




Análise estatística das propriedades mecânicas de resistência à tração de polímeros termoplásticos (EVA, PEBD, PP) após exposição a diferentes solventes químicos

Lara Vasconcellos Ponsoni ^{1*} Marina Kauling de Almeida ¹ Kristian Madeira ² Gustavo Pacheco Militão ² Eduardo Junca ¹ Matheus Vinicius Gregory Zimmermann ¹ 

Resumo

A resistência química de polímeros termoplásticos é fundamental para garantir sua durabilidade em aplicações industriais. Neste estudo, avaliou-se o comportamento de PP, EVA e PEBD após exposição a acetona, pentano, hidróxido de sódio, ácido acético e ácido sulfúrico por 24 e 48 horas. Corpos de prova moldados por injeção (ASTM D638-03) foram submetidos a ensaios de tração, com análise estatística por ANOVA, teste t e Tukey ($\alpha = 0,05$). O EVA apresentou maior sensibilidade, com reduções marcantes no módulo elástico e na tensão máxima, especialmente para o pentano, que diminuiu a tensão de 23,02 MPa (puro) para 11,68 MPa (24 h) e o módulo de 22,96 MPa para 9,52 MPa (24 h). O PEBD e o PP mostraram resistência moderada, embora mais afetados por solventes apolares; no PEBD, o módulo caiu de 40,71 MPa para 21 MPa (pentano), enquanto no PP a redução foi menos intensa, de 596,61 para 445,68 MPa. As diferenças entre 24 e 48 horas foram pequenas, sugerindo que a degradação mecânica ocorre majoritariamente nas primeiras 24 horas. Os resultados reforçam a importância da composição polimérica, da polaridade do solvente e do tempo de exposição no projeto de materiais para ambientes quimicamente agressivos.

Palavras-chave: Degradação química; Propriedades mecânicas; Análise estatística.

Statistical analysis of the tensile strength mechanical properties of thermoplastic polymers (EVA, LDPE, PP) after exposure to different chemical solvents

Abstract

The chemical resistance of thermoplastic polymers is essential to ensure their durability in industrial applications. In this study, the behavior of PP, EVA, and LDPE was evaluated after exposure to acetone, pentane, sodium hydroxide, acetic acid, and sulfuric acid for 24 and 48 hours. Injection-molded test specimens (ASTM D638-03) were subjected to tensile tests, with statistical analysis by ANOVA, t-test, and Tukey ($\alpha = 0.05$). EVA showed greater sensitivity, with marked reductions in elastic modulus and maximum stress, especially for pentane, which decreased stress from 23.02 MPa (pure) to 11.68 MPa (24 h) and modulus from 22.96 MPa to 9.52 MPa (24 h). LDPE and PP showed moderate resistance, although they were more affected by nonpolar solvents; in LDPE, the modulus fell from 40.71 MPa to 21 MPa (pentane), while in PP the reduction was less intense, from 596.61 to 445.68 MPa. The differences between 24 and 48 hours were small, suggesting that mechanical degradation occurs mainly in the first 24 hours. The results reinforce the importance of polymer composition, solvent polarity, and exposure time in the design of materials for chemically aggressive environments.

Keywords: Chemical degradation; Mechanical properties; Statistical analysis.

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, SC, Brasil.

²Grupo de Pesquisa em Métodos Quantitativos Aplicados, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, SC, Brasil.

*Autor correspondente: ponsonilara@gmail.com

E-mails: marinakauling.a@gmail.com; kristian@unesc.net; gustavopachecomilitao1357911@gmail.com; eduardojunca@unesc.net; matheus.vgz@unesc.net



1 Introdução

A alta demanda do uso de produtos poliméricos faz com que se torne necessário a avaliação do comportamento desses materiais quando expostos a diferentes substâncias e ambientes. Polímeros estão sendo amplamente utilizados em aplicações industriais que exigem resistência química, leveza, flexibilidade e facilidade de processamento [1]. Contudo, em ambientes onde há contato com substâncias químicas agressivas, como solventes orgânicos, ácidos fortes, álcalis ou combustíveis, muitos polímeros podem sofrer degradação física ou química que compromete sua integridade estrutural, levando a falhas prematuras. Essa vulnerabilidade é especialmente relevante em setores como a indústria química, automotiva, de petróleo e gás, tratamento de água e dispositivos biomédicos [1,2].

A estabilidade química é essencial para a durabilidade e desempenho dos polímeros, pois a exposição prolongada a solventes, ácidos ou bases pode induzir degradação e comprometer propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Polímeros como PE, PP e EVA são amplamente usados por sua resistência química, baixo custo e versatilidade, mas também podem sofrer degradação sob certas condições, levando à perda de propriedades e falhas prematuras. Essas alterações estruturais afetam diretamente a aplicação, vida útil e confiabilidade do material. O mecanismo de degradação deve ser classificado conforme o tipo de exposição e as propriedades afetadas [3].

Degradação polimérica é o termo atribuído para o processo que consiste na alteração das propriedades químicas e físicas, incluindo aspectos de aparência externa ou performance mecânica. A degradação desses materiais pode ocorrer por métodos térmicos, químicos, mecânicos, foto-oxidativo, biológico, e ainda por irradiação de alta energia [4]. Os polímeros estão sujeitos a degradação em todas as fases do seu ciclo, o qual inclui as fases de processamento, armazenamento, uso propriamente dito, descarte e reciclagem (quando possível a reciclagem). A degradação química em si, consiste na interação entre as estruturas de um polímero quando exposto a algum tipo de agente químico, que promove a solubilização, lixiviação ou remoção de aditivos do material, causando alterações irreversíveis nas suas propriedades. Essa degradação pode ocorrer também por resíduos contaminantes de iniciadores ou catalisadores, aditivos ou ainda impurezas dos monômeros, dividindo assim, as formas de degradação química em agentes externos de ataque químico, e agentes químicos internos ao polímero [2]. O conhecimento deste tipo de degradação é de grande relevância para o acompanhamento do comportamento que o polímero terá a partir da sua interação com diferentes agentes químicos, auxiliando na definição de aplicações e restrições de um determinado material [3].

Poucos registros na literatura abordam a degradação química de polímeros com uso dos agentes químicos implementados neste estudo. A literatura apresenta a degradação do PP em ambientes alcalinos, com a presença de

NaOH tem-se perdas de massa, alterações nas propriedades mecânicas e formação de microfissuras na superfície do PP após exposição prolongada [5]. Quanto a exposição ao H_2SO_4 , experimentos de imersão (“acid soak”) mostraram que o PP pode sofrer inchaço e redução da cristalinidade quando submetido a ácido sulfúrico, o que compromete sua estabilidade mecânica [6]. Enquanto que nos estudos de Cameron e Main [7] para o PEBD a exposição da cadeia de PE a ácido sulfúrico concentrado levou à degradação química, com liberação de gases (como SO_2 e CO_2) promovendo rupturas químicas e perda de integridade do material. Para o mesmo polímero, a presença de pentano indica que alcanos como o pentano podem penetrar na matriz polimérica e causar inchaço, ajudando a explicar por que o pentano pode representar um risco para a estabilidade dimensional de componentes de PE, especialmente em ambientes onde há exposição a vapores de alcanos [8]. Em se tratando do EVA, em solução alcalina como o NaOH, estudos mostram que os grupos vinil-acetato da cadeia copolimérica de EVA podem ser atacados por NaOH, levando ao rompimento químico desses grupos, o que altera significativamente as propriedades físicas e mecânicas do EVA [9].

Um dos mecanismos de grande relevância no contexto da degradação química é o stress cracking ambiental (ESC - *environmental stress cracking*), que ocorre quando um polímero submetido a tensões mecânicas moderadas entra em contato com um agente químico que não necessariamente o dissolve, mas reduz sua resistência ao início e propagação de fissuras. Essa interação entre tensões residuais e agentes ambientais é particularmente crítica em polímeros amorfos como policarbonato (PC), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e poliestireno (PS) [10-12]. A suscetibilidade de um polímero ao ESC depende não apenas da sua estrutura química e grau de cristalinidade, mas também da natureza do agente químico. Nesse sentido, a zona crítica para ocorrência de ESC encontra-se entre solventes que são agressivos o suficiente para plastificar ou inchar o polímero, mas não tão fortes a ponto de causar sua dissolução completa.

Além do ESC, outros mecanismos de degradação química relevantes incluem a hidrólise de cadeias poliméricas, a oxidação térmica e a foto-oxidação combinada com agentes agressivos. A degradação fotoquímica é comum em polímeros expostos ao intemperismo, envolvendo a formação de radicais livres e subsequente cisão de cadeias, geralmente acompanhada pela formação de grupos carbonílicos [13]. A presença de umidade e/ou solventes também pode acelerar esses processos, especialmente em materiais como o polietileno (PE), polipropileno ou poliésteres, devido à formação de peróxidos instáveis.

Neste artigo, três polímeros termoplásticos foram escolhidos por serem de grande aplicação industrial, sendo eles o polipropileno (PP), copolímeros de etileno acetato de vinila (EVA), e polietileno de baixa densidade (PEBD), foram expostos aos solventes químicos acetona, pentano, hidróxido de sódio, ácido acético e ácido sulfúrico por períodos de 24 e 48 horas. A fim de avaliar estatisticamente o efeito a exposição a estes solventes orgânicos, as propriedades

mecânicas de resistência à tração foram monitoradas antes e após a exposição.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a elaboração neste trabalho foram o polietileno de alta densidade (PEBD) grade EB 853, etileno acetato de vinila (EVA), grade EVATENO 3019PE, com 19% de acetato de vinila e polipropileno (PP) de grade EB853/72, todos obtidos pela Braskem®. Para os ensaios de exposição em solventes orgânicos, foram empregados a acetona e pentano, fornecidos pela Êxodo Científica®, ácido sulfúrico fornecido pela Dinâmica® e ácido acético e hidróxido de sódio, fornecido pela Sigma-Aldrich®.

2.2 Métodos

Os corpos de prova de PP, EVA e PEBD foram obtidos de acordo com a norma ASTM D638-03 moldados por injeção utilizando uma Injetora Himaco 150T [14]. A análise de exposição a diferentes solventes orgânicos foi realizada submergindo os corpos de prova nos solventes químicos pelos períodos de 24 e 48 horas. A concentração dos reagentes utilizados foram: acetona PA (100%), pentano (100%), hidróxido de sódio com concentração de 5%, ácido acético de concentração 50% e ácido sulfúrico de concentração de 5%. A análise mecânica foi realizada após 1h da remoção do corpo de prova do solvente. Após a remoção, os corpos de prova foram limpos com a remoção do excesso de solvente da superfície do corpo de prova. Os materiais, antes e após a exposição aos solventes, foram submetidos a ensaio de resistência à tração em máquina universal de ensaios EMIC DL10000 a uma velocidade de 50 mm/min até o rompimento do corpo de prova segundo norma ASTM D638-03 [14]. Todos os ensaios foram realizados em quintuplicata (n=5), determinando as médias e os desvios padrão para cada um dos valores calculados.

2.3 Análise estatística

Os dados coletados foram analisados utilizando o software GraphPad Prism versão 5.0. As variáveis quantitativas foram expressas como média e desvio-padrão. Os testes estatísticos foram realizados com nível de significância de $\alpha = 0,05$ e, portanto, 95% de confiança. A distribuição dos dados quanto à normalidade foi avaliada pela aplicação do teste de Shapiro-Wilk. O teste de Shapiro-Wilk avalia se uma amostra x_1, x_2, \dots, x_n provém de uma população com distribuição normal. A estatística do teste é obtida pela Equação 1:

$$W = \frac{\left(\sum_{i=1}^n a_{ix(i)} \right)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1)$$

onde: $x(i)$ são os valores amostrais ordenados, \bar{x} é a média amostral, a_i são constantes derivadas dos valores esperados das estatísticas de ordem de uma distribuição normal padrão e sua matriz de covariância. O valor de p é então calculado com base na estatística W, que segue uma distribuição conhecida sob a hipótese nula de normalidade. Um valor de p menor que o nível de significância (0,05) indica desvio da normalidade. Todos os testes de Shapiro-Wilk foram realizados utilizando o software GraphPad Prism, que fornece esse valor de p automaticamente com base no W calculado.

A comparação da média das variáveis quantitativas entre as categorias da variável qualitativa poliatômica foi realizada aplicando-se a análise de variância unidirecional (ANOVA), seguida do teste post hoc de Tukey quando observada significância estatística. A comparação da média das variáveis quantitativas foi realizada aplicando-se o teste t de Student para amostras independentes. O teste post hoc da Diferença Significativa Honesta de Tukey (HSD) é utilizado após um resultado estatisticamente significativo em uma ANOVA unidirecional para determinar quais pares de médias de grupo diferem significativamente. É particularmente útil ao comparar múltiplas categorias de uma variável qualitativa (por exemplo, diferentes tipos de fibras). O teste calcula a diferença mínima entre médias considerada estatisticamente significativa usando a distribuição de amplitude estudada. A estatística de teste para comparar quaisquer duas médias \bar{x}_i e \bar{x}_j é fornecida usando a Equação 2.

$$q = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|}{\sqrt{\frac{MSw}{n}}} \quad (2)$$

onde: \bar{x}_i e \bar{x}_j são as médias amostrais dos grupos i e j; MS é a média quadrática interna (estimativa combinada da variância da ANOVA), n é o número de observações por grupo (assumidas iguais ou aproximadas), que segue a distribuição de amplitude estudada. Os valores de p resultantes são derivados dessa distribuição e ajustados para comparações múltiplas. As diferenças são consideradas significativas quando o q calculado excede o valor crítico para um determinado nível de significância (p. ex., 0,05), número de grupos e graus de liberdade.

3 Resultados e discussão

A análise dos resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração permitiu identificar alterações significativas nas propriedades mecânicas dos polímeros após exposição aos solventes, com evidências de possíveis efeitos de degradação ou modificações estruturais no polímero. Todos os corpos de prova apresentaram comportamento típico de materiais termoplásticos, com fase elástica seguida de deformação plástica. Os testes estatísticos indicaram significância ($p < 0,05$) em diferentes condições, permitindo inferências robustas sobre o efeito de cada solvente nos materiais [15].

Utilizando os resultados obtidos nos ensaios de resistência a tração das amostras antes e após exposição aos solventes químicos, foram realizados cálculos para determinação do módulo elástico, o alongamento e das tensões de escoamento e máximas para cada amostra.

3.1 Efeito da exposição do copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) em diferentes solventes

A Tabela 1 apresenta os resultados do ensaio de tração do EVA, analisados estatisticamente. Observou-se redução das propriedades mecânicas após a exposição aos solventes, sem grandes diferenças entre 24 e 48 h. Os valores foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$), confirmando a relação entre tempo de imersão e desempenho mecânico. Valores próximos foram agrupados por letras, como no módulo elástico em 24 h (16–17 MPa, letra b), exceto o EVA em pentano (letra a), por estar abaixo dessa faixa. O pentano causou a maior alteração, reduzindo o módulo elástico de 18,32 MPa (puro) para 9,52 MPa (24 h) e 10,51 MPa (48 h), sugerindo plastificação e fragilização da matriz. Também a tensão máxima e a de escoamento tiveram maiores reduções, com destaque para a tensão máxima, que caiu de 23,02 MPa (puro) para 11,68 MPa (24 h).

Em contraste, o ácido sulfúrico provocou poucas alterações significativas, mantendo o módulo elástico e a tensão de escoamento próximos aos do material não exposto, mesmo após 48 horas de exposição, o que sugere limitada penetração ou interação química em curto prazo. Destaca-se que a concentração para este ácido foi baixa (5%). A exposição ao NaOH-5% ácido acético-50% e acetona também resultou em degradação, com reduções

estatisticamente significativas em quase todas as propriedades analisadas. No caso do NaOH-5%, as alterações foram consistentes nos dois períodos, com valores de $p < 0,05$ para as quatro propriedades. A acetona, por sua vez, demonstrou variação significativa principalmente após 48 horas, com queda acentuada no módulo elástico e na tensão máxima.

O EVA combina segmentos apolares (etileno) e polares (acetato de vinila), sendo vulnerável na fase amorfa e nos grupos éster suscetíveis à saponificação em meio alcalino. Grupos vinil-acetato da cadeia copolimérica de EVA podem ser atacados por NaOH, levando ao rompimento químico desses grupos, o que altera significativamente as propriedades físicas e mecânicas do EVA. A exposição a NaOH promove desacetilação, intensificada com maior concentração, alterando a polaridade, elevando a Tg e causando fragilização estrutural. Solventes polares, como acetona, não reagem quimicamente, mas podem gerar sorção e amolecimento transitório [9]. Em ácidos diluídos, o EVA se mantém estável, embora a difusão possa alterar propriedades mecânicas, não foi o caso observado neste estudo. No geral, mostrou sensibilidade à maioria dos solventes, sobretudo ao pentano, e a degradação tende a estabilizar-se entre 24 e 48 h, sem diferenças estatisticamente significativas. Na literatura não há registros de estudos que avaliam o comportamento do EVA quando submerso em pentano. Porém um paralelo que pode ser feito, é com o uso de outros solventes apolares como o hidrocarboneto d-limoneno, usado nos estudos de Luo et al. [16]. Em que as moléculas deste solvente se difundem, afastando-se dos estados inicialmente agregados. As tendências de difusão das cadeias são de total dispersão do EVA na presença de d-limoneno.

Tabela 1. Valores do comportamento mecânico com análise estatística para o EVA

Tempo (h)	Amostra	E (Mpa)	Valor-p [†]	Alongamento (%)	Valor-p [†]	Tensão de escoamento (Mpa)	Valor-p [†]	Tensão máxima (MPa)	Valor-p [†]
0	EVA Puro	22,96 ± 1,52		1093 ± 27,57		3,97 ± 0,87		23,02 ± 1,77	
24	EVA Ácido Acético	17,46 ± 1,41 ^b		1215,78 ± 43,85 ^a		4,51 ± 0,16 ^b		22,99 ± 1,25 ^b	
	EVA Acetona	16,98 ± 1,66 ^b		1125,37 ± 19,91 ^{b,d}		4,39 ± 0,19 ^b		21,61 ± 2,26 ^b	
	EVA NaOH	16,03 ± 0,87 ^b	<0,001	1191,26 ± 14,91 ^{a,d}	<0,001	4,23 ± 0,28 ^b	0,001	20,35 ± 0,25 ^b	<0,001
	EVA Pentano	9,52 ± 0,67 ^a		1007,36 ± 34,55 ^c		3,63 ± 0,18 ^a		11,68 ± 0,23 ^a	
	EVA Ácido Sulfúrico	16,70 ± 1,01 ^b		1106,32 ± 19,57 ^b		4,39 ± 0,05 ^b		20,91 ± 0,77 ^b	
48	EVA Ácido Acético	15,62 ± 1,51 ^b		1151,47 ± 42,64 ^b		4,26 ± 0,09 ^b		21,59 ± 0,57 ^b	
	EVA Acetona	13,30 ± 2,82 ^{a,b}		1113,03 ± 55,73		4,27 ± 0,09 ^b		20,86 ± 0,68 ^b	
	EVA NaOH	0,00 ± 0,00 [*]	0,008	11,05 ± 0,00 ^{**}	0,020	44,29 ± 0,00 ^{**}	<0,001	47,42 ± 0,00 ^{**}	<0,001
	EVA Pentano	10,51 ± 0,50 ^a		1013,37 ± 10,33 ^a		3,62 ± 0,07 ^a		12,26 ± 0,25 ^a	
	EVA Ácido Sulfúrico	17,50 ± 1,60 ^b		1127,95 ± 49,86 ^b		4,45 ± 0,04 ^b		21,36 ± 0,96 ^b	

[†]Valor obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via. *Valor ausente. **Valor com desvio padrão igual a zero, portanto, não foi considerado na análise de comparação de grupos. ^{a,b,c,d} Letras distintas representam diferenças significativas após [†].

3.2 Efeito da exposição do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) em diferentes solventes

A Tabela 2, apresenta os valores obtidos para cada um dos reagentes químicos testados e sua análise estatística, considerando os períodos de 24 e 48 horas. Para as amostras de PEBD, têm-se valores considerados significativos estatisticamente de módulo elástico, tensão de escoamento e tensão máxima para o tempo de 24 horas, enquanto no período de exposição por 48 horas apenas o módulo elástico apresentou-se como valor de p inferior a 0,05. Sendo assim, quando comparado com o comportamento do PEBD puro em 48 horas, esses valores não têm efeito observado, como é possível visualizar entre os valores tabelados. A análise dos resultados da Tabela 2 mostra que o pentano foi o solvente mais agressivo para o PEBD, com queda significativa do módulo elástico (de 40,71 MPa para ~21 MPa em ambos os tempos), acompanhada de reduções no alongamento e na tensão máxima. Este fenômeno está associado à natureza apolar do pentano, que interage preferencialmente com as regiões amorfas da matriz polimérica.

O PEBD apresenta estrutura apolar e semicristalina, conferindo elevada resistência a soluções aquosas diluídas de ácidos e bases em temperatura ambiente. Entretanto, é suscetível à fissuração por estresse quando exposto a agentes tensoativos ou solventes que promovem plastificação da fase amorfa [17,18]. Solventes apolares, como o pentano,

podem difundir-se no polímero, causar inchaço e reduzir temporariamente módulo e resistência, potencializando a nucleação de trincas sob carga [19,20]. O ácido sulfúrico apresentou comportamento peculiar, com módulo ainda elevado em 24 h (39,63 MPa), mas com forte redução após 48 h (22,85 MPa), indicando ação química mais lenta. No caso do NaOH, houve redução do módulo após 24 h (33,92 MPa), mas valores mais altos em 48 h (37,56 MPa), sugerindo possível reorganização ou cristalização secundária. Pesquisas com compósitos à base de PEBD avaliaram a resistência a solventes orgânicos, incluindo a acetona, e mostraram que esses materiais podem sofrer inchaço ou degradação localizada dependendo da morfologia e da presença de reforços [21].

As tensões de escoamento e máxima apresentaram variações moderadas. A acetona promoveu leve aumento da tensão de escoamento após 24 h (8,15 MPa), o que pode indicar enrijecimento superficial. No entanto, após 48 h, os valores reduziram. O ácido acético teve impacto mais sutil, mantendo propriedades próximas ao controle. De forma geral, a alteração das propriedades mecânicas do PEBD após exposição aos solventes é fortemente dependente da natureza do solvente, sendo mais intensa em solventes apolares como o pentano.

A comparação entre os tempos evidencia que, exceto pelo ácido sulfúrico, os principais efeitos ocorrem

Tabela 2. Valores obtidos do comportamento mecânico com análise estatística para o PEBD

Tempo (h)	Amostra	E (Mpa)	Valor- p^{\dagger}	Alongamento (%)	Valor- p^{\dagger}	Tensão de escoamento (Mpa)	Valor- p^{\dagger}	Tensão máxima (MPa)	Valor- p^{\dagger}
0	PEBD Puro	5,71 \pm 1,99		599,01 \pm 27,56		4,45 \pm 0,113		6,39 \pm 0,53	
24	PEBD	38,11 \pm 6,55 ^b		797,40 \pm 18,28		7,51 \pm 0,04 ^a		10,32 \pm 1,06 ^a	
	Ácido Acético								
	PEBD	39,94 \pm 2,89 ^b		812,48 \pm 32,44		8,15 \pm 0,14 ^b		10,90 \pm 0,85 ^a	
	Acetona								
	PEBD	33,92 \pm 3,93 ^b	0,002	773,10 \pm 104,50	0,221	7,56 \pm 0,20 ^{a,d}	<0,001	9,57 \pm 1,15 ^{a,b}	0,006
	NaOH								
	PEBD	21,16 \pm 2,54 ^a		607,31 \pm 172,60		5,89 \pm 0,32 ^c		7,15 \pm 0,10 ^b	
	Pentano								
	PEBD	39,63 \pm 5,50 ^b		580,00 \pm 256,24		7,56 \pm 0,044 ^{a,e}		9,12 \pm 1,09 ^{a,b}	
	Ácido Sulfúrico								
48	PEBD	33,87 \pm 3,58 ^{a,b}		751,15 \pm 54,8		7,00 \pm 0,08		9,11 \pm 1,34	
	Ácido Acético								
	PEBD	30,56 \pm 9,78 ^{a,b}		744,13 \pm 66,55		7,48 \pm 0,33		8,62 \pm 0,25	
	Acetona								
	PEBD	37,56 \pm 1,42 ^b	0,025	720,99 \pm 73,80	0,195	7,83 \pm 0,24	0,103	8,81 \pm 0,22	0,417
	NaOH								
	PEBD	20,97 \pm 7,07 ^a		627,04 \pm 82,79		6,63 \pm 1,00		8,03 \pm 1,07	
	Pentano								
	PEBD	22,85 \pm 2,76 ^{a,b}		701,73 \pm 17,36		7,23 \pm 0,21		8,07 \pm 0,16	
	Ácido Sulfúrico								

[†]Valor obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via. ^{a,b,c,d,e} Letras distintas representam diferenças significativas após análise do *post hoc* teste de Tukey ($p < 0,05$).

nas primeiras 24 horas, seguidos de estabilização ou leve recuperação das propriedades mecânicas.

3.3 Efeito da exposição do polipropileno (PP) homopolímero em diferentes solventes

A Tabela 3 mostra que o PP apresentou comportamento distinto conforme o reagente. O pentano foi o mais agressivo, reduzindo o módulo elástico (596,61 para 445,68 MPa em 24 h) e a tensão máxima (44,4 para 36,60 MPa), além de elevar o alongamento para aproximadamente 29%, possivelmente por plastificação. O PP, assim como o PE, é estável frente a ácidos e bases moderados, mas pode inchar em hidrocarbonetos alifáticos, alterando propriedades mecânicas. Embora menos suscetível ao ESC que o PE, a presença de tensão em meio agressivo também afeta seu desempenho. Em NaOH, ocorreu aumento no módulo (619,61 MPa em 48 h) e na tensão máxima (43,64 MPa), com significância estatística ($p < 0,05$), sugerindo reorganização estrutural. Já a acetona elevou módulo e tensão de escoamento em 24 h, mas reduziu a tensão máxima em 48 h, indicando efeito superficial.

O ácido acético causou reduções leves, mas consistentes nas propriedades, enquanto o ácido sulfúrico teve impacto moderado e sem grandes variações entre os tempos. Em geral, o PP mostrou resistência a ácidos e bases, mas vulnerabilidade a solventes apolares como o pentano, confirmando seu perfil químico conhecido. A análise estatística reforça que esses efeitos são significativos para a maioria das propriedades analisadas. Em concentrações baixas, o PE como o PP, são estáveis frente a exposição a solventes ácidos, entretanto, o H_2SO_4 é oxidante e, sob tensão e/ou temperaturas elevadas, pode induzir degradação superficial por oxidação/sulfonização [22]. Há evidências de falhas em componentes de PP quando usados em contato com ácido sulfúrico. Por exemplo, em análises de tubulações revestidas de PP há relatos de degradação

por H_2SO_4 em aplicação, com danos à estrutura interna e eventual ruptura após longo período de exposição. Além disso, experimentos de imersão das amostras do polímero no ácido, conhecido como “acid soak” mostram que o PP pode sofrer inchaço e redução da sua cristalinidade, o que compromete sua estabilidade mecânica [7].

Alguns estudos têm evidenciado que o polipropileno (PP) apresenta susceptibilidade à degradação quando exposto a soluções de hidróxido de sódio (NaOH), sobretudo em condições de temperatura elevada, que aceleram os processos de ataque químico. Nesses cenários, foi constatada não apenas redução de massa, mas também modificações no desempenho mecânico do polímero, incluindo perda de resistência e diminuição da ductilidade. Além disso, análises microscópicas revelaram o surgimento de microfissuras e danos superficiais progressivos após períodos prolongados de imersão, sugerindo que o meio alcalino promove mecanismos de degradação que afetam diretamente a estabilidade morfológica do PP.

Esses efeitos combinados apontam que ambientes altamente alcalinos podem comprometer de forma significativa a integridade estrutural do material, limitando sua utilização segura em determinadas aplicações [5].

3.4 Análise estatística comparativa entre os tempos de exposição aos solventes

Para efeitos de comparação da influência do tempo nos resultados obtidos, foi realizada por meio do teste t uma análise entre os resultados obtidos no ensaio de tração nas amostras imersas por 24 e 48h. O teste considera variáveis independentes e determina a significância que um valor possui. As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam respectivamente as análises estatísticas para as amostras de EVA, PEBD e PP e demonstra como os diferentes tempos (24 e 48 horas).

Tabela 3. Valores obtidos de comportamento mecânico com análise estatística para o PP

Tempo (h)	Amostra	E (Mpa)	Valor-p [†]	Alongamento (%)	Valor-p [†]	Tensão de escoamento (Mpa)	Valor-p [†]	Tensão máxima (MPa)	Valor-p [†]
0	PP Puro	496,61 ± 95,9		14,51 ± 3,36		27,43 ± 2,82		44,4 ± 2,2	
24	PP Ácido Acético	563,31 ± 21,74 ^{a,b}		10,52 ± 0,54 ^b		38,66 ± 1,20 ^a		40,76 ± 1,96 ^b	
	PP Acetona	657,23 ± 84,71 ^a		10,36 ± 2,93 ^b		40,10 ± 0,51 ^a		42,78 ± 0,54 ^b	
	PP NaOH	574,39 ± 78,06 ^{a,b}	0,012	11,99 ± 0,88 ^b	<0,001	37,58 ± 1,18 ^{a,d}	<0,001	40,98 ± 1,21 ^b	0,001
	PP Pentano	445,68 ± 61,51 ^b		28,97 ± 1,11 ^a		31,65 ± 0,95 ^b		36,60 ± 0,80 ^a	
	PP Ácido Sulfúrico	482,53 ± 24,82 ^b		11,42 ± 1,89 ^b		35,38 ± 0,96 ^{c,d}		40,14 ± 0,99 ^b	
48	PP Ácido Acético	503,87 ± 60,82 ^{a,b}		10,98 ± 2,79 ^b		38,67 ± 0,71 ^a		40,41 ± 1,24 ^{b,c}	
	PP Acetona	580,64 ± 130,79 ^{a,b}		12,52 ± 1,16 ^b		36,54 ± 1,38 ^a		39,02 ± 2,03 ^b	
	PP NaOH	619,61 ± 26,09 ^a	0,047	11,70 ± 1,23 ^b	<0,001	39,96 ± 1,44 ^a	<0,001	43,64 ± 0,22 ^c	<0,001
	PP Pentano	419,57 ± 21,16 ^b		29,60 ± 6,46 ^a		25,84 ± 1,69 ^b		35,21 ± 0,36 ^a	
	PP Ácido Sulfúrico	478,46 ± 70,88		10,64 ± 1,60 ^b		31,90 ± 2,59 ^c		39,43 ± 1,67 ^b	

[†]Valor obtido após aplicação do teste ANOVA de uma via. ^{a,b,c,d} Letras distintas representam diferenças significativas após análise do *post hoc* teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 4. Comparativo entre os diferentes tempos e o valor-p[†] para o EVA

	Tempo (h)		Valor-p [†]
	24	48	
E(Mpa)			
EVA Ácido Acético	17,46 ± 1,41	15,62 ± 1,51	0,198
EVA Acetona	16,98 ± 1,66	13,30 ± 2,82	0,123
EVA NaOH	16,03 ± 0,87	0,00 ± 0,00	-
EVA Pentano	9,52 ± 0,67	10,51 ± 0,50	0,110
EVA Ácido Sulfúrico	16,70 ± 1,01	17,50 ± 1,60	0,505
Alongamento (%)			
EVA Ácido Acético	1215,78 ± 43,85	1151,47 ± 42,64	0,143
EVA Acetona	1125,37 ± 19,91	1113,03 ± 55,73	0,736
EVA NaOH	1191,26 ± 14,91	11,05 ± 0,00	-
EVA Pentano	1007,36 ± 34,55	1013,37 ± 10,33	0,787
EVA Ácido Sulfúrico	1106,32 ± 19,57	1127,95 ± 49,86	0,994
Tensão de escoamento (Mpa)			
EVA Ácido Acético	4,51 ± 0,16	4,26 ± 0,09	0,078
EVA Acetona	4,39 ± 0,19	4,27 ± 0,09	0,379
EVA NaOH	4,23 ± 0,28	44,29 ± 0,00	-
EVA Pentano	3,63 ± 0,18	3,62 ± 0,07	0,933
EVA Ácido Sulfúrico	4,39 ± 0,05	4,45 ± 0,04	0,180
Tensão Máxima (Mpa)			
EVA Ácido Acético	22,99 ± 1,25	21,59 ± 0,57	0,152
EVA Acetona	21,61 ± 2,26	20,86 ± 0,68	0,611
EVA NaOH	20,35 ± 0,25	47,42 ± 0,00	-
EVA Pentano	11,68 ± 0,23	12,26 ± 0,25	0,047
EVA Ácido Sulfúrico	20,91 ± 0,77	21,36 ± 0,96	0,561

[†]Valor obtido após aplicação do teste t de Student para amostras independentes.

Tabela 5. Comparativo entre os diferentes tempos e o valor-p[†] para o PEBD

	Tempo (h)		Valor-p [†]
	24	48	
E(Mpa)			
PEBD Ácido Acético	38,11 ± 6,55	33,87 ± 3,58	0,381
PEBD Acetona	39,94 ± 2,89	30,56 ± 9,78	0,186
PEBD NaOH	33,92 ± 3,93	37,56 ± 1,42	0,206
PEBD Pentano	21,16 ± 2,54	20,97 ± 7,07	0,967
PEBD Ácido Sulfúrico	39,63 ± 5,50	22,85 ± 2,76	0,009
Alongamento (%)			
PEBD Ácido Acético	797,40 ± 18,28	751,15 ± 54,8	0,238
PEBD Acetona	812,48 ± 32,44	744,13 ± 66,55	0,153
PEBD NaOH	773,10 ± 104,50	720,99 ± 73,8	0,519
PEBD Pentano	607,31 ± 172,60	627,04 ± 82,79	0,867
PEBD Ácido Sulfúrico	580,00 ± 256,24	701,73 ± 17,36	0,458
Tensão de escoamento (Mpa)			
PEBD Ácido Acético	7,51 ± 0,04	7,00 ± 0,08	<0,001
PEBD Acetona	8,15 ± 0,14	7,48 ± 0,33	0,032
PEBD NaOH	7,56 ± 0,20	7,83 ± 0,24	0,209
PEBD Pentano	5,89 ± 0,32	6,63 ± 1,00	0,289
PEBD Ácido Sulfúrico	7,56 ± 0,044	7,23 ± 0,21	0,056
Tensão Máxima (Mpa)			
PEBD Ácido Acético	10,32 ± 1,06	9,11 ± 1,34	0,287
PEBD Acetona	10,9 ± 0,85	8,62 ± 0,25	0,011
PEBD NaOH	9,57 ± 1,15	8,81 ± 0,22	0,324
PEBD Pentano	7,15 ± 0,10	8,03 ± 1,07	0,229
PEBD Ácido Sulfúrico	9,12 ± 1,09	8,07 ± 0,16	0,174

[†]Valor obtido após aplicação do teste t de Student para amostras independentes.

Tabela 6. Comparativo entre os diferentes tempos e o valor-p[†] para o PP

	Tempo (h)		Valor-p [†]
	24	48	
E(Mpa)			
PP Ácido Acético	563,31 ± 21,74	503,87 ± 60,82	0,186
PP Acetona	657,23 ± 84,71	580,64 ± 130,79	0,443
PP NaOH	574,39 ± 78,06	619,61 ± 26,09	0,395
PP Pentano	445,68 ± 61,51	419,57 ± 21,16	0,525
PP Ácido Sulfúrico	482,53 ± 24,82	478,46 ± 70,88	0,930
Alongamento (%)			
PP Ácido Acético	10,52 ± 0,54	10,98 ± 2,79	0,793
PP Acetona	10,36 ± 2,93	12,52 ± 1,16	0,301
PP NaOH	11,99 ± 0,88	11,7 ± 1,23	0,757
PP Pentano	28,97 ± 1,11	29,6 ± 6,46	0,876
PP Ácido Sulfúrico	11,42 ± 1,89	10,64 ± 1,60	0,614
Tensão de escoamento (Mpa)			
PP Ácido Acético	38,66 ± 1,20	38,67 ± 0,71	0,991
PP Acetona	40,10 ± 0,51	36,54 ± 1,38	0,014
PP NaOH	37,58 ± 1,18	39,96 ± 1,44	0,091
PP Pentano	31,65 ± 0,95	25,84 ± 1,69	0,007
PP Ácido Sulfúrico	35,38 ± 0,96	31,90 ± 2,59	0,095
Tensão Máxima (Mpa)			
PP Ácido Acético	40,76 ± 1,96	40,41 ± 1,24	0,807
PP Acetona	42,78 ± 0,54	39,02 ± 2,03	0,036
PP NaOH	40,98 ± 1,21	43,64 ± 0,22	0,020
PP Pentano	36,60 ± 0,80	35,21 ± 0,36	0,052
PP Ácido Sulfúrico	40,14 ± 0,99	39,43 ± 1,67	0,561

[†]Valor obtido após aplicação do teste t de Student para amostras independentes.

A análise estatística (Tabelas 4, 5 e 6) pelo teste t de Student mostrou diferentes sensibilidades de EVA, PEBD e PP ao tempo de exposição (24 e 48 h). Para o EVA (Tabela 4), apenas a tensão máxima em pentano apresentou diferença significativa ($p = 0,047$), indicando degradação predominante nas primeiras 24 h e estabilização posterior, com maior afinidade química ao pentano. No PEBD (Tabela 5), o tempo influenciou algumas propriedades em solventes mais agressivos, como ácido acético, acetona e H_2SO_4 , com diferenças na tensão de escoamento ($p < 0,001$ e $p = 0,032$) e no módulo elástico ($p = 0,009$), sugerindo degradação além das 24 h. Para o PP (Tabela 6), acetona e pentano causaram degradação progressiva, reduzindo a tensão de escoamento ($p = 0,014$ e $p = 0,007$). Já o NaOH elevou a tensão máxima após 48 h ($p = 0,020$), possivelmente por reorganização estrutural ou recristalização superficial.

Os resultados mostram que o tempo de exposição influencia significativamente a interação entre solventes e polímeros, variando conforme a composição química e a polaridade do solvente. Assim, estudos devem considerar diferentes intervalos de tempo na análise de resistência e envelhecimento. Observa-se que os polímeros não reagem de forma idêntica, mas todos sofrem alterações em algum momento. Em alguns casos, a imersão prolongada reduziu as propriedades mecânicas, enquanto em outros o efeito foi pouco relevante. Essa avaliação é importante para selecionar polímeros quimicamente inertes em embalagens.

4 Conclusão

Embora PEBD, PP e EVA sejam geralmente considerados resistentes a muitos agentes químicos, a interação entre solventes, tensão mecânica e tempo de exposição pode induzir a falhas prematuras. O PEBD e PP são particularmente suscetível alteração das propriedades mecânicas quando em presença de líquidos que plastificam a fase amorfa, enquanto o EVA apresenta vulnerabilidade química em meio alcalino devido à saponificação. Os resultados obtidos evidenciam que os polímeros avaliados apresentaram comportamentos distintos frente à degradação química. O EVA apresentou reduções estatisticamente significativas em todas as propriedades mecânicas avaliadas após exposição aos solventes testados, com destaque para o pentano, que promoveu maior degradação. Por outro lado, PP e PEBD mostraram tendências de aumento nas propriedades de tração, indicando possível reorganização estrutural ou efeitos de cristalização induzidos. Embora a maioria dos solventes não tenha provocado diferenças significativas entre 24 e 48 horas, alguns casos demonstraram sensibilidade ao tempo de imersão, especialmente para pentano e acetona. Esses achados reforçam a importância de análises estatísticas robustas na avaliação de resistência química de polímeros, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de embalagens e aplicações industriais mais seguras e duráveis.

Referências

- 1 Sazali N, Ibrahim H, Jamaludin AS, Mohamed MA, Salleh WNW, Abidin MNZ. Degradation and stability of polymer: a mini review. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2020;788(1):012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/788/1/012048>.
- 2 Vohlřídál J. Polymer degradation: a short review. *Chem Teach Int Best Pract Chem Educ*. 2021;3(2):213-220. <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>.
- 3 De Paoli MA. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Chemkeys; 2008.
- 4 Kulkarni A, Dasari H. Current status of methods used in degradation of polymers: a review. *MATEC Web Conf*. 2018;144:02023. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201814402023>.
- 5 Wada H, Ishikawa M. Degradation mechanism and stabilization of polypropylene induced by chemical solutions. *Kobunshi Ronbunshu*. 2006;63(6):383-389. <https://doi.org/10.1295/koron.63.383>.
- 6 Yang M, Liu Q, Deng Y, Liu C, Xu J, Jian X, et al. Effect of acid soak treatment of the precursor on the structure and properties of polypropylene-based carbon fibers. *Inorganic Chemistry Communications*. 2024;169(113024):113024. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113024>.
- 7 Cameron GG, Main BR. The action of concentrated sulphuric acid on polyethylene and polypropylene: part 1 -evolution of sulphur dioxide and carbon dioxide. *Polymer Degradation & Stability*. 1983;5(3):215-225. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(83\)90012-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(83)90012-5).
- 8 Kiran E, Zhuang W. Solubility of polyethylene in n-pentane at high pressures. *Polymer*. 1992;33(24):5259-5263. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90810-J](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90810-J).
- 9 Tambe SP, Singh SK, Patri M, Kumar D. Ethylene vinyl acetate and ethylene vinyl alcohol copolymer for thermal spray coating application. *Progress in Organic Coatings*. 2008;62(4):382-386. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.02.006>.
- 10 Dooher T, Saifullah A, Ullah J, Magee C, Mulholland A, Dixon D. Environmental stress cracking of polymers: case studies from industry (ABS and LDPE). *Engineering Failure Analysis*. 2022;138:106120. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106120>.
- 11 Fayolle B, Audouin L, Verdu J. A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer*. 2004;45(12):4323-4330. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.069>.
- 12 Robeson LM. Environmental stress cracking: a review. *Polymer Engineering and Science*. 2013;53(3):453-467. <https://doi.org/10.1002/pen.23284>.
- 13 Yousif E, Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*. 2013;2(1):398. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>.
- 14 American Society for Testing and Materials. ASTM D638-03: standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken: ASTM International; 2003.
- 15 Ponsoni LV, Almeida MK, Madeira K, Militão GP, Zimmermann MVG. Statistical analysis of the substitution of inorganic fibers and fillers with vegetable fibers and fillers in polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2024;141(24):e55497. <https://doi.org/10.1002/app.55497>.
- 16 Luo R, Miao J, Zhao Y, Chen S, Yang Y, Lu Q, et al. The swelling mechanism of ethylene-vinyl acetate polymer in different solvents via molecular dynamics and experimental studies. *Soft Matter*. 2025;21(4):708-718. <https://doi.org/10.1039/D4SM01061B>.
- 17 He Y, Ke H, Lu Y. Alcoholysis of ethylene-vinyl acetate copolymer catalyzed by alkaline: a kinetic study based on in situ FTIR spectroscopy. *Chemical Engineering Journal*. 2023;464:142695. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142695>.
- 18 Contino M, Andena L, Rink M. Environmental stress cracking of high-density polyethylene under plane stress conditions. *Engineering Fracture Mechanics*. 2021;241:107422. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107422>.
- 19 Thuy M, Pedragosa-Rincón M, Niebergall U, Oehler H, Alig I, Böhning M. Environmental stress cracking of high-density polyethylene applying linear elastic fracture mechanics. *Polymers*. 2022;14(12):2415. <https://doi.org/10.3390/polym14122415>.
- 20 Lützow N, Tihminlioglu A, Danner RP, Duda JL, De Haan A, Warnier G, et al. Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity. *Polymer*. 1999;40(10):2797-2803. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00473-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00473-X).

- 21 Głogowska K, Pączkowski P, Gawdzik B. Assessment study on the solvent resistance of low-density polyethylene with pumpkin seed hulls. *Materials*. 2022;16(1):138. <https://doi.org/10.3390/ma16010138>.
- 22 Fonseca C, Pereña JM, Fatou JG, Bello A. Sulphuric acid etching of polyethylene surfaces. *Journal of Materials Science*. 1985;20(9):3283-3288. <https://doi.org/10.1007/BF00545196>.

Recebido em: 26 Ago. 2025

Aceito em: 9 Jan. 2026

Editor responsável:

Sabrina Arcaro 