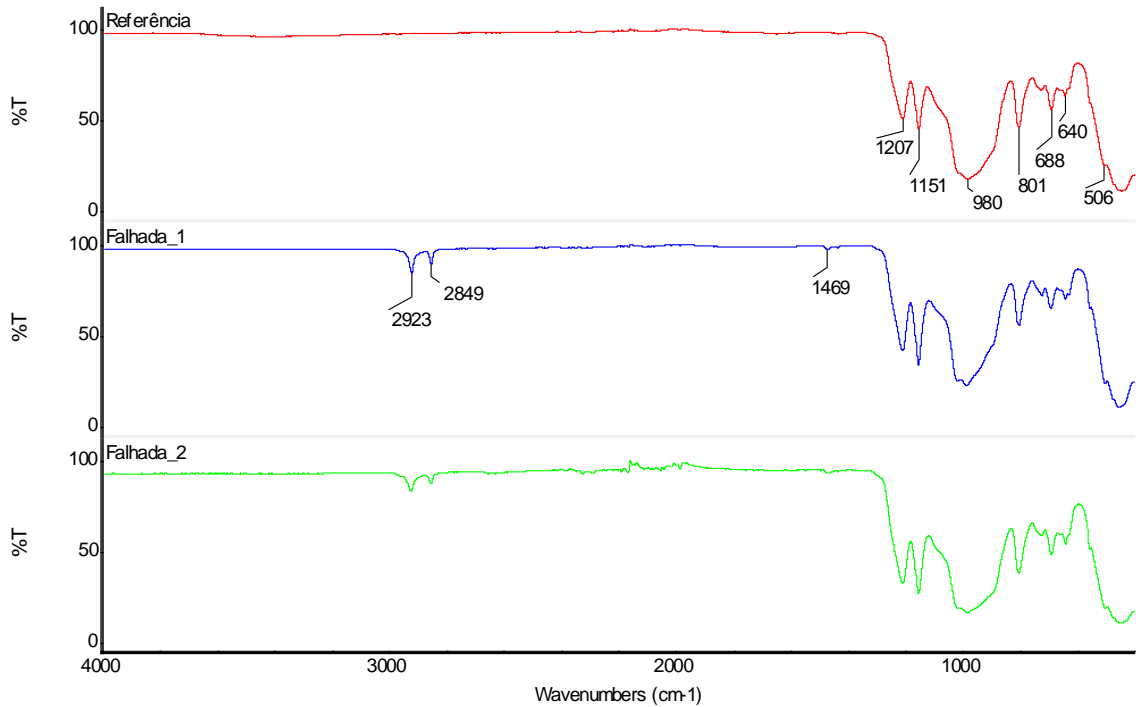
5. ESTUDOS DE CASO

Neste tópico, serão apresentados estudos de casos que evidenciam a aplicabilidade e eficácia das técnicas analíticas mencionadas na seção anterior. Os materiais utilizados foram disponibilizados pela Afinko, empresa na qual tive a oportunidade de desenvolver inúmeros trabalhos semelhantes. É importante ressaltar que a exposição desses casos foi elaborada em conformidade com as diretrizes de confiabilidade da empresa, respeitando os acordos de sigilo firmados com seus clientes e colaboradores.

5.1 Contaminação de Anéis Poliméricos

Em primeiro lugar, tem-se uma problemática com anéis poliméricos utilizados em máquinas industriais, que apresentaram falha durante sua funcionalidade. Foram realizados os ensaios de FTIR e DSC em uma amostra de referência (sem defeitos), além de duas amostras que falharam em momentos diferentes. Na Figura 8 estão apresentados os espectros no infravermelho das amostras analisadas.

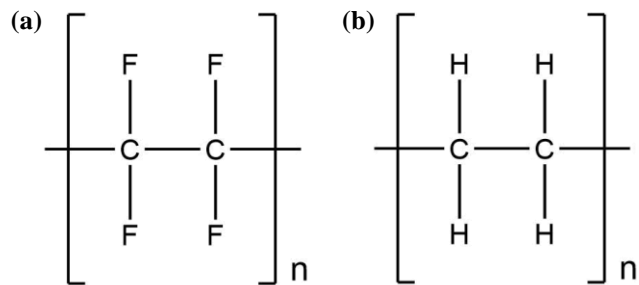
Figura 8 - Comparação dos espectros no infravermelho das amostras de anéis poliméricos.



Fonte: Afinko, 2024.

A análise de FTIR evidenciou que a amostra boa possui bandas de absorção em torno de 1207 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} , 640 cm^{-1} e 506 cm^{-1} , referentes a grupos alcanos (CF), característicos de politetrafluoretileno (PTFE), conhecido comercialmente como Teflon®. Também foram observadas bandas relativas a silicatos (Si-O) em torno de 980 cm^{-1} , 801 cm^{-1} e 688 cm^{-1} , indicando a presença de cargas inorgânicas no material. Analogamente, as amostras que falharam apresentaram PTFE e silicato em sua composição química. Contudo, observaram-se bandas em torno de 2923 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} , relativas a grupos metileno (CH_2), característicos de polietileno (PE), diferindo, assim, da amostra de referência (Choudhary *et al*, 2015; Jung *et al*, 2018). Na Figura 9 estão apresentados esquemas das estruturas químicas do PTFE e do PE, evidenciando as ligações químicas presentes nesses materiais.

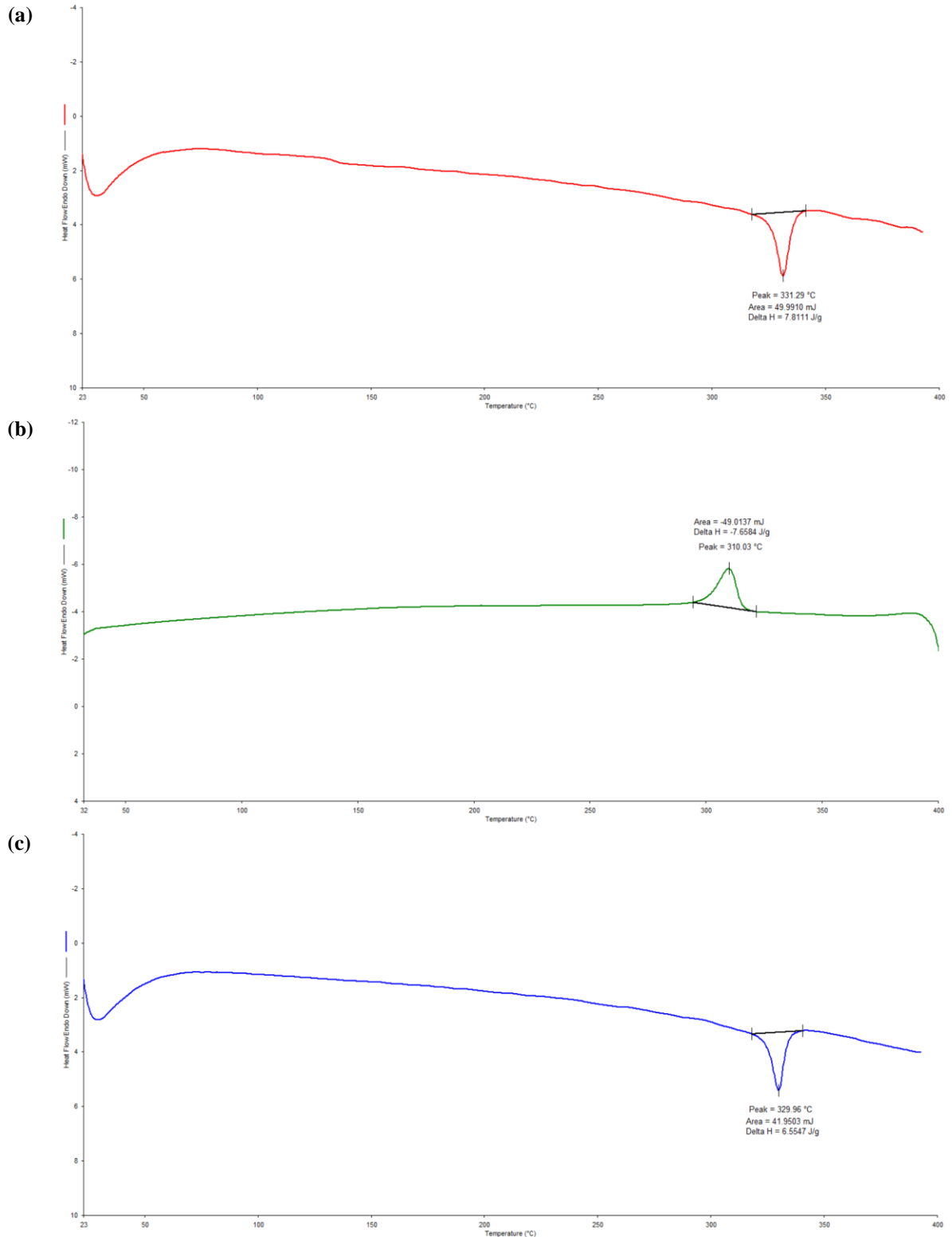
Figura 9 - Esquema da estrutura química de: (a) PTFE e (b) PE.



Fonte: elaborado pelo autor.

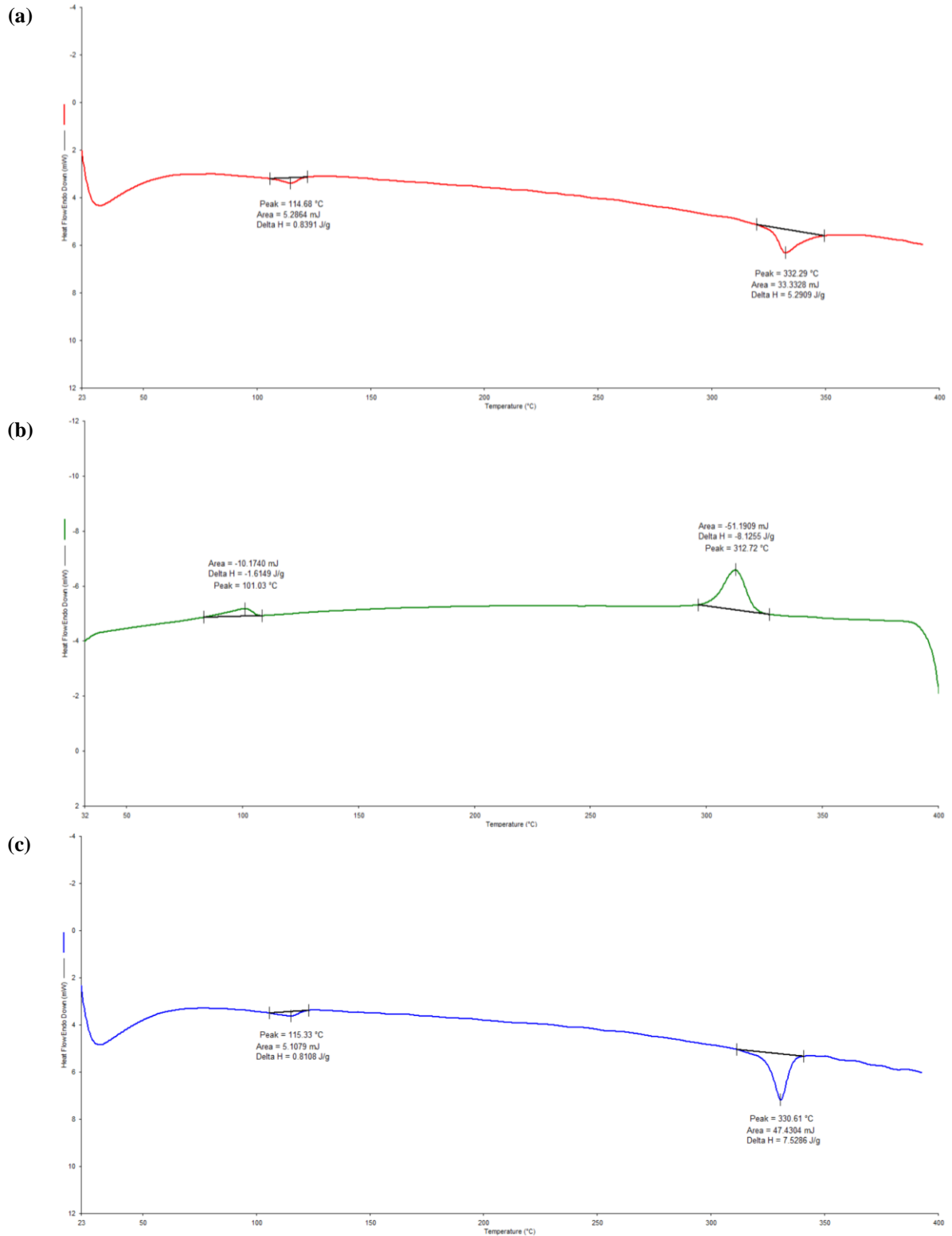
Dando continuidade, as curvas de DSC estão apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12 evidenciando o primeiro aquecimento que avalia as propriedades do material na condição moldada, além do resfriamento e do segundo aquecimento da amostra. Vale ressaltar que o aquecimento além da fusão do material e o resfriamento a uma taxa controlada, apagam o histórico térmico da amostra, logo o segundo aquecimento avalia as propriedades intrínsecas do material (Jansen, 2022).

Figura 10 - Curvas DSC da amostra referência: (a) 1º aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2º aquecimento.



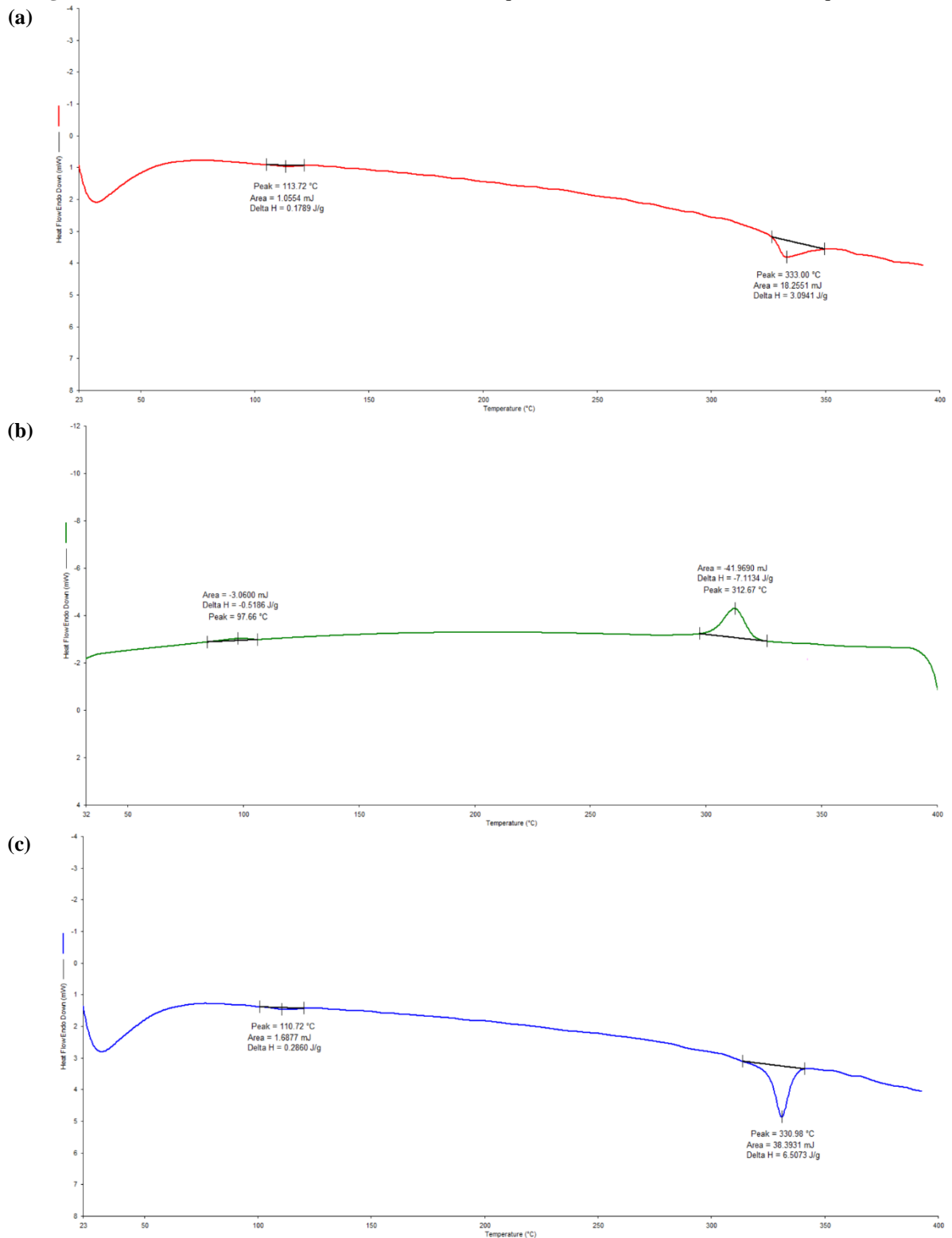
Fonte: Afinko, 2024.

Figura 11 - Curvas DSC da amostra falhada_1: (a) 1º aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2º aquecimento.



Fonte: Afinko, 2024.

Figura 12 - Curvas DSC da amostra falhada_2: (a) 1º aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2º aquecimento.



Fonte: Afinko, 2024.

Os resultados do ensaio estão descritos na Tabela 3, evidenciando as temperaturas de fusão cristalina e de cristalização para cada amostra.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de DSC dos anéis poliméricos.

Amostra	1° Aquecimento		Resfriamento		2° Aquecimento	
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
Referência	331,29	--	310,03	--	329,96	--
Falhada_1	114,68	332,29	101,03	312,72	115,33	330,61
Falhada_2	113,72	333,00	97,66	312,67	110,72	330,98

T_m: Temperatura de fusão cristalina; **T_c**: Temperatura de cristalização.

Fonte: Afinko, 2024.

Portanto, os resultados das análises de DSC das amostras evidenciaram uma temperatura de fusão cristalina em torno de 329°C a 331°C, considerando o segundo aquecimento, que reflete as propriedades intrínsecas do material, as quais estão na faixa característica de PTFE. Além disso, as amostras falhadas apresentaram uma segunda temperatura de fusão cristalina, em torno de 110°C a 115°C, que estão na faixa característica de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Lynch *et al*, 2024).

As análises de FTIR e DSC, complementares na caracterização de materiais, indicaram que a amostra de referência é composta exclusivamente por PTFE. Por outro lado, as amostras que apresentaram falha também possuem PEBD, apontando para uma blenda polimérica. Isso pode decorrer de uma contaminação, alterações no processo de fabricação ou lotes de matéria-prima, porém, independentemente de sua causa, é capaz de modificar as propriedades da peça final e, conseqüentemente, comprometer seu desempenho (Jansen, 2022).

Além do mais, é importante destacar que o PTFE apresenta alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e inércia química, além uma maior rigidez em relação ao PEBD (Canevarolo, 2006). Assim, em condições de aplicação onde essas características são necessárias, a presença do polietileno pode contribuir significativamente para a falha do material. Em síntese, a problemática foi a presença inesperada de PEBD em amostras de PTFE. Para correção desses problemas, deve haver um controle de qualidade mais rigoroso nas matérias-primas e no processo de fabricação, evitando contaminações cruzadas. Ainda, métodos analíticos utilizados (FTIR e DSC) podem ser aplicados no controle de qualidade para verificar a composição do material antes da fabricação do produto final.

5.2 Quebra de Pequenos Eixos Poliméricos

Este caso envolve a falha de pequenos eixos poliméricos, ilustrados na Figura 13, que apresentavam a quebra de sua extremidade. É importante destacar o histórico deste trabalho, no qual o cliente desejava que suas peças fossem menos abrasivas, o que levou à aditivção do material durante o processo de moldagem. Então, realizaram-se os ensaios de FTIR, DSC, TGA e MEV em quatro amostras, a fim de caracterizar e determinar a causa do problema nesses produtos. Dentre as quatro amostras analisadas, haviam três conjuntos que diferiam em relação aos momentos de produção, os quais serão denominados em “A”, “B” e “C”, além do conjunto de peças quebradas.

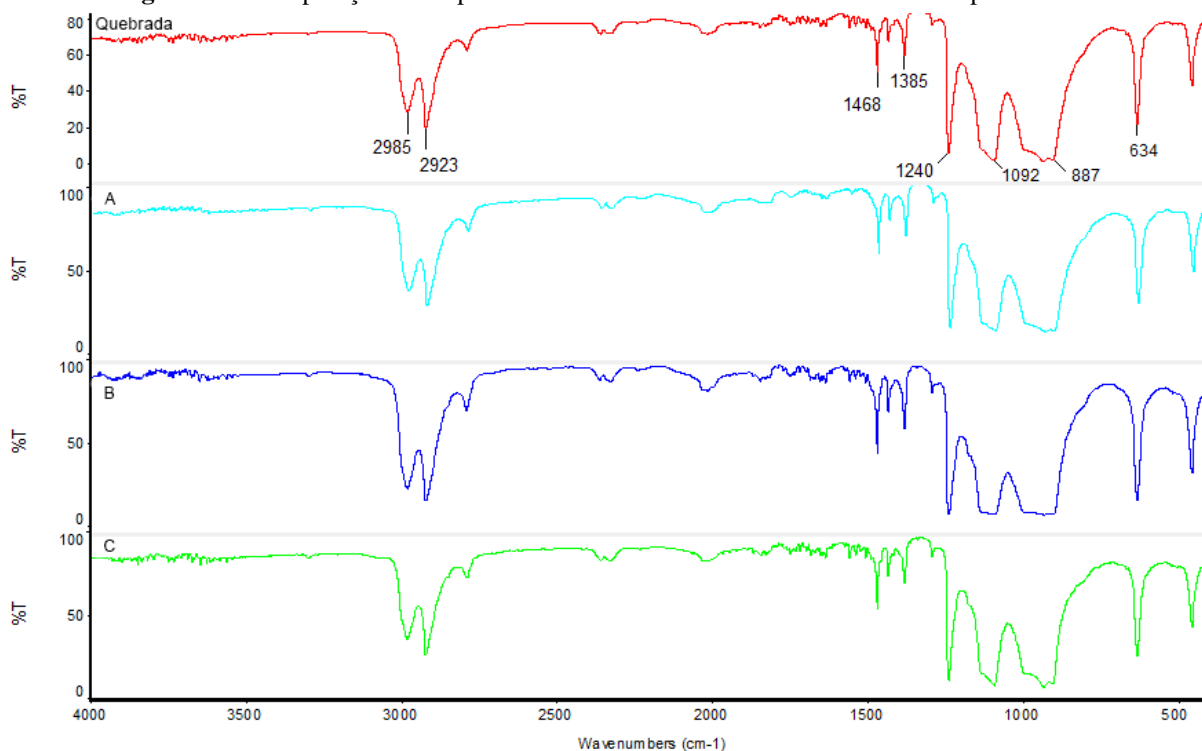
Figura 13 - Imagem ilustrativa das amostras de eixos poliméricos.



Fonte: Afinko, 2016.

Na Figura 14 está apresentada uma comparação dos espectros no infravermelho das amostras, indicando que elas possuem a mesma composição química, ou seja, poli(óxido de metileno) (POM), também conhecido como poliacetal, com suas bandas características descritas na Tabela 4 (Le Roy *et al*, 2012). O POM é amplamente empregado como termoplástico resistente em produtos de precisão que necessitam de rigidez, baixo atrito e estabilidade dimensional (Hufendiek *et al*, 2018). Também foram observadas bandas de grupamentos fluoralcenos (CF) (Jung *et al*, 2018).

Figura 14 - Comparação dos espectros no infravermelho das amostras de eixos poliméricos.



Fonte: Afinko, 2016.

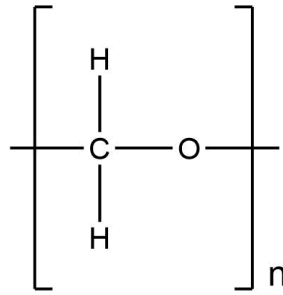
Tabela 4 - Bandas de absorção e grupamentos químicos característicos presentes nas amostras de eixos poliméricos.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamento Característico
2985	Deformação axial assimétrica de CH ₃
2923	Deformação axial assimétrica de CH ₂
1468	Deformação angular de CH ₂
1385	Deformação angular de CH ₃
1240	Deformação axial de C-O
1092	Deformação axial e angular C-O-C
887	Deformação axial C-O-C
634	Deformação angular de C-C-F

Fonte: Afinko, 2016.

A Figura 15 apresenta a estrutura química do poliacetal, permitindo verificar os grupamentos químicos presentes nesse material. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados do ensaio de DSC, indicando temperaturas de fusão cristalina na faixa de 174°C a 177°C, considerando o segundo aquecimento, as quais estão na faixa característica do POM (Majka *et al*, 2021). Nesse sentido, não há indícios de contaminação com outro material polimérico.

Figura 15 - Esquema da estrutura química de POM.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de DSC dos eixos poliméricos.

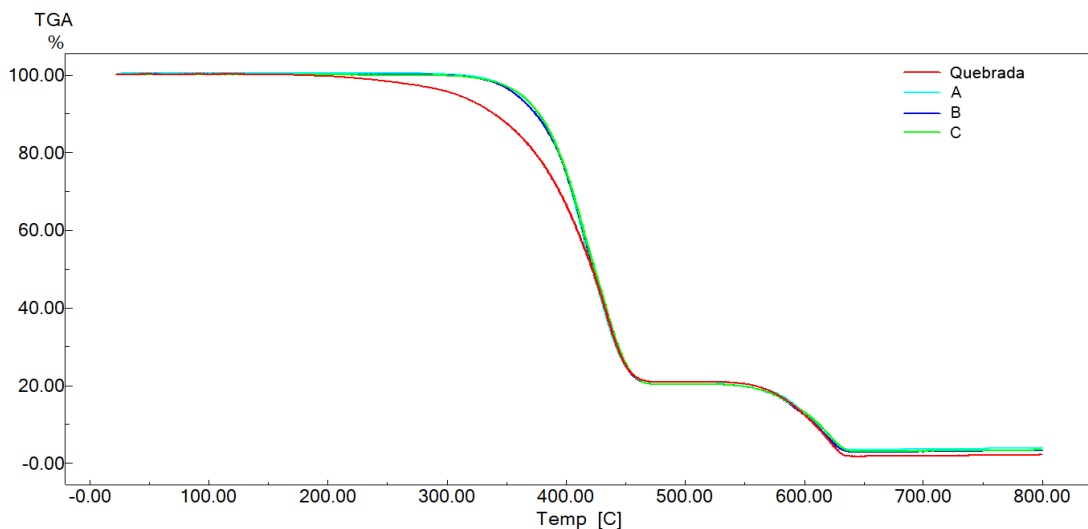
Amostra	1° Aquecimento	Resfriamento	2° Aquecimento
	T _m (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
Quebrada	174,88	149,64	174,36
A	176,22	150,57	176,79
B	176,64	150,40	177,49
C	175,32	151,07	176,36

T_m: Temperatura de fusão cristalina; **T_c**: Temperatura de cristalização.

Fonte: Afinko, 2016.

As curvas de termogravimetria estão apresentadas na Figura 16, onde é possível observar um comportamento térmico similar, que conta com duas perdas de massas, sendo a primeira mais acentuada entre 250 e 500°C, relativa à matriz polimérica (Mohan Babu & Mettilda, 2014). A segunda perda de massa ocorre entre 500 e 650°C, sendo possivelmente relacionada à aditivação do material.

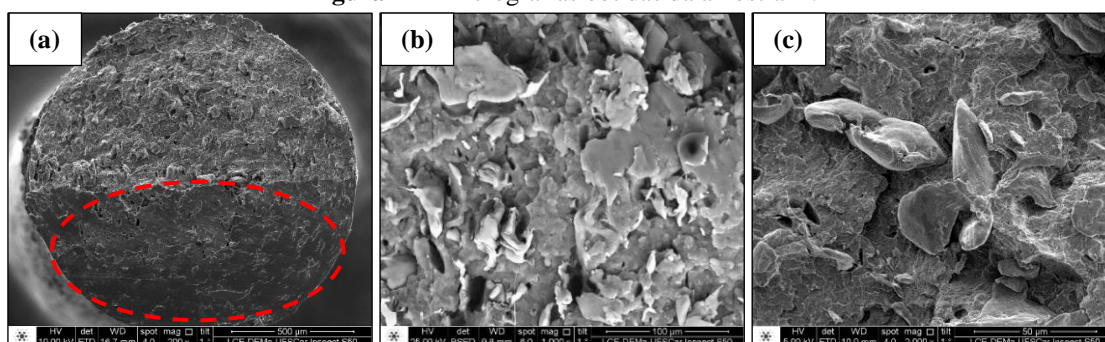
Figura 16 - Comparação das curvas de TG das amostras de eixos poliméricos.



Fonte: Afinko, 2016.

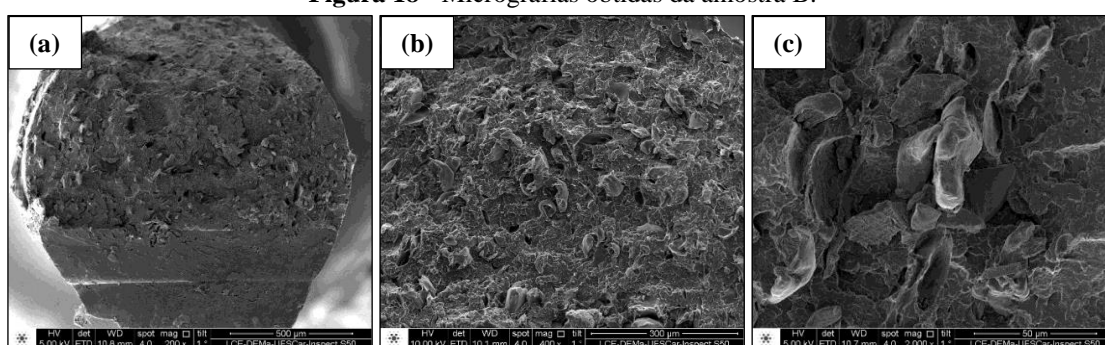
As análises anteriores permitiram verificar que todas as peças possuem a mesma composição química, logo se observou que a amostra quebrada apresentou um deslocamento no início de perda de massa para temperaturas mais baixas em relação às outras amostras, indicando que este material estava possivelmente degradado (Kong *et al*, 2022). As Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 apresentam as micrografias obtidas pelo ensaio de MEV. Na Figura 16a está destacado em vermelho uma região onde foi feita uma cisão através de uma fratura criogênica, o que também pode ser visto nas demais amostras. A fratura criogênica é utilizada no preparo de amostras de MEV para preservar a estrutura interna dos materiais, evitando deformações e guardando características morfológicas, as quais podem apresentar informações sobre o processamento do material (Hayes *et al*, 2015).

Figura 17 - Micrografias obtidas da amostra A.



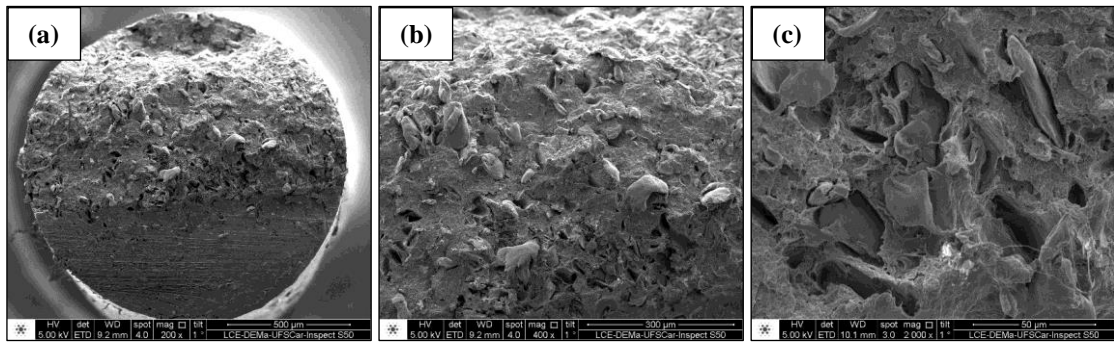
Fonte: Afinko, 2016.

Figura 18 - Micrografias obtidas da amostra B.



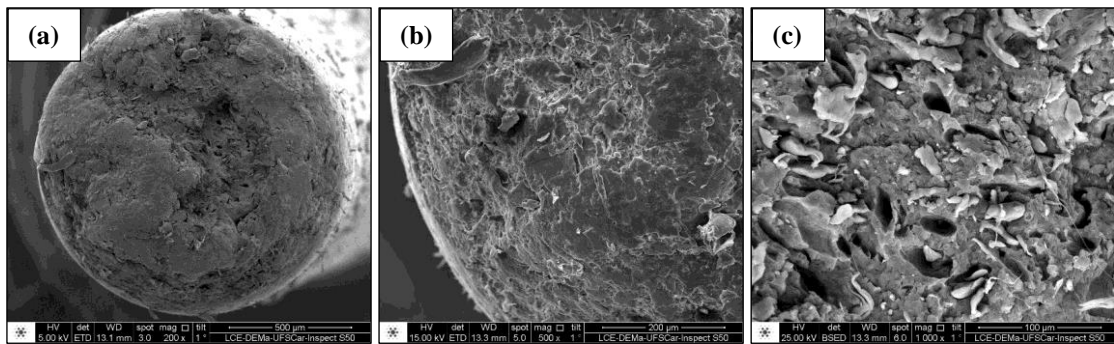
Fonte: Afinko, 2016.

Figura 19 - Micrografias obtidas da amostra C.



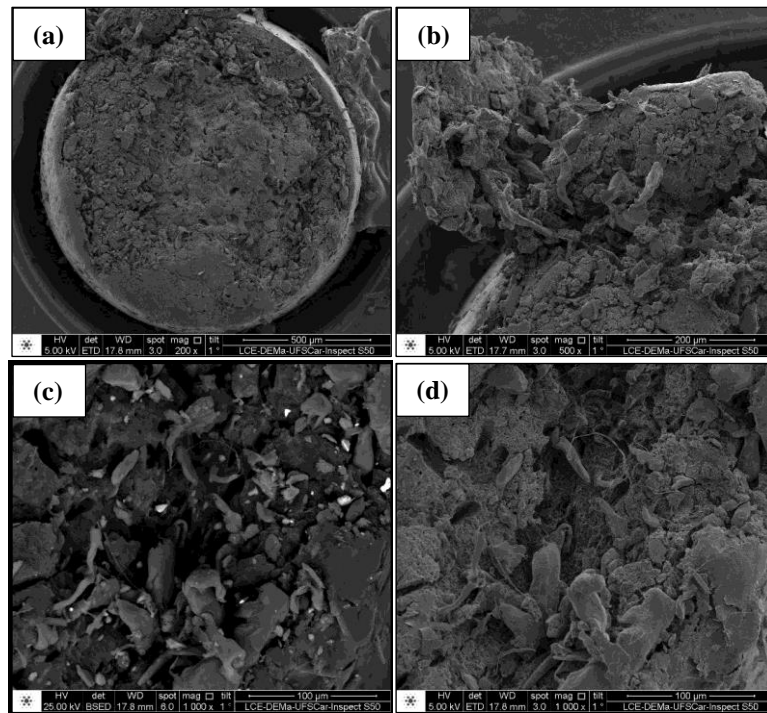
Fonte: Afinko, 2016.

Figura 20 - Micrografias obtidas da amostra quebrada (eixo).



Fonte: Afinko, 2016.

Figura 21 - Micrografias obtidas da amostra quebrada (ponteira).



Fonte: Afinko, 2016.

As micrografias obtidas pela análise de MEV evidenciaram que todas as amostras apresentaram material particulado disperso na matriz polimérica, indicando que essas partículas estão relacionadas ao aditivo utilizado para moldagem das peças. Ainda, foram realizadas análises de EDS em pontos contendo tais partículas, os quais revelaram altos teores de flúor, o que é coerente com os resultados de FTIR, que evidenciaram as bandas de fluoralcenos, além do histórico do trabalho. Conforme mencionado, a aditivação da amostra está relacionada a um agente deslizante e auxiliar de fluxo, para tornar as peças menos abrasivas. Nesse contexto, sabe-se que o PTFE é amplamente utilizado em diversos estudos de processamento de polímeros como aditivo para melhorar a fluidez, o preenchimento de moldes e a liberação durante processos de extrusão, além de minimizar defeitos superficiais (Achilleos *et al*, 2002; Ariawan *et al*, 2002)

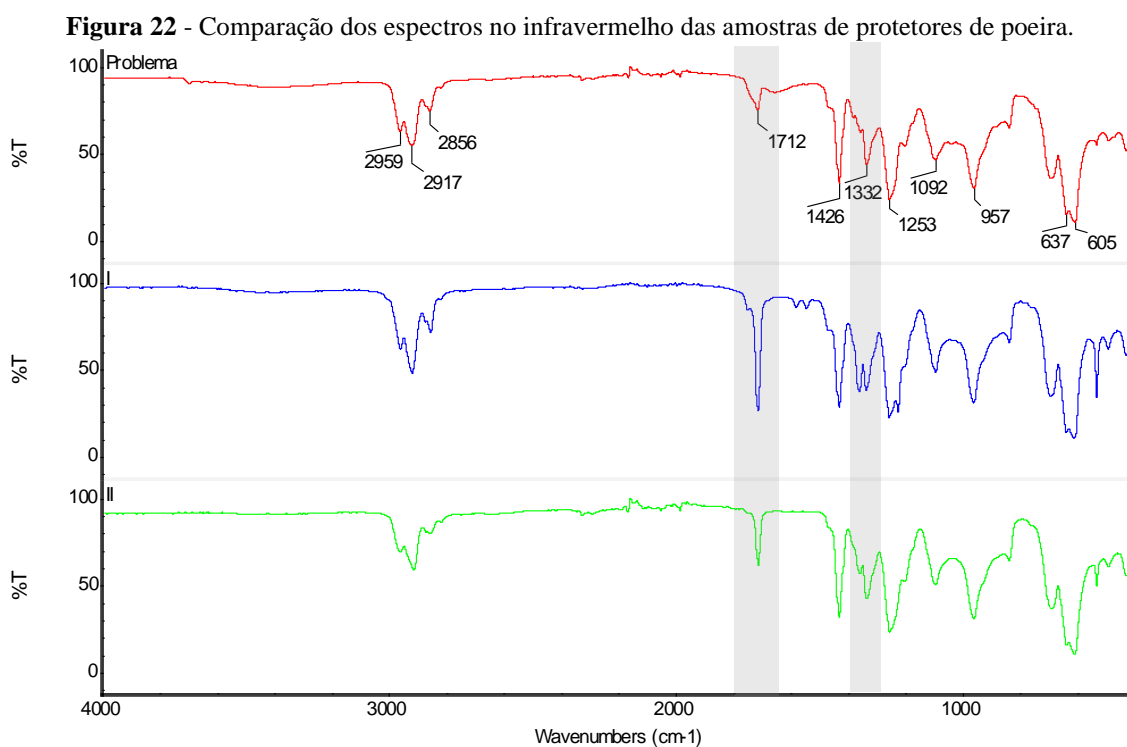
Também é possível observar que as peças apresentam diversas regiões com aspecto de escamas, por exemplo nas Figuras 18b, 19b e 20b, o que está relacionado a uma má compactação do material durante o processo de fabricação, colaborando para sua fragilização. Por outro lado, há indícios de degradação do material, evidenciado, por exemplo, pelo aspecto poroso destacado na Figura 18c, além do descolamento acentuado na Figura 21b. Nesse sentido, a análise de EDS também revelou teores residuais de cloro (Cl) em alguns pontos da amostra quebrada, coerentes com as regiões de degradação, indicando uma possível causa por ataque químico, uma vez que o cloro é altamente agressivo na degradação de poliacetal (Öner & White, 1993).

Ademais, vale destacar que as partículas de aditivo dispersas sobre o polímero apresentam má adesão e aglomerados irregulares na ponta do eixo, atuando como pontos de tensão que levam à fragilização do material. Dessa forma, além de atuar como concentrador de tensão, essas irregularidades podem colaborar para o início de um ataque químico. Por conluente, a falha do material neste caso decorre do processamento da amostra, de modo que as partículas do aditivo estão mal distribuídas, concentrando-se na extremidade da peça, o que fragiliza o material, além dos indícios de degradação. As medidas corretivas a serem tomadas neste caso, podem incluir melhor controle do processo de incorporação do aditivo para garantir dispersão homogênea. Além disso, testes de resistência química podem ser realizados para avaliar a compatibilidade do material com agentes ambientais, evitando a degradação da peça.

5.3 Falha em Protetores de Poeira

Esse caso revela um estudo completo que emprega as técnicas de FTIR, DSC, TGA, MEV e GC-MS, no qual foram analisados protetores de poeira utilizados em cilindros aplicados em mineração. Tais protetores falharam, apresentando um aspecto de “derretimento”, o qual se acreditava ser influenciado por agentes químicos do ambiente de uso das peças. Dessa forma, os ensaios foram conduzidos em duas amostras de procedências distintas, nomeadas “I” e “II”, além da amostra problema.

Os ensaios de FTIR, DSC e TGA foram bastante coerentes e possibilitaram a caracterização do material como Policloreto de Vinila (PVC). Na Figura 22 está apresentada a comparação dos espectros no infravermelho das amostras, com as bandas características descritas na Tabela 6. Contudo, foram observadas bandas que não fazem parte da estrutura química do PVC, as quais estão associadas a grupamentos oxigenados, relativos à aditivação das amostras. Além do mais, essas bandas apresentam comportamentos distintos, conforme destacado nas áreas cinzas da Figura 22 (Jia *et al*, 2017; Jung *et al*, 2018). A Figura 23 apresenta a estrutura química do PVC, evidenciando os grupamentos químicos desse material.



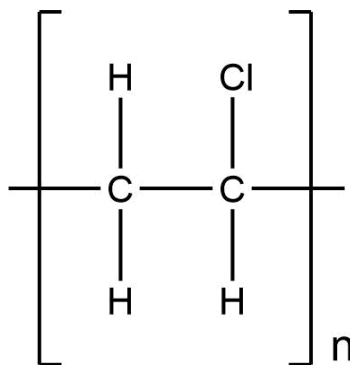
Fonte: Afinko, 2024.

Tabela 6 - Bandas de absorção e grupamentos químicos característicos presentes nas amostras de protetores de poeira.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamento Característico
2959	Deformação axial assimétrica de CH ₃
2917	Deformação axial assimétrica de CH ₂
2856	Deformação axial simétrica de CH ₂
1712	Deformação axial de ((C=O)O)
1426	Deformação angular de CH ₂
1332	Deformação angular de CH ₃
1253	Deformação axial de C-O-C
1092	Deformação axial de C-C
957	Deformação angular de CH ₂
637 e 605	Deformação axial de C-Cl

Fonte: Afinko, 2024.

Figura 23 - Esquema da estrutura química de PVC.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados das análises de DSC e TGA estão descritos na Tabela 7 e na Figura 24, respectivamente.

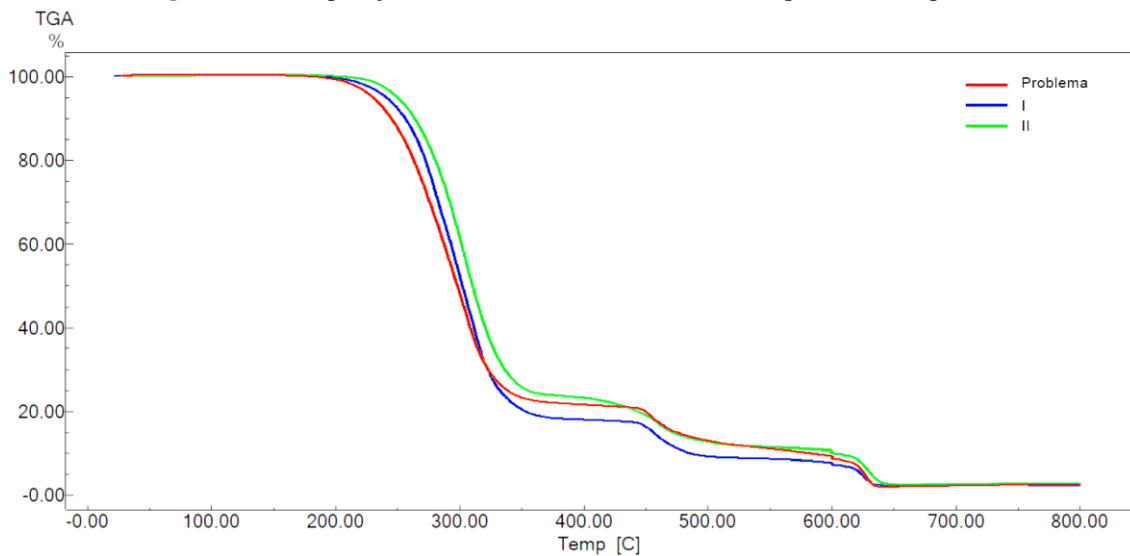
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de DSC dos protetores de poeira.

Amostra	1° Aquecimento	2° Aquecimento
	Tg (°C)	Tg (°C)
Problema	-38,80	-41,52
I	-55,98	-57,55
II	-54,95	-56,33

Tg: Temperatura de Transição Vítrea.

Fonte: Afinko, 2024.

Figura 24 - Comparação das curvas de TG das amostras de protetores de poeira.

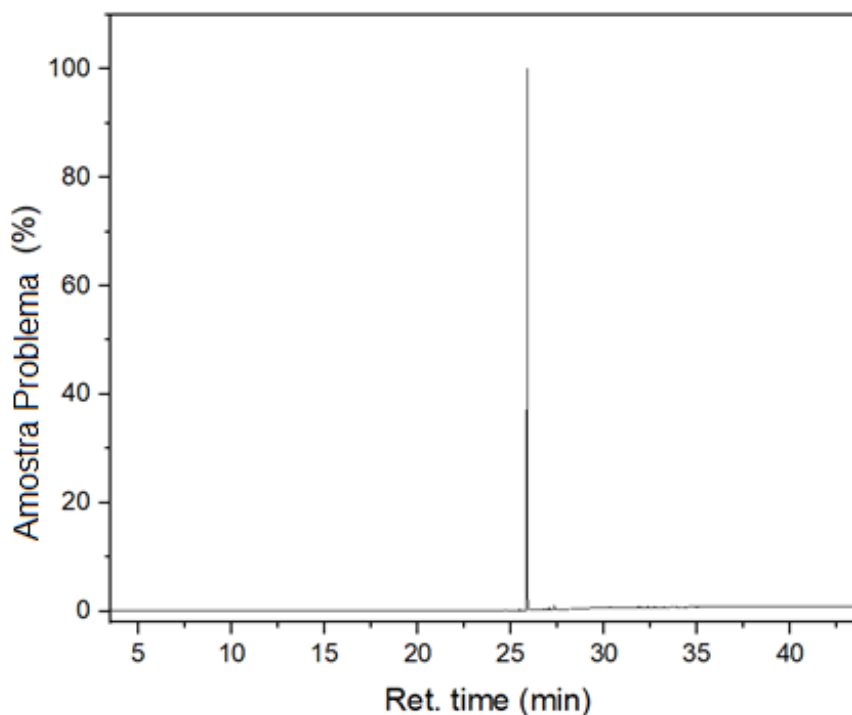


Fonte: Afinko, 2024.

Nota-se que os resultados da análise de DSC foram semelhantes para as amostras I e II, enquanto a amostra problema apresentou uma transição vítrea superior em relação às demais. Ainda assim, a faixa de Tg adquirida, entre cerca de -41°C e -57°C , considerando o segundo aquecimento, é característica do PVC (Jia *et al*, 2017). As curvas de termogravimetria, por sua vez, apresentaram comportamento similar, porém a amostra problema apresenta início da sua primeira perda de massa ligeiramente antes das demais.

Dando continuidade, os cromatogramas obtidos para os extratos das amostras estão apresentados nas Figuras 25, 26 e 27, com as relações dos sinais observados e correlação com o banco de dados NIST 17 listados nas respectivas Tabelas 8, 9 e 10.

Figura 25 - Cromatograma obtido para a amostra problema.



Fonte: Afinko, 2024.

Tabela 8 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra problema.

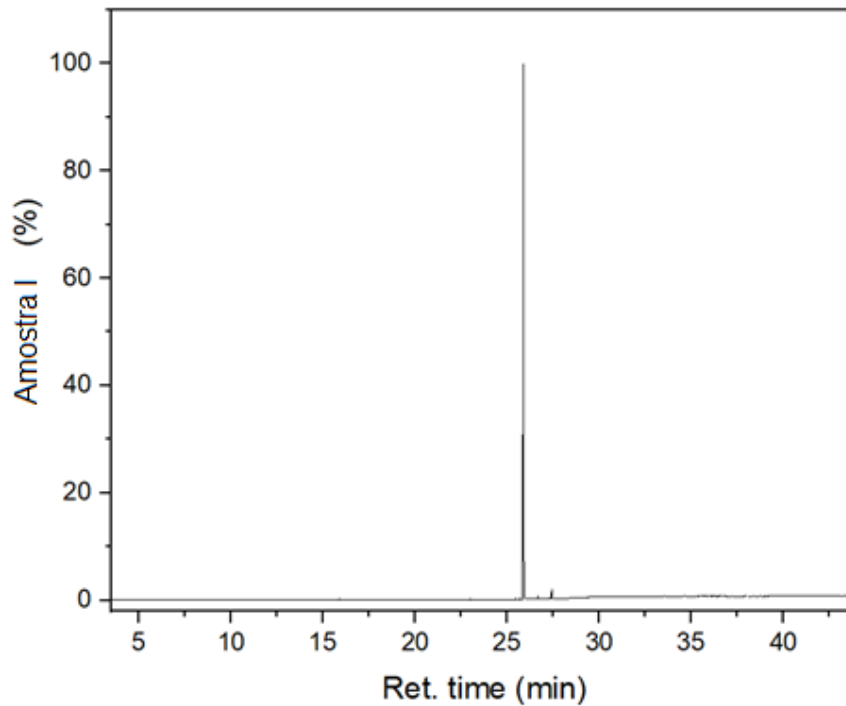
Pico	Tempo de Retenção (min)	Área Relativa (%)	Identificação
1	24.699	0.15	2-Ethylhexyl neopentyl phthalate
2	25.461	0.19	2-Ethylhexyl tetradecyl phthalate
3	25.874	97.80	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
4	26.761	0.26	Diisodecyl phthalate
5	26.865	0.15	NI
6	26.930	0.20	Octyl decyl phthalate
7	27.051	0.42	NI
8	27.331	0.68	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
9	27.429	0.15	6-Ethyl-oct-3-yl-2-ethylhexyl phthalate

NI: Não Identificado.

Fonte: Afinko, 2024.

Os resultados da análise de GC-MS da amostra problema evidenciou a detecção de 09 (nove) picos cromatográficos, sendo 02 (dois) não identificados, uma vez que seus respectivos espectros de massas não se correlacionaram com aqueles contidos no banco de dados NIST 17. Os picos identificados foram associados a ésteres ftálicos.

Figura 26 - Cromatograma obtido para a amostra I.



Fonte: Afinko, 2024.

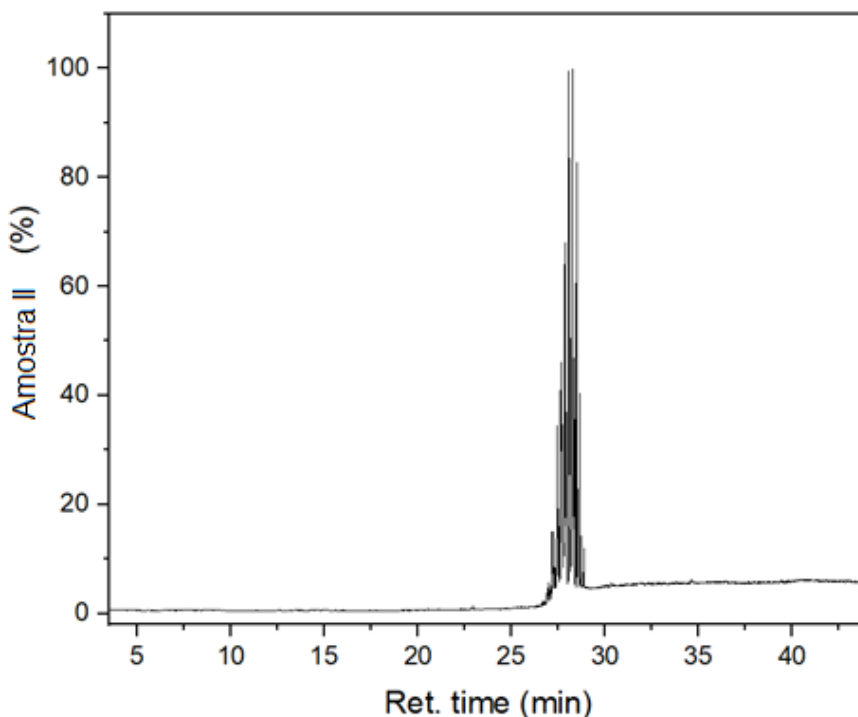
Tabela 9 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra I.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área Relativa (%)	Identificação
1	22.978	0.13	Butyl 2-ethylhexyl phthalate
2	25.464	0.28	Bis 2-propyl pentyl phthalate
3	25.880	97.73	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
4	26.651	0.52	Octyl isodecyl phthalate
5	27.413	1.34	Di-n-octyl phthalate

Fonte: Afinko, 2024.

Na amostra I, foram detectados de 05 (cinco) picos cromatográficos, identificados pelo banco de dados NIST 17 como ésteres ftálicos.

Figura 27 - Cromatograma obtido para a amostra II.



Fonte: Afinko, 2024.

Tabela 10 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra II.

(continua)

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área Relativa (%)	Identificação
1	22.940	0.11	Eicosane
2	26.680	0.10	NI
3	26.741	0.08	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
4	26.802	0.06	NI
5	26.871	0.28	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
6	26.931	0.33	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
7	26.994	0.62	Di-2-nonyl phthalate
8	27.124	0.33	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
9	27.183	1.88	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
10	27.244	0.74	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
11	27.325	0.39	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
12	27.400	1.01	NI
13	27.437	4.86	Di-2-nonyl phthalate
14	27.515	1.81	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
15	27.631	6.46	Di-isononyl phthalate
16	27.693	4.74	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
17	27.857	12.27	Di-isononyl phthalate

Tabela 10 - Relação dos sinais observados no cromatograma da amostra II.

(conclusão)

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área Relativa (%)	Identificação
18	27.930	5.56	Di-isononyl phthlate
19	28.059	15.73	Di-isononyl phthlate
20	28.126	5.85	Di-isononyl phthlate
21	28.197	0.89	Di-2,6-dimethyl-4-heptyl phthalate
22	28.260	12.86	Di-isononyl phthlate
23	28.333	5.51	Di-isononyl phthlate
24	28.463	10.00	Di-isononyl phthlate
25	28.539	2.20	Di-isononyl phthlate
26	28.665	4.48	Di-isononyl phthlate
27	28.866	0.85	Dinonyl phthalate

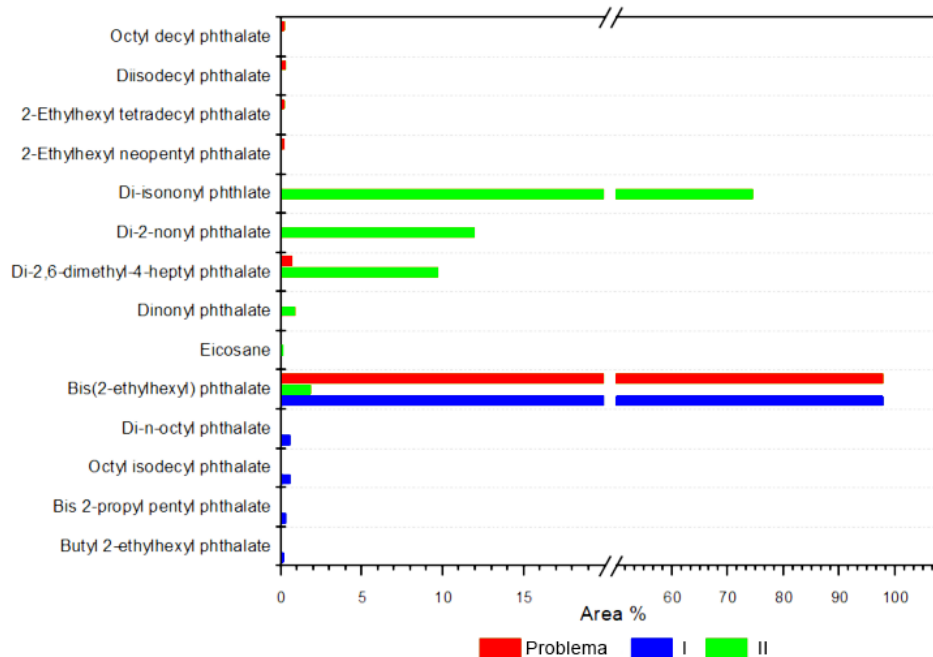
NI: Não Identificado.

Fonte: Afinko, 2024.

A amostra II, diferente das demais, apresentou 27 (vinte e sete) picos cromatográficos, dos quais 03 (três) não foram identificados pelo banco de dados NIST. Os picos identificados correspondem a ésteres ftálicos, com apenas um pico associado a um hidrocarboneto.

A análise de GC-MS indicou que as amostras problema e I apresentaram perfis cromatográficos semelhantes, com o plastificante bis 2-etil hexil ftalato como pico majoritário, identificado com tempo de retenção de 25,8 min. Por outro lado, a amostra II apresentou um perfil completamente diferente, contendo ésteres ftálicos distintos dos observados nas outras amostras. Na Figura 28 está apresentada uma comparação das substâncias identificadas nas amostras em função de sua porcentagem de área relativa, evidenciando que o bis 2-etil hexil ftalato foi encontrado em proporções significativamente maiores nas amostras I e problema, enquanto o plastificante di-isononil ftalato predominou na amostra II. Portanto, é evidente que os materiais possuem aditivações distintas, que afetam suas propriedades, ainda que sejam aditivos plastificantes predominantes em todos os casos. Ademais, não foram detectados aditivos antioxidantes, estabilizadores de calor e luz ultravioleta, o que pode favorecer a degradação prematura do polímero (Canevarolo, 2006; Ezrin, 2013).

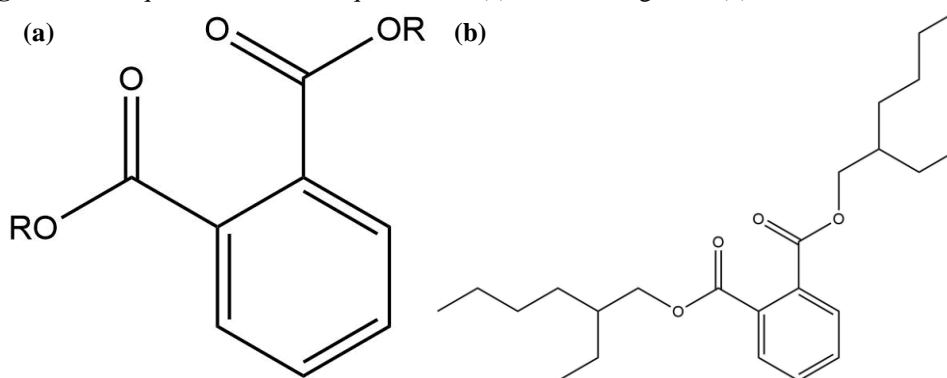
Figura 28 - Comparação entre as substâncias identificadas nas amostras em função de suas respectivas porcentagens de áreas relativas.



Fonte: Afinko, 2024.

A Figura 29a apresenta a imagem da estrutura química geral do ftalatos, compostos amplamente empregados como plastificantes, os quais atuam no aumento da flexibilidade de um composto na temperatura de uso da peça (Canevarolo, 2006). Já a Figura 29b apresenta o bis 2-etil hexil ftalato, composto identificado como pico majoritário nas amostras problema e I

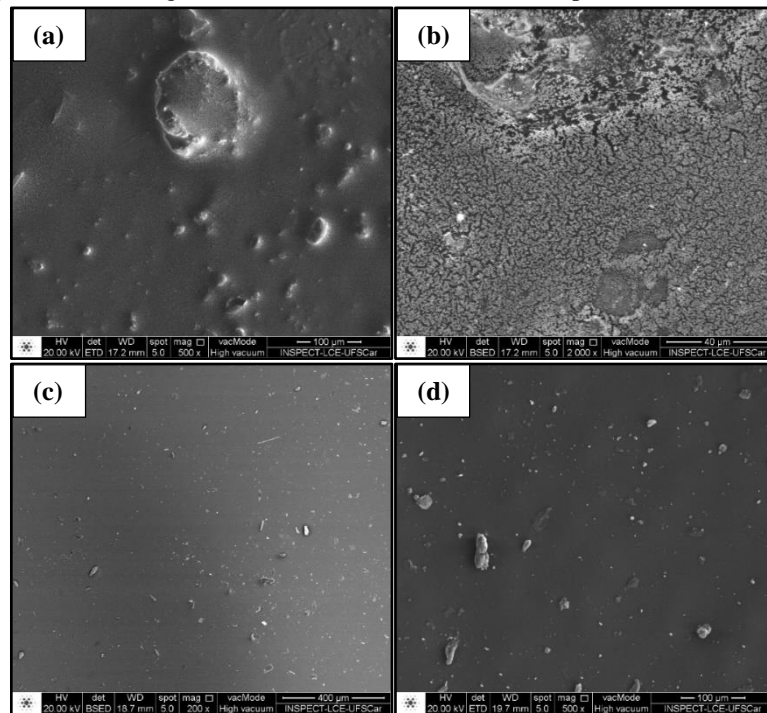
Figura 29 – Esquema da estrutura química de: (a) ftalatos em geral e (b) bis 2-etil hexil ftalato.



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise de MEV revelou superfícies majoritariamente lisas, com a presença de material particulado de diferentes geometrias distribuído de forma heterogênea nas amostras, como pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Micrografias obtidas das amostras: (a) e (b) problema, (c) I e (d) II.



Fonte: Afinko, 2024.

Também foi realizada a análise de EDS em alguns pontos das amostras, o que evidenciou uma composição majoritária de carbono e cloro, em conformidade com o esperado, visto que se trata de PVC. Ainda, detectou-se oxigênio em todas as amostras, em teores significativos. A amostra problema, diferente das demais, apresentou elementos como ferro em baixa concentração, além de traços de sódio, magnésio, alumínio, silício, cálcio, titânio e potássio, que foram identificados como possíveis contaminantes externos, uma vez que a peça estava em utilização.

Na Figura 30b, observam-se aglomerados de menor tamanho impregnados na superfície da amostra problema, o que não foi visualizado nas outras peças. Esse fenômeno está provavelmente associado a um processo de migração do plastificante do interior para a superfície da amostra. Com isso, pode ocorrer perda de propriedades do material, como a flexibilidade, o que é coerente com os resultados de DSC, que indicaram um maior valor de Tg para a peça defeituosa. Assim, a falha pode estar associada ao aumento inesperado da rigidez do material, além possíveis efeitos de degradação associados à diferença da temperatura de transição vítrea entre as amostras (Ezrin, 2013; Lynch *et al*, 2024).

Em síntese, a falha dos protetores de poeira pode estar relacionada ao comportamento do PVC, pelo impacto nas propriedades térmicas e mecânicas do produto. A Tg elevada da amostra problema implica em uma maior rigidez do material, o que deve estar associado à migração dos plastificantes. O perfil de aditivação é capaz de agravar o defeito, pois as

substâncias empregadas podem não garantir a estabilidade do material, possivelmente devido a um desequilíbrio da formulação. Nesse contexto, a ausência de aditivos estabilizadores e antioxidantes, bem como a presença de contaminantes, podem contribuir para falha. As medidas corretivas a serem aplicadas nesse processo incluem uma revisão da formulação do PVC, garantindo a qualidade da matéria-prima e dos aditivos utilizados, investigando a estabilidade desses compostos. Além disso, podem ser realizados testes de envelhecimento acelerado para prever a durabilidade do material e implementar um controle no processamento e armazenagem, para evitar perda dos plastificantes e garantir a confiabilidade do produto.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho demonstrou a relevância da análise de falhas em materiais poliméricos, destacando a aplicação de técnicas analíticas na investigação de defeitos que afetam o desempenho desses produtos. Os estudos de caso permitiram visualizar a integração das técnicas de FTIR, DSC, TGA, MEV e GC-MS, evidenciando suas contribuições para a investigação dos problemas, a partir da identificação de causas e mecanismos de falha, além de auxiliar na prevenção e melhoria de processos industriais.

Evidenciou-se a importância da temática, considerando as inúmeras aplicações dos polímeros no cotidiano. Esse contexto favorece a demanda por análises de falhas, como uma estratégia de garantir a confiabilidade de diversos produtos. Também se destacou a versatilidade dos materiais poliméricos em suas aplicações, os quais possuem inúmeras propriedades a serem exploradas. As pesquisas realizadas permitiram entender que a compreensão dos conceitos relacionados aos polímeros, desde sua composição química até o processamento das peças, é fundamental para atuar de forma eficiente na resolução dos problemas.

Por outro lado, embora o embasamento teórico sobre esses materiais seja fundamental, ele pode não ser suficiente para resolver alguns casos. Isso ocorre porque cada peça possui um histórico de utilização, que inclui os objetivos de aplicação, as matérias-primas utilizadas na fabricação, as condições às quais foi submetida e diversos outros fatores que afetam seu desempenho. Nesse sentido, o trabalho reforçou a necessidade de uma abordagem multidisciplinar na análise de falhas, integrando conhecimento técnico-científico com a prática industrial.

As técnicas analíticas estudadas demonstraram ser ferramentas essenciais na identificação e correção de falhas, além de desempenharem papel crucial no processo de investigação e adequação às exigências dos processos industriais. Destaca-se, portanto, a importância do desenvolvimento de estudos nessa área de materiais poliméricos, bem como a necessidade por avanços tecnológicos contínuos que atendam à crescente demanda por análises de falha. Assim, ainda que seja inerente aos produtos apresentarem defeitos, é possível adquirir cada vez mais conhecimento para diminuir e prevenir esses problemas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Achilleos, E. C.; Georgiou, G.; Hatzikiriakos, S. G. **Role of processing aids in the extrusion of molten polymers**. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2002, 8 (1), 7–24.

DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.10340>.

Afinko Soluções em Polímeros. Não publicado.

Ariawan, A. B.; Ebnesajjad, S.; Hatzikiriakos, S. G. **Properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) paste extrudates**. *Polymer Engineering & Science*, 2002, 42 (6), 1247–1259.

DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.11028>.

Bergström, J. **Introduction and Overview**. *Mechanics of Solid Polymers*, 2015, 1–17.

DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-31150-2.00001-7>.

Bin Bakri, M. K.; Rahman, M. R.; Khui, P. L. N.; Jayamani, E.; Khan, A. **Use of sustainable polymers to make green composites**. *Advances in Sustainable Polymer Composites*, 2021, 109–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820338-5.00005-9>.

Biron, M. **Outline of the actual situation of plastics compared to conventional materials**. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, 2013, 1–29.

DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7898-0.00001-9>.

Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 5. ed. Hoboken: Wiley, 2015.

Cantor, K. M.; Watts, P. **Plastics Processing**. In *Applied Plastics Engineering Handbook*, 2011, 195–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-3514-7.10012-1>.

Chialanza, M. R.; Sierra, I.; Pérez Parada, A.; Fornaro, L. **Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry**. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 25 (17), 16767–16775.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1846-0>.

Choudhary, R; Koppala, S; Swamiappan, S. **Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol–gel combustion synthesis**. *J. Asian Ceram. Soc.*, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2015.01.002>.

Canevarolo, J. R. S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

Ebnesajjad, S. **Effect of Chemicals on Plastics**. In *Chemical Resistance of Engineering Thermoplastics*, 2016, 27–41. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-47357-6.00022-2>.

Ezrin, M. **Plastics failure guide: Cause and prevention**. Munich: Hanser Publishers, 2013.

Ezrin, M.; Lavigne, G. **Gas chromatography/mass spectroscopy for plastics failure analysis**. *Engineering Failure Analysis*, 2005, 12 (6), 851–859.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.12.018>.

- Ezrin, M.; Lavigne, J. **Unexpected and unusual failures of polymeric material**. *Engineering Failure Analysis*, 2007, 14, 1153–1165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2006.11.048>.
- Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. **Production, use, and fate of all plastics ever made**. *Science Advances*, 2017, 3 (7), e1700782. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Humphreys, J. **Electron Microscopy and Analysis**. 3. ed. CRC Press, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781482289343>.
- Groenewoud, W. M. **Thermogravimetry**. *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, 2001, 61–76. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-044450604-7/50003-0>.
- Hayes, M. D.; Edwards, D. B.; Shah, A. R. **Introduction**. *Fractography in Failure Analysis of Polymers*, 2015, 1–5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-24272-1.00001-5>
- Hufendiek, A.; Lingier, S.; Du Prez, F. **Thermoplastic polyacetals: Chemistry from the past for a sustainable future?** *Polymer Chemistry*, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8py01219a>.
- Jansen, J. A. **Characterization of plastics in failure analysis**. *Characterization and Failure Analysis of Plastics*, 2022, 499–520. DOI: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v11b.a0006933>.
- Jia, P.; Zhang, M.; Hu, L.; Wang, R.; Sun, C.; Zhou, Y. **Cardanol Groups Grafted on Poly(vinyl chloride)—Synthesis, Performance and Plasticization Mechanism**. *Polymers*, 2017, 9 (11), 621. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9110621>.
- Jung, M. R.; Horgen, F. D.; Orski, S. V.; Rodriguez C., V.; Beers, K. L.; Balazs, G. H.; Lynch, J. M. **Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms**. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127, 704–716. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>.
- Kong, L.; Li, H.; Qi, D.; Li, X.; Yan, Z.; Xia, M.; Chen, Q.; Wang, F.; Fan, X. **Failure analysis of a reinforced thermoplastic pipe used in an oil transportation system**. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 138, 106403. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106403>.
- Larson, E. R. **Why use plastic?** *Thermoplastic Material Selection*, 2015, 19–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-31299-8.00002-7>.
- Le Roy, L.; Briani, G.; Briois, C.; Cottin, H.; Fray, N.; Thirkell, L.; Hilchenbach, M. **On the prospective detection of polyoxymethylene in comet 67P/Churyumov–Gerasimenko with the COSIMA instrument onboard Rosetta**. *Planetary and Space Science*, 2012, 65 (1), 83–92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.01.011>.
- Lynch, J. M. et al. **Differential scanning calorimetry (DSC): An important tool for polymer identification and characterization of plastic marine debris**. *Environmental Pollution*, 2024, 346, 123607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123607>.

Majka, T. M.; Berkowicz-Platek, G.; Żukowski, W. **Modeling of the Kinetics of Polyoxymethylene Decomposition under Oxidative and Non-Oxidative Conditions.** *Materials*, 2021, 14 (9), 2281. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14092281>.

Michler, G. H. **Electron Microscopy of Polymers.** Alemanha: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

Mohan Babu, K.; Mettilda, M. **Studies on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Glass Fibre Reinforced Polyoxymethylene Nanocomposite.** *Journal of Applied Chemistry*, 2014, 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/782618>.

Noda, I.; Dowrey, A. E.; Haynes, J. L.; Marcott, C. **Group Frequency Assignments for Major Infrared Bands Observed in Common Synthetic Polymers.** *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2007, 395–406. DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_22.

OECD. **Policy Scenarios for Eliminating Plastic Pollution by 2040.** OECD Publishing, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1787/76400890-en>.

Öner, M.; White, D. H. **Investigation of the degradation of commercial polyoxymethylene copolymer in water service applications.** *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 40 (3), 297–303. DOI: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90135-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90135-6).

Rabello, M. S. **Estrutura e Propriedades de Polímeros.** 2 ed. Campina Grande: Ed. do autor, 2023. ISBN 978-65-00-69331-7

Ramos-De Valle, L. F. **Principles of Polymer Processing.** *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 2013, 451–461. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch23>.

Ray, S.; Cooney, R. P. **Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites.** *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2012, 213–242. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-3455-3.00007-9>.

Riley, A. **Basics of polymer chemistry for packaging materials.** *Packaging Technology*, 2012, 262–286. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.262>.

Robeson, L. M. **Environmental stress cracking: A review.** *Polymer Engineering & Science*, 2012, 53 (3), 453–467. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.23284>.

Schick, C. **Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395 (6), 1589–1611. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>.

Shah, V. **Failure Analysis.** *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis.* Hoboken: Wiley, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470100424.ch15>.

Shiono, A.; Hosaka, A.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Nemoto, N.; Ohtani, H. **Thermoanalytical characterization of polymers: A comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable**

pyrolyzer. *Polymer Testing*, 2015, 42, 54–61.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2014.12.011>.

Shrivastava, A. **Polymerization.** *Introduction to Plastics Engineering*, 2018, 17–48.

DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39500-7.00002-2>.

Silva, H. D.; Cerqueira, M. Â.; Vicente, A. A. **Nanoemulsions for Food Applications: Development and Characterization.** *Journal of Food Science*, 2001, 76 (9), 1–6.

DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02334.x>.

Suga, M. *et al.* **Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials.** *Progress in Solid State Chemistry*, 2014, 42 (1-2), 1–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.02.001>.

Wang, Y.; Ruan, W.; Yang, Y. **Polyoxymethylene: A review on its properties, synthesis and applications.** *Polymer Science, Series A*, 2020, 62 (2), 159–170.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X20020118>.

Wright, D., **Failure of plastics and rubber products:** causes, effects and case studies involving degradation. Rapra Technology Limited, 2001.