

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ANÁLISE DE TENSOFISSURAMENTO EM FRASCOS SOPRADOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PARA A INDÚSTRIA DE
DOMISSANITÁRIOS VIA *DATA VISUALIZATION***

Lucas Miguel Hallmann

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2023

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**ANÁLISE DE TENSOFISSURAMENTO EM FRASCOS SOPRADOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PARA A INDÚSTRIA DE
DOMISSANITÁRIOS VIA *DATA VISUALIZATION***

Lucas Miguel Hallmann

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof.^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2023

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: **Prof.^a Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana**

Coordenador do PPGE3M: **Prof. Dr. Rodrigo de Lemos
Peroni**

Banca Examinadora:

Dra. Ana Paula Bilck

Dra. Mara Zeni de Andrade

Dr. Ricardo Augusto Manfredini

“A ciência é muito mais que um corpo de conhecimentos. É uma maneira de pensar.”

Carl Sagan (1934-1996)

Dedico este trabalho ao meu pai (*in memoriam*), aquele que me fez compreender a importância do conhecimento e de estudar. Véio, mesmo depois que você se foi, não deixei de continuar seguindo em frente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu finado pai, por me ensinar a importância de estudar e sempre estar me incentivando. Ele foi um exemplo de esforço e dedicação.

Aos meus pais, por terem criado esse que vos escreve, uma mistura que deu certo, embora tenha dado muito trabalho. Também agradeço a minha irmã, pois eu não sou a única mistura que deu certo.

A minha orientadora Ruth C. Santana que caso meu destino não tivesse cruzado com o dela, esse trabalho nunca teria visto a luz do dia. Além de orientadora, é uma amiga querida que levo no peito.

Ao principal incentivador desse trabalho, o professor Edson L. Francisquetti, que em uma conversa de corredor viu potencial em um colega, estimulou e incentivou esse potencial e, agora, ele se concretiza. Não tenho palavras para expressar a gratidão a esse grande mestre, amigo e exemplo.

Aos meus amigos Alexander Braun Dresch, Renata Lauermann, Jônatas Bica, Jonas Luciano Fassina, Fabiane Perondi, Cássio Hallmann Weyh, Thaís R. Koch, Márcia K. Bottene e João Augusto Osório Brandão, pelas conversas, discussões, apoio e ombros emprestados.

À Diuli Vargas da Silva, pelo apoio, revisões, discussões e ajustes ao texto.

Aos meus colegas do IFRS campus Farroupilha, pelos inúmeros auxílios, dicas e pitacos aleatórios.

A todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indireta, para a conclusão dessa empreitada.

Finalmente, ao meu esforço, teimosia e paciência, pois sem essa trindade nada teria acontecido.

Agradeço a todos, de coração!

TRABALHOS PUBLICADOS

1. HALLMANN, L. M.; FRANCISQUETTI, E. L.; SANTANA, R. M. C. **INFLUÊNCIA DO TIPO DE AGENTE TENSOATIVO NO TENSOFISSURAMENTO EM FRASCOS SOPRADOS DE PEAD.** In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECiMat). Águas de Lindóia, SP – Brasil, novembro de 2022.
2. HALLMANN, L. M.; FRANCISQUETTI, E. L.; SANTANA, R. M. C. **AVALIAÇÃO DO TENSOFISSURAMENTO EM FRASCOS SOPRADOS DE PEAD COM FLUIDOS DOMISSANITÁRIOS.** In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECiMat). Águas de Lindóia, SP – Brasil, novembro de 2022.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Geral	15
2.2 Específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Indústria de manufatura de produtos.....	16
3.1.1 Importância das embalagens.....	18
3.1.2 Fabricação, ciclo de vida e produtos verdes	20
3.2 Embalagens para domissanitários.....	21
3.2.1 Poliolefinas.	22
3.2.2 Polietileno	23
3.2.3 Polietileno de alta densidade - PEAD	24
3.2.4 Processos de transformação e aplicações.....	26
3.2.5 Propriedades físicas e mecanismo da fratura	28
3.2.6 Fratura frágil.....	30
3.2.7 Fenômeno do <i>stress cracking</i>	31
3.2.7.1 Método de tiras dobradas (bent strip test).....	34
3.2.9 Flúidos convencionais armazenados em PEAD	35
3.3.1 Igepal CO-630.....	36
3.3.2 Etilenoglicol.....	37
3.3.3 Hipoclorito de sódio.....	37
3.3.4 Detergente	38
3.3.5 Peróxido de Hidrogênio	38
3.4 Visualização de dados (<i>data visualization</i>) e <i>storytelling</i>	39
3.4.1 Campo da ciência de dados	40
3.4.2 <i>Dashboards</i> interativos.....	42
3.4.3 Importância de abordagens alternativas	43

4 PARTE EXPERIMENTAL	45
4.1 Materiais e equipamentos.....	45
4.2 Metodologia.....	46
4.2.1 Preparação das amostras	47
4.2.2 Imersão nos fluídos e acompanhamento	49
4.2.3 Coleta de dados	50
4.2.4 Testes de caracterização (análises complementares).....	51
4.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial – DSC	51
4.2.4.2 Análise termogravimétrica – TGA	52
4.2.4.3 Espectroscopia de Infra vermelho por Transformada de Fourier – FTIR	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 Caracterização.....	53
5.1.1 Morfologia dos danos	53
5.1.2 Propriedades térmicas	55
5.1.2.1 TGA.....	55
5.1.2.2 DSC.....	57
5.1.3 FTIR	59
5.2 Visão geral dos danos	60
5.3 Regiões afetadas.....	63
5.3.1 Geometria do frasco.....	63
5.3.2 Danos agrupados por características de fissuramento.....	64
5.4 Comportamento dos fluídos	68
5.4.1 Danos causados pelo etilenoglicol.....	68
5.4.2 Danos causados pelo detergente	70
5.4.3 Danos causados pelo Igepal CO-630	71
5.4.4 Danos causados pelo peróxido de hidrogênio.....	72
5.4.5 Danos causados pelo hipoclorito de sódio	73
5.5 Mapeamento geral de danos.....	74
6 CONCLUSÕES	79
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 82

9 BIBLIOGRAFIA 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Saldo comercial de transformados plásticos (em mil toneladas).....	17
Figura 2 - Exportações e importações de transformados plásticos	18
Figura 3 - Ciclo do processo de fabricação e utilização de embalagens	20
Figura 4 - Polimerização do etileno em polietileno por adição	23
Figura 5 - Cadeias apresentadas pelos diferentes tipos de polietileno	24
Figura 6 - Molde para sopro	27
Figura 7 - Extrusora-sopradora de grande capacidade	27
Figura 8 - Modelo de cristalização PEAD	28
Figura 9 - Estruturas e fases do PEAD.....	29
Figura 10 - Esquema da estrutura da esferulita	32
Figura 11 - Etapas da deformação plástica	33
Figura 12 – Etapas da formação do crazing e fratura do PEAD.....	33
Figura 13 - Esquema de teste ESC	35
Figura 14 - Estrutura do Nonilfenoxi poli(etilenoxi)etanol	36
Figura 15 - Exemplo de dashboard desenvolvido na pesquisa	43
Figura 16 - Suporte dos reservatórios e amostras	47
Figura 17 - Região de extração dos corpos de prova.....	48
Figura 18 - Detalhe de corpo de prova e suporte	48
Figura 19 - Imagem das amostras submetidas ao teste de tensofissuramento em diferentes fluidos tensoativos, antes de serem colocadas na estufa.....	49
Figura 20 - Processo de análise detalhado	51
Figura 21 - Morfologia dos danos.....	53
Figura 22 – Morfologia dos danos do tipo microfissura nos fluídos.....	54
Figura 23 - Análise Termogramas TGA/DTGA.....	55
Figura 24 - Comportamento do fissuramento após 48 horas	61
Figura 25 - Comportamento fissuramento após 408 horas	62
Figura 26 - Regiões de trincas no Detergente e Igepal	62

Figura 27 - Média da espessura das amostras por região do frasco e tipo de fluido	64
Figura 28 – Microfissuras por região e proporção de danos no frasco.....	65
Figura 29 – Fissuras por região e proporção de danos no frasco	66
Figura 30 – Trincas por região e proporção de danos no frasco	67
Figura 31 - Danos etilenoglicol e proporção de danos no frasco.....	69
Figura 32 - Danos detergente e proporção de danos no frasco	70
Figura 33 - Danos Igepal CO-630 e proporção de danos no frasco	71
Figura 34 - Danos peróxido de hidrogênio e proporção de danos no frasco	72
Figura 35 - Danos hipoclorito de sódio e proporção de danos no frasco.....	73
Figura 36 - Danos cumulativos dos fluídos e proporção de danos no frasco	75
Figura 37 - Matriz de correlação de Pearson das variáveis resultantes das análises	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das falhas	31
Tabela 2 - Resumo das características dos fluidos.....	36
Tabela 3 - Organização e nomenclatura das amostras retiradas dos frascos e avaliadas	46
Tabela 4 – Resultados compilados TGA/DTG das amostras avaliadas.....	56
Tabela 5 - Resultados do primeiro aquecimento das amostras avaliadas.	57
Tabela 6 - Resultados resfriamento das amostras avaliadas.....	57
Tabela 7 - Resultados do segundo aquecimento das amostras avaliadas	58
Tabela 8 – Números de onda no infravermelho, mais comuns, observados em polímeros.....	59
Tabela 9 - Definição das variáveis da matriz de correlação.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
ESC	Tensofissuramento (<i>Environment Stress Cracking</i>)
ESCR	Entendido como Tensofissuramento (ESC)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
RCP	Desenvolvimento rápido da fissura (<i>Rapid crack propagation</i>)
SCG	Desenvolvimento lento da fissura (<i>Slow crack growth</i>)
T_m	Temperatura de fusão (<i>melting</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
T_g	Temperatura de transição vítrea

RESUMO

Com o avanço da tecnologia química e logística de distribuição de produtos, a manufatura de embalagens se tornou um negócio lucrativo. Para os produtos domésticos, o PEAD é amplamente utilizado devido às suas propriedades físicas, químicas e disponibilidade de matéria-prima. Embalagens são importantes não apenas para proteger produtos e facilitar o transporte, mas também como ferramenta de marketing e para proteger usuários de produtos tóxicos. No entanto, as embalagens podem sofrer problemas de *stress cracking*, comprometendo sua estrutura e causando perda de produto ou contaminação. Para avaliação desse problema e mapeamento de fragilidades em frascos de polietileno, foi utilizado o teste de tensofissuramento, no método de tiras dobradas (*bent strip test*). Com relação aos fluídos no teste, foram utilizados o *Igepal CO-630*, etilenoglicol, detergente, hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio. Ainda foram realizadas caracterizações através das análises de DSC, TGA e FTIR. Também foram utilizadas técnicas de modelagem utilizando *data analytics* (análise de dados) e *data visualization* (visualização de dados). Os resultados demonstram discrepâncias entre os comportamentos de fratura entre os fluídos padronizados para análise, como *igepal* e etilenoglicol, e os fluídos domissanitários. A categoria de fluídos padronizada e não-padronizada apresentaram diferenças significativas, seja no tipo de dano, velocidade, intensidade ou região afetada. Internamente, as próprias categorias de fluido não se comportam de maneira similar. O etilenoglicol tem dano mais extensivo e generalizado nas amostras, enquanto o *igepal* é mais concentrado e lesivo. Em contrapartida, o peróxido de hidrogênio é o mais rápido dos domissanitários a apresentar danos, seguido pelo hipoclorito de sódio e depois pelo detergente. Sendo o detergente o fluído mais danoso, considerando que causou fraturas completas na estrutura do frasco. Segundo resultados das análises instrumentais, o TGA demonstrou que houve alterações na degradação das amostras após teste quando comparadas com amostras virgens. Já o DSC demonstrou pequenas alterações de cristalinidade e o FTIR confirmou o entendimento dos resultados dos comportamento destacados nas outras caracterizações e detalhou como cada amostra reagiu em cada fluido. O dano predominante foram as microfissuras na região de linha de fechamento do molde. Finalmente, foi obtido um mapeamento completo das fragilidades dos frascos em todos fluídos utilizados e o comportamento do ataque deles as estruturas.

Palavras-chave: Tensofissuramento, domissanitários, polietileno, embalagens

ABSTRACT

With advances in chemical technology and product distribution logistics, packaging manufacturing has become a lucrative business. For household products, HDPE is widely used due to its physical and chemical properties and the availability of raw materials. Packaging is important not only to protect products and facilitate transportation, but also as a marketing tool and to protect users from toxic products. However, packaging can suffer from stress cracking problems, compromising its structure and causing product loss or contamination. In order to assess this problem and map fragility in polyethylene bottles, the Bent Strip Test was used. The fluids used in the test were Igepal CO-630, ethylene glycol, detergent, sodium hypochlorite and hydrogen peroxide. Characterizations were also carried out using DSC, TGA and FTIR analyses. Modeling techniques using data analytics and data visualization were also used. The results show discrepancies between the fracture behavior of standard fluids for analysis, such as Igepal and ethylene glycol, and household fluids. The standardized and non-standardized fluid categories showed significant differences, whether in the type of damage, speed, intensity or region affected. Internally, the fluid categories themselves do not behave in a similar way. Ethylene glycol has more extensive and generalized damage in the samples, while Igepal is more concentrated and damaging. On the other hand, hydrogen peroxide is the fastest of the household cleaning fluids to show damage, followed by sodium hypochlorite and then detergent. Detergent was the most damaging fluid, as it caused complete fractures in the structure of the bottle. According to the results of the instrumental analyses, the TGA showed that there were changes in the degradation of the samples after testing when compared to virgin samples. DSC showed small changes in crystallinity and FTIR confirmed the understanding of the behavioral results highlighted in the other characterizations and detailed how each sample reacted in each fluid. The predominant damage was microcracks in the region of the mold closing line. Finally, a complete mapping of the fragility of the bottles in all the fluids used and the behavior of their attack on the structures was obtained.

Keywords: Stress-cracking, domissanitary, polyethylene, packaging

1 INTRODUÇÃO

A popularização do acesso aos produtos químicos de uso doméstico, também chamados de domissanitários, criou uma grande demanda que trouxe inúmeros benefícios, como por exemplo, facilidade e acessibilidade na higiene pessoal e na saúde coletiva. Isso é demonstrado através de campanhas durante a pandemia de COVID-19, onde hábitos como a higienização das mãos foram reforçados, visando mitigar a propagação da infecção, conseqüentemente a doença, causada por microrganismos [1,2].

Outro fator que merece destaque é o quanto a distribuição desses produtos está diretamente relacionada a um setor que é um dos motores do mercado nacional, o setor de manufatura e transformação, especificamente o de produção de embalagens. Esse setor é bastante lucrativo, pois faz parte de uma parcela do desempenho de importações e exportações do mercado nacional, que chegaram a números de US\$ 8,96 bi e US\$ 12,13 bi no primeiro semestre de 2022 [3].

Quando tratamos de manufatura de embalagens, ao menos duas situações devem ser ponderadas, considerando o contexto de fabricação: o que será envasado por essa embalagem e qual o material que tem melhor custo/benefício para esse objetivo. O produto deverá receber o acondicionamento adequado, visando a preservação de suas características e por essa razão, o material da embalagem vai depender das características desse conteúdo [4]. Por outro lado, o material deve ser comercialmente competitivo, para viabilizar a confecção dessas embalagens, para não impactar, de maneira significativa, no preço final.

Um dos materiais largamente utilizado para fabricação de embalagens para domissanitários, é o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), um polímero versátil e com boas propriedades como sua resistência química e mecânica, tenacidade, barreira a água e vapor d'água e atoxicidade. Ele tem bons fatores externos, além de suas propriedades como material, sendo eles a energia consumida no processo fabril, demanda pela matéria prima e facilidade de processamento [3–5].

Entretanto, apesar dos benefícios ao usuário final e ao mercado de manufatura e transformação, a utilização inadequada de produtos domissanitários pode acarretar malefícios como impactos ambientais, intoxicação humana e animal

[6–8]. No caso humano, as crianças e adolescentes são os mais afetados por quadros de intoxicações exógenas agudas [9] enquanto nos animais, agentes domissanitários só perdem para intoxicações com agrotóxicos [10]. A facilidade de acesso aos produtos pode ser considerada um dos motivos, mas não podemos desconsiderar a estratégia de aliar a embalagem ao *marketing* do produto, que muitas vezes prioriza a atratividade e não a correta orientação de uso. Somando isso a armazenamento e transporte inadequados, o risco de intoxicação aumenta [4,9].

Mesmo tomando todos os devidos cuidados, o material das embalagens está sujeito ao fenômeno do tensofissuramento (*stress cracking*), uma ruptura do material causado por tensões poli axiais resultante de tração mecânica momentânea, podendo serem resultantes de processamento ou de esforços mecânicos externos, ocasionados pela manipulação ou ambiente. Esse fenômeno está ligado a presença de um fluído surfactante, que causa fadiga em um ponto, facilitando o desentrelaçamento da estrutura da cadeia polimérica até causar o rompimento [11–15].

Considerando esses fatores e contexto, o estudo do tensofissuramento em frascos de PEAD utilizados em domissanitários tem sua relevância, levando em conta a embalagem como invólucro e como uma barreira entre o usuário o produto químico. Sendo assim, esse trabalho avaliará o comportamento do tensofissuramento modelado em *data visualization*, no que se refere aos fluidos domissanitários comerciais mais comuns, traçando um paralelo com fluidos normatizados e finalmente, mapeando fragilidades nos frascos em relação ao fluído envasado.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Utilizando uma modelagem em *data visualization*, avaliar o comportamento do tensofissuramento do PEAD em frascos soprados, correlacionando análises laboratoriais com a realidade cotidiana, empregando a caracterização e correlação de fluídos normatizados e não normatizados (domissanitários).

2.2 Específicos

- Analisar diferentes regiões de frascos soprados para avaliar o tensofissuramento utilizando a técnica de tiras dobradas (*bent strip test*) adaptando as orientações da norma ASTM *International* D1693;
- Realizar uma avaliação comparativa do tipo de fluído domissanitário, e o fluído normatizado (Igepal) visando buscar estabelecer relações da resposta ao *stress cracking*;
- Avaliar o efeito do fluido domissanitário nas propriedades térmicas e químicas após tensofissuramento;
- Correlacionar os resultados obtidos, através de metodologia alternativa, utilizando *data visualization* e investigando o comportamento dos fluídos isoladamente e em conjunto, buscando mapear as fragilidades das diferentes regiões do frasco e a compreensão do fenômeno, como um todo, no material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo abordará os principais temas que sustentam a opção de *data visualization* na análise de tensofissuramento de embalagens de domissanitários utilizados corriqueiramente na sociedade moderna. Serão descritos os conceitos e características do material utilizado na embalagem, dos métodos de ensaio experimental, sobre análises utilizando *data visualization*, realizando uma revisão ampla sobre os tópicos encontrados na literatura.

3.1 Indústria de manufatura de produtos

A manufatura brasileira, de maneira geral, é bastante consolidada e isso se reflete não apenas no mercado interno, mas também no mercado externo. Podemos considerar como produto manufaturado qualquer produto fabricado de maneira padronizada, em quantidade e em série. Como ressaltado, os anos 2000 foram marcados por um forte crescimento das exportações e alterações de perfil, estrutura de mercado e economia [16].

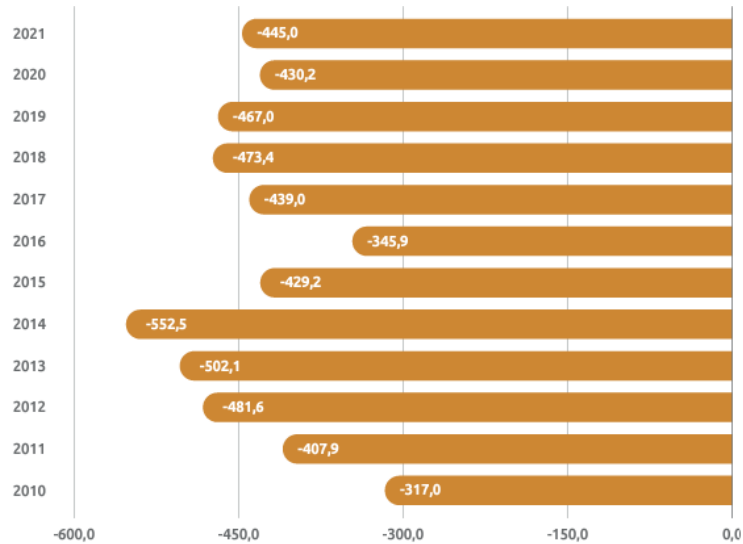
Como observado, o avanço da tecnologia e alteração de processos e modelos utilizados atualmente reduzirá a interferência humana, onde a máquina pode executar a ação de forma mais assertiva, através de processos automatizados e integrados de forma mais orgânica [17]. Isso se dá por meio de investimento intelectual e tecnológico. Alterações de grande magnitude refletem em toda cadeia fabril, e o setor industrial precisa se adequar para acompanhar o mercado.

O Brasil trabalha com produtos agrícolas, minerais e industrializados (esse último onde a manufatura ocorre), em 2019 houve uma queda de produtos manufaturados, algo em torno de 11,1% quando comparado com o ano anterior. Essa redução custou US \$8,671 bilhões à indústria de manufaturados, sendo os setores automobilístico e de extração de petróleo alguns dos mais afetados [18,19].

Se considerarmos apenas a fabricação de produtos químicos e plásticos, produtos químicos de uso industrial (produtos orgânicos e inorgânicos, resinas e elastômeros entre outros) e produtos químicos de uso final (produtos farmacêuticos, fertilizantes, higiene pessoal, domissanitários, tintas, defensivos e

afins) quando somados, esse segmento da indústria chegou ao valor aproximado de faturamento de US \$101,7 bilhões no ano de 2020 [18]. O saldo comercial de transformados pode ser observado na Figura 1:

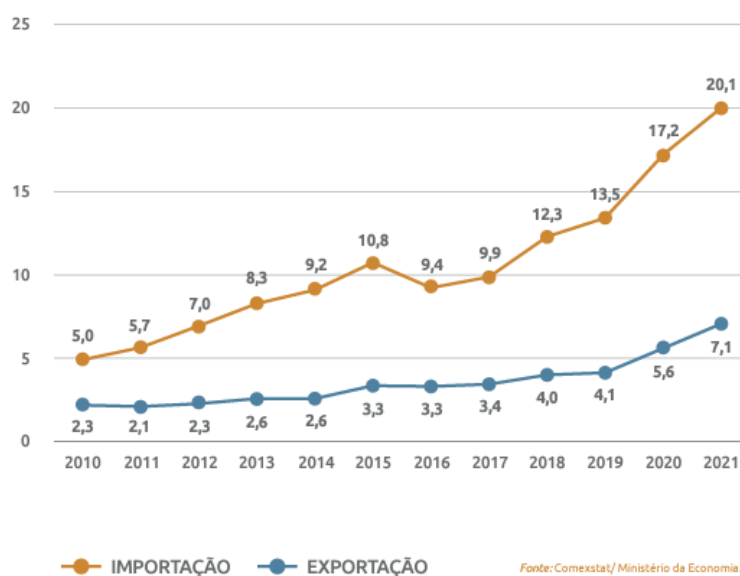
Figura 1 - Saldo comercial de transformados plásticos (em mil toneladas)



Fonte: Abiplast (2021).

Quando analisados apenas os grupos específicos de resinas termoplásticas, resinas termofixas, elastômeros, intermediários para resinas e fibras, o faturamento líquido aproximado chega a US \$11,5 bilhões. Outro dado que reforça esse entendimento é que a indústria de transformação no ano de 2019 estava em segundo lugar em contratações formais no país [18,20,21]. Assim, o mercado de embalagens acompanha o crescimento da economia, uma vez que o aumento de bens de consumo e mercadorias, aumenta a fabricação e dependência de embalagens [22]. É possível visualizar na Figura 2 um resumo da realidade de mercado realizado [18], apresentando a importação e exportação de transformados:

Figura 2 - Exportações e importações de transformados plásticos (nominal em R\$ bilhões)



Fonte: Abiplast (2021) / Ministério da Economia

Esse fenômeno corrobora o cenário anteriormente apresentado sendo possível inferir que as pressões de mercado têm papel importante como fator gerador de mudanças e permanências de empresas no mercado interno e externo [16]. Porém, mesmo com uma complexa e robusta estrutura, tecnologia avançada, manufatura e mercado, a indústria não conseguiria atingir seus objetivos sem ter como acomodar e proteger seus produtos até chegarem no último elo dessa longa cadeia, o cliente final.

3.1.1 Importância das embalagens

Todo produto manufaturado necessita ser acondicionado ou armazenado em algum invólucro para viabilizar sua logística de transporte e entrega. Embalagens, além de serem facilitadores para movimentação de outros materiais, comércio e intercâmbio de mercadorias, são um grande negócio, pois utilizam enormes quantidades de material na sua produção. A quantidade de material utilizada, de maneira estimada, atinge a quantidade de 1.350 milhões de toneladas anualmente [4].

Assim, *a priori*, uma embalagem tem como objetivo a proteção do produto e preservação de suas características. Ela complementa que esse objetivo resguarda a saúde dos consumidores na manipulação e armazenagem dos produtos, incorporando informações e recomendações comunicados no corpo ou rótulo. Essa definição é reforçada quando consideramos que intoxicações exógenas agudas isoladas (envenenamentos ocasionados por químicos envasados ou encapsulados) ocorrem no Brasil, respectivamente, através de medicamentos, animais peçonhentos e seguido por químicos saneantes domésticos, pesticidas ou químicos industriais. Elas afetam humanos, animais e meio ambiente [6,9,23].

Segundo os dados do Centro de Informação Tecnológica do Rio Grande do Sul [24], no período do ano de 2010 até 2020, foram reportados 50.512 casos de intoxicação por químicos domésticos ou correlatos¹. Essas intoxicações podem ser intencionais (como em tentativas de suicídio) ou não intencionais, pelo simples desconhecimento da periculosidade de manuseio [6]. A categoria de químicos saneantes domésticos, ou domissanitários, segundo a resolução nº 336/99 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) responde por:

Entende-se por Produtos Saneantes Domissanitários e Afins mencionados no art. 10 da Lei 6.360/76, as substâncias ou preparações destinadas à higienização, desinfecção, desinfestação, desodorização, odorização, de ambientes domiciliares, coletivos e/ou públicos, para utilização por qualquer pessoa, para fins domésticos, para aplicação ou manipulação por pessoas ou entidades especializadas, para fins profissionais [25].

Por isso, atribuir o papel da embalagem a um tipo de vendedor silencioso que faz ligação direta da prateleira do varejo a comerciais vinculado na mídia (televisão, rádio e internet) e o cliente final, favorecendo o autoatendimento, não seria exagero. Essa função publicitária da embalagem, fortalecida pela agressividade das equipes de *marketing*² nas empresas que visam ultrapassar a concorrência, pode ser considerada culpada pelo excesso no uso de materiais na embalagem, que muitas vezes é mal dimensionada apenas para chamar atenção

¹ Categorias utilizadas no levantamento dos dados: agrotóxicos, inseticidas domésticos, químicos industriais, domissanitários e raticidas.

² São técnicas e métodos utilizados por um setor especializado aplicados a estudos de necessidade de mercado.

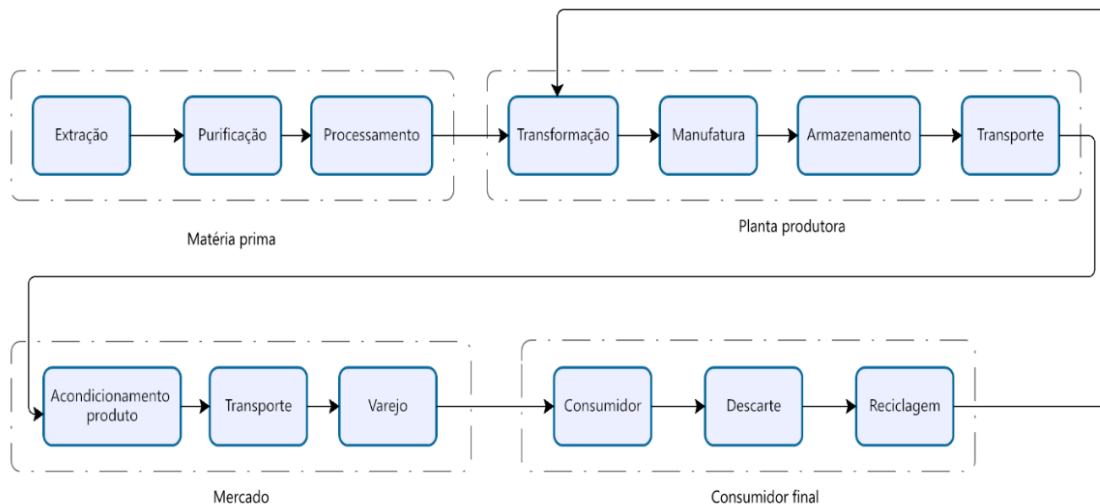
na prateleira, sem qualquer função prática [4]. Isso onera a planta produtora (ou planta de produção/unidade fabril), aumenta consumo de recursos e por consequência o preço do produto.

3.1.2 Fabricação, ciclo de vida e produtos verdes

Diversos recursos são necessários, além da matéria prima envolvida no processo de fabricação na planta produtora, que são utilizados na fase de extração, purificação e processamento. Um dos recursos primários utilizados é a energia, que pode vir de combustível de origem fóssil, formas renováveis de curto tempo (queima de madeira, por exemplo), energia limpa (como solar, vento etc.) e energia nuclear [4]. Esse recurso é utilizado em toda cadeia produtiva, na logística de distribuição, no varejo e pelo consumidor final.

A quantidade de energia utilizada irá depender do material escolhido. A Figura 3 demonstra, de maneira genérica o processo, da concepção da embalagem até o descarte pelo consumidor final.

Figura 3 - Ciclo do processo de fabricação e utilização de embalagens



O ciclo se inicia na obtenção da matéria prima e preparação para transformação. Após isso, a matéria prima é processada e transformada na planta produtora. Logo depois o produto é destinado ao mercado onde é comercializado ao consumidor final, que utiliza e descarta. Fonte: Elaborado pelo autor.

Todo produto ou alimento para consumidores é vendido e transportado de maneira acondicionada, utilizando uma ou mais embalagens que são fabricadas com uma ou mais camadas, podendo essas serem de materiais distintos [4,5,22].

Embalagens de sistemas de monocamada podem não atender os requisitos necessários do produto que irá acondicionar. Nesses casos, o sistema de multicamadas, é utilizado para unir propriedades distintas e melhorar as características do produto sendo as principais a resistência mecânica e as propriedades de barreira (água, ar ou microrganismos) [22].

A melhora dessas características está relacionada a fatores internos e externos ao processo de manufatura da planta produtora. Nos fatores internos, podemos considerar o equipamento disponível para fabricação, a tecnologia envolvida, recursos humanos entre outras condições. Já nos fatores externos, exigências econômicas, desempenho esperado em relação a natureza do produto e seu ciclo de vida, funções publicitárias, demandas legais e de segurança, disponibilidade de matéria prima acabam impactando diretamente no custo final [4,22,23].

Dentro desse contexto, dois aspectos estão intimamente relacionados sendo eles o ciclo de vida e descarte da embalagem. Muitas das embalagens apresentam uso único, sendo posteriormente descartadas, aumentando o volume do resíduo urbano [23]. Esse acúmulo pode acabar esgotando aterros sanitários, contaminar o meio ambiente e esgotar recursos naturais [26].

Por essa razão, grupos ambientalistas, ecologistas e consumidores argumentam em prol de embalagens verdes (*ecofriendly*), como plásticos biodegradáveis, utilização otimizada de recursos e descarte adequado, considerando a reciclagem como parte desse último processo [23,26,27]. Sendo assim, a questão das embalagens não é apenas um processo de manufatura, acaba sendo também um processo social.

3.2 Embalagens para domissanitários

Se considerarmos os materiais básicos para manufatura de embalagens, podemos listar os polímeros (plásticos no geral), metal, madeira e vidro.

Tradicionalmente, os indivíduos utilizavam qualquer material disponível. Também usavam aqueles que eles tinham conhecimento e tecnologia para adaptar e transformar [23].

Atualmente, a escolha do material está ligada a questões como características do produto envasado, desempenho e resistência mecânica, sem esquecer do objetivo da redução e otimização de material, como reaproveitamento do refugo ou a reciclagem após o descarte. Outra abordagem, é a melhora de materiais já utilizados ou substituição deles por razões econômicas. Além disso, embalagens não devem interagir com seu conteúdo, ao menos durante a vida útil do produto [4,22,23].

Outros critérios que devem ser analisados durante a seleção do material, além do processo de transformação (inclui propriedades da embalagem, custo desta e taxa de produção), são métricas de qualidade e aceitação de mercado, além dos requisitos de tipo de embalagem e do produto. Algumas particularidades específicas não podem ser esquecidas, como resistência mecânica e química, barreira a vapor e água, resistência térmica e a impacto, preservação de alguma característica do produto envasado, brilho ou superfície entre outras [4,28].

3.2.1 Poliolefinas.

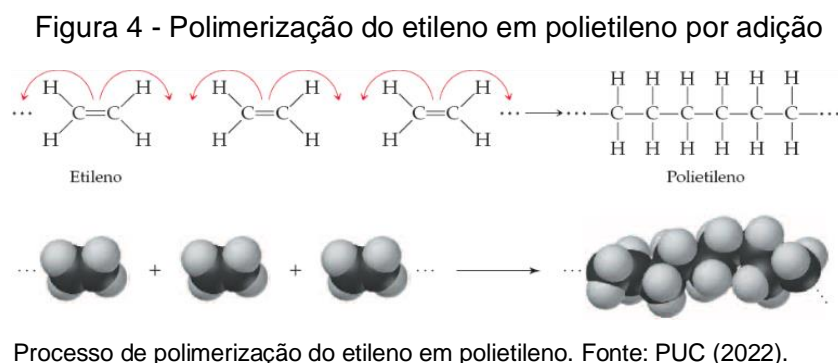
Considerando os requisitos discutidos, incluindo a natureza de fluídos domissanitários a serem envasados, as poliolefinas são excelentes candidatas, largamente utilizados pela indústria. Como descreve Twede e Goddard (2010), poliolefinas são formadas através da polimerização de olefinas (hidrocarbonetos insaturados, ou seja, carbono e hidrogênio ligados através de ligações duplas), são resistentes quimicamente, fortes mecanicamente e têm uma boa barreira a água e vapor d'água. O polietileno é de longe o mais utilizado nas embalagens, comprovado pela melhoria contínua de suas propriedades através de pesquisas ou pelo montante significativo de resíduos de descarte, sendo comum no lixo doméstico [5,22,23,26,29].

Nesse, os polímeros são um grupo de materiais muito versátil, facilmente moldável, podendo assumir qualquer formato. Para atender melhor a função de

distribuição, organização, ergonomia e apresentação, domissanitários são envasados, geralmente, em formato de frascos com capacidades volumétricas diversas. Sendo o polietileno um dos materiais mais utilizados [12,29,30].

3.2.2 Polietileno

O polietileno foi descoberto por Reginald Gibson e Eric Fawcett em 1933 enquanto trabalhavam para *Imperial Chemical Industries* Britânica. O material é um polímero obtido através da polimerização de etileno, sendo a sua estrutura química a mais simples [31]. É um polímero bastante consumido a nível mundial, sendo muito versátil, de baixo custo e oferecendo um alto desempenho em comparação a outros materiais alternativos, com características como isolamento elétrico, resistência química, fácil processabilidade e transparência em filmes com pouca espessura [31,32]. Na Figura 4, é possível observar o processo de polimerização do etileno em polietileno:

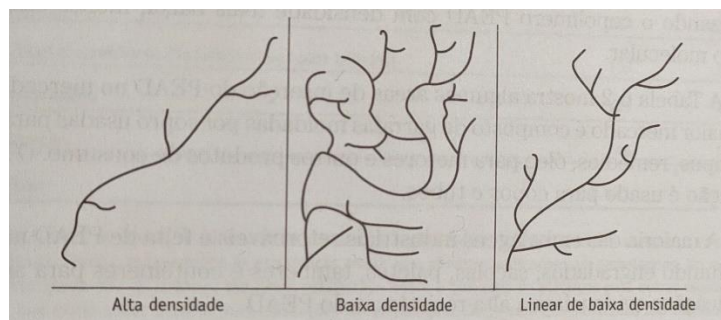


É um material que pode ser classificado como plástico. As características de um material plástico é poderem ser feitos macios, maleáveis, moldáveis e serem endurecidos através de alterações de temperatura ou reações químicas. O termo mais adequado aos materiais seria polímero termoplástico. Eles são compostos por meros, que são uma parte que compõem algo maior, o monômero, que se repete inúmeras vezes, formando o polímero [4,5,12,32,33].

Nos polímeros termoplásticos, o encadeamento massivo de átomos (monômeros) resulta no aumento do tamanho de uma molécula, causando um

ganho de características próprias, criando o que é denominado de macromoléculas. Elas podem ser unidas através de interações intermoleculares de estruturas lineares ou ramificadas [5,34]. Essas cadeias podem ser de diferentes tipos, dependendo do material. Elas são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Cadeias apresentadas pelos diferentes tipos de polietileno



Tipos de ramificações das macromoléculas dos diferentes tipos de polietileno. Fonte: Twede e Goddard (2010).

Conforme explicado, o polietileno é comercializado em diversas faixas molares, que definem as características mecânicas e as aplicações dos *grades*³ utilizados pelas petroquímicas em suas produções [12]. Essa seria uma das diferenças entre os polímeros e os demais materiais, eles têm uma cadeia longa (alta massa molar), o que influencia diretamente as suas características físico-químicas, ou seja, quanto maior a massa molar, mais rígido o polímero. Essas alterações de massa ocorrem de maneira assintótica, ainda mais no caso de moléculas de baixa massa molar [33].

3.2.3 Polietileno de alta densidade - PEAD

Sua obtenção pode ser através do processo *Phillips*, onde o etileno é dissolvido em um hidrocarboneto líquido (por exemplo ciclo-hexano, solvente utilizado como meio para transmissão térmica), com um catalisador (óxido metálico) juntamente com sílica ou alumina e óxido de cromo, em baixas pressões (~ 50 atm) e temperatura de reação entre 130 e 169 °C [31].

³ Pode ser entendido como tipos distintos ou graus do mesmo material.

Outro método de produção utilizado é o conhecido como *Standard Oil of Indiana*, similar o processo anterior, porém utiliza temperaturas maiores (230 até 270 °C) e com pressões que podem ser superiores (40 até 80 atm). Utiliza óxido metais aliados a um promotor, como sódio, cálcio ou hidretos [31].

O resultado é um polímero que tem as seguintes propriedades, seguindo os processos de produção industrial: polietileno linear com cristalinidade de até 95%, com T_m aproximada de 135 °C, T_g - 70 a - 120 °C e densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³ [4,5,31,32].

Essas propriedades garantem características específicas para o PEAD. Considerando características elétricas, elas são pouco influenciadas pela massa molar e densidade, mas as propriedades mecânicas são diretamente influenciadas pela orientação molecular, estrutura morfológica, teor de ramificações e massa molar, criando um polímero mais rígido. A massa molar interfere na cinética da cristalização, conseqüentemente na cristalinidade e morfologia [4,5,12,31,34].

Graças a linearidade de suas cadeias, a orientação, alinhamento e empacotamento das cadeias seja efetivo, aumentando a cristalinidade (devido principalmente a ação das forças de *Van der Waals*). Isso também deixa as fases cristalinas e amorfas com índices de refração diferentes, deixando filmes finos, mas menos translúcidos se comparados com o PEBD [31,32,35].

Essa orientação de cadeias desempenha um papel fundamental na resistência do material. O PEAD altamente orientado (mais rígido) pode ser dez vezes mais resistente que o polímero sem orientação (menos rígido). Porém, o aumento das ramificações causa queda de cristalinidade e redução da resistência a tração [4,31,32,35].

O PEAD é mais duro e mais rígido que materiais com massa molar inferior a 300.000 g/mol, tendo grande resistência a compressão. Por ter baixo coeficiente de atrito combinado com sua massa molecular, se torna resistente a abrasão, entalhes, arranhões, raspagens e dispõe de alta resistência a impactos (conseqüentemente uma boa relação entre rigidez e *stress cracking*) [4,22,31,32,34].

Saindo do contexto das propriedades e características mecânicas, a resistência química do PEAD é alta, pois ele exibe baixa reatividade. Não existe

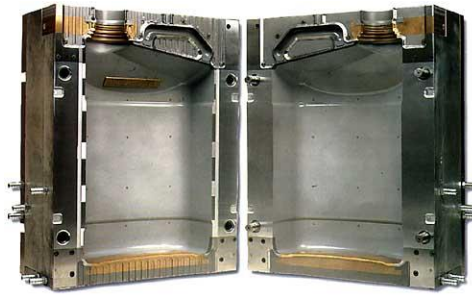
substância, ao menos conhecida, que à temperatura ambiente solubilize o material [35]. Também não reage com ácidos orgânicos, ácido clorídrico e fluorídrico. É estável em soluções alcalinas, salinas e agentes oxidantes, como KMnO_4 , indiferente de pH. Quando exposto a ácido sulfúrico, sob elevadas temperaturas e concentrações maiores que 70%, a ação no material é lenta e produz sulfoderivados. Ainda sob altas temperaturas, o PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos [31,32,35].

Em relação a propriedade de permeabilidade, o material é considerado apenas ligeiramente permeável na fase líquida e gasosa a compostos orgânicos. Se considerarmos a permeabilidade a água e gases inorgânicos, essa particularidade tem um nível baixo. Como última característica mencionada, a resistência térmica é moderada, porém altas temperaturas fazem o oxigênio atacar as macromoléculas, dessa maneira reduzindo sua massa molar. Já em baixas temperaturas, a consequência da exposição é a degradação foto-oxidativa (onde $\lambda < 400\text{nm}$) [29,31,32,35].

3.2.4 Processos de transformação e aplicações

Existem muitos métodos para transformação de polímeros termoplásticos e produção de embalagens. O mais utilizado, é a extrusão do material fundido através de um tubo denominado *parison*. Após a etapa da extrusão, o material segue para um molde (Figura 6), dividido em duas partes, que se fecha em torno do *parison*, recebendo um sopro de ar comprimido. Isso faz que o material viscoso seja pressionado nas paredes do molde e delineasse a sua forma, sendo resfriado por água fria, solidificando-se [28,36]. Esse processo é realizado pela máquina denominada extrusora-sopradora, que pode ser observada na Figura 7.

Figura 6 - Molde para sopro



Molde de bombona com capacidade de 5 litros utilizada em processamento através de extrusão sopro. Fonte: Imagem retirada da internet (http://formold.com.br/images/foto5_big.jpg).

Figura 7 - Extrusora-sopradora de grande capacidade



Equipamento de grande capacidade que utiliza o molde da Figura 6. Realiza a transformação do polímero através de extrusão sopro. Fonte: Imagem retirada da internet (https://img.directindustry.com/pt/images_di/photo-mg/217739-15405020.jpg).

Esse método é utilizado para produção de objetos ocos, como por exemplo uma garrafa com gargalo pequeno, que de outra forma seria praticamente impossível de ser produzida através de injeção convencional, devido à complexidade de condições de extração. O método de extrusão sopro também viabiliza a criação de seções na peça com espessuras distintas, reduzindo a tensão residual. Outra particularidade é que dimensões e detalhamentos da peça são mais precisamente mantidos do lado externo da peça [28].

Uma importante aplicação do método é para criação de frascos e embalagens de PEAD, por serem mais leves e resistentes. Também ocorreu uma expansão na utilização do processo, devido a aceitação do mercado para produção

de embalagens de polietileno para envase de leite, óleo vegetal, detergentes e outros produtos químicos [28,31,32,35].

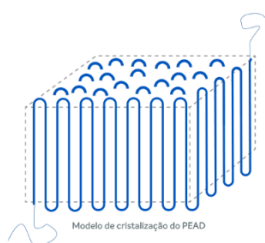
3.2.5 Propriedades físicas e mecanismo da fratura

Como o polietileno é um polímero semicristalino, sendo que seu modo de síntese vai ditar o tipo de polietileno obtido, podendo ser alta ou baixa densidade, o grau de cristalinidade está ligado ao histórico térmico do processo de produção. Simplificando a explicação do processo, o polietileno resfriado lentamente, indo da fase viscosa até a sólida, tende a ser mais cristalino que o resfriado rapidamente [5,28,31,37].

Isso ocorre, principalmente, devido a fatores cinéticos e mecânicos. O movimento cinético das cadeias, da desordem até a ordem (ou seja, do amorfo ao cristalino), não ocorrem de maneira instantânea, precisam de tempo para se organizarem em regiões ordenadas. Esse grau de cristalinidade também é afetado por processos mecânicos, como o estiramento, que causa alinhamento de cadeias devido ao emprego de força [5,28,29,31,37].

Assim, o polietileno tem sua morfologia molecular com uma conformação em *zig-zag* em sua fase cristalina (Figura 8), tendo sua macroestrutura esferulítica, ou seja, composta por esferulitos que são compostos por cristalitos (monocristais), que contêm feixes, ou lamelas, que correspondem as regiões cristalinas e se conectam através das regiões amorfas.

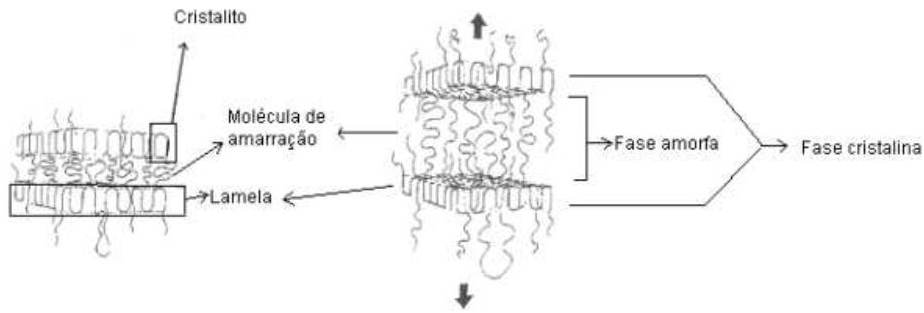
Figura 8 - Modelo de cristalização PEAD



Cristalito (linhas azuis) forma cadeias que se dobras e se sobrepõem, regularmente, formando uma região cristalina. Essas cadeias se dobras sobre si mesmas, criando camadas (curvas ocorrem sempre nas extremidades do cristalito). Para a parte quadriculada, damos o nome de lamela. Fonte: Cortinove / Braskem (2023)

Essas lamelas são a associação de moléculas que foram rejeitadas no processo de cristalização, ou seja, ligações entre cristalitos, formando uma estrutura mais complexa. [5,38]. A Figura 9, ilustra essa estrutura durante os passos iniciais na deformação do polietileno.

Figura 9 - Estruturas e fases do PEAD



A figura mostra as estruturas envolvidas na construção da cristalização do PEAD e o início do processo de deformação. Fonte: Queiroz (2006).

No entanto, por mais ordenada que seja uma estrutura, ela é suscetível a deformações, podendo ocorrer incrementos dessas deformações quando uma tensão aplicada sobre a superfície do material. Essa tensão transfere energia para a área dessa superfície e conseqüentemente para sua estrutura, ao ponto de ela não conseguir mais absorver essa energia, ocasionando uma ruptura. Para ocorrer uma ruptura, temos uma gama de fatores agindo, que podem ser divididos em esforços mecânicos e mecanismos de degradação [38–43].

Os esforços mecânicos representam as forças atuantes no material (isoladamente ou simultaneamente), como tração, compressão, cisalhamento, torção e flexão. Essa força aplicada faz uso de um mecanismo de degradação, ou seja, processos físicos que levam a perda de integridade e posterior ruptura da estrutura do material. Sendo o mais comum deles a fratura. Essa tensão pode afetar propriedades como rigidez, resistência, dureza, ductilidade e tenacidade [38–41].

Podemos considerar que a deformação em uma estrutura é a resposta a magnitude de uma carga ou força aplicada, sendo possível ocorrer de maneira proporcional a tensão, recebendo o nome de elástica (não permanente) ou então de maneira não proporcional, sendo chamada de plástica (permanente). Existe uma

última classificação que é a ruptura. Isso causa alterações na configuração geométrica do corpo, sua forma ou dimensões. [41–44].

A falha ocorre, quando uma ruptura ocorre no material, na sua superfície ou em casos mais intensos, dividindo em duas partes ou mais. Assim, podemos dividir os modos que essa fratura ocorre em dois: frágil e dúctil. Essa classificação se dá devido a quantidade de energia que o material pode absorver e sua deformação antes de ocorrer a fratura. No caso de materiais frágeis, a quantidade de energia é baixa, enquanto nos dúcteis, a absorção de energia é alta, bem como sua deformação plástica [41–43,45,46].

3.2.6 Fratura frágil

Quando um material falha sem deformação plástica significativa, classificamos esse tipo de fratura com frágil. Isso está relacionado com a baixa tenacidade⁴ do material, pois não conseguem absorver a energia antes da fratura. Quando a temperatura a qual um polímero é exposto ou produtos químicos que interferem e enfraquecem as ligações entre as cadeias pode ocorrer uma fratura do tipo frágil, sendo assim, fraturas do tipo dúctil não são relevantes no contexto do trabalho [11,14,45].

A fratura frágil é caracterizada pela formação proeminente de trincas em comparação à deformação plástica. Assim, ocorre uma rápida propagação das trincas, levando à ruptura rápida do material com mínima ou nenhuma deformação plástica macroscópica no processo. Esse conceito difere do conceito tradicional de resistência de materiais baseados em resistência a escoamento ou resistência a ruptura, pois eles não levam em consideração a tenacidade a fratura. Em alguns casos, sob condições específicas, um defeito mínimo pode levar a falhas completas [37,41–44].

Essas trincas podem se propagar de maneira súbita e rápida, sendo essa propagação chamada de instável, pois uma vez iniciada, pode continuar de maneira espontânea sem precisar de aumento da carga da tensão aplicada. Elas se

⁴ Tenacidade é uma característica do material que absorve energia até romper, transpassando o regime plástico. A característica análoga seria a resiliência, que absorve energia até o regime elástico, liberando-a quando descarregada.

propagam, geralmente, por um caminho reto e sem desvios significativos. Podem ser ocasionadas por uma série de fatores como tensões internas e externas, defeitos de fabricação e impactos mecânicos [42,43,47–49]. Na Tabela 1, é possível observar a classificação de fraturas utilizada para classificação das falhas:

Tabela 1 - Classificação das falhas

Definição	Descrição
Microfissura	Abertura ocasionada por ruptura de um material ou componente com espessura inferior a 0,05 mm
Fissura	Abertura ocasionada por ruptura de um material ou componente, inferior ou igual a 0,5 mm
Trinca	Abertura ocasionada por ruptura de um material ou componente superior a 0,5 mm e inferior a 1 mm

Classificação utilizada para separar os tipos de dano conforme a espessura do fissuramento. Fonte: NBR 9575 (2013).

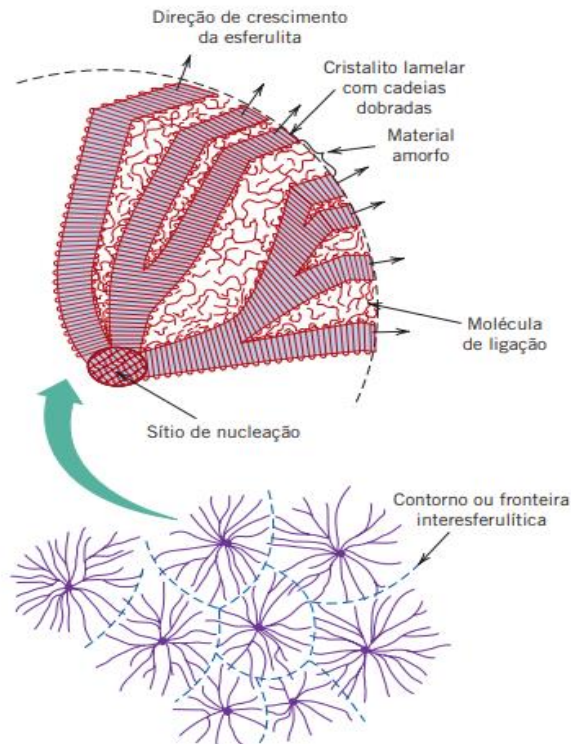
Tal classificação foi retirada da NBR 9575 [50] que trata de impermeabilização, mas devido as características das falhas encontradas no experimento, discutido posteriormente, se mostraram adequadas para catalogação dos resultados.

3.2.7 Fenômeno do *stress cracking*

Um polímero, ou um produto fabricado com ele, está sujeito a tensões (externas e internas) que podem ser ocasionadas pelo ambiente, conteúdo (envasado, embalado ou exposto), armazenamento, transporte ou temperatura. Ainda sob certas condições de tensão, exposição a fluidos, podem ocorrer fraturas em polietilenos [11,38,40,41,43,51–53].

As lamelas compõe uma macroestrutura chamada esferulita. Isso é uma característica de polímeros semicristalinos. Se fosse fazer uma analogia, as esferulitas seriam o equivalente aos cristais na estrutura dos metais policristalinos. Mas as esferulitas tem sua formação particular, formada por diferentes cristais lamelares concatenado a material amorfo. Na figura 10, é possível observar a estrutura esquemática da esferulita [38,41,54–56].

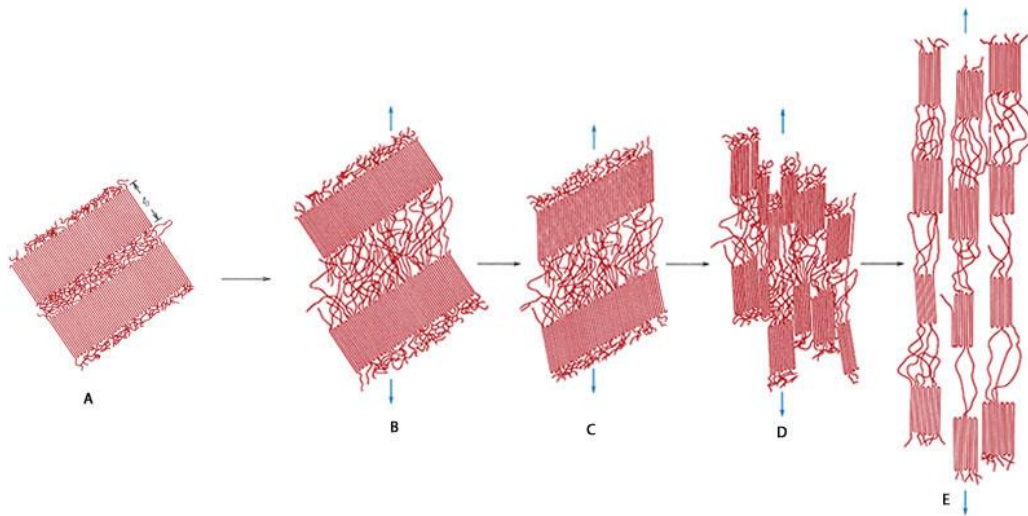
Figura 10 - Esquema da estrutura da esferulita



Estrutura da esferulita encontrada em polímeros como polietileno. O movimento dos cristalitos irradia do centro para fora, onde conectados com regiões amorfas, se ligam a outros inúmeros pares para formar a infraestrutura de sustentação do polímero. Fonte: Callister Jr; Rethwisch, (2014).

Assim condição de falha apresentada pelo polímero pode ocorrer devido a exposição de tensões poli axiais em contato com um meio tenso ativo não solvente. Elas são um fenômeno físico, onde teoricamente, ocorre desprendimento das cadeias moleculares, principalmente escorregamentos entre micro fibrilas. Uma das possíveis explicações do fenômeno é devido a difusão das moléculas do tensoativo que trespassam o polímero e interferem nas forças de coerção que mantem as moléculas de amarração ligadas aos cristalitos, dificultando seu estiramento. Isso causa o desligamento das lamelas e, em razão a isso, a fissura tem início com tensões de magnitude inferior as necessárias para causar falha em situação normal. Na Figura 11, é possível observar as etapas envolvidas na falha plástica (frágil) [14,15,38,41,52,53,56–58].

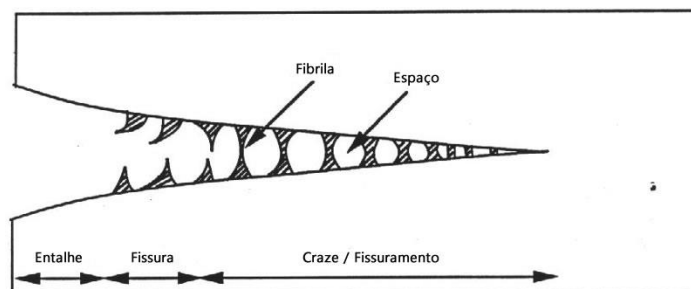
Figura 11 - Etapas da deformação plástica



Pares de lamelas pré deformação (A). Alongamento das de ligação amorfa no início da deformação (B). Inclinação das lamelas das cadeias dobradas (C). Região cristalina se segmenta em blocos (D) e estes, junto com as cadeias de ligação acompanham o eixo de tração antes do colapso que leva a falha (E). Fonte: Callister Jr; Rethwisch, (2014).

Existem dois mecanismos distintos que podem causar o *stress cracking*: a propagação rápida de fissuras e o desenvolvimento lento, sendo que a diferença de velocidade média de propagação entre eles são 3.000 vezes. A propagação rápida geralmente ocorre em temperaturas abaixo de zero, o que escapa o contexto do trabalho. Já o desenvolvimento lento, as falhas iniciais tendem a crescer com o tempo e se acumularem, formando uma estrutura fibrilada conhecida como *crazing*, como pode ser mais bem observado na Figura 12. Esse acúmulo pode, eventualmente, se tornar uma falha completa [15,52,53,58,59].

Figura 12 – Etapas da formação do *crazing* e fratura do PEAD



Na fase inicial se forma uma micro fissura (um defeito que não aberto), após isso ela progride para uma fissura aberta e por fim ocorre a propagação até a trinca (falha). Fonte: Reddy; Butul, (1999).

Outro fator que pode contribuir para a fragilização da estrutura do polímero e, conseqüente *stress cracking*, são tensões residuais originadas do processo de manufatura, onde o PEAD é especialmente sensível. Isso é relevante, pois para o *stress cracking* ocorrer ele precisa de dois principais gatilhos: tensão mecânica e imperfeição geométrica que cria um ponto de tensão na superfície [53,56,59].

Podemos considerar um terceiro gatilho, o ambiente, caso tomarmos o “*stress cracking*” como sendo limitado a degradação causada pelas tensões e “*environment stress cracking*” como o resultado da intervenção do meio (como temperatura, esforço, armazenagem entre outros) nesse fenômeno. Como *stress cracking* não é motivado por um ataque químico, mas pela adsorção do fluido que age no entrelaçamento das cadeias, causando a quebra delas, acaba acelerando o fissuramento por conseqüência, ocorrendo em um processo recursivo [56,60].

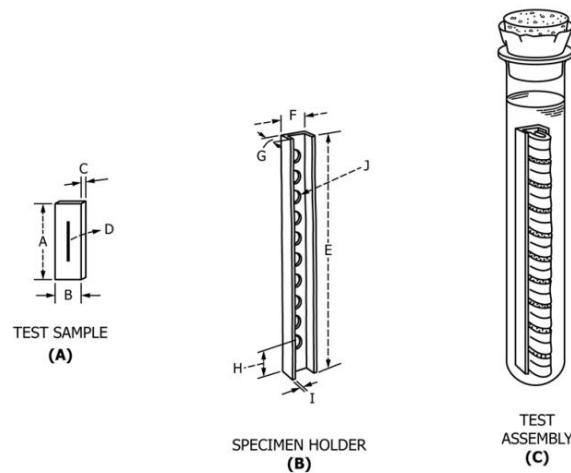
É por essas razões que o escopo da norma vai além de simples líquidos em contato com a superfície do polímero. Os testes orientados pela norma D1693 englobam, inclusive, ambientes com exposição direta a óleos, agentes molhantes⁵ e surfactantes aniônicos como detergentes e sabonetes [11,58].

3.2.7.1 Método de tiras dobradas (*bent strip test*)

Um dos testes geralmente utilizados para caracterização do *stress cracking* é o *bent strip test* descrito na norma ASTM D1693. Nesse teste, os corpos de prova são dimensionados no tamanho de 38x13mm, espessura entre 1,84 e 1,97mm, entalhe 0,3 e 0,4 mm, seguindo a padronização de condição de teste B. A seguir, os corpos de prova são dobradas (curvadas) em 180 graus, aproximadamente e depositadas em um suporte, como pode ser observado na Figura 13 [11,14,58,61].

⁵ Fluidos que diminuem o ângulo de contato sólido-ar e aumentam o ângulo de contato sólido-líquido.

Figura 13 - Esquema de teste ESC



Corpo de prova (A), suporte para curvatura das amostras (B) e imersão em fluido das amostras. Fonte: ASTM D1693 (2020).

Depois de devidamente organizado, o experimento é mantido em estufa a 50 °C, onde são observadas as alterações nos corpos de prova. A resistência ao *stress cracking* é definida como tempo necessário para metade das amostras apresentem sinais observáveis de falhas. Nesse ponto, a norma não classifica a magnitude das falhas, apenas a ocorrência [11,14,38].

3.2.9 Flúidos convencionais armazenados em PEAD

Quando uma substância não tem uma forma definida e podem fluir, ou seja, tem a capacidade de se deformar continuamente quando submetidas a uma tensão de cisalhamento são chamadas de flúidos. Isso se dá devido ao espaçamento intermolecular ser maior e as forças entre as moléculas serem fracas. Tais substâncias podem ser líquidas (como água) ou então gases (como ar). Por causa do movimento molecular mais livre, os líquidos podem ser facilmente deformados, mas não comprimidos. Já os gases, além de facilmente deformados e podem ser comprimidos [41,62,63].

Essas substâncias possuem algumas características relevantes, como densidade, viscosidade, compressibilidade e pressão, sendo que elas interferem no comportamento das suas propriedades. Dependendo da viscosidade, podem ser classificados como newtonianos ou não-newtonianos. Podem agir como agentes

molhantes, agindo diretamente na tensão superficial de um líquido, fazendo ele se espalhar mais facilmente em uma superfície. [41,62,63]. Pode ser observado abaixo na Tabela 2 o resumo dos fluidos utilizados e suas características:

Tabela 2 - Resumo das características dos fluidos

Nome	pH	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de fusão(°C)	Temperatura de ebulição (°C)
Igepal CO-630	7	-	1,056	>93	250
Etilenoglicol	7	68,7	1,11	- 13	197
Hipoclorito de sódio	9	74,44	1,20	18	101
Detergente	6,5-7,5	-	1,05-1,1	10	170
Peróxido de hidrogênio	<3,0	34,0147	1,45	- 0,43	150,2

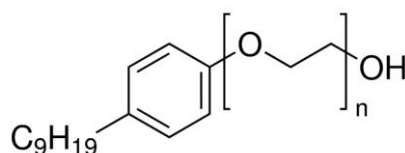
Resumo das características dos fluidos utilizados nos ensaios. Fonte: Elaborado pelo autor baseados nos dados citados posteriormente no detalhamento dos fluidos.

3.3.1 Igepal CO-630

Fluído líquido químico viscoso, de cor amarelo-claro ou incolor, utilizado como surfactante não-iônico (aniônico), um substituto equivalente ao Nonidet P-40 (ou Octoxinol-10). Sua composição química é baseada em uma mistura de isômeros de alquilfenóis etoxilados, utilizado em várias aplicações como em processos de limpeza, como emulsificante, dispersivo e umectante. [64–67]

Esse reagente é o recomendado pela norma ASTM D1693, tendo como seu sinônimo Nonilfenoxi poli(etilenoxi)etanol ramificado, e sua fórmula química linear $(C_2H_4O)_n \cdot C_{15}H_{24}O \cdot n=9-10$. A Figura 14 demonstra a fórmula estrutural do Igepal. Quanto a suas características, tem temperatura de ebulição em 250 °C, densidade de 1.056 g/cm³, pH neutro, solúvel em água, com temperatura de fusão em >93 °C [65].

Figura 14 - Estrutura do Nonilfenoxi poli(etilenoxi)etanol



Fonte: Aldrich (2021).

3.3.2 Etilenoglicol

É uma solução aquosa líquida, tem fórmula química $C_2H_6O_2$ e, de acordo com Rauter (2021) e Carbon & Chemicals (2023) tem cor levemente amarelada, límpido, higroscópico⁶, misturável em água e com a maioria dos solventes orgânicos e de odor adocicado. Sob elevadas temperaturas e excesso de água, tende a ficar com o pH neutro. Sua massa molar, densidade e temperatura de fusão e ebulição são 68,07 g/mol, 1,11 g/cm³, -13 °C e 197 °C, respectivamente.

As aplicações desse fluido são diversas na indústria, como por exemplo em resinas para vernizes, tintas, sínteses de resinas de poliéster insaturado, em alquídica⁷, ésteres de breu e poliuretânicas. No caso de resinas emulsionadas, age como agente de coalescência e anticongelante. Utilizado como agente umectante e plastificante em papeis, celofanes, têxteis, tintas de impressão, couro, cosméticos, produtos farmacêuticos entre outros [68,69].

3.3.3 Hipoclorito de sódio

Conhecido popularmente como água sanitária, o composto químico de fórmula NaClO, encontrado geralmente em forma líquida e utilizado como alvejante e desinfetante em ambiente doméstico. Têm aparência amarelo-esverdeada, odor picante (odor de cândida), não-inflamável, solúvel em água, corrosivo a metais, fotossensível, de fácil decomposição e oxidação, corrosivo a metais e em contato com ácidos libera gases tóxicos. Ele pode ser obtido através da absorção do gás cloro em solução de hidróxido de sódio (soda cáustica), mantida em resfriamento (< 40 °C), pois o composto de anidro é instável e pode se decompor de maneira explosiva [70].

Tem como propriedades físicas e químicas onde a massa molar é de 74,44 g/mol, pH 9,0, com densidade 1,20 g/cm³ (a 20 °C líquido), temperatura de fusão 18 °C (cristalizado em pentahidrato – NaOCl.5H₂O) com temperatura de ebulição 101 °C, sendo solúvel em água. Por ser um oxidante forte, deve ser

⁶ Características de materiais que absorvem umidade do ar.

⁷ Resina sintetizada através de reação com vários álcoois com ácidos ou anidridos.

manuseado com cuidado, pois os produtos de sua oxidação são corrosivos e podem ocasionar queimaduras na pele e nos olhos. A reação à compostos orgânicos também é violenta e dá origem a substâncias tóxicas e cancerígenas. [70].

3.3.4 Detergente

Os autores [71] destacam que existem diversas opções de detergentes disponíveis: enzimáticos, alcalinos, neutros ou ácidos. Podem ter formulações que limpam e desinfetam simultaneamente, onde o desinfetante apresenta ação tensoativa. O detergente utilizado representa uma opção comum de mercado doméstico, o tipo neutro (também chamado de não iônico).

Suas propriedades físicas e químicas são, geralmente, um fluído viscoso, de densidade 1,050-1,100 g/cm³, com pH entre 6,5 e 7,5 (equilíbrio entre acidez e alcalinidade), começa a ficar opaco em 10 °C quando atinge sua temperatura de fusão, sua temperatura de ebulição são 170 °C e é completamente solúvel em água [72].

Os detergentes têm a capacidade de diminuir a tensão superficial da água, facilitando a penetração do fluído em vários materiais. Essa característica o torna um tensoativo ou surfactante. Eles normalmente são compostos por um sal de ácido sulfônico e alguma base inorgânica (formam hidroxila em contato com água) [73].

3.3.5 Peróxido de Hidrogênio

Solução aquosa líquida, conhecida comercialmente como água oxigenada. Tem fórmula química H₂O₂, é transparente, com odor característico e aparência muito similar a água. Um oxidante versátil, com pH < 3,0, massa molar 34,0147 g/mol, densidade 1.45 g/cm³, temperatura de ebulição em 150,2 °C, temperatura de fusão em -0,43 °C corrosivo e não inflamável. Suas aplicações mais usuais na indústria (concentração entre 8% e 27,5% m/v) são papel e celulose, têxtil, mineração e tratamento de afluentes [74].

Quando em utilização doméstica (concentrações menores 8% m/v), algumas soluções são empregadas em cremes dentais, detergentes para branqueamentos, loções para tratamentos de cabelo e antisséptico, embora possa irritar os olhos e a pele, bem como causar queimação e formação de bolhas. Como aponta o CDC (2016), ele mata leveduras, bactérias, vírus, fungos e esporos.

3.4 Visualização de dados (*data visualization*) e *storytelling*

Durante a trajetória acadêmica, especialmente nos anos iniciais dela, aprendemos sobre linguagem e matemática, principalmente. No primeiro campo acadêmico, aprendemos a formar frases, nos expressar e criar histórias com palavras. No segundo, aprendemos lógica e o entendimento dos números. Porém, dificilmente aprendemos a contar histórias com números [75]. Essa competência não é desenvolvida, mas é bastante exigida na carreira acadêmica e no meio profissional.

Todo processamento de dados de uma organização busca gerar informações e atribuir valor à essa informação. A informatização de processos contribui para eficiência no desempenho de uma atividade, porém se os dados decorrentes da execução desse processo só têm como destino o registro da tarefa e posterior consulta, perdemos uma oportunidade de gerar valor agregado, novas oportunidades de negócio, otimizações no processo e novos conhecimentos [76–78].

Assim, no campo da ciência de dados, *storytelling* e *data visualization* são duas áreas (separadas, mas que geralmente andam juntas) que tratam de sanar esses problemas e transmitir informação (gerar conhecimento⁸) de maneira clara e objetiva. Essa informação advém de inúmeras fontes e utiliza recursos diversos para atingir esse fim, seja de maneira escrita, gráfica ou com organizações não convencionais. Se refere a utilizar as ferramentas adequadas para enriquecer a narrativa e transmitir a informação da forma apropriada, sem distorções, buscando facilitar o entendimento a quem se destina. [75,78,79].

⁸ Diversos autores de *Data Science* (ciência de dados), defendem que conhecimento é a aplicação prática das informações adquiridas através dos dados coletados.

Em termos mais amplos, a visualização de dados é o produto de diversas tecnologias que converte informações complexas em dados semânticos e simplifica a interação por meio de ferramentas, permitindo que qualquer usuário conclua o processo de maneira autônoma [80].

O conjunto de práticas e gestão de informações, bem como a utilização de narrativa adequada, é benéfica no ambiente organizacional, uma vez que envolve os interlocutores e visa o melhor entendimento mútuo, proporcionando ganhos de produtividade, clareza da informação, novos conhecimentos, entre outros benefícios. Aliar a visualização de dados a um *storytelling* adequado pode fazer toda a diferença na tomada de decisão dentro de um ambiente organizacional [76,79,81,82].

Nos últimos tempos, a visualização de dados tem ganhado cada vez mais espaço na academia e na mídia, sendo utilizada como modelo para representar, e condensar, grandes quantidades de informações de forma visual. É essencial ressaltar que, em um contexto acadêmico e científico, é crucial que os pesquisadores saibam contar as histórias de suas pesquisas de maneira clara e persuasiva, seja por meio da comunicação ou da divulgação científica [80].

3.4.1 Campo da ciência de dados

A ciência nada mais é do que uma forma de adquirir conhecimento de um determinado fenômeno através de um método mensurável e replicável. Esse conceito particular pode ser uma derivação de outros tantos similares, porém não deixa de ser válido.

Partindo dessa premissa, a utilização de matemática, principalmente estatística, tem vital importância para compor o método de análise. A estatística é uma área aplicada da matemática derivada dos trabalhos de Thomas Bayes, Pierre-Simon Laplace e Carl Gauss e adquiriu seus contornos modernos e status rigoroso de disciplina científica no final de 1800 com Francis Galton e Karl Pearson. R. A. Fisher foi percussor das ideias de design experimental e estimação máxima de verossimilhança, conceitos basilares da ciência de dados [83,84].

Já com John W. Turkey, a análise exploratória de dados teve sua gênese, onde conceitos como *inferência* e *correlação* são componentes internos da área, e não mais conceitos externos e isolados. Turkey também foi responsável por unir a área da estatística com a computação, inclusive criando termos como *bit* e *software* [83,84].

A ciência de dados tem suas raízes extraídas de diversas áreas do conhecimento, que estudam a análise de dados, e também destacam alguns conceitos fundamentais utilizados como: a extração de conhecimento útil através dos dados deve ser sistemático e seguir um processo definido, pretendendo resolver um problema; de uma grande massa de dados, a tecnologia da informação, através de sua utilização, pode encontrar atributos descritivos de entidades relevantes; formular soluções e avaliar resultados envolve pensar no contexto de utilização destes; uma habilidade crucial é a capacidade de decompor um problema analítico, de forma com que as partes correspondam a uma tarefa conhecida e tenham ferramentas disponíveis [78].

Assim, desde sua origem, podemos considerar a ciência de dados como um campo que derivou da estatística e criou sua independência através da computação e tecnologia. Contudo, esse campo mostra sua grandiosidade através de sua utilização em outras áreas, como uma caixa de ferramentas para análises. Ela é uma área interdisciplinar ou multidisciplinar desde o início [80].

Esse entendimento é reforçado com diversos trabalhos acadêmicos, como por exemplo o de [76], que busca criar um *data warehouse*⁹ para apoiar tomadas de decisões aplicadas a área médica. Também temos [85], que fazem uso de ciência de dados e visualização de dados para lidar com um problema de roteamento de veículos de logística. Por fim, [86] utilizam *storytelling* para compartilhar conhecimento e ensinar o idioma inglês para alunos de escola pública.

Dois conceitos fundamentais são utilizados nesses e em outros trabalhos de ciência de dados: determinação da similaridade entre dois objetos (podem ser interpretados como uma representação entre eventos) e a noção de *lift*, que pode ser entendido como um índice estatístico de eficácia do modelo utilizado com os resultados obtidos (quão mais provável um padrão é de ocorrer comparado ao

⁹ Um banco de dados com *design* analítico, específico para uma determinada área de conhecimento.

acaso), quando tratamos de medidas [78]. Sendo assim, totalmente desejável em um ambiente de experimentação e testes, como um laboratório.

Levando em conta esses exemplos, dentre diversos outros, utilizar ciência de dados dentro da engenharia de materiais se torna algo absolutamente exequível e significativo. Sendo mais ousado, unir as duas áreas se torna essencial.

3.4.2 *Dashboards* interativos

Em uma realidade baseada em uma cultura de dados, como atualmente, uma forma de expressão que vise a produção, circulação e compreensão da informação se torna crucial. Uma forma de apresentar os resultados obtidos através das técnicas de ciência de dados é a criação de *dashboards*. Ele une dados invisíveis, espalhados e armazenados em redes digitais, a outros elementos combinatórios para apresentar as informações, como gráficos, mapas e dados científicos. [80,87].

A abordagem acadêmica da visualização de dados e, conseqüentemente, sua utilização, vem aumentando de frequência, visto que podem ser utilizadas de maneira eficiente e direta na representação de grandes volumes de dados. A visualização de dados pode ser entendida como uma variedade de tecnologias que juntas convergem transformando dados massivos e complexos em informações semânticas, facilitando a interação através de ferramentas para os usuários [80,88]. Esse entendimento fica evidente, quando:

Visualización es aquella tecnología plural (esto es, disciplina) que consiste en transformar datos en información semántica — o en crear las herramientas para que cualquier persona complete por sí sola dicho proceso — por medio de una sintaxis de fronteras imprecisas y en constante evolución basada en la conjunción de signos de naturaleza icónica (figurativos) con otros de naturaleza arbitraria y abstracta (no figurativos: textos, estadísticas etc.). (CAIRO, 2011, p.38)¹⁰

Essa prática tem um longo histórico, e tem sido largamente empregado para resolver problemas e comunicar informações em diversas disciplinas, como

¹⁰ Tradução nossa: “Visualização é aquela tecnologia plural (isto é, disciplina) que consiste em transformar dados em informação semântica – ou criar as ferramentas para que qualquer pessoa possa completar esse processo por si mesma – por meio de uma sintaxe de fronteiras imprecisas e em constante evolução, baseada na conjunção de sinais de natureza icônica (figurativos) com outros de natureza arbitrária e abstrata (não figurativos: textos, estatística etc.)”

ciências e engenharia. Engloba um vasto território onde mescla diversas técnicas, disciplinas e mídias [88]. Então, pode ser interpretado como utilizar técnicas diferentes, com signos adequados, dentro de um domínio específico (respeitando convenções para a codificação dos dados) visando transmitir a informação de maneira clara e interativa ao interlocutor. Isso tudo em uma mídia digital no formato de um *dashboard*, como o que pode ser observado na Figura 15:

Figura 15 - Exemplo de *dashboard* desenvolvido na pesquisa



Fonte: Autoria própria, concatenação/montagem derivada de [61,89].

Esses *displays* visuais, agregadores de informações, podem ser considerados artefatos cognitivos, que melhoram e complementam nossas habilidades mentais. A tecnologia digital expandiu a maneira como visualizamos dados e informações [88]. Isso inclui os dados que podemos obter, como eles são analisados, como são compartilhados e, finalmente, como as informações são exibidas e manipuladas.

3.4.3 Importância de abordagens alternativas

Como comentado, a construção do conhecimento e a toca de informações se dá de diversas formas e isso não implica, necessariamente, que a mensagem emitida será interpretada devidamente quando recebida. Devido a necessidade de minimizar distorções, a forma de construir e emitir as informações evoluem constantemente.

Somos animais visuais. Existem em torno de trinta áreas dedicadas ao processamento de informações recebidas através dos olhos. Essas áreas são conjuntos de neurônios densamente conectados, ou seja, essa atividade requer uma grande quantidade de recursos mentais, sendo a mais exigente [90].

Saindo da temática orgânica e cognitiva, indo para temática de tecnologia digital, no decorrer da evolução da comunicação, a área tecnológica pode ser dividida em duas categorias: o computador e as redes. Computadores são utilizados como plataforma para análises e apresentações visuais de dados. Já as redes são a plataforma para obter e distribuir dados [88].

Programas (*softwares*) criam a interface entre os usuários e os dados. Então eles estão suscetíveis a avanços e evoluções conforme a passagem do tempo, desenvolvimento da tecnologia e a necessidade dos usuários.

Na computação tradicional, os algoritmos eram criados, explicitamente, com instruções para calcular ou resolver problemas. Algoritmos de *Machine Learning*¹¹, permitem computadores receberem e treinarem com dados, através de análises estatísticas em determinado contexto. Esses algoritmos geralmente estruturam as informações obtidas de forma a serem utilizadas pelas pessoas em operações de tomada de decisão [80,81,91].

Algumas empresas que têm softwares que estão na vanguarda da tecnologia de tratamento de dados, visualização e criação de *dashboards* (de maneira direta ou oferecendo suporte) que são utilizados em meios acadêmicos e profissionais são o *IBM SPSS Statistics*, *TIBCO Data Science/Statistica*, *Microsoft Power BI*, apenas para citar alguns. Também existem linguagens de programação específicas, como *Python* e *R*. A abordagem da visualização de dados se tornou um caminho sem retorno [92–96]

¹¹ Também conhecido como aprendizagem de máquina, área da ciência de dados vinculada a Inteligência artificial.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e equipamentos

Os materiais que foram utilizados para a pesquisa e ensaios laboratoriais estão listados e descritos abaixo:

- Suportes metálicos em alumínio, no formato de perfil em “U”, nas medidas de 130 mm x 12 mm x 8 mm (medidas internas), para acomodar as amostras curvadas.
- Frascos de vidro com tampa com vedação, para acomodar os fluídos para o banho das amostras, com volume de 500ml.
- 5 frascos de soprados de PEAD (HS5502XP), com volume de 5 litros, para retirada das amostras.
- Marcador para realizar a marcação inicial nas amostras, segundo as recomendações da norma.
- Estufa para manter a temperatura constante de 50 °C, ambiente onde os frascos contendo o banho das amostras ficaram armazenados.
- Paquímetro digital, marca Duratool, utilizado para as medições das amostras e danos.
- Fitas para medição do pH dos fluídos.
- Fluídos tensoativos: Igepal CO-630, Etilenoglicol, Hipoclorito de Sódio, Detergente Neutro e Peróxido de Hidrogênio, utilizado para banho de imersão das amostras (detalhados anteriormente).
- Equipamento DSC 6000, TGA 4000 e FTIR - Frontier Spectrometer todos marca PerkinElmer e Microscopia Leica S6D para caracterização.
- Balança analítica Ohaus modelo Explorer de 3 casas decimais com capacidade de 210g.
- Suporte para os frascos com os fluídos, para que a energia da manipulação dos seja distribuída de maneira equilibrada, durante a observação do experimento.
- Ferramentas utilizadas para análise dos dados: Microsoft Power BI, Python e o pacote Microsoft Office.

4.2 Metodologia

Para realização deste estudo, foi necessário considerar os seguintes pontos: a quantidade de fluidos e os corpos de prova, ambos adaptados a norma ASTM D1693. Esses corpos de prova foram obtidos de frascos de PEAD já soprados, prontos para serem comercializados para empresas de domissanitários.

Como o estudo do *stress cracking* considera o fator ambiental, os critérios necessários para reproduzir isso de maneira adequada (porventura fidedigna), foram considerados, como o ambiente com temperatura controlada (estufa a 50 °C), reservatórios para o banho dos corpos de prova, estruturas para suporte dos corpos de prova objetivando a aplicação de esforço mecânico.

Foi incluído um suporte para os reservatórios das soluções, em uma espécie de plataforma com rodas, onde todos os reservatórios foram fixados, com objetivo de facilitar a manipulação/observação das amostras e garantir que qualquer choque ou atrito fosse transferido para todos os corpos de provas. A Figura 16 demonstra a estrutura de suporte e os reservatórios. Cada suporte de amostra é composto de três pilares, sendo que as amostras eram identificadas segundo suas posições, de cima para baixo, de A até F, como pode ser observado na Tabela 3.

Para as caracterizações, foram utilizadas as amostras de PEAD virgens, amostras PEAD utilizadas no experimento (banhadas nos fluídos) e amostras dos fluidos para fins comparativos.

Tabela 3 - Organização e nomenclatura das amostras retiradas dos frascos e avaliadas

Nomenclatura	Região da extração
A	Curva superior
B	Plana
C	Curva inferior
D	Linha de fechamento molde
E	Linha de fechamento marcada
F	Linha solda da base

Organização e nomenclatura dos corpos de prova, segundo sua posição no frasco soprado. Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Suporte dos reservatórios e amostras



Base utilizada como suporte para os reservatórios. Eles foram fixados na base. Também é possível notar os suportes de 3 pilares para as amostras. Fonte: Autoria própria.

4.2.1 Preparação das amostras

As regiões de extração dos corpos de prova foram selecionadas considerando observações de Machado e Harada (2015), quando informam que a geometria do corpo soprado deve evitar ângulos agudos, cantos vivos, reentrâncias, devidos a estes serem concentradores de tensão. Também afirmam que a espessura desuniforme das paredes do frasco auxiliam o *stress cracking*. A distribuição desigual das paredes do corpo soprado, também, enfraquecem a resistência ao empilhamento e compressão, requisitos importantes ao fenômeno do tensofissuramento, pois interferem direto no transporte, empilhamento e exposição de domissanitários.

A Figura 17 demarca cada região considerada crítica em cada frasco. Com as demarcações de A até F, nomeadas como: curva superior, plana, curva inferior, linha de fechamento do molde (parte lisa, sem marcações), linha de fechamento do molde marcada (com marcações numéricas de volume) e linha de solda da base, onde foram extraídas 3 corpos de prova por região, um para cada posição em cada pilar da base do suporte, considerando cada fluido.

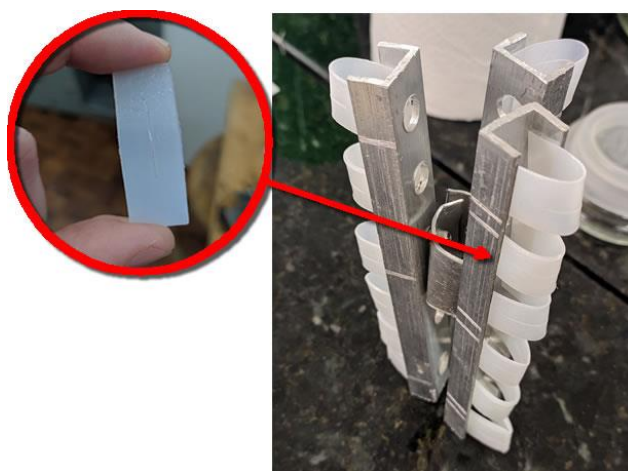
Figura 17 - Região de extração dos corpos de prova



Demarcações das regiões de extração das amostras. Da esquerda para direita: curva superior (A), plana (B), curva inferior (C), linha de fechamento do molde (D), linha de fechamento marcada (E) e linha de solda da base (F). Fonte: Autoria própria.

Após a extração, os corpos de prova foram pesados, medidos e curvados, então inseridos nos pilares de suporte, seguindo a ordem de A até F, de cima para baixo (sendo A o primeiro), de 1 até 3 na numeração dos pilares e depositados no reservatório vazio. A figura 18 ilustra um exemplo de corpo de prova incluindo sua organização no pilar do suporte.

Figura 18 - Detalhe de corpo de prova e suporte



No detalhe é possível visualizar um dos corpos de prova, identificado com B e retirado da região plana do frasco. Após isso ele é curvado e inserido no suporte, na sua respectiva posição. O suporte é o de número 2, conforme pode ser observado na marcação em sua superfície. Fonte: Autoria própria.

Vale destacar que as medidas dos corpos de prova seguem o padrão da norma, ou seja: têm dimensões de 38x13mm, espessura entre 1,84 e 1,97mm, entalhe 0,3 e 0,4 mm, seguindo a padronização de condição de teste B.

4.2.2 Imersão nos fluidos e acompanhamento

Seguindo a organização e disposição das amostras nos suportes, eles foram imersos nos fluidos: Igepal CO-630, etilenoglicol, hipoclorito de sódio, detergente neutro e peróxido de hidrogênio (Tabela 2) e depositados em uma estufa com temperatura controlada a 50° C. A Figura 19 mostra os recipientes organizados e prontos para serem colocados em estufa.

Figura 19 - Imagem das amostras submetidas ao teste de tensofissuramento em diferentes fluidos tensoativos, antes de serem colocadas na estufa



Amostras no banho dos fluidos, antes de serem colocadas na estufa a 50° C. Fonte: Autoria própria.

Segundo a ASTM D1693, os danos devem ser perceptíveis a olho nu, motivo este para utilizarmos as classificações da Tabela 1 como referência para catalogar os danos. Devido a esse critério, as amostras eram conferidas a cada 24 horas. O menor tempo, registrado, para o surgimento dos primeiros danos foi de 48 horas.

Para dar por encerrado o ensaio, foi aguardado um período de consolidação dos resultados do experimento. Esse período pode ser entendido como a progressão dos danos inicial (48 horas) até chegar a um período igual sem alterações perceptíveis nos resultados de danos nas amostras, ou seja, 48h sem nenhum novo dano ou alteração dos existentes. O tempo total até a estabilização

do experimento foi de 408h. Após isso, as amostras foram limpas, medidas e pesadas novamente.

4.2.3 Coleta de dados

A coleta dos dados se deu de mais de uma fonte. Variáveis de controle do experimento vieram diretamente do ensaio, obtidas através de observação. Outras como variáveis de caracterização dos fluídos, vieram de fichas de informação de segurança dos produtos químicos e folhas de especificações, oriundas dos fabricantes.

Outrem ainda por inferências de outras variáveis, obtidas através da transformação de dados como, por exemplo, no cálculo da variação de massa, pois obtemos um resultado direto (numérico) através do cálculo, mas também podemos ter um resultado nominal, como absorveu, expeliu ou sem alteração. Esses resultados nominais podem ser entendidos dada seguinte abstração: absorveu (variação positiva), expeliu (variação negativa) ou sem alteração (resultado igual 0).

A própria classificação das fissuras, apresentadas na Tabela 1, podem ser utilizadas como base para expandir o detalhamento das falhas, considerando o sentido da expansão do craqueamento, o caminho que ele segue no corpo de prova pode ser longitudinal, transversal, em cruz (quando ambos ocorrem simultaneamente) ou permanecer íntegro. Isso utilizando o entalhe como referência.

Essas mesmas fissuras podem apresentar intensidades de danos diferentes, mesmo tendo mesma classificação segundo a tabela utilizada. Uma microfissura tem baixa intensidade, pois apenas ocorre de maneira superficial. Já as fissuras podem alcançar mais do que apenas a superfície, indo de baixa até média. Trincas podem atravessar de uma superfície até a outra, transpassando o corpo de prova, indo de alta até completa (falha completa).

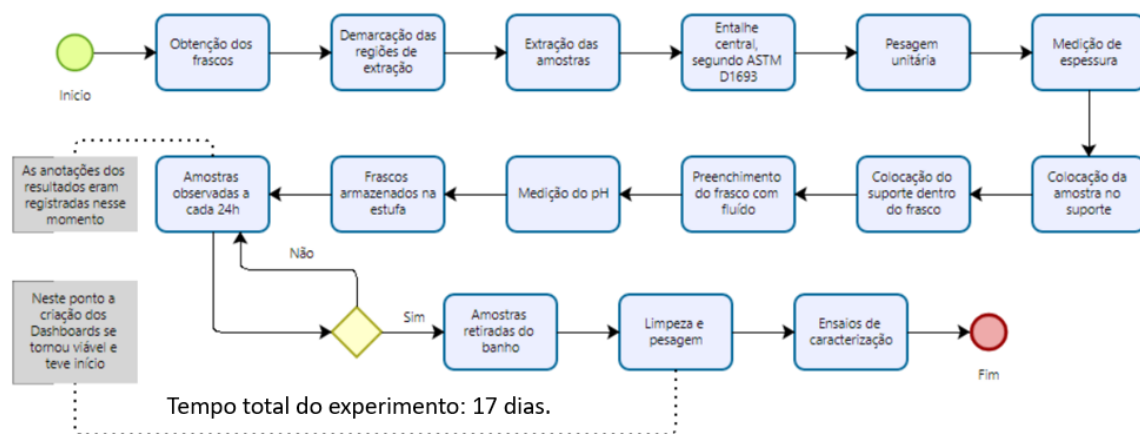
Considerando isso e aplicando as regiões de onde as amostras foram retiradas, cada corpo de prova tem 23 variáveis a serem utilizadas nos *dashboards*

criados, visando um melhor entendimento do fenômeno e sua propagação em um frasco de domissanitário.

4.2.4 Testes de caracterização (análises complementares)

A abordagem que utiliza ciência de dados não exclui as abordagens tradicionais como utilização de DSC, TGA e FTIR. Elas são complementares. Sendo assim, as informações obtidas de ambas abordagens podem ser utilizadas para validação mútua e/ou preenchimento de lacunas no entendimento do fenômeno. Abaixo, na Figura 20, podemos observar que o processo de observação e coleta de dados conta com a etapa de testes de caracterização das amostras das seções selecionadas.

Figura 20 - Processo de análise detalhado



Todas as etapas do processo de análise do *Stress Cracking* do PEAD dos frascos, em forma de fluxo do processo. Fonte: Autoria própria.

4.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

O DSC é utilizado para analisar as transições térmicas, ou seja, a quantidade de calor absorvida ou liberada durante uma alteração de temperatura controlada. Dito isso, as condições dispostas para análise no DSC foram: temperatura ambiente até 160 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, mantido em isoterma de 160 °C pelo tempo de 2 minutos, resfriado até a temperatura -30 °C com taxa de

resfriamento de 20 °C.min⁻¹ e reaquecido novamente até 160 °C, todas as corridas foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de 20mL.min⁻¹.

O grau de cristalinidade (X_c) é calculado pela razão da entalpia de fusão do PE na amostra (ΔH_m) e pela entalpia de fusão do PE 100% cristalino ($\Delta H_m^{100\%}$). O cálculo foi feito, adotando-se o valor de 293 J/g como a entalpia de fusão do PE 100% [97].

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \cdot 100 \quad (1)$$

4.2.4.2 Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando uma balança termogravimétrica modelo TGA 4000, da marca PerkinElmer, usando atmosfera de nitrogênio (20 mL/min). Amostras de 7,992 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 900 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, conforme a norma ASTM E1131.

4.2.4.3 Espectroscopia de Infra vermelho por Transformada de Fourier – FTIR

O FTIR é utilizado para analisar a estrutura química do polímero, incluindo a identificação de grupos funcionais¹² presentes. Isso ocorre através da interação com a emissão de uma luz infravermelha e a amostra, que absorve a energia em comprimentos de onda específicos conforme suas características e/ou grupos funcionais existentes. Para isso foi utilizado o modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), um método de amostragem comumente utilizado para polímeros onde introduz a luz em uma amostra e adquire informações estruturais e de composição com essa ação. Foram realizadas 15 varreduras de 4000 a 650cm⁻¹.

¹² São estruturas moleculares que conferem as substâncias comportamentos químicos semelhantes, algo como uma “estrutura mínima *default*” a substâncias similares.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

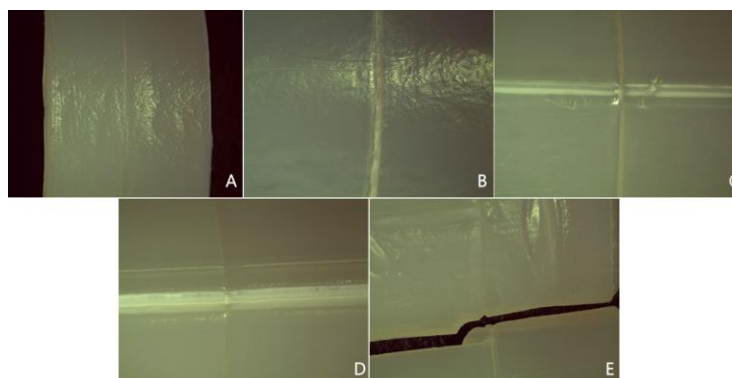
Em um primeiro momento, serão apresentados e discutidos os resultados que mais se destacam, ou seja, os danos nas amostras e a classificação dessas fissuras, conforme a Tabela 1. Seguido a isso, serão apontadas observações considerando tempo de exposição, regiões afetadas (Tabela 3/mapeamento de danos nos frascos) e dimensões. Por fim, serão demonstrados os comportamentos gerais apresentados pelos fluídos em cada amostra, discutidos de forma individual observando os resultados obtidos nas diferentes técnicas e condições de análise.

5.1 Caracterização

5.1.1 Morfologia dos danos

Apesar da norma proceder a análise dos danos a olho nu [11,14], foram realizadas microscopias para observar os detalhes do fissuramento visando uma análise mais acurada. As imagens seguem a seguinte ordem de danos: corpo de prova apenas com entalhe (A), *micro* fissuramento evoluindo no interior do entalhe (B), *fissuramento* ocorrendo de maneira transversal ao entalhe (C), *trinca* transversal ao entalhe (D) e a trinca completa (fratura completa) (E). Todas essas situações podem ser observadas na Figura 21.

Figura 21 - Morfologia dos danos



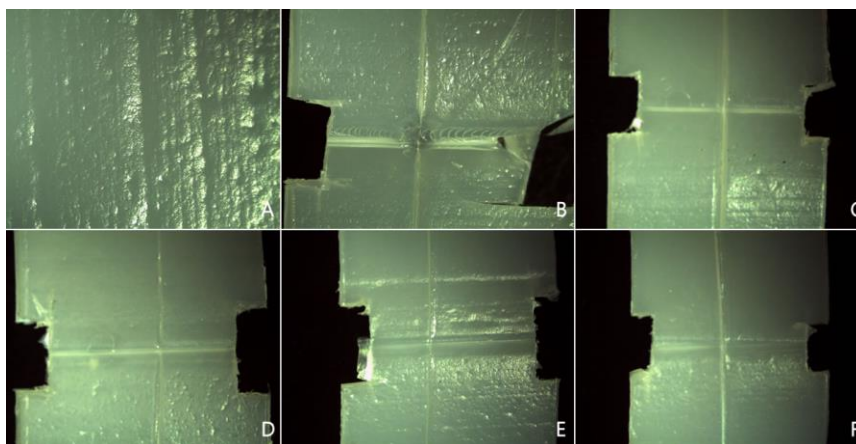
Microscopia ótica. Corpo de prova íntegra (A), microfissura (B), fissura (C), trinca (D) e fratura completa (E) em escala de ampliação: 8x (A) e 12x (demais). Fonte: autoria própria.

Cabe destacar a situação particular da trinca, pois ela está sob mesma classificação, porém ela pode ocorrer em duas etapas, como demonstrado nas imagens da microscopia na Figura 21 (D e E).

Apesar de mais graves, as trincas não foram a principal ocorrência durante o ensaio. A classificação que mais enumerou ocorrências foram as microfissuras. Isso pode ser devido ao fato de serem a etapa inicial do dano, pois um *craze* (um defeito sem abertura) aparece, e de maneira progressiva evolui para um fissuramento que se propaga até a falha [59].

Depois que o fissuramento inicia, é difícil prever exatamente o raio de propagação dele [59], mas podemos presumir, com segurança, que o início dessa propagação, seu mecanismo, é o mesmo. Sendo assim, a primeira etapa da microfissura é o *craze*, sendo que o desenvolvimento do fissuramento evolui desse ponto de partida. É possível observar como as microfissuras ocorreram em todos os fluídos na Figura 22.

Figura 22 – Morfologia dos danos do tipo microfissura nos fluídos



Análise dos danos tipo microfissuras na região de linha de fechamento do molde (D). Superfície virgem (A), Igepal (B), Etilenoglicol (C), hipoclorito de sódio(D), Detergente (E) e Peróxido de Hidrogênio (F). Escala de ampliação: 20x (A), 12x (B) e 10x (demais). Fonte: autoria própria.

A região que foi afetada por microfissura em todos os fluídos foi a *linha de fechamento do molde* (Tabela 3, D) onde o dano pode ser observado ocorrendo transversalmente na imagem. Cada fluído afetou a região de maneira semelhante, no entanto o Igepal, além das microfissuras, apresentou um padrão similar a escamas na propagação do fissuramento.

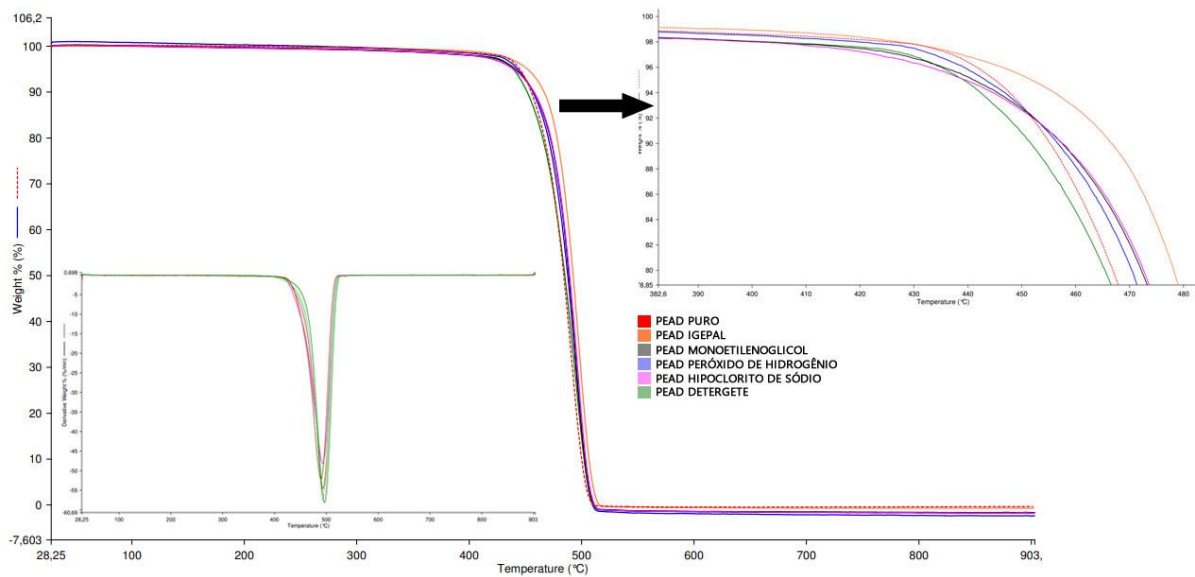
5.1.2 Propriedades térmicas

As amostras antes e pós teste de tensofissuramento com os diversos fluidos utilizados foram caracterizadas pelas propriedades térmicas.

5.1.2.1 TGA

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica (Figura 23 e Tabela 4), mostram um único evento de perda de massa correspondente a decomposição do PEAD. A temperatura inicial de degradação do polietileno (T_{on-set}) variou de 467 °C a 477 °C para o PEAD com os diferentes fluidos testados. Esse aumento da temperatura pode ter ocorrido devido a interação molecular ou acúmulo dos fluidos no interior das cadeias carbônicas do PEAD [98].

Figura 23 - Análise Termogramas TGA/DTGA



Legenda de cores da análise: PEAD puro (vermelho), Igepal (laranja), Monoetilenoglicol (preto), hipoclorito de sódio(rosa), Detergente (verde) e Peróxido de Hidrogênio (azul). Fonte: autoria própria.

Tabela 4 – Resultados compilados TGA/DTG das amostras avaliadas

Amostra	TG				DTG	
	T _{10%/m/m} (°C)	T _{On-set} (°C)	T _{End-set} (°C)	M1 (%)	Cinzas 800°C	T _p (°C)
PEAD_VIRGEM	454,90	467,10	502,86	100	0	492,20
PEAD_IGEPAL	468,38	477,02	508,90	99,8	0,2	497,17
PEAD_ETILENOGLICOL	456,88	473,77	505,23	98,7	1,3	494,65
PEAD_HIPOCLORITO	457,07	474,74	506,27	98,9	1,1	497,20
PEAD_DETERGENTE	450,85	467,33	506,07	99,2	0,8	495,60
PEAD_PEROXIDO	454,33	471,71	505,99	100	0	494,77

Compilado dos resultados das análises. M₁ equivale a perda de massa entre T on-set e T end-set. Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4 o PEAD-detergente apresentou uma temperatura inicial de degradação de 467 °C a mesma que a amostra virgem de polietileno. Já as amostras de PE com os demais fluídos, apresentaram temperaturas maiores. Somado a que o detergente é uma mistura composta por diferentes compostos químicos [72,73]. Em T10% se observa que a amostra PEAD_IGEPAL foi a que apresentou maior estabilidade térmica e a amostra PEAD_DETERGENTE foi a de menor estabilidade térmica, no intervalo, possivelmente essa variação ocorreu devido ao detergente neutro ser uma mistura de diferentes compostos o que pode ter interferido na velocidade de evaporação/decomposição dos componentes químicos presentes.

Em relação ao teor de cinzas em 800 °C as amostras submetidas com Igepal CO-630, etilenoglicol, hipoclorito de sódio e detergente apresentaram valores entre 0,2 e 1,3%, o que pode indicar que esses fluidos promoveram uma reticulação¹³ atuando como agente de amarração do polietileno. Resultado semelhante foram obtidos em [99], onde foram estudados os efeitos da reticulação nas propriedades mecânicas dos polietilenos, utilizando análises de TGA. Já as amostras do PEAD puro e a submetida em peróxido de hidrogênio não apresentam cinzas, possivelmente por não ocorrer reticulação ou qualquer interação entre amostra e

¹³ Ocorre quando as cadeias poliméricas (lineares ou ramificadas) são interligadas por ligações covalentes, as ligações cruzadas entre moléculas lineares produzem polímeros com alta massa molar. Quando a reticulação aumenta, a estrutura se torna mais rígida.

fluido, mas pode ter ocorrido oxidação, uma vez que o H₂O₂ é um forte oxidante (Apêndice L, visível no grupo carbonila)[100,101].

Mesmo que o peróxido de hidrogênio, quando adicionado no início da polimerização, provoque a cisão da dupla ligação do eteno (no caso dos polietilenos) iniciando o crescimento das cadeias poliméricas; podemos supor que não ocorreu atuação como formador de radicais livres, pois eles poderiam iniciar a reticulação das cadeias carbônicas do polietileno. Visto que a solução de peróxido de hidrogênio utilizada foi com uma concentração de 10%, simulando os produtos domissanitários que utilizam o fluido na sua composição [102].

5.1.2.2 DSC

Os resultados obtidos no DSC são mostrados nas Tabelas 5, 6, 7 e as curvas térmicas do primeiro e segundo aquecimento, além do resfriamento, são apresentadas nos apêndices A até F.

Tabela 5 - Resultados do primeiro aquecimento das amostras avaliadas.

Amostra	T on-set (°C)	Tf1 (°C)	T end-set (°C)	ΔHf1 (J/g)	Xc1 (%)
Puro	121,68	134,03	138,96	162,50	55,46
Igepal	121,81	133,30	138,06	164,44	56,12
Etilenoglicol	121,12	132,79	137,26	168,53	57,52
Hipoclorito	120,58	133,83	139,06	169,37	57,81
Detergente	121,22	133,22	139,90	166,76	56,92
Peróxido	121,93	134,00	140,15	168,40	57,47

Resultados obtidos durante o primeiro aquecimento da análise DSC. Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Resultados resfriamento das amostras avaliadas

Amostra	T on-set (°C)	Tc (°C)	T end-set (°C)	ΔHc (J/g)	tc (min)
Puro	118,98	113,66	103,72	166,54	0,75
Igepal	119,06	113,72	103,70	180,00	0,80
Etilenoglicol	119,10	114,25	105,14	188,90	0,70
Hipoclorito	118,92	113,18	101,93	182,67	0,85
Detergente	118,94	112,83	101,79	177,04	0,85
Peróxido	118,80	112,35	100,94	173,14	0,90

Resultados obtidos durante resfriamento da análise DSC. Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Resultados do segundo aquecimento das amostras avaliadas

	T on-set2	Tf2 (°C)	T end-set2	$\Delta Hf2$ (J/g)	Xc2 (%)
Puro	122,02	135,40	139,61	176,69	60,30
Igepal	122,81	135,37	139,64	179,27	61,18
Etilenoglicol	121,61	134,51	138,73	179,94	61,41
Hipoclorito	121,68	135,89	140,66	183,51	62,63
Detergente	122,24	135,93	140,83	178,07	60,78
Peróxido	120,88	136,41	140,15	175,24	59,81

Resultados obtidos durante o segundo aquecimento da análise DSC. Fonte: Autoria própria.

Conforme os resultados (Tabelas 5 e 7), é perceptível que a temperatura de fusão não variou no primeiro e nem no segundo aquecimento. Bem como na temperatura de cristalização. Já o grau de cristalinidade aumentou em quatro fluidos (destacados nas Tabelas 5 e 7), indicando que esse aumento não se deu pelo processamento, mas sim pela interação com as soluções, sendo elas o Igepal CO-630, etilenoglicol, hipoclorito de sódio e o detergente. No fluido peróxido de hidrogênio, não houve variações no grau de cristalinidade. Sendo assim, no Igepal CO-630, etilenoglicol, hipoclorito de sódio e o detergente ocorreu indução a cristalização, possivelmente devido a interações moleculares, que reduziu o espaço entre as moléculas do polímero, sugerindo uma possível reticulação como observado nos ensaios de TGA (Tabela 4). Quando algo diferente da matriz polimérica estiver presente, sendo um sólido ou um agente químico, isso pode induzir a cristalização, atuando como um cerne de cristalização [12].

O peróxido de hidrogênio não causou efeito similar de cristalização e, no caso do detergente, podemos inferir que o fluido criou uma espécie de “película”, envolvendo a amostra, não adstringindo. Esse entendimento é reforçado pelo resultado do TGA (Tabela 4), onde o detergente não alterou a temperatura inicial quando comparado com a amostra pura. Como o peróxido de hidrogênio é um agente oxidante que provavelmente causou a cisão entre os carbonos da cadeia polimérica, resultando em cadeias menores, isso dificultou a cristalização [102].

Em contrapartida, mesmo o hipoclorito de sódio sendo um oxidante forte (tal qual o peróxido de hidrogênio), observa-se que ocorreu reticulação (devido ao aumento de ΔH e consequentemente o Xc), provavelmente devido a presença do

sódio, na forma de clorato de sódio, o perclorato é utilizado como um dopante na síntese de polímeros condutores para provocar a união das cadeias poliméricas, provavelmente agindo, neste caso, favorecendo a cristalização observada [103].

5.1.3 FTIR

Os resultados obtidos através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), reforçam os entendimentos apresentados nas análises de TGA e DSC anteriormente relatados. Esses resultados podem ser apreciados nos apêndices de G até L. A Tabela 8 serve de referência para o melhor entendimento da discussão dos números de onda discutidos posteriormente.

Tabela 8 – Números de onda no infravermelho, mais comuns, observados em polímeros

		Número de onda (cm ⁻¹)						
		O-H 3400- 3000	C-H 3000- 2800	C=O 1800- 1700	CH ₂ /CH ₃ 1470- 1450	CH ₃ 1380- 1360	C-O 1270-1200	C-O 1200-1000
Ésteres	S1	-	2961 (m)	1739 (vs)	1463 (w)	1366 (m)	1228 (vs)	1065 (m) 1031 (m)
	S2	-	2967 (m)	1714 (s)	1470 (w)	1366 (m)	1228 (vs)	1065 (m) 1031 (m)
	S3	-	2991 (w)	1734 (s)	1453 (w)	1372 (m)	1238(vs)	1070 (m) 1018 (m)
	S4	-	2984 (w)	1737 (vs)	1447 (w)	1373 (m)	1234 (vs)	1098 (w) 1044 (s)
	S5	-	2864 (w)	1740 (s)	1458 (w)	1372 (m)	1231 (vs)	1125 (m) 1052 (m)
Cetonas	S6	-	2980 (w)	1713 (s)	1458 (w)	1364 (m)	1240 (w)	1171 (m) 1086 (w)
	S7	-	2958 (m)	1712 (s)	1468 (w)	1364 (m)	1240 (w)	1170 (m) 1120 (w)
	S8	-	2955 (m)	1712 (s)	1465 (w)	1364 (m)	1240 (w)	1170 (m) 1091 (w)
Éteres	S9	-	2974 (m)	-	-	-	1263 (w)	1200 (m) 1102 (s)
	S10	-	2971 (m)	-	-	-	1263 (w)	1200 (m) 1099 (s)
	S11	-	2972 (m)	-	-	-	1263 (w)	1200 (m) 1106 (s)
Álcoois	S12	3325 (m)	2970 (m) / 2884 (s)	-	1467 (w)	1378 (m)	1230 (w)	1160 (m) 1128 (s)
	S13	3345 (m)	2959(s) / 2873 (s)	-	1462 (w)	1379 (m)	1215 (w)	1113 (w) 1071 (s)
	S14	3232 (m)	2935 (m) / 2873 (s)	-	1452 (w)	1375 (m)	1207 (w)	1079 (w) 1010 (s)
	S15	3319 (m)	2971 (s) / 2877 (s)	-	1461 (w)	1376 (m)	1230 (w)	1136 (m) 1039 (s)

w - pico de intensidade fraca; m - pico de intensidade médio; s - pico de intensidade forte; vs - pico de intensidade muito forte . Fonte: Faia, 2018

Iniciando pela análise figura G do apêndice, onde se comparam os espectros do Igepal puro, do polietileno e da amostra após o teste de *stress cracking* com o respectivo fluído, verificou-se que não houve alterações visíveis. Ocorreram apenas alterações no nas intensidades das bandas em 1762 cm⁻¹, característica do grupo

carbonila ausente no PEAD (como esperado), o 730 cm^{-1} foram encurtados e o 717 cm^{-1} mais arredondado, aparecendo apenas levemente no 1110 cm^{-1} do Igepal, sugerindo interações entre o polímero e o fluido [100].

No etilenoglicol (apêndice H), ocorreu uma inversão nos comprimentos de onda em 1472 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} , ocorrendo na altura dos respectivos número de onda da amostra virgem e a amostra exposta ao fluido. Possivelmente associados a interação molecular do fluido com a amostra, que pode ter causado o aumento da cristalinidade do corpo de prova e de sua temperatura de fusão, conforme visto no DSC [98].

Já no hipoclorito de sódio (apêndice I), o surgimento dos números de onda de onda 1737 cm^{-1} e 1366 cm^{-1} correspondem a grupos carbonilas e metila respectivamente, sugerindo quebra de cadeia através da oxidação do polietileno e terminação CH_3 [102,104].

No caso do detergente (apêndice J) não houve alteração na estrutura do polietileno, confirmando apenas a deposição do material na superfície da amostra como observado nas análises de TGA e DSC [98].

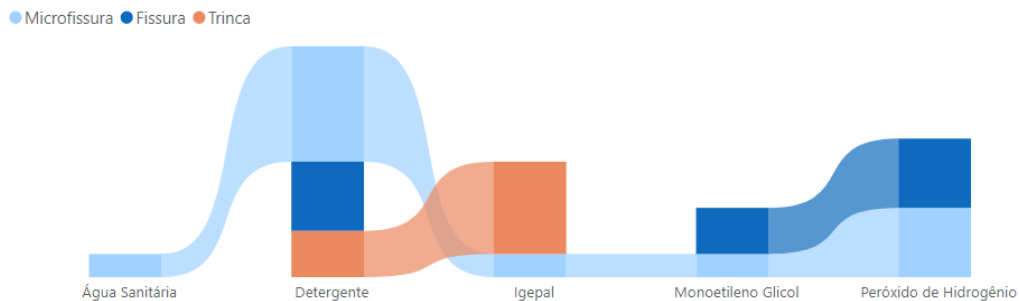
O peróxido de hidrogênio (apêndice L), é evidente a presença de dois novos picos, na amostra pós-imersão, que são número de onda 1737 cm^{-1} e 1217 cm^{-1} , que estão associados ao grupo carbonila e ao grupo CO, respectivamente. Evidenciando a oxidação do polietileno por ataque químico e possível redução das cadeias do polímero devido à quebra [101,102,105].

5.2 Visão geral dos danos

Transcorridas as primeiras 48 horas, surgiram os primeiros danos nos corpos de prova. O hipoclorito de sódio foi o tensoativo que menos acumulou dano: apenas uma amostra com microfissura. O detergente neutro acumulou duas trincas, três fissuras e cinco microfissuras. O Igepal acumulou uma microfissura e quatro trincas. O etilenoglicol acumulou uma microfissura e duas fissuras. Já o peróxido de hidrogênio acumulou três microfissuras e três fissuras. De todos os danos iniciais,

o sentido das fraturas foram predominantemente transversal (total 23 ocorrências). A Figura 24 ilustra esse comportamento inicial.

Figura 24 - Comportamento do fissuramento após 48 horas



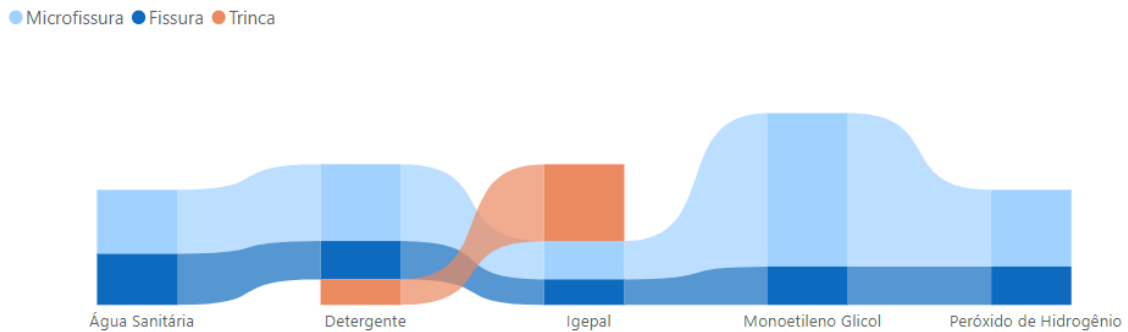
O gráfico demonstra o acúmulo de danos em cada fluido em 48 horas, individualizando a soma pelo tipo de dano conforme a legenda. Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

Observando o gráfico, se destaca o comportamento do detergente e do Igepal, que destoam dos outros fluídos por causa do surgimento rápido de trincas, o tipo de fissura mais danoso segundo a classificação utilizada. Até o momento dessa observação, esse fenômeno corrobora o que já foi relatado sobre a predominância do SCG (desenvolvimento lento) em relação a RCP (desenvolvimento rápido) [42,49,53,56,58].

Essa predominância é perceptível quando comparamos o gráfico da Figura 21 com o sua versão após 408¹⁴ horas da duração do experimento (Figura 25): as microfissuras e fissuras são os incidentes que mais somam instâncias aos corpos de prova. Isso deixa claro como o crescimento desse fissuramento é lento e generalizado, pois ocorre indiferente de fluido e região. No caso do detergente, a trinca inicial estabiliza e não aparecem novos casos. Já o Igepal, após 120 horas apareceram novas ocorrências de trincas, mas foram consideradas como SCG pois precisaram 72 horas extras de exposição para surgirem, não sendo propagações instáveis. E após isso, a situação estabilizou e não foram observadas novas ocorrências dessa classificação de fissura.

¹⁴ Usualmente, o critério de controle de qualidade utilizado seriam 1500 horas, com falha inferior a 50% das amostras para não considerar o material suscetível ao tensofissuramento [15]. Um total de 61% das amostras já haviam sido danificadas, indiferente da região, antes do período de estabilização.

Figura 25 - Comportamento fissuramento após 408 horas

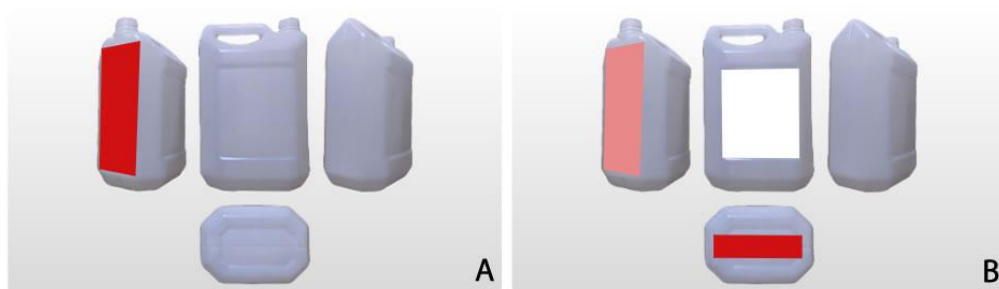


O gráfico demonstra o acúmulo de danos em cada fluido em 408 horas, individualizando a soma pelo tipo de dano conforme a legenda. Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

A preponderância de resultados das falhas do tipo microfissura e fissuras foram interpretadas como SCG, pois além de serem o estágio inicial e seu subsequente, houve pouca evolução no quadro, como demonstrado na Figura 25. Elas demandaram bastante tempo para acumulação, mas não evoluíram para fase crítica, indiferente da região ou fluido .

Por outro lado, uma das regiões afetadas pela falha do tipo trinca foi a plana na solução Igepal. Uma possível consequência de tensões residuais de manufatura ou algum ponto de tensão na superfície, causando uma imperfeição geométrica. Quando exposto ao fluido e ao esforço mecânico, essa imperfeição causou o gatilho inicial para fratura, que foi desastroso para o corpo de prova. Esse resultado é observável na Figura 26 [43,49,52,59,60].

Figura 26 - Regiões de trincas no Detergente e Igepal



Regiões afetadas por trincas estão destacadas nas imagens. Quanto mais intensa a coloração da marcação, maior é a quantidade de danos acumulada no Detergente (A) e no Igepal (B).

Esse entendimento é reforçado pela localização das trincas: em ambos fluídos elas ocorreram em regiões de linha de solda do molde, pois essa região é mais suscetível ao *stress cracking*, pois depende das condições de processamento que podem interferir nos resultados. Mas no caso do Igepal, a região plana também foi afetada [28].

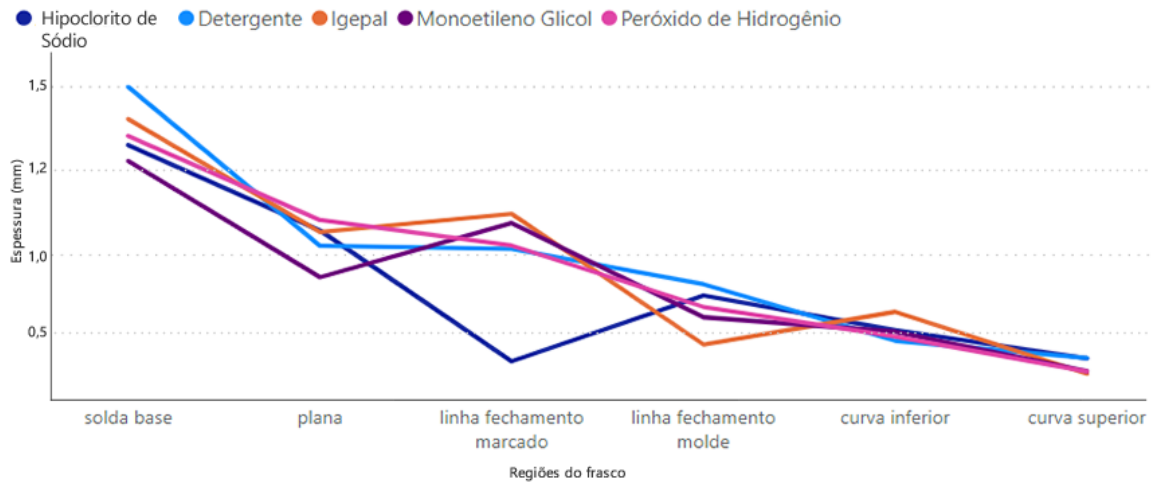
5.3 Regiões afetadas

5.3.1 Geometria do frasco

Considerando a percepção da superfície do frasco, ela apresenta as seguintes características morfológicas: regiões que contêm linhas de solda do molde, sendo elas com marcação ou sem a marcação numérica do conteúdo preenchido do interior do frasco; Regiões com curvaturas, que dão o formato do frasco; Regiões planas, intermediárias as outras duas; Essas percepções são importantes, mas temos outras características morfológicas comuns que afetam a funcionalidade e estética do produto final, incluem espessura das paredes e texturas. As percepções iniciais tratavam, principalmente, ângulo e forma [42,47,49].

Quanto a textura, frascos de domissanitários são essencialmente lisos, mesmo podendo terem formatos específicos. Como são produtos descartáveis, tendem a serem um produto mais simplificado e de fabricação mais econômica. Em contrapartida, a espessura das paredes do frasco estão diretamente relacionadas com o objetivo/funcionalidade de uso e com características do produto envasado [4,28]. O Gráfico localizado na Figura 27 demonstra a média das espessuras dos corpos de prova de cada região (unidade de medida utilizada *mm*), onde é visível resultados similares de um produto, indicando um item fabricado em uma linha de produção, de maneira padronizada.

Figura 27 - Média da espessura das amostras por região do frasco e tipo de fluido



A média das espessuras foi calculada somando a medida em 3 pontos em cada corpo de prova. Essas médias levam em consideração a região e o fluido. Fonte: Autoria própria, extraído do *dashboard* criado para a pesquisa.

Observando a Figura 27, é visível a diferença de espessura média entre o hipoclorito de sódio e os demais fluídos, principalmente o Igepal e detergente, os fluídos que causaram as trincas em suas amostras. O hipoclorito de sódio, mesmo com espessura da parede mais fina, não causou nada além de microfissuras, em comparação a outros na mesma posição. Isso é interessante, pois demonstra que a espessura pode não ser determinante para o aparecimento (ou agravamento) do *stress cracking*.

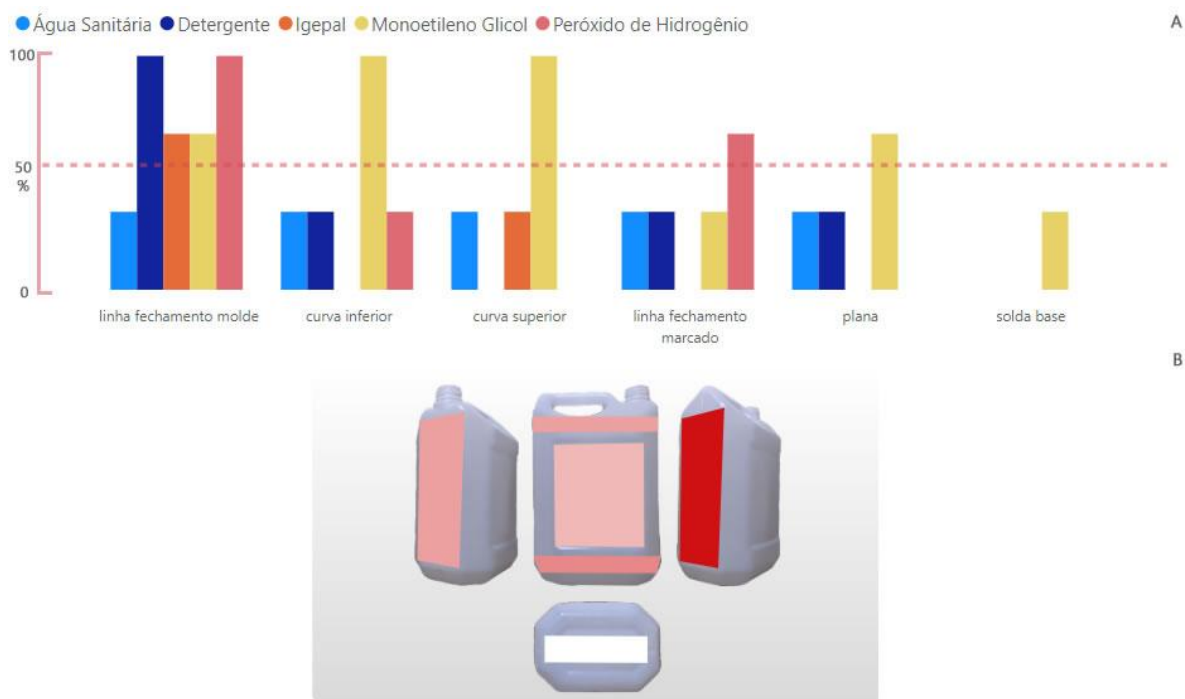
Essa diferença média também pode indicar alguma variação no processo de produção, devido a diferença na relação da tendência (muito dispersa) observada na variável da região *linha de fechamento marcado*, não observável nas outras variáveis [28,31,84]. Esse tipo de má distribuição de material no produto é mencionado como possível causa de deformação do produto, sendo necessário um resfriamento bem executado, sendo antieconômico a produção [28,29].

5.3.2 Danos agrupados por características de fissuramento

Como foi relatado anteriormente, a forma que o material é trabalhado e transformado é tão importante quanto sua composição. Isso fica evidente, de

maneira prática, na falta de uniformidade dos danos entre as regiões dos frascos e entre os diversos fluídos. A Figura 28 demonstra as regiões afetadas, classificando o dano microfissura por fluído. Fica perceptível que cada situação é particular, dificultando a elaboração de uma abordagem de melhoria generalizada de maneira assertiva.

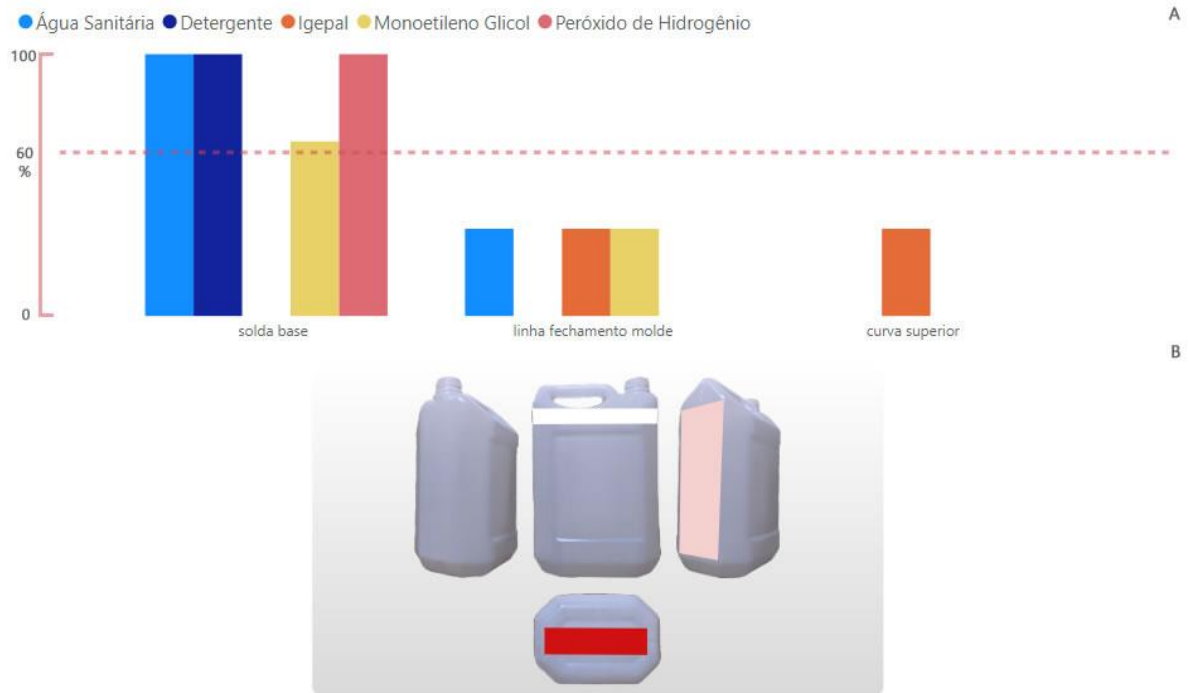
Figura 28 – Microfissuras por região e proporção de danos no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelas microfissuras por região. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

Através da Figura 28 fica evidente como a microfissura ocorre de maneira generalizada nas regiões do frasco. Mesmo assim, não ocorre de maneira idêntica em todas as regiões e têm comportamento distinto em cada fluído. Como esperado, uma das regiões onde mais se concentram tensões é a mais afetada, no caso a *linha de fechamento do molde*. Também deve ser considerado que surfactantes, em especial detergentes, colaboram para o surgimento de fibrilas e micro cavidades que afetam o equilíbrio da tensão superficial da parede do frasco, favorecendo o fissuramento [54,58,89].

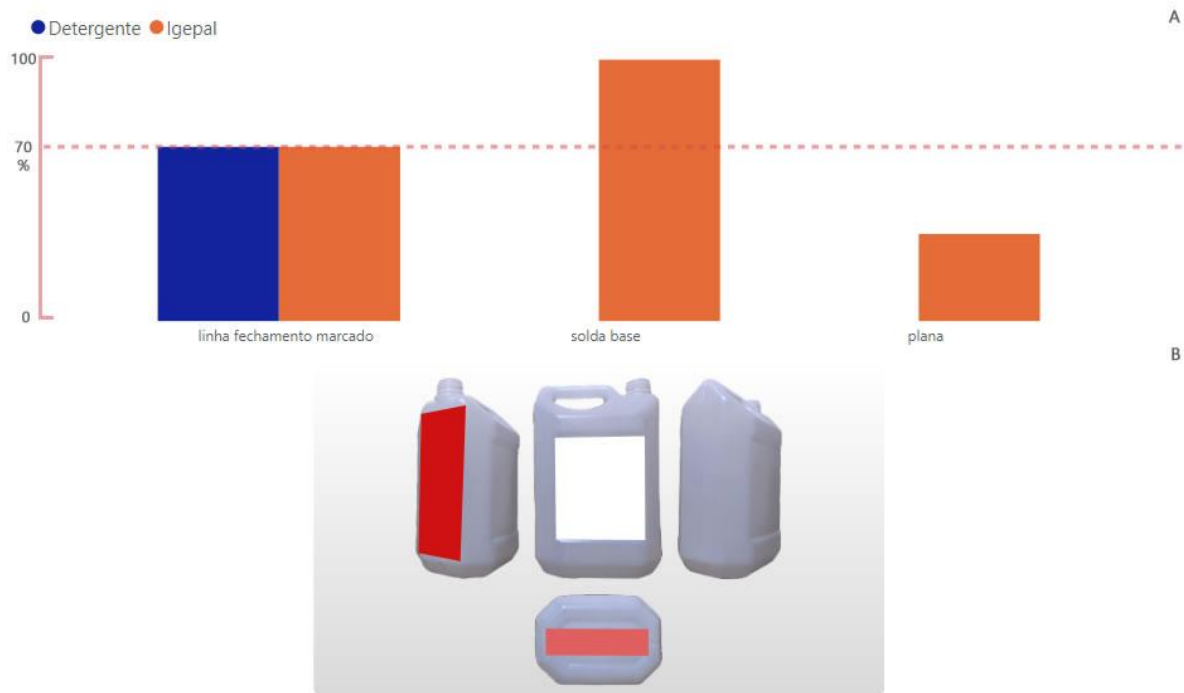
Figura 29 – Fissuras por região e proporção de danos no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelas fissuras por região. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

As regiões de fissuras apresentadas na Figura 29, consideradas o dano intermediário na Tabela 1, ocorrem de maneira mais limitada, mas não se restringem a regiões de mesma característica, pois afeta a *linha de fechamento do molde*, *linha de fechamento da base*, que são similares, mas afeta também a *curva superior*, que é lisa e sem linhas de fechamento (emendas/soldas).

Figura 30 – Trincas por região e proporção de danos no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelas trincas por região. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

Por último, a Figura 30 apresenta os resultados da trinca, podendo ser considerado o último estágio da evolução do fissuramento, sendo capaz de transpassar a superfície e alcançar o outro lado da amostra (ou da parede do frasco), causando uma falha completa (fratura completa). Como no caso da fissura, ele têm ocorrência mais limitada e não restrita apenas a amostras de mesma característica. Ele atingiu regiões de linha de solda, de espessuras maiores e outras lisas e de espessuras menores.

Um contexto deve ser lembrado, pois os frascos utilizados no experimento nunca foram preenchidos com nenhum fluído. Assim, impactos do frasco cheio, sejam nas laterais ou base não devem ser considerados como iniciadores ou agravadores dos danos obtidos nos resultados. Impactos que poderiam fragilizar essas estruturas, potencializados pelo fluído, não ocorreram.

5.4 Comportamento dos fluídos

Como cada fluído teve sua especificidade nos resultados, portanto em seu comportamento durante a análise, serão detalhados as características de suas ações, considerando como critério a somatória de danos, não somente sua gravidade [61,89]. Para um melhor entendimento, os termos intensidade e agressividade serão utilizados com os seguintes significados: restrito, que acontece com muita força (concentrado) e disperso, que agride de forma disseminada, respectivamente. Isso se faz necessário porque o entendimento da gravidade do dano, quando visto de uma perspectiva isolada ocorre de uma maneira, mas caso a análise seja da estrutura, esse entendimento pode variar.

Dito isso, os próximos tópicos irão tratar de cada fluído, indo do mais agressivo até o menos agressivo. Um exemplo prático da utilização da terminologia supracitada, é no caso das trincas (mais intensas, concentradas) e das microfissuras (mais agressivas, dispersas).

5.4.1 Danos causados pelo etilenoglicol

Fluido mais agressivo, considerando o acúmulo de danos (indiferente da classificação) (Figuras 22, 29 e 36), onde o surgimento de falhas causado pelos danos não ficam restritos a regiões mais propensas, como linhas de fechamento do molde ou base.

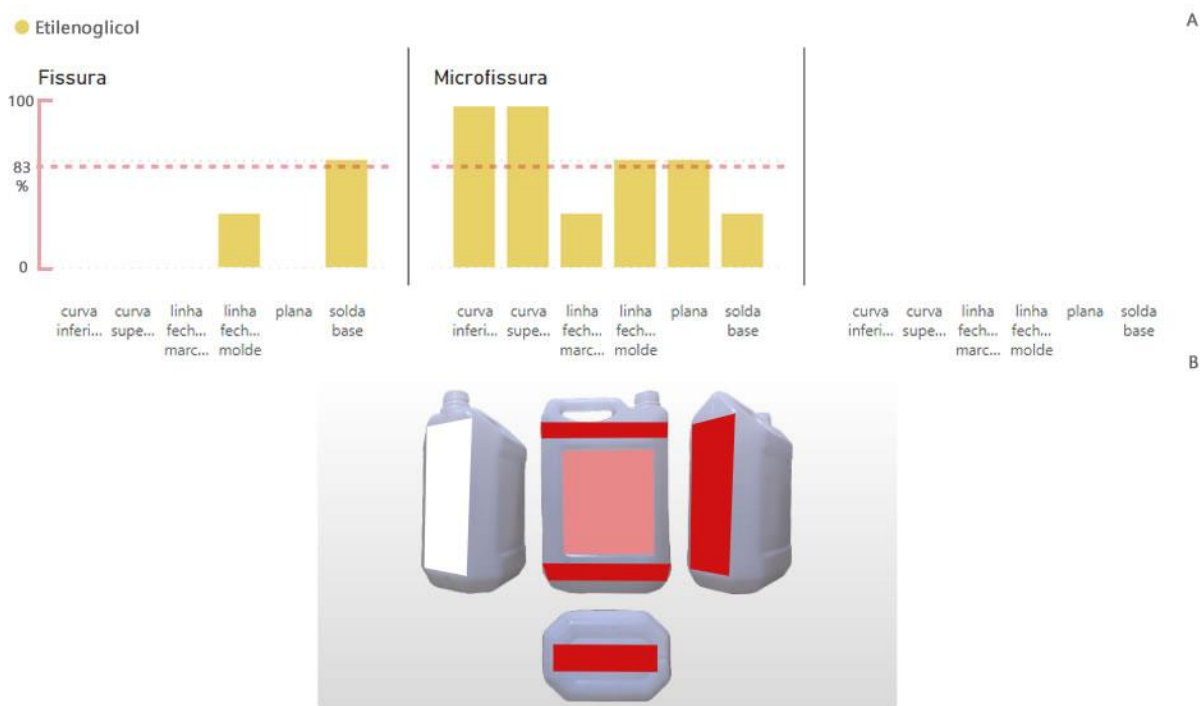
Não apresenta danos do tipo trinca, porém apresenta danos generalizados do tipo microfissura (maior predominância) e fissura (menor predominância). Esses dados podem ser conferidos na Figura 31, onde está incluso um mapeamento das regiões afetadas pela imersão dos corpos de prova.

A linha pontilhada na Figura 31 marca a média de danos (superior ao limite de 50% exigido pela norma [11,14]), onde podemos perceber duas possíveis interpretações desses resultados: uma considerando os resultados como individuais e outra considerando os resultados como um todo. Para a análise individual, é evidente como as microfissuras afetam a embalagem como um todo,

mas considerando a norma, apenas as regiões *curvas superior e inferior, linha de fechamento do molde e plana* atingem o mínimo exigido de dano.

Observando o comportamento das fissuras, temos apenas duas regiões afetadas e apenas a *solda de base* que cumpre o requisito. Mas, é preciso ter em mente que, nessa análise, em contraponto a norma, trata da estrutura de uma embalagem, e os resultados podem ser considerados estágios de desenvolvimento distintos, porém de mesma natureza. Assim, eles devem ser entendidos como cumulativos, tornando o paradigma geral da embalagem no mínimo preocupante e desastroso (imagem ao lado direito do gráfico de barras).

Figura 31 - Danos e proporção de danos ocasionado pelo etilenoglicol no frasco



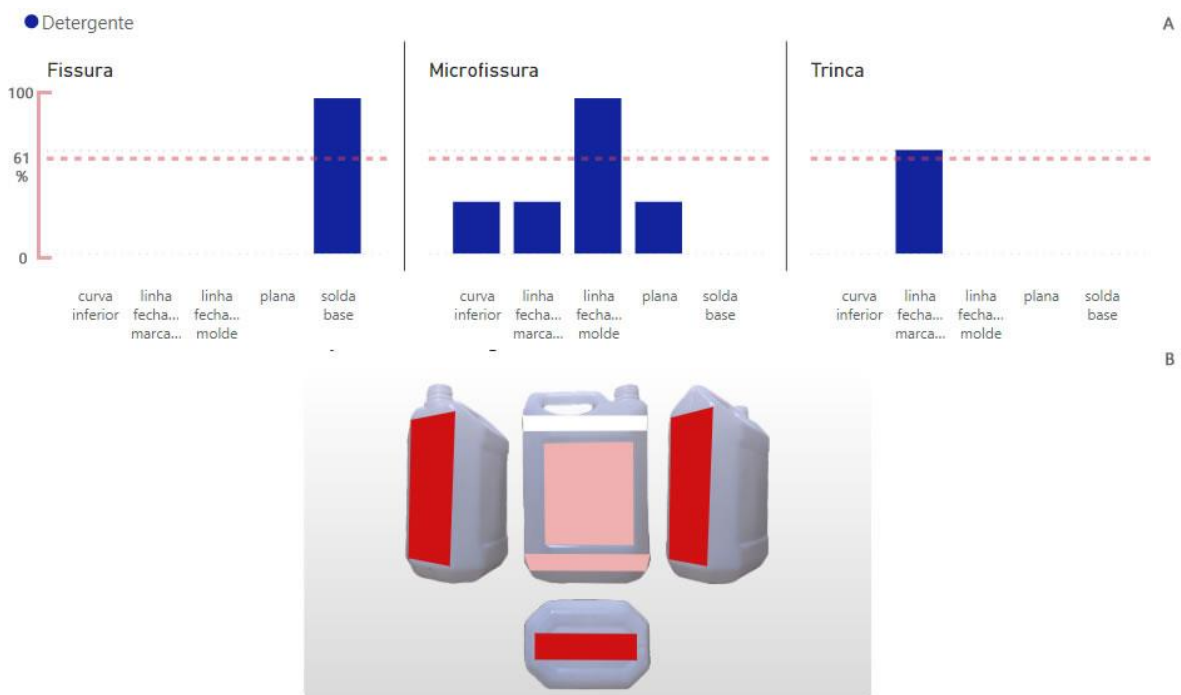
O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelo fissuramento causado pelo Etilenoglicol. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

Então, o total geral de danos dos corpos de prova expostos ao etilenoglicol totalizam 83% de danos, espalhados em todas as regiões, tornando esse fluido agressivo, considerando a estrutura da embalagem como um todo. Essa propagação generalizada poderia fazer a estrutura colapsar, no pior dos casos.

5.4.2 Danos causados pelo detergente

O detergente neutro teve ação mais intensa (Figuras 22, 29 e 36), devido a quantidade de tricas apresentadas e concentradas na lateral do frasco, na região de *linha de fechamento de molde marcado*. Já as fissuras se concentraram na *linha de solda da base*. Em ambos os casos, os danos atingiram o limite mínimo exigido, mesmo se considerarmos os resultados isoladamente. Por último, as microfissuras apareceram de maneira dispersa, afetando um total de 4 regiões, mas apenas uma delas a *linha de fechamento do molde* atingiu o limite necessário (Figura 32).

Figura 32 - Danos e proporção de danos ocasionado pelo detergente no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelo fissuramento causado pelo Detergente. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

Considerando a estrutura do frasco como um todo, a concentração dos danos ficou nas regiões de linha de fechamento do molde. Nas regiões curvadas e lisas os danos ocorreram de maneira branda seja em tipo de dano, quantidade ou

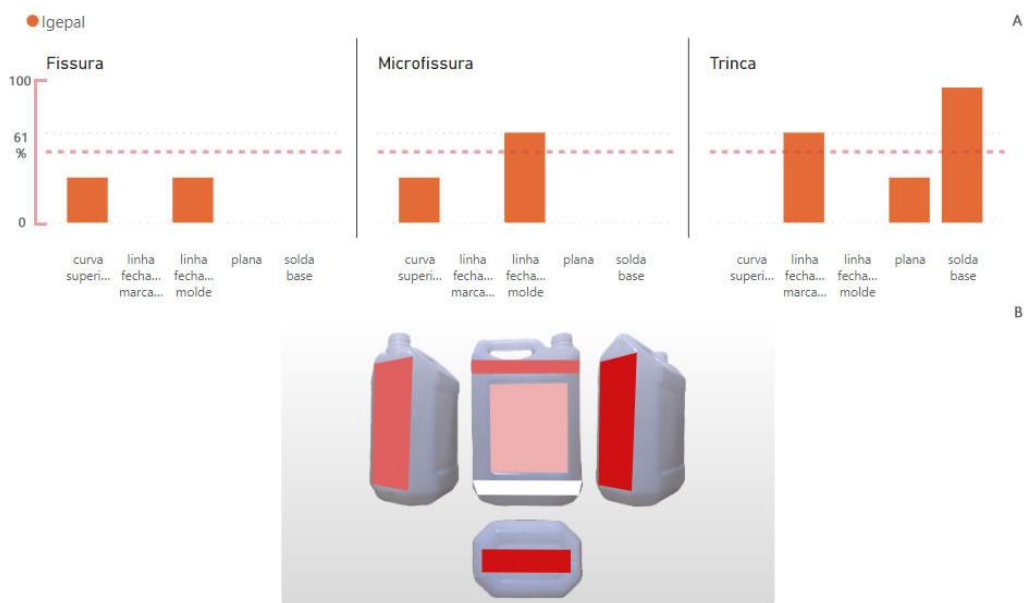
região. Os danos totalizaram 61% de corpos de prova afetados. Curiosamente, as trincas se localizaram na *linha de fechamento do molde marcado*, a mesma região que a espessura média não segue a tendência dos seus pares.

5.4.3 Danos causados pelo Igepal CO-630

Fluido recomendado por norma [11,14,40], tem a ação mais intensa, similar ao detergente no quesito de aparecimento de trincas (Figuras 22, 29 e 36), resultando em danos mais graves à estrutura do frasco. As trincas se concentram nas regiões de linha de conexão do molde, em sua maioria, porém temos um caso que ocorreu na região plana.

Mesmo com sua similaridade com o resultado do detergente, quanto ao aparecimento de trincas, o Igepal CO-630 causa danos em mais amostras. Entretanto, realizando uma análise mais criteriosa, o resultado curioso obtido anteriormente acaba se repetindo aqui parcialmente, com a peculiaridade de ter a espessura da amostra mais espessa, sugerindo que a espessura em si não é um fator determinante na causa do *stress cracking* [14,32,46,106]. Isso pode ser mais bem observado na Figura 33:

Figura 33 - Danos e proporção de danos ocasionado pelo Igepal CO-630 no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelo fissuramento causado pelo Igepal. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir

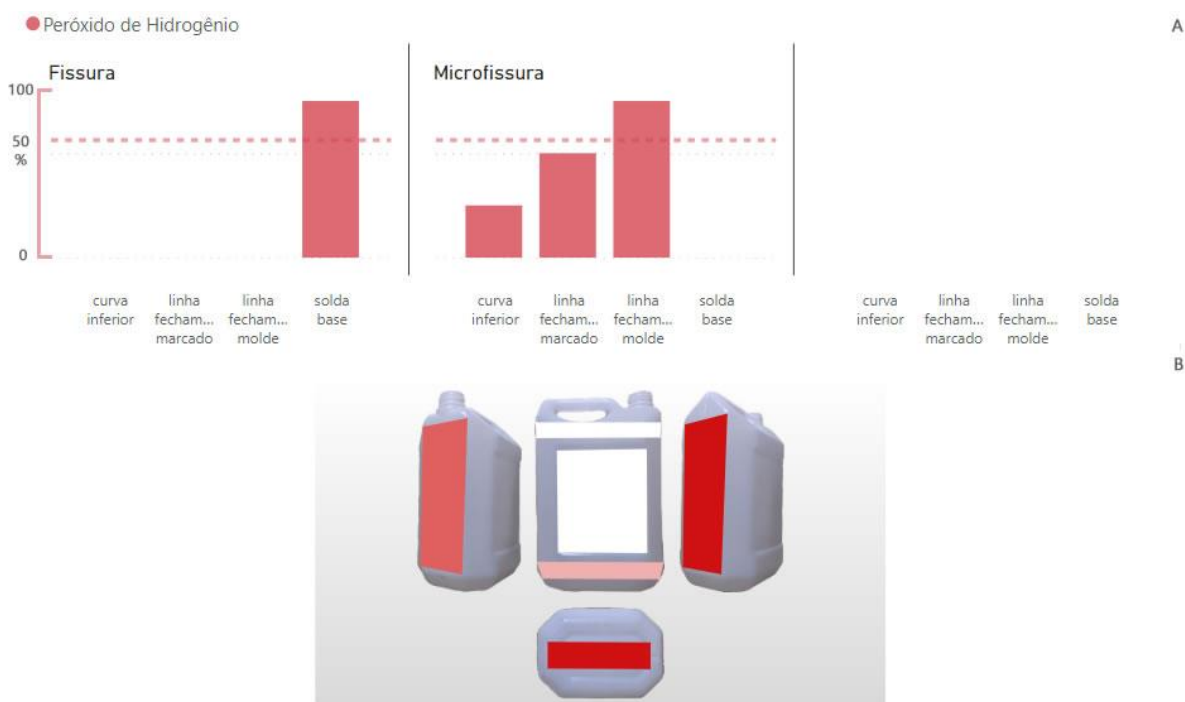
como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

Caso considerarmos as microfissuras e fissuras como etapas uma das outras, devido ocorrerem na mesma região, fica nítido que as trincas ocorreram de maneira contundente, em regiões distintas das outras ocorrências. Isso totaliza 61% de danos nas amostras expostas ao fluído.

5.4.4 Danos causados pelo peróxido de hidrogênio

Os resultado das exposições dos corpos de prova ao fluído, conseqüentemente o dano causado a estrutura do frasco, não foi de mesma intensidade quanto nos fluidos anteriores (Figuras 22, 29 e 36). Na Figura 34, é possível observar os resultados obtidos:

Figura 34 - Danos e proporção de danos ocasionado pelo peróxido de hidrogênio no frasco



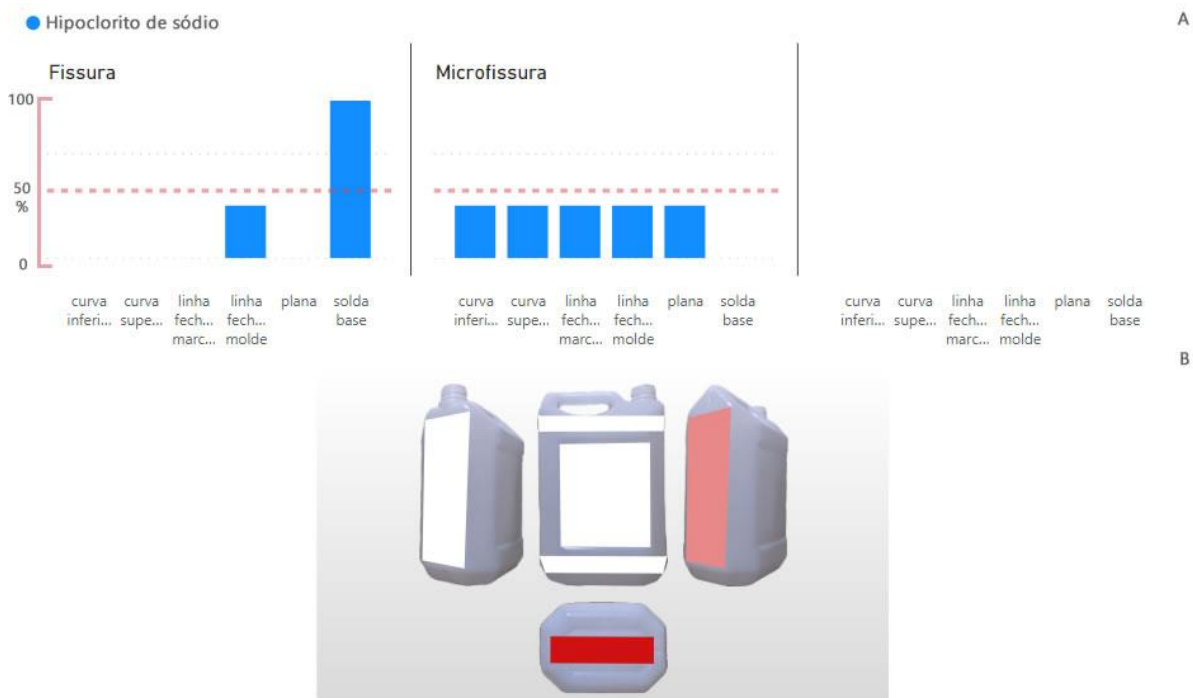
O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelo fissuramento causado pelo Peróxido de Hidrogênio. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

O total de danos ocorridos alcançou o limite de 50% [11], o mínimo exigido pela norma, no resultado geral dos danos acumulados. Nos casos isolados, apenas as regiões da *solda de base* e linha de fechamento do molde atingem o mínimo necessário. A predominância dos danos ocorridos nas amostras foram microfissuras, que afetaram 3 regiões. As fissuras ficaram restritas apenas a *solda da base*.

5.4.5 Danos causados pelo hipoclorito de sódio

Teve um ataque bastante agressivo, que afetou todas as regiões (Figuras 22, 29 e 36), mas não de maneira efetiva (Figura 35). Apenas uma delas, a *solda de base*, atinge o limiar significativo normalizado. Ainda assim, não podemos desconsiderar os resultados, pois eles só refletem casos isolados, não sendo colocados em conjunto na estrutura do frasco, o que aconteceria com o produto exposto em uma prateleira de supermercado.

Figura 35 - Danos e proporção de danos ocasionado pelo hipoclorito de sódio no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelo fissuramento causado pelo Hipoclorito de Sódio. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão

(B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

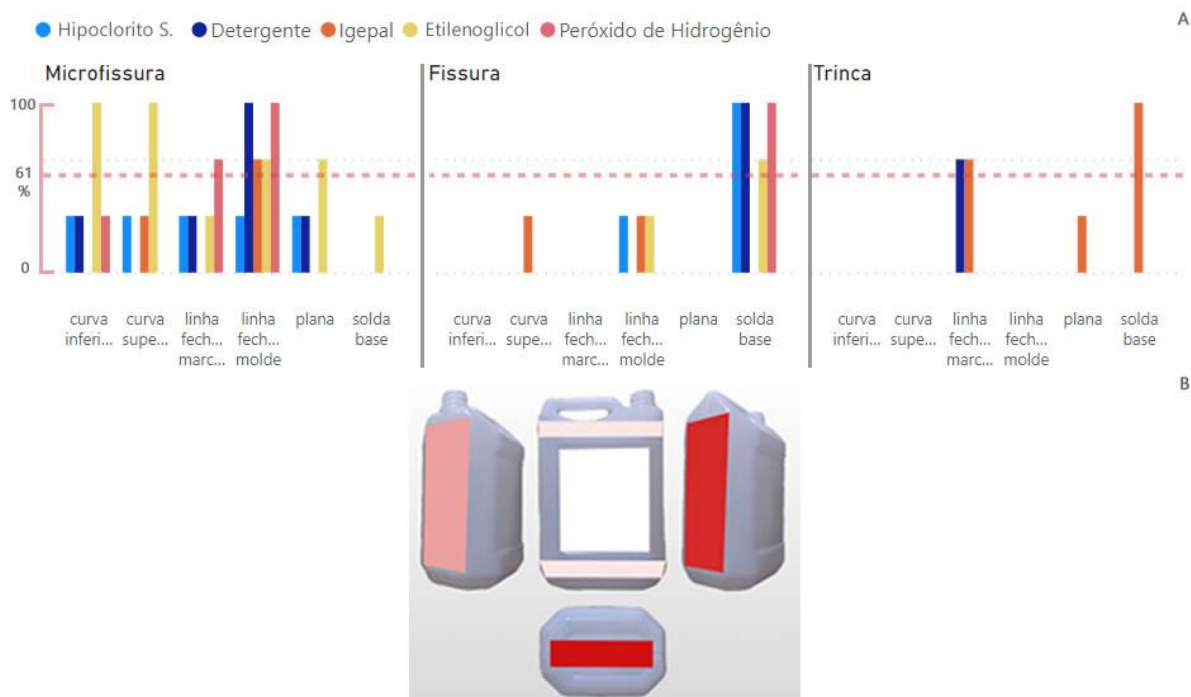
Dito isso, nas primeiras 48 horas ocorreram apenas microfissuras na região da *linha de fechamento marcado* do molde. Em 96 horas essas fissuras alcançaram a região da *linha de fechamento* do molde. Paralelamente a isso, fissuras ocorreram na *solda da base* e na *linha de fechamento* do molde. Até o final do período do experimento, as microfissuras apareceram na parte *plana, curva inferior e superior*. Esses danos somados atingiram 50% das amostras.

5.5 Mapeamento geral de danos

Além da consideração dos danos restrita à tipo de fissuramento e danos ocorridos em cada caso da utilização de fluídos específicos (já discutidas), podemos considerar o somatório geral de danos, visando obter um mapeamento de fragilidades do frasco. Isso permite uma análise ponderada da estrutura do frasco, de maneira fundamentada, aumentando a possibilidade de melhorias assertivas no desenvolvimento de soluções, caso sejam necessárias.

A Figura 36 demonstra todo histórico do comportamento de danos dos fluídos durante toda a análise, detalhando por fluido. Somando-se esse resultado, temos o mapeamento no lado direito da figura, que escurece as regiões mais afetadas, aumentando o gradiente da cor, até chegar na cor vermelha.

Figura 36 - Danos cumulativos e proporção de danos dos fluídos no frasco



O gráfico de barras (A) demonstra a proporção das amostras afetadas pelo fissuramento causado por todos os fluídos. A linha tracejada mostra a média total dos danos nas amostras. Já na imagem do galão (B), podemos conferir como esse acúmulo de dano fica localizado no frasco (quanto mais danos localizados na região, mais a área marcada tende ao vermelho). Fonte: Autoria própria, extraído do dashboard criado para a pesquisa.

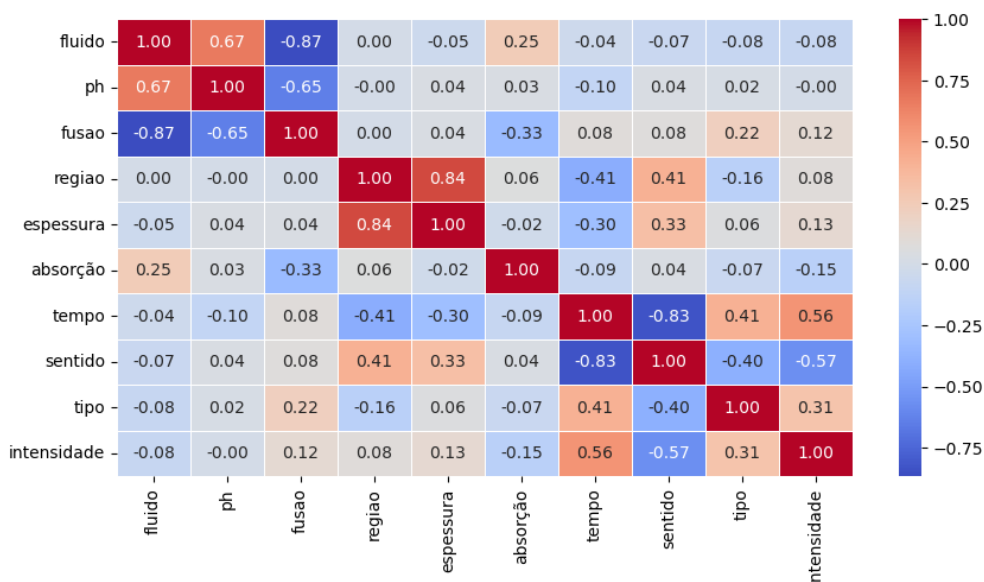
Essas áreas de fechamento do molde, que percorrem todas as laterais do frasco, inclusive a base, são pontos de fragilidade esperados, por isso o destaque deles não é uma surpresa. Em contrapartida, as regiões planas e curvas serem afetadas ao ponto de se destacarem, inclusive algumas pertencendo ao grupo de danos trincas e desenvolvimento rápido (RCP) é surpreendente [53].

Talvez pela área da estrutura do frasco ser maior nessas regiões planas, sujeitando a parede a tensões maiores, maior atrito com movimento do fluido e possibilidades de batidas e choques mecânicos, elas sejam mais suscetíveis ao fissuramento. Uma vez que o polímero utilizado seja adequado, descartando problemas de menor densidade do polímero ou fluidez, uma possível distribuição desigual da parede talvez explique o fenômeno [28,31].

Claro que temos outros fatores que podem agir como vetores para falhas: refrigeração deficiente do frasco soprado; geometria inadequada; design do produto desfavorável; linha de fechamento do molde comprometida, entre outros [28,29,31,56].

É possível ter uma melhor entendimento de como esses vetores se relacionam entre si, através de uma matriz de correlação de Pearson, que pode ser apreciada na Figura 37:

Figura 37 - Matriz de correlação de Pearson das variáveis resultantes das análises



Matriz de correlação de Person que relaciona as variáveis nominais, obtidas através do experimento e análise dos resultados, e suas influências umas nas outras. Fonte: Autoria própria, utilizando a biblioteca Seaborn do Python.

As variáveis selecionadas para compor a matriz são as mais significativas para análise, e consequente entendimento, de como as variáveis influenciam umas as outras. Eles estão detalhadas na Tabela 9:

Tabela 9 - Definição das variáveis da matriz de correlação

Variável	Definição
fluido	Tipo do fluido utilizado no experimento: Igepal, detergente, Etilenoglicol, Peróxido de Hidrogênio e Hipoclorito de Sódio.
ph	Pode ser neutro, alcalino ou ácido.
fusao	Ponto de fusão do fluido. Podendo ser positivo ou negativo.
regiao	Região de onde a amostra foi extraída no frasco.
espessura	Percepção da espessura. Média da medida da espessura parede do corpo de prova < 1 = fina. Se for > 1 = grossa.
absorção	Diferença do cálculo de massa da amostra. Se for positivo, significa que houve alguma absorção. Também é possível não ocorrer nada ou ainda expelir algum fluido.
tempo	Relação de tempo transcorrido até o aparecimento de danos em cada amostra.
sentido	Sentido da fissura em relação ao corpo de prova. Pode ser transversal, longitudinal ou em cruz.
tipo	Tipo da fratura: microfissura, fissura e Trinca.
intensidade	Percepção da intensidade do dano, após a classificação do tensofissuramento: pode ser baixa, média, alta ou completa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cabe destacar que a matriz deve ser interpretada da seguinte forma: valores mais próximos de zero não tem relação ou tem relação fraca. Já valores perto de 1 ou -1 tem relações fortes, positivas ou negativas, respectivamente. Também deve ser compreendido que *correlação não implica, necessariamente, em causalidade*, ou seja, não é possível afirmar que somente através da correlação que determinada variável é a causa de um fato. Dessa maneira, podemos entender esse relacionamento obtendo algumas inferências, explanadas a seguir.

Começando pelas correlações positivas fortes, temos uma correlação significativa de 0,84 entre a espessura da parede do frasco e as regiões, visíveis nos resultados das medições das amostras de cada região, onde as medidas das espessuras são equilibradas. A relação entre o pH e o fluido (0,67) não apresenta nenhuma peculiaridade, uma vez que o pH é determinado pela natureza do produto químico, sendo esperado eles terem uma relação positiva forte.

Quanto as correlações positivas médias, temos uma correlação significativa de 0,56 entre a intensidade da fratura e o tempo, sugerindo que o tempo de exposição pode colaborar com o surgimento de fissuras e suas evoluções. Consoante com essa interpretação, temos a relação entre tipo de fratura e o tempo, com um valor de 0,41. Não é um caso em que uma relação corrobora a outra, porém é um forte indicativo de significância dessa situação. Temos indícios de influência entre o sentido da fissura na região onde ela ocorre (0,41).

Já nas correlações positivas fracas, se destaca a correlação entre o sentido da fissura e a espessura, com 0,33. Isso sugere que determinadas regiões, devido a sua espessura, tendem a ter seu fissuramento em um determinado sentido. Já no caso das variáveis intensidade e tipo de fratura, a relação entre elas faz sentido supondo que é necessário mais energia para que uma falha evolua, então a intensidade da ação do fluido na estrutura do polímero precisa ser maior.

Finalmente, temos uma relação de pouca significância, que sugere que o ponto de fusão dos fluidos está ligado a um tipo de fratura, como se pontos de fusão positivos favorecessem o aparecimento de um determinado tipo de falha. Essas

relações são as mais relevantes, derivadas da análise dos dados do experimento, da análise do *Dashboard* e dos resultados da matriz de correlação de *Pearson*.

6 CONCLUSÕES

Existem muitos trabalhos na literatura acadêmica relacionadas a área de *Stress Cracking* concentrados no fenômeno em si, porém esse trabalho buscou explorar além da fragilidade estrutural de uma embalagem polimérica, apontando eventuais problemas comerciais e econômicos, incluindo a perspectiva do impacto no cotidiano das pessoas.

A análise das diferentes regiões do frasco demonstrou como o mecanismo do tensofissuramento é o mesmo indiferente do fluído, mas a manifestação dele e o comportamento de propagação é particular em regiões planas, curvas ou com emendas. Isso interfere, obviamente, na sua forma de propagação na superfície do polímero, sendo particular em cada caso.

Esse mesmo comportamento característico acaba por refletir, influenciados pelo fluído ao qual a amostra é exposta, manifestações singulares de fissuramento, tornando tênue a linha que separa um fenômeno puramente físico de um motivado por um ataque químico.

A literatura é contraditória na hora de classificar esse fenômeno, é isso ficou claro nos resultados do detergente neutro, visto que causa praticamente a mesma quantidade de danos (em determinadas classificações) nas amostras que um fluído quimicamente agressivo como etilenoglicol e ainda um número maior que o fluído Igepal CO-630. Isso aponta diferenças entre fluidos normatizados e domissanitários em resultados de análises laboratoriais.

Mesmo com divergências entre a classificação do fenômeno, o mecanismo de ação do tensofissuramento (e suas consequências), permanecem o mesmo, ainda que a propagação e gravidade sejam específicas de cada caso, apesar de estar sob mesmas regras.

Ainda assim, mapeamento das regiões e as análises térmicas e químicas do frasco revelaram fragilidades que só seriam importantes pensando na estrutura do frasco, transporte e armazenamento. Se considerarmos outros ataques que o frasco está sujeito, equilibrar a relação entre resistência, durabilidade e reciclabilidade é quase uma arte.

Nas análises ocorreram a predominância do dano do tipo microfissura, que ocorreu em todos os fluídos e indiferente de região. Visto de forma isolada, não seria um problema grave. Mas quando analisado considerando a estrutura de um frasco, o acúmulo desse tipo de dano se torna muito prejudicial.

Nesse contexto, onde as análises laboratoriais e técnicas tradicionais tornam complexo o entendimento de um dado fenômeno (mesmo viabilizando a compreensão no final), auxiliar com uma abordagem utilizando ciência de dados pode descomplicar o entendimento do comportamento do material e do fenômeno causado em determinada situação, as necessidades para a ocorrência, e quaisquer outros requisitos relacionados ou correlacionados. Isso ficou claro na utilização do *Dashboard* criado com os resultados das análises. Graças a isso, foi possível analisar os resultados sob as mais diversas perspectivas e em tempo real, como tipo de dano, região da amostra, tipo de fluído, tempo de exposição, entre outras.

Não obstante, propor uma abordagem alternativa não revoga abordagens tradicionais ou é excludente de forma alguma. A ciência de dados vem para somar e facilitar a interpretação dos resultados, ampliando possibilidades de entendimentos e demonstrações. Possibilita trabalhos conjuntos com grupos distribuídos de maneira facilitada e sem retrabalho. Isso também acaba sendo um facilitador de comunicação entre a academia e o mercado.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em sistemas complexos, *as interações entre as partes são mais importantes que o todo*, pois o conjunto formado pode se comportar de maneiras imprevisíveis, caso cada componente seja analisado individualmente. Regras aparentemente simples podem elevar a complexidade de todo um conjunto, quando somadas, dependendo da natureza das interações entre as partes. O todo acaba sendo algo além da soma entre as partes, se torna o reflexo de como a soma de cada componente reage aos seus pares. ***Quanto mais partes, de diversas naturezas, mais interações, mais diversificadas as regras, ou seja, maior complexidade.***

Por isso, abordagens alternativas que venham facilitar as análises, tornar claro resultados, permitir uma comunicação mais próxima e direta entre a academia e a iniciativa privada é bem-vinda. A ciência de dados possibilita compartilhamento de resultados e replicabilidade de trabalho, de maneira objetiva e com possibilidade de evolução rápida contando com as diversas mãos trabalhando e trocando experiências juntas.

Segundo a opinião do cineasta Scorsese sobre o cinema atual, baseado em uma fórmula que fica sendo repetida, que acaba por matar a arte cinematográfica, podemos considerar os padrões atuais utilizados para se fazer pesquisa como algo confiável, porém demasiadamente rígido. Isso pode limitar o desenvolvimento da pesquisa, aumentando a complexidade (ou retardando) a evolução dela. Por fim, esse trabalho abre uma nova possibilidade de abordagem, mas ainda precisa ser explorada e amadurecida. Então, compartilhar a abordagem vai desenvolver e aprimorar ela, ajudando outros pesquisadores em seus trabalhos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como contribuição para ideias de trabalhos futuros derivados dessa pesquisa, bem como aspirações próprias do autor, sugerem-se os seguintes tópicos:

- Utilizar a abordagem para correlacionar as variáveis de processamento com o *Stress Cracking*.
- Recriar e ampliar as funções do dashboard, utilizando uma linguagem livre como *Python*, desvinculando a necessidade de utilização de plataforma proprietária como o *Microsoft Power BI*, visando proporcionar amplo acesso ao recurso da ferramenta digital.
- Realizar ensaios com outros polímeros termoplásticos e confrontar o resultado do comportamento com os resultados já obtidos.
- Incluir uma funcionalidade de classificação de fissuras através das imagens obtidas através da microscopia digital, utilizando Inteligência Artificial, *Machine Learning* e visão computacional.

9 BIBLIOGRAFIA

1. Brasil. Como se proteger? [Internet]. Ministério da Saúde. 2021 [citado 3 de agosto de 2023]. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/coronavirus/como-se-protoger>
2. Gonçalves RMV, Gorreis T de F, Sordi RM, Souza E, Rodrigues NH. Higiene das mãos em tempos de pandemia. Revista Eletrônica Acervo Enfermagem. 14 de julho de 2021;12:e7944.
3. Brasil. Balança Comercial Preliminar Mensal [Internet]. Ministério da Economia. 2022 [citado 3 de agosto de 2022]. Disponível em: Balança Comercial Preliminar Mensal
4. Twede D, Goddard R. Materiais para embalagens. 2º ed. Blücher E, Canevarolo Jr S V., organizadores. Vol. 1. São Paulo: Blucher; 2010. 1–171 p.
5. Mano EB, Mendes CL. Introdução a polímeros. 2º ed. Vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher Ltda.; 1999. 1–191 p.
6. Alcântara de Oliveira M, Santos Costa M, Aquilma de Souza Alves L, Clementino Cardoso C. Utilização popular de domissanitários e riscos de intoxicação. 2017;3322(83). Disponível em: www.conbracis.com.br
7. Costa CC, Santos ZIG dos, Ueki MM, Almeida LE. BIOCAMPÓSITO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM CASCA DE ARROZ E OXIBIODEGRADANTE ORGÂNICO PARA A PRODUÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental. 2020;9(3).
8. Brasil. SINITOX, dados de intoxicação [Internet]. Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ, SINITOX. 2009 [citado 3 de agosto de 2022]. Disponível em: https://www.incqs.fiocruz.br/index.php?option=com_content&view=article&id=88&Itemid
9. Schvartsman C, Schvartsman S. Acute poisoning in children. J Pediatr (Rio J). 1999;75(SUPPL. 2).

10. Almeida CG de, Xavier FG, Ferrante T, Spinosa H de S. Intoxicações em cães e gatos: uma análise casuística. *Clínica Veterinária* [Internet]. 2007 [citado 3 de agosto de 2022]; Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/001647714>
11. ASTM International. Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics. D1693 [Internet]. 2020;15:1–11. Disponível em: www.astm.org,
12. Rabello MS. Estrutura e propriedades de polímeros. 1º ed. Campina Grande; 2021. 1–269 p.
13. Frangipani MJO. Estudo do tensofissuramento em geomembranas de Polietileno de Alta Densidade utilizadas em aterros de Resíduos [Internet] [Dissertação]. [Porto Alegre]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2018 [citado 29 de agosto de 2022]. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/183280>
14. Singleton CJ, Roche E, Geil PH. Environmental Stress Cracking of Polyethylene. *J Appl Polym Sci*. 1977;21:2319–40.
15. Lavoie FLE, Bueno BS. O Fenômeno de Fissuramento Sob Tensão (Stress Cracking): Mecanismos de Ocorrência e Ensaio em Geomembranas. 2º Simpósio Brasileiro de Jovens Geotécnicos [Internet]. janeiro de 2006 [citado 28 de agosto de 2022];1–6. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303738854_O_Fenomeno_de_Fissuramento_Sob_Tensao_Stress_Cracking_Mecanismos_de_Ocorrencia_e_Ensaio_em_Geomembranas
16. Castilho MDR, Costa KGV da, Torracca JF. A importância do mercado latino-americano e da competição chinesa para o desempenho recente das exportações brasileiras de produtos manufaturados. *Análise Econômica*. 1º de abril de 2019;37(72).
17. Wiltgen F, Comenale W. Fabricação de protótipos para testes experimentais. 2021 [citado 3 de agosto de 2022]; Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/351913807_APRESENTACAO_D_O_ARTIGO_-_AUTOMACAO_INDUSTRIAL_PARA_A_MANUFATURA_AVANCADA_COM_APOIO_DA_ENGENHARIA_DE_SISTEMAS_REQUISITOS_PRESENTA

TION_PAPER_-
_INDUSTRIAL_AUTOMATION_FOR_ADVANCED_MANUFACTURING_SU
PPORTED_

18. ABIPLAST. Perfil 2021: As indústrias de transformação e reciclagem de plásticos no Brasil [Internet]. São Paulo; 2021 [citado 12 de dezembro de 2022]. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/10/Perfil-2021-PT-vs2.pdf>
19. MaxiQuim, PICPlast. 4ª Pesquisa anual de índice de reciclagem no Brasil [Internet]. São Paulo; 2021 [citado 12 de dezembro de 2022]. Disponível em: http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/12/pesquisa_reciclagem_picplast2021.pdf
20. IBGE. Pesquisa Industrial Anual Empresa 2020 - PIA. Pia 2020 [Internet]. [citado 3 de agosto de 2022];39:1–8. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/1719/pia_2020_v39_n1_empresa_informativo.pdf
21. Brasil. Balança comercial tem superávit de US\$ 409 milhões na terceira semana de julho [Internet]. Ministério da Economia. 2022 [citado 31 de outubro de 2022]. Disponível em: <https://www.gov.br/economia/pt-br/assuntos/noticias/2019/07/balanca-comercial-tem-superavit-de-us-409-milhoes-na-terceira-semana-de-julho>
22. Fabris S, Freire MT de A, Reyes FGR. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. Revista Brasileira de Toxicologia [Internet]. 2006 [citado 28 de novembro de 2022];59–70. Disponível em: <file:///C:/Users/Lucasmh/Documents/Mestrado/Mestrado/Plasticpackaging-typesofmaterials-foodcontaminationandlegislationaspects.pdf>
23. Silva TS. Modelo de logística reversa aplicado para embalagens em empresa do setor domissanitário [Internet] [Dissertação]. [Recife]: IFRS Pernambuco; 2018 [citado 29 de novembro de 2022]. Disponível em: <https://repositorio.ifpe.edu.br/xmlui/handle/123456789/98>

24. Secretaria da Saúde. Centro de Informações Toxicológicas do Rio Grande do Sul [Internet]. CIT RS. 2022 [citado 29 de novembro de 2022]. Disponível em: <http://www.cit.rs.gov.br/>
25. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 336. 22 de Julho Brasil: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1999/res0336_22_07_1999.html; 1999.
26. Santos ASF, Agnelli JAM, Manrich S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros*. dezembro de 2004;14(5):307–12.
27. Silva CO, Santos GM, Silva LN. A degradação ambiental causada pelo descarte inadequado das embalagens plásticas: Estudo de Caso. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. 13 de agosto de 2013;13(13).
28. Machado JFA, Harada J. Tecnologia de moldagem por sopro: injeção e extrusão: plásticos . 01 ed. Vol. 01. São Paulo: Artliber Editora Ltda.; 2015. 01–208 p.
29. Costa HM da, Ramos VD, Andrade MC de, Nunes P da SRQ. Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). *Polímeros*. 19 de janeiro de 2016;26(spe):75–81.
30. Mancini SD, Nogueira AR, Kagohara DA, Schwartzman JAS, Mattos T de, Rosa AH. Influência do tipo de coleta (comum ou seletiva) na reciclagem de filmes de poliolefinas pós-consumo. *Polímeros* [Internet]. 2008 [citado 4 de dezembro de 2022];18(4):289–96. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/svC3TyQjhWT3JdtgPH9fS8y/?format=html&lang=pt>
31. Nunes E de CD, dos Santos LJ. Termoplásticos: estruturas, propriedades e aplicações. 01 ed. Vol. 01. São Paulo: Saraiva; 2015. 01–168 p.
32. Vasile C, Pascu M. Practical Guide to Polyethylene [Internet]. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited; 2005. Disponível em: <http://www.rapra.net>
33. Canevarolo Jr SV. Ciência dos polímeros. 2º ed. Salmeron MAA, Eckersdorff MAM, organizadores. São Paulo: Artliber Editora Ltda.; 2006. 1–282 p.

34. Mainka CP. Influência dos parâmetros moleculares nas propriedades do Polietileno de Alta Densidade [Internet] [Dissertação]. [Porto Alegre]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2018 [citado 29 de agosto de 2022]. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/198245>
35. Coutinho FMB, Mello IL, Santa Maria LC de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros [Internet]. janeiro de 2003 [citado 21 de fevereiro de 2023];01–13. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/vzPmcF9tLYGRPvK67CnWj9S/abstract/?lang=pt>
36. Ferreira RLR, Santana RMC. Estudo comparativo da influência da razão de sopro nas propriedades de filmes tubulares de PEBD e PEAD. Polímeros [Internet]. fevereiro de 2015 [citado 28 de fevereiro de 2023];25(1):83–93. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/Lkqxxs3hMr7q4GYpGJGkNYB/?lang=pt>
37. PUC R de J. Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações. Em: Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações [Internet]. 2022 [citado 22 de abril de 2023]. p. 25–42. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11035/11035_3.PDF
38. Queiroz G de C. Resistência dos polietilenos ao stress cracking ambiental (ESC - environmental stress cracking) [Internet]. 2006 jan [citado 22 de abril de 2023]. Disponível em: https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v18n1/v18n1_artigo3.pdf
39. Peres FM. Desenvolvimento de métodos alternativos para a avaliação da resistência à fratura por fluência de resinas de polietileno utilizadas para a extrusão de tubos de água. [Dissertação]. [São Paulo]: Universidade de São Paulo; 2005.
40. Cortinove F. Braskem Rigeo: A evolução dos grades bimodais para produção de embalagens para produtos químicos e agroquímicos [Internet]. Braskem - Technical Service. 2023 [citado 22 de abril de 2023]. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/technical-service/tsd-detalle-noticia/braskem->

rigeo-a-evolucao-dos-grades-bimodais-para-producao-de-embalagens-para-produtos-quimicos-e-agroquimicos

41. Callister Jr WD, Rethwisch DG. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 9º ed. Vol. 1. Rio de Janeiro: LTC; 2014. 1–910 p.
42. Zehnder AT. *Fracture Mechanics* [Internet]. Vol. 62. Dordrecht: Springer Netherlands; 2012 [citado 23 de abril de 2023]. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-007-2595-9>
43. Wang CH. *Introduction to Fracture Mechanics*. DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory [Internet]. junho de 1996 [citado 23 de abril de 2023];1–82. Disponível em: <http://www.dsto.defence.gov.au/publications/1880/DSTO-GD-0103.pdf>
44. Truesdell C, Noll W. *The non-linear field theories of mechanics*. 3º ed. Antman SS, organizador. New York: Springer-Verlag; 2004.
45. da Silva HGA, Neto EAR, Esteves PDB, Paz JVTR, Neto LD de C, Domingos M da S, et al. Caracterização de fraturas frágil e dúctil em microscopia eletrônica de varredura (MEV). *REVISTA MILITAR DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA* [Internet]. 2017 [citado 30 de novembro de 2022];5–7. Disponível em: https://rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT_ed_especial_web_2017/PICM_2017-A2.pdf
46. Barbosa de Souza V, Aguiar Cerqueira N, Nery S. Estudo do comportamento de uma trinca utilizando conceitos da mecânica da fratura. *REINPEC* [Internet]. 5 de maio de 2015 [citado 3 de outubro de 2022];1(1):100–13. Disponível em: <http://reinpeconline.com.br/index.php/reinpec/article/view/57>
47. Hirsch T. Polyethylene: Structural Characteristics, Properties and Applications. *Polymer Reviews*. 2011;51(3):197–216.
48. Kraan M van der, Nijhof A. Fracture behavior of high-density polyethylene (HDPE). *Polym Test*. 2005;24(5):664–71.
49. Hanley T, McNally G. *Polymer Fracture: Fractography and Mechanisms*. *Polymer Science and Engineering*. 1991;31(11):723–35.
50. ABNT. *Impermeabilização* [Internet]. NBR 9575. Rio de Janeiro; 2003 out. Disponível em: www.abnt.org.br

51. Andena L, Castellani L, Castiglioni A, Mendogni A, Rink M, Sacchetti F. Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. *Eng Fract Mech* [Internet]. março de 2013 [citado 6 de março de 2023];101:33–46. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/236985816_Determination_of_environmental_stress_cracking_resistance_of_polymers_Effects_of_loading_history_and_testing_configuration
52. Contino M, Andena L, Rink M. Environmental stress cracking of high-density polyethylene under plane stress conditions. *Eng Fract Mech* [Internet]. janeiro de 2021 [citado 29 de maio de 2023];241:107422. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794420309966?via%3Dihub>
53. Almomani A, Mourad AHI, Deveci S, Wee JW, Choi BH. Recent advances in slow crack growth modeling of polyethylene materials. *Mater Des* [Internet]. março de 2023 [citado 29 de maio de 2023];227:111720. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Recent-advances-in-slow-crack-growth-modeling-of-Almomani-Mourad/b66a3f2648915ffce3e1407510edbe9e8055fc89>
54. Haward RN, Brough I. The fracture surfaces of polystyrenes having different molecular weights. *Polymer (Guildf)* [Internet]. janeiro de 1969 [citado 29 de maio de 2023];10:724–36. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386169901001?via%3Dihub>
55. Reding FP, Walter ER. An electron microscope study of the growth and structure of spherulites in polyethylene. *Journal of Polymer Science* [Internet]. julho de 1959 [citado 29 de maio de 2023];38(133):141–55. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1959.1203813313>
56. Isaksen RA, Newman S, Clark RJ. Mechanism of environmental stress cracking in linear polyethylene. *J Appl Polym Sci* [Internet]. março de 1963 [citado 29 de maio de 2023];7(2):515–31. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Mechanism-of-environmental-stress->

cracking-in-Isaksen-

Newman/91a7f2b21c5f747c1f35fe33c5cc0528e97d4d7b

57. Scheirs J. Compositional and failure analysis of polymers: a practical approach. John Wiley & Sons; 2000.
58. Haward RN, Owen D. The detergent stress-cracking of polyethylene. Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences [Internet]. 4 de fevereiro de 1977 [citado 29 de maio de 2023];352(1671):505–21. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1977.0013>
59. Reddy D V, Butul B. A comprehensive literature review of liner failures and longevity [Internet]. 1999 [citado 25 de abril de 2023]. Disponível em: https://archive.epa.gov/region5/waste/clintonlandfill/web/pdf/cl_044.pdf
60. Jansen JA. Environment Stress Cracking - The plastic killer. ADVANCED MATERIALS & PROCESSE [Internet]. 2004 [citado 29 de maio de 2023];50–3. Disponível em: https://madisongroup.com/wp-content/uploads/2022/09/Janse_ASM_ESC_TMG2011.pdf
61. Hallmann LM, Francisquetti EL, Santana RMC. Influência do tipo de agente tensoativo no tensofissuramento em frascos soprados de PEAD. Em 2022 [citado 22 de novembro de 2022]. p. 1–5. Disponível em: <https://www.monferrer.com.br/METALLUM/CBECIMat2022/PROGRAMA-AF.pdf>
62. Munson BR, Young DF, Okiishi TH. Fundamentos da mecânica dos fluídos. 4ª Edição. Vol. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA.; 2004.
63. Chatsonic, Chatgpt. “O que são fluídos e agentes molhantes? Quais suas características?” [Internet]. Writesonic, Openai. 2023 [citado 15 de março de 2023]. Disponível em: <https://chat.openai.com/chat>
64. Chatsonic, Chatgpt. “Descreva o que é o Igepal co-630 e quais as diferenças entre o igeal co-630 e o igeal ca-630” [Internet]. Writesonic, Openai. 2023 [citado 13 de março de 2023]. Disponível em: <https://chat.openai.com/chat>
65. Aldrich S. IGEPAL CO-630 [Internet]. 2021 [citado 27 de fevereiro de 2023]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/542334>

66. Sinha S, Field JJ, Miller JH. Use of substitute Nonidet P-40 nonionic detergents in intracellular tubulin polymerization assays for screening of microtubule targeting agents. *Biochemistry and Cell Biology* [Internet]. junho de 2017 [citado 27 de fevereiro de 2023];95(3):379–84. Disponível em: <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/bcb-2016-0141>
67. Intertlab. Igepal Co 630 (Similar Monidet P40) [Internet]. [citado 27 de fevereiro de 2023]. Disponível em: <https://www.interlabdist.com.br/produto/igepal-co-630similar-monidet-p40/>
68. Carbon & Chemicals. Monoetilenoglicol(MEG) [Internet]. 2023 [citado 28 de fevereiro de 2023]. Disponível em: <https://www.carbonchemicals.com.br/linha-de-produtos/linha-industrial/monoetilenoglicol-meg/>
69. Rauter. Monoetilenoglicol ficha técnica [Internet]. 2021 [citado 27 de fevereiro de 2023]. p. 1–2. Disponível em: <https://www.rauter.com.br/wp-content/uploads/2021/06/MONOETILENOGLICOL---FICHA-TECNICA-133-REV-00.docx.pdf>
70. Avanzi. Hipoclorito de Sódio [Internet]. FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ . 2013 [citado 1º de março de 2023]. Disponível em: <https://avanziquimica.com.br/wp-content/uploads/2019/06/hipoclorito-de-sódio.pdf>
71. de Moraes BCQ, Uchikawa GK. Avaliação do desempenho de detergentes para limpeza: validação de uma proposta. *Acta Paulista de Enfermagem* [Internet]. 20 de janeiro de 2023 [citado 2 de março de 2023];36. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ape/a/symtR4DFfSZqtNb7K4BYzbx/?lang=pt>
72. Costa RN. DEX-100 ABC Detergente Neutro [Internet]. FISPQ ABC Industrial. 2017 [citado 5 de março de 2023]. Disponível em: http://www.abc-itaperuna.com.br/site/upload/downloads/20180321091053_898897.pdf
73. Dias DL. Detergentes [Internet]. Manual da Química. 2023 [citado 5 de março de 2023]. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-ambiental/detergentes.htm>
74. Mattos IL de, Shiraishi KA, Braz AD, Fernandes JR. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Quim Nova* [Internet]. maio de 2003 [citado 26

- de fevereiro de 2023];26(3):373–80. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/pmvCvdFd9h5GtX5SBS4ZdgH/?lang=pt>
- 75.** Knaflic CN. *Storytelling com dados: Um guia sobre visualização*. 1º ed. Tornello J, Vieira A, organizadores. Vol. 1. Rio de Janeiro: Alta Books; 2018. 01–236 p.
- 76.** dos Santos ACOG. *Organização de um data warehouse clinico* [Internet] [Dissertação]. [Rio de Janeiro]: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2001 [citado 10 de abril de 2023]. Disponível em: <https://www.cos.ufrj.br/uploadfile/publicacao/848.pdf>
- 77.** Brito A da C, Tenorio MB. Habilidades primárias para trabalhar com ciência de dados e big data. *Revista Alomorfia* [Internet]. 2019 [citado 10 de abril de 2023];3:01–12. Disponível em: <https://www.alomorfia.com.br/index.php/alomorfia/article/view/10/6>
- 78.** Provost F, Fawcett T. *Data Science para Negócios*. 1º ed. Boscato M, Vieira A, organizadores. Vol. 1. Rio de Janeiro: Alta Books; 2016. 1–408 p.
- 79.** de França GE, da Silveira TIM, Roberto FL, Pereira LN, Lima SDG de M, Silva H de FN. Aplicação de Storytelling na Gestão do Conhecimento: revisão sistemática de literatura. *Revista Ibero-Americana De Ciência Da Informação* [Internet]. 28 de outubro de 2021 [citado 11 de abril de 2023];968–88. Disponível em: <https://periodicos.unb.br/index.php/RICI/article/view/37842>
- 80.** Rodrigues AA, Dias GA. Estudos sobre visualização de dados científicos no contexto da Data Science e do Big Data. *Pesquisa Brasileira em Ciência da Informação e Biblioteconomia (PBCIB)* [Internet]. 30 de junho de 2017 [citado 12 de abril de 2023];219–28. Disponível em: <https://pbcib.com/index.php/pbcib/article/view/34774/>
- 81.** Silva AR. Storytelling com dados: proposta de visualização de dados de pesquisa científica . *Ciência da Informação Express* [Internet]. 15 de setembro de 2022 [citado 11 de abril de 2023];1–4. Disponível em: <http://cienciainformacaoexpress.ufla.br/index.php/revista/article/view/58>
- 82.** Farias E. *Storytelling de dados: contando histórias com Dashboards* [Internet] [Trabalho conclusão de curso]. [Palhoça]: Universidade do Sul de Santa

- Catarina; 2020 [citado 11 de abril de 2023]. Disponível em: <https://repositorio.animaeducacao.com.br/handle/ANIMA/16807>
83. Wheelan C. Estatística: o que é, para que serve, como funciona. 1º ed. Rio de Janeiro: Editora Schwarcz S.A.; 2016. 1–325 p.
 84. Bruce P, Bruce A. Estatística prática para cientistas de dados. 1º ed. Ferraz L, organizador. Vol. 1. Rio de Janeiro: Alta Books - O'Reilly; 2019.
 85. Cordeiro DF, Limiro RM, Santana A, Freitas EN de A, da Silva NR. Otimização e visualização de dados com python: um estudo de caso de roteamento de veículos. Em: Simpósio de Engenharia de Produção [Internet]. Catalão: Universidade Federal de Catalão; 2022 [citado 13 de abril de 2023]. p. 1–10. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Douglas-Cordeiro-2/publication/364197801_Otimizacao_e_visualizacao_de_dados_com_python_um_estudo_de_caso_de_roteamento_de_veiculos/links/633eaa9cff870c55ce06695d/Otimizacao-e-visualizacao-de-dados-com-python-um-estudo-de-caso-de-roteamento-de-veiculos.pdf
 86. Salim R, Dias AFS, França JBS, Lage BB, Borges MRS. O Uso de Storytelling para Apoiar o Compartilhamento de Conhecimento. Em: Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Sistemas Colaborativos (SBSC 2016) [Internet]. Sociedade Brasileira de Computação - SBC; 2016 [citado 13 de abril de 2023]. p. 1593–606. Disponível em: <https://sol.sbc.org.br/index.php/sbsc/article/view/9512>
 87. Brath R, Peters M. Dashboard design: why design is important. DM Review Online [Internet]. 15 de outubro de 2004 [citado 16 de abril de 2023];1–4. Disponível em: http://cs.furman.edu/~pbatchelor/csc105/articles/TUN_DM_ONLINE.pdf
 88. Meirelles I. Visualizing data: new pedagogical challenges. Em: Selected Readings of the 4th Information Design International Conference [Internet]. 2011 [citado 20 de abril de 2023]. Disponível em: https://isabelmeirelles.com/pdfs/isabel_SR4-2010.pdf
 89. Hallmann LM, Francisquetti EL, Santana RMC. Avaliação do tensofissuramento em frascos soprados de PEAD com fluídos domissanitários. Em: 24 Cbecimat [Internet]. Águas de Lindóia; 2022 [citado

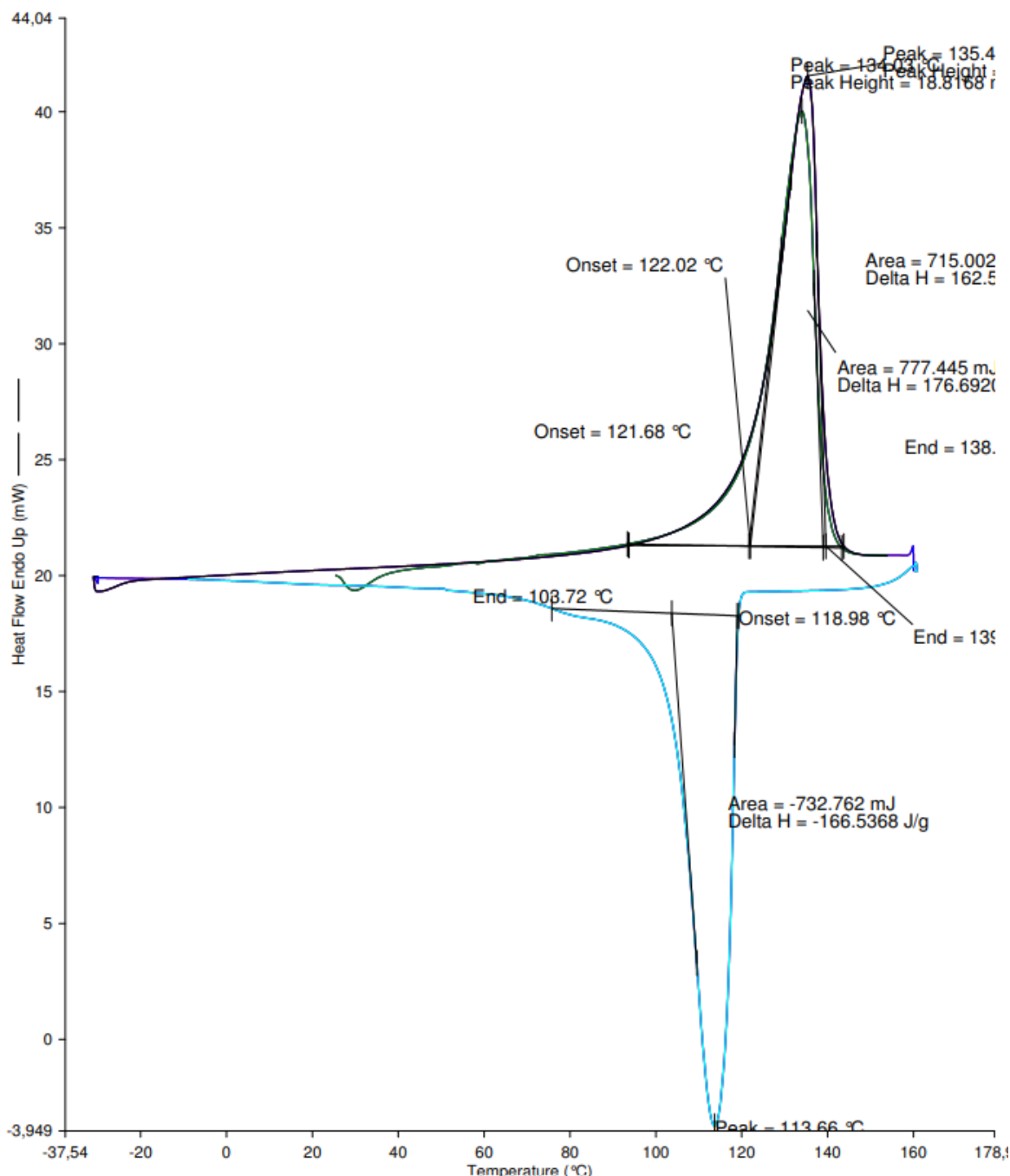
- 8 de maio de 2023]. Disponível em: <https://www.monferrer.com.br/METALLUM/CBECIMat2022/PROGRAMA-AF.pdf>
90. Cairo A. El arte funcional: infografía y visualización de información. 1º ed. Prado LG, organizador. Vol. 1. Madrid: Alamut; 2011. 1–248 p.
 91. Boucheron B, Tagliaferri L. Machine learning projects. 1º ed. Hogan B, Drake M, organizadores. Vol. 1. New York: Digital Ocean; 2022. 1–135 p.
 92. Rossum G van. Python. 2022.
 93. Chambers J. The R Project for Statistical Computing. 2022.
 94. Microsoft. Power BI [Internet]. 2022 [citado 22 de abril de 2023]. Disponível em: <https://powerbi.microsoft.com/en-au/>
 95. IBM. SPSS Statistics [Internet]. 2022 [citado 22 de abril de 2023]. Disponível em: <https://www.ibm.com/br-pt/products/spss-statistics/resources>
 96. StatSoft Europe. TIBCO Data Science / Statistica [Internet]. 2022 [citado 22 de abril de 2023]. Disponível em: <https://www.statistica.com/en/software/tibco-data-science/-/tibco-statistica>
 97. Atli A, Noyel JP, Hajjar A, Antouly K, Lemaire E, Simon S. Exploring the mechanical performance of BaTiO₃ filled HDPE nanocomposites: A comparative study of the experimental and numerical approaches. *Polymer (Guildf)*. 21 de julho de 2022;254.
 98. De Abreu V, Osswald T, Candal M V. Efecto de la temperatura en la degradación de polímeros durante su tiempo de residencia en extrusora [Internet]. Vol. 6, Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014 [citado 20 de agosto de 2023]. Disponível em: www.rlmm.org
 99. Montoya-Ospina MC, Verhoogt H, Ordner M, Tan X, Osswald TA. Effect of cross-linking on the mechanical properties, degree of crystallinity and thermal stability of polyethylene vitrimers. *Polym Eng Sci*. 1º de dezembro de 2022;62(12):4203–13.
 100. Oliveira ADB, Freitas DMG, Araújo JP, Cavalcanti SN, Câmara DS, Agrawal P, et al. HDPE/LLDPE blends: rheological, thermal, and mechanical properties. *Materials Research Innovations*. 28 de julho de 2020;24(5):289–94.

101. De Paoli MA. DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS. 2º ed. Andrade JC de, organizador. Vol. 2. São Paulo: Chemkeys; 2008.
102. Odian G. PRINCIPLES OF POLYMERIZATION [Internet]. 4 edition. New York: Wiley-Interscience; 2004 [citado 21 de junho de 2023]. Disponível em: <https://unpa.edu.mx/~aramirez/Principles%20of%20polymerization.pdf>
103. Koduru HK, Scaramuzza N, Marinov Y. Optical properties of multi-layers structured PEO/PVP solid polymer membranes doped with sodium perchlorate. Em: Journal of Physics: Conference Series. Institute of Physics; 2023.
104. Li K, Tang B, Zhang W, Shi Z, Tu X, Li K, et al. Formation Mechanism of Bleaching Damage for a Biopolymer: Differences between Sodium Hypochlorite and Hydrogen Peroxide Bleaching Methods for Shellac. ACS Omega. 8 de setembro de 2020;5(35):22551–9.
105. Faia CCM. Determinação de componentes de tintas através de FTIR. Porto; 2018 mar.
106. Machado R, González M, González J. Estado del arte sobre la mecánica de fractura en tuberías de polietilenos de alta densidad(PEAD). Revista UIS Ingenierías [Internet]. 14 de agosto de 2019 [citado 3 de outubro de 2022];18(4):81–92. Disponível em: <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistausingenierias/article/view/8946>

APÊNDICES

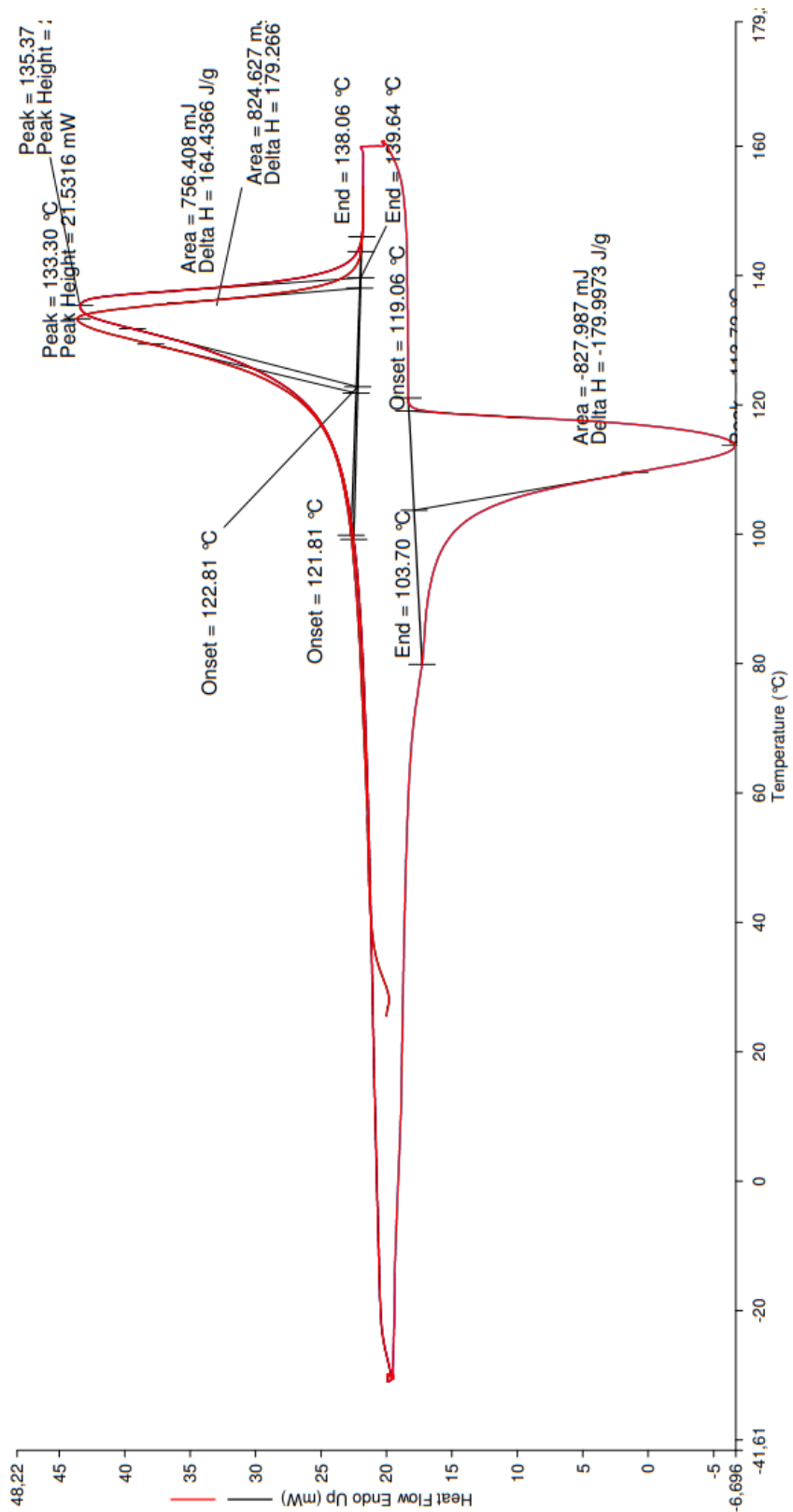
APÊNDICE A – DSC PEAD PURO

Filename: C:\Users\1332290\...\FPEAD_LUCAS-130723.d6d
 Operator ID:
 Sample ID: FPEAD_LUCAS-130723
 Sample Weight: 4.400 mg
 Comment:



APÊNDICE B – DSC PEAD IGEPAL

Filename: C:\Users\1...\FPEAD_IGEPAL_LUCAS-130723.d6d
 Operator ID: FPEAD_IGEPAL_LUCAS-130723
 Sample ID: FPEAD_IGEPAL_LUCAS-130723
 Sample Weight: 4.600 mg
 Comment:

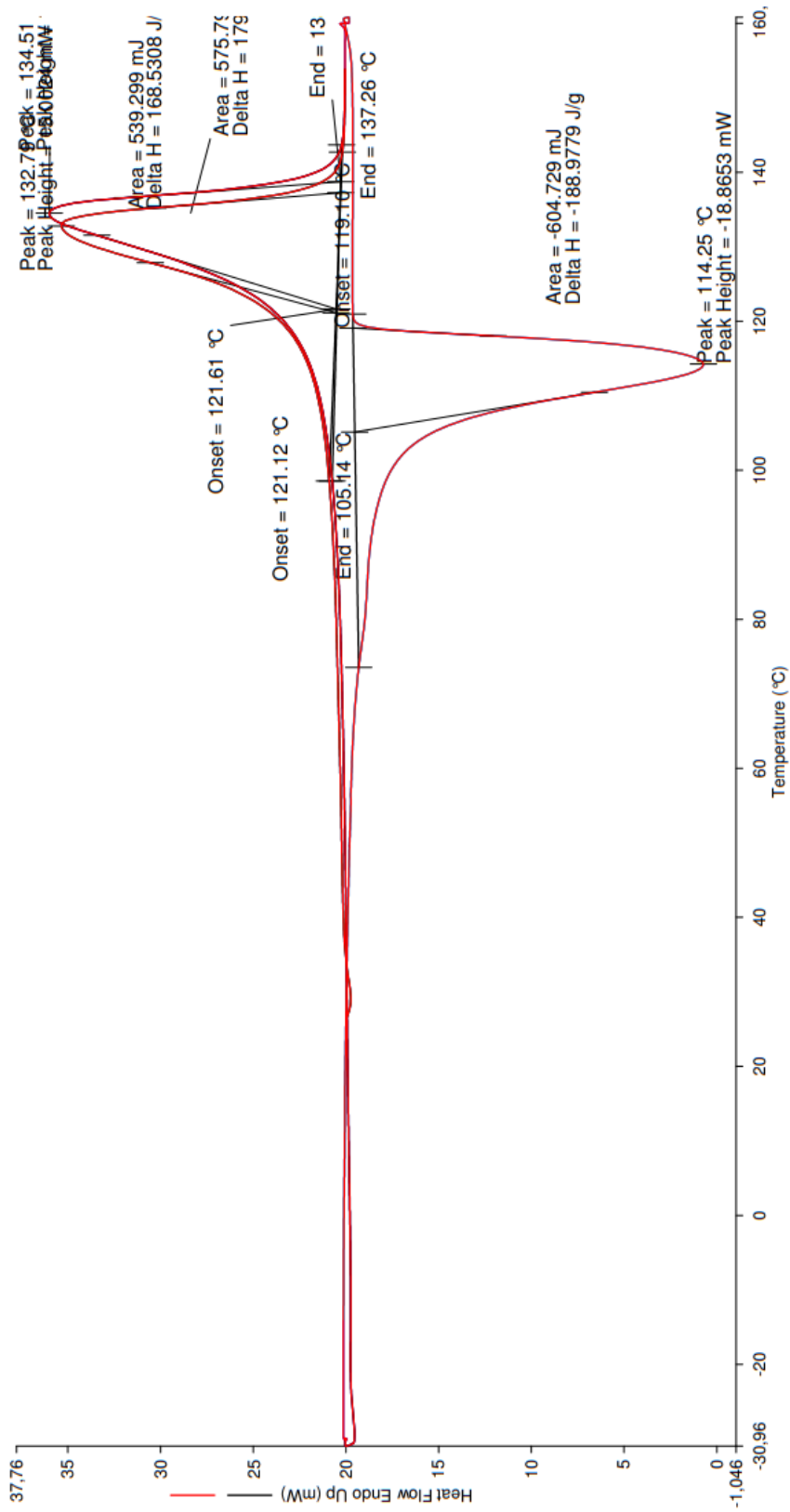


21/07/2023 15:36:25

- 1) Heat from 30.00°C to 160.00°C at 20.00°C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 160.00°C
- 3) Cool from 160.00°C to -30.00°C at 20.00°C/min
- 4) Hold for 10.0 min at -30.00°C
- 5) Heat from -30.00°C to 160.00°C at 20.00°C/min

APÊNDICE C – DSC PEAD ETILENOGLICOL

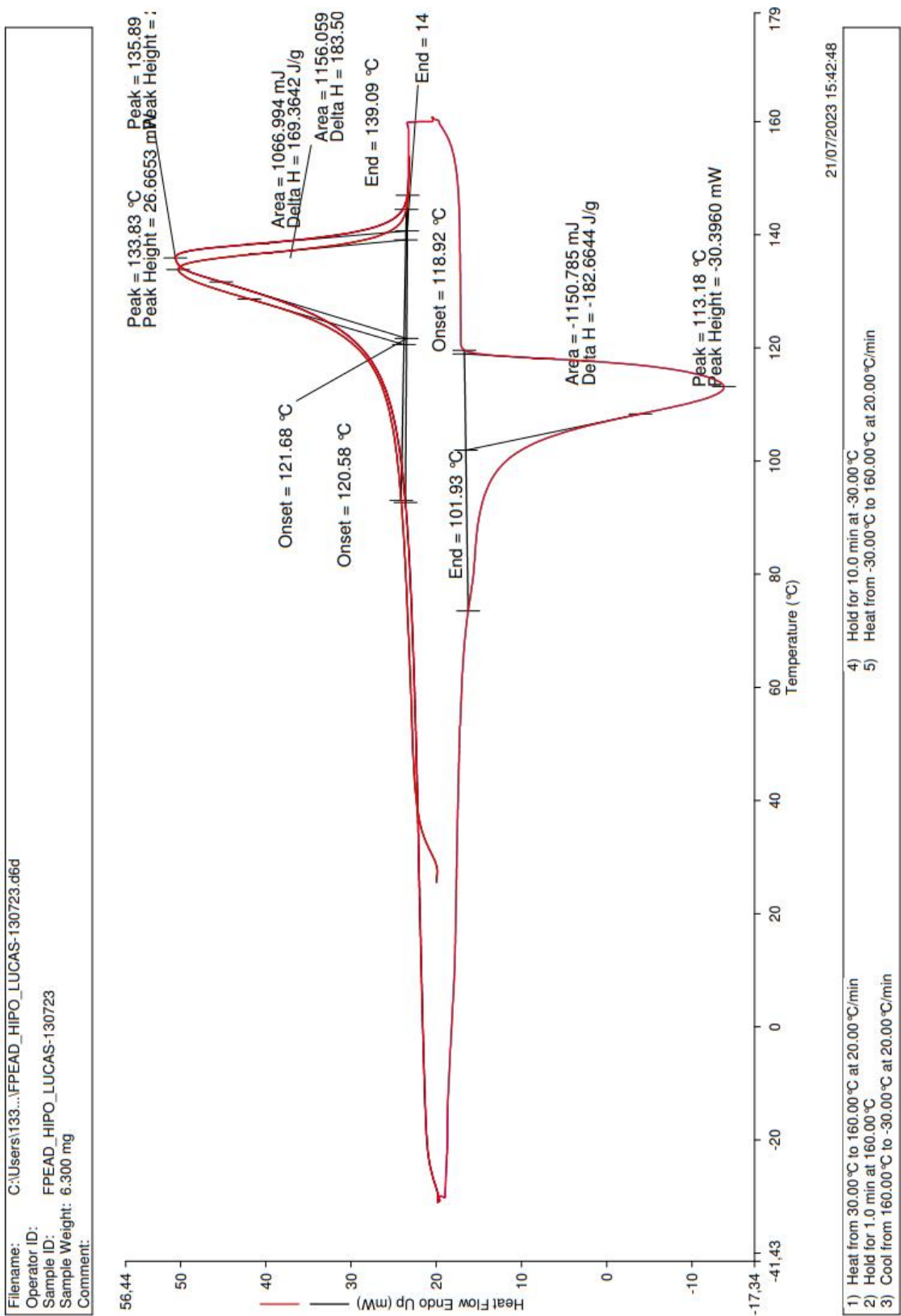
Filename: C:\Users\133...\FPEAD_MONO_LUCAS-130723.dfd
 Operator ID: FPEAD_MONO_LUCAS-130723
 Sample ID: FPEAD_MONO_LUCAS-130723
 Sample Weight: 3.200 mg
 Comment:



21/07/2023 15:39:48

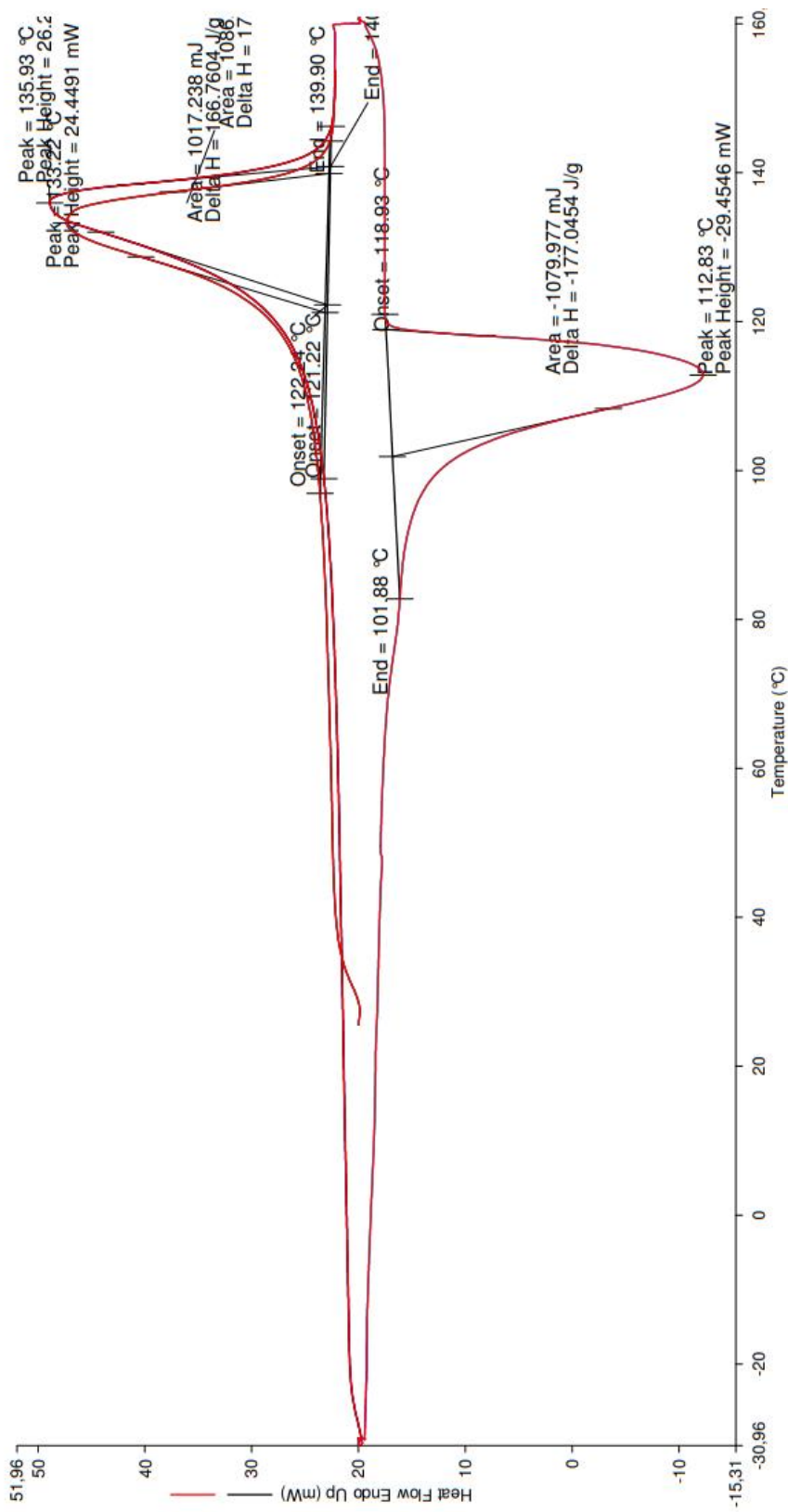
- 1) Heat from 30.00 °C to 160.00 °C at 20.00 °C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 160.00 °C
- 3) Cool from 160.00 °C to -30.00 °C at 20.00 °C/min
- 4) Hold for 10.0 min at -30.00 °C
- 5) Heat from -30.00 °C to 160.00 °C at 20.00 °C/min

APÊNDICE D – DSC PEAD HIPOCLORITO DE SÓDIO



APÊNDICE E – DSC PEAD DETERGENTE

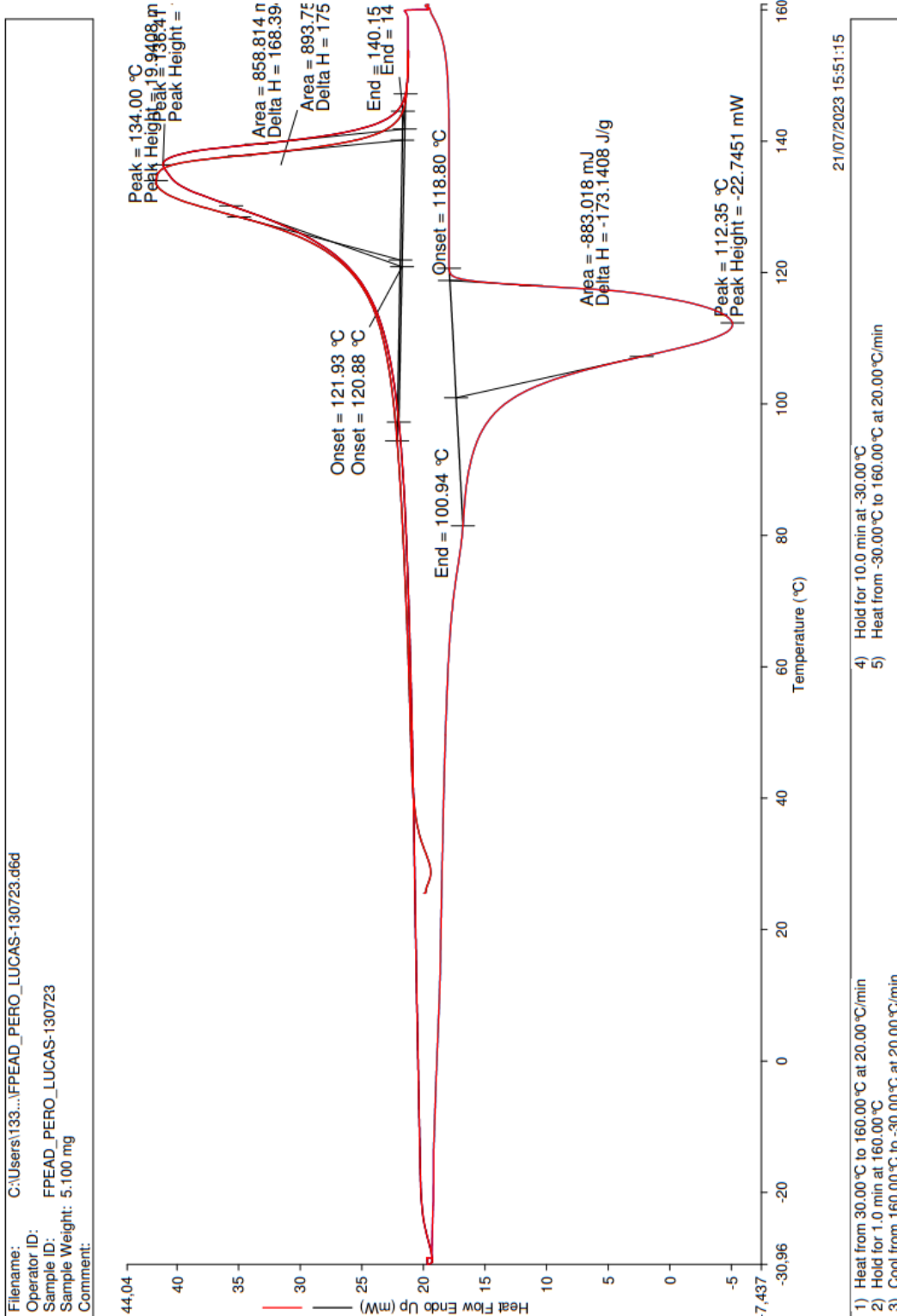
Filename: C:\Users\1332...FPEAD_DET_LUCAS-130723.d6d
 Operator ID: FPEAD_DET_LUCAS-130723
 Sample ID: FPEAD_DET_LUCAS-130723
 Sample Weight: 6.100 mg
 Comment:



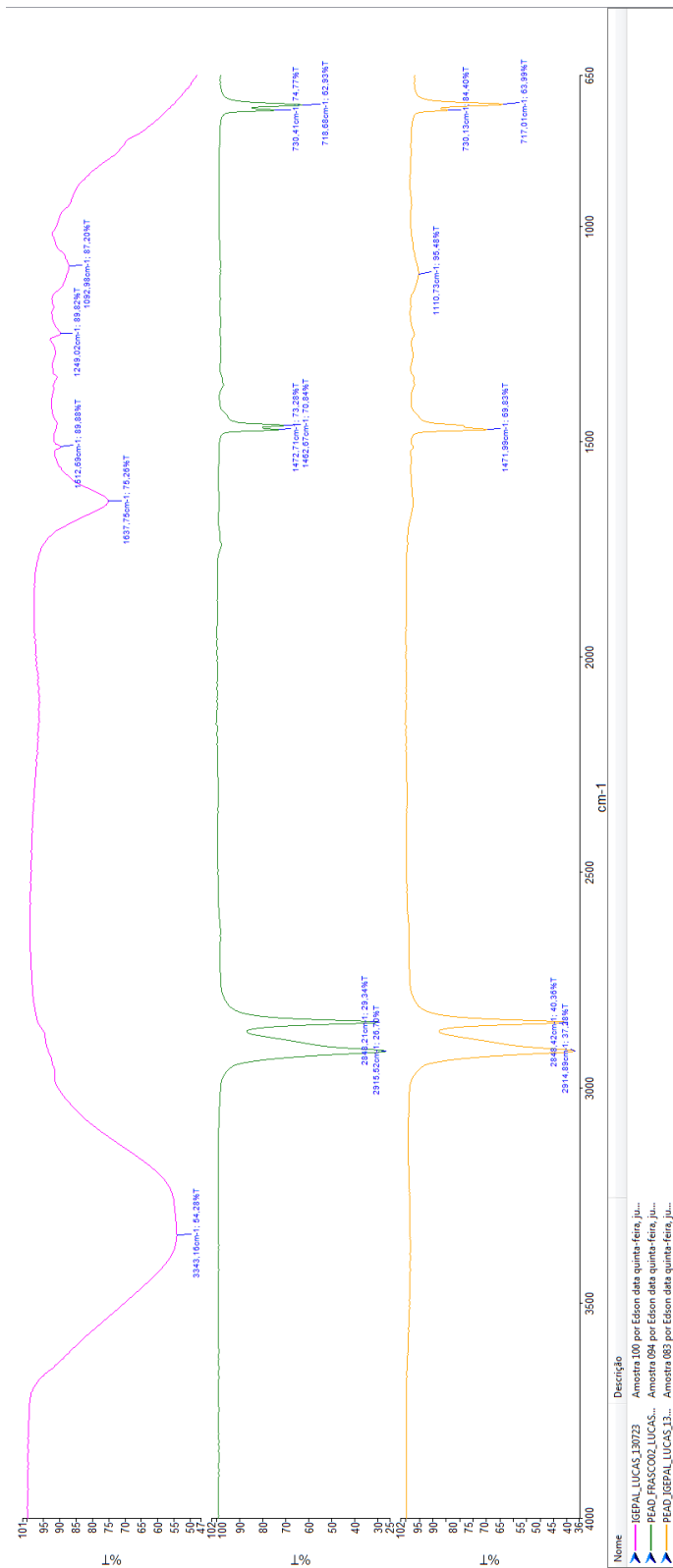
21/07/2023 15:47:25

- 1) Heat from 30.00 °C to 160.00 °C at 20.00 °C/min
- 2) Hold for 1.0 min at 160.00 °C
- 3) Cool from 160.00 °C to -30.00 °C at 20.00 °C/min
- 4) Hold for 10.0 min at -30.00 °C
- 5) Heat from -30.00 °C to 160.00 °C at 20.00 °C/min

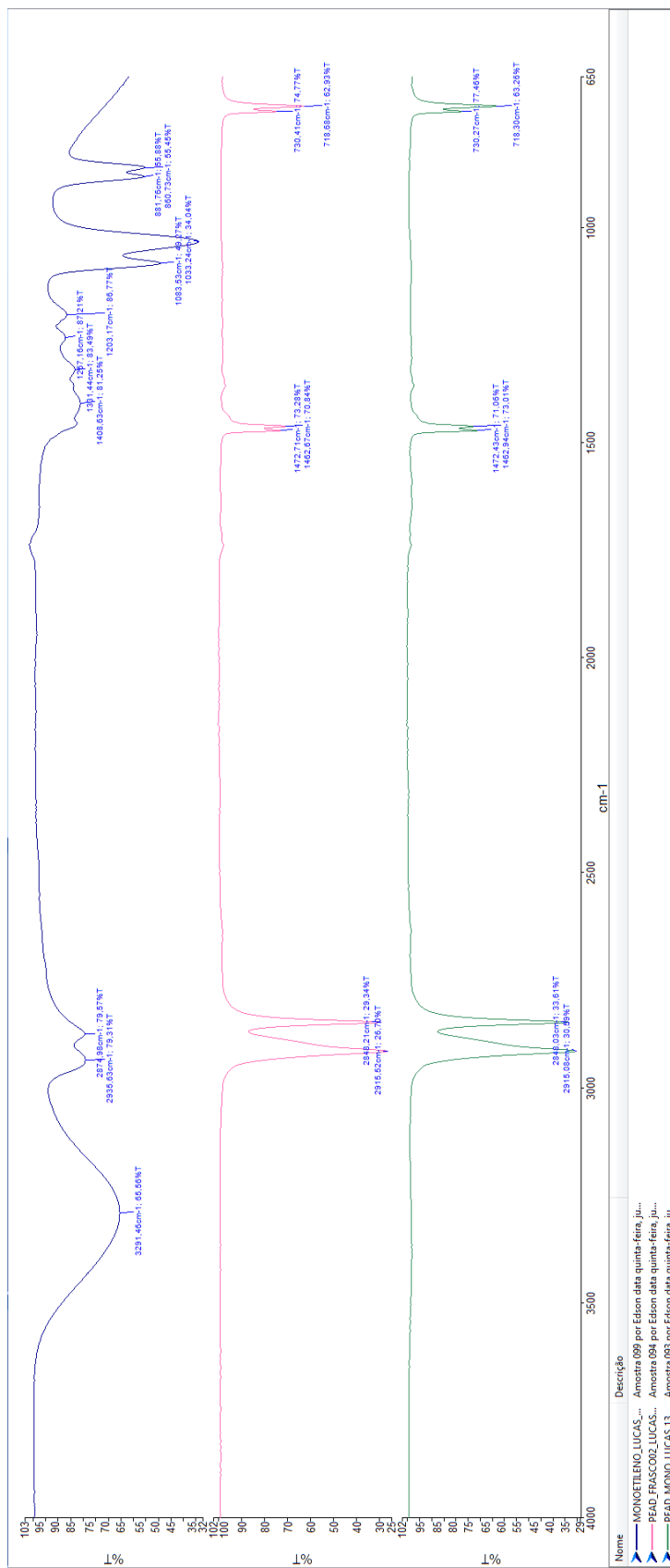
APÊNDICE F – DSC PEAD PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



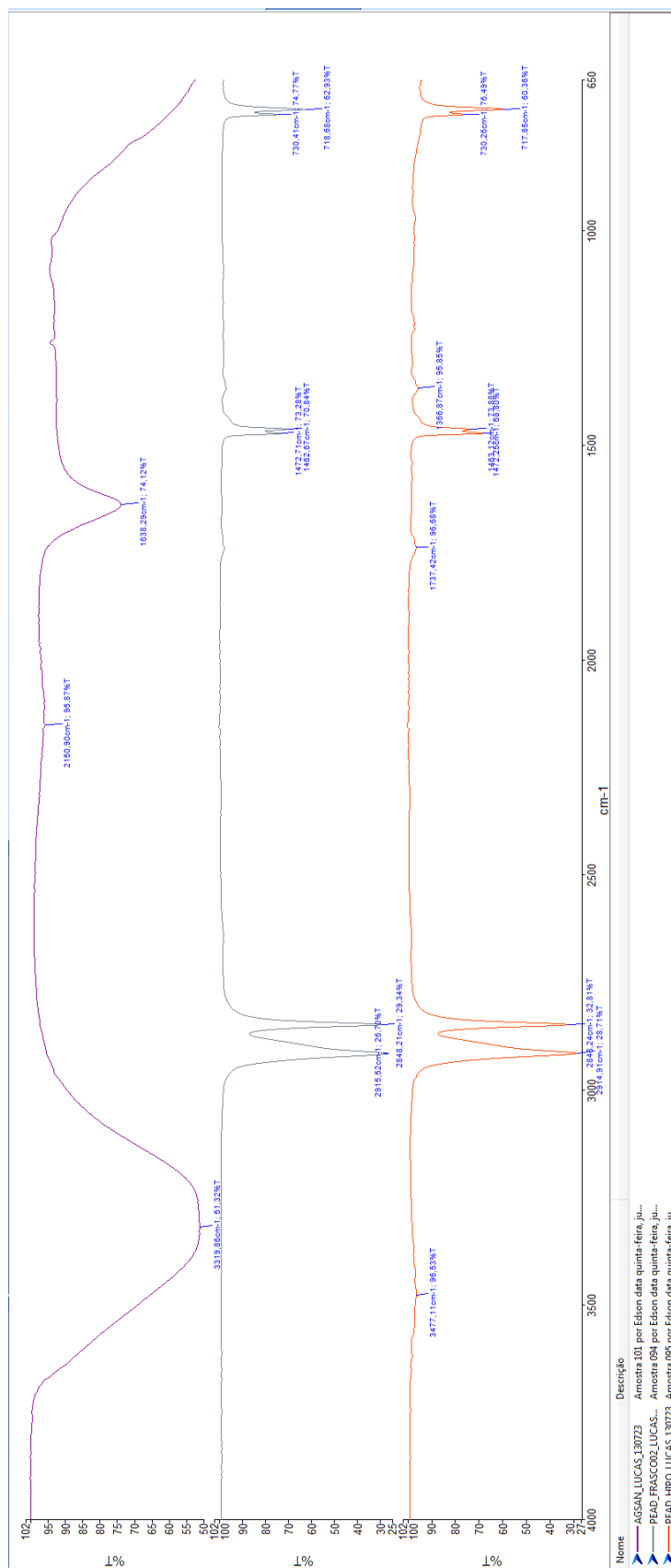
APÊNDICE G – FTIR IGEPAL



APÊNDICE H – FTIR ETILENOGLICOL

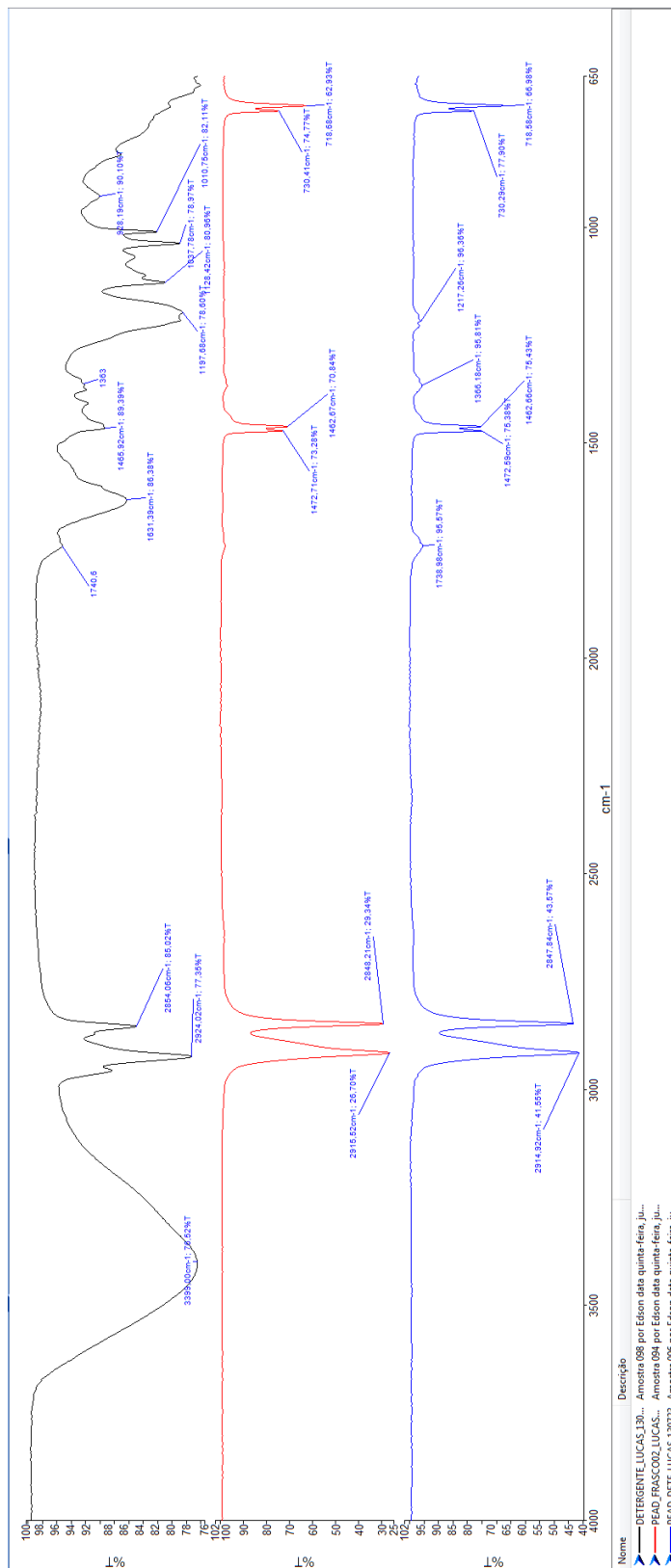


APÊNDICE I – FTIR HIPOCLORITO DE SÓDIO



Nome	Descrição
AGSAN_LUCAS_130723	Amostra 101 por Edion data quinta-feira, Ju...
PEAD_FRASCO02_LUCAS...	Amostra 094 por Edion data quinta-feira, Ju...
PEAD_HIPO_LUCAS_130723	Amostra 095 por Edion data quinta-feira, Ju...

APÊNDICE J – FTIR DETERGENTE



Nome	Descrição
DETERGENTE_LUCAS_130...	Amostra 088 por Edison data quinta-feira, ju...
PEAO_FRASCO02_LUCAS...	Amostra 084 por Edison data quinta-feira, ju...
PEAO_DET_LUCAS_130723	Amostra 086 por Edison data quinta-feira, ju...

APÊNDICE L – FTIR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

