CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
ROBERTO ALVES TAVEIRA JUNIOR

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $CACO_3$ NA BLENDA PA6/SURLYN®

São Bernardo do Campo
2020

ROBERTO ALVES TAVEIRA JUNIOR

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $CACO_3$ NA BLENDA PA6/SURLYN®

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pela Prof.ª Dr.ª Adriana M. Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2020

Alves Taveira Junior, Roberto .
INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CACO3 NA BLENDA PA6/SURLYN® / Roberto Alves Taveira Junior. São Bernardo do Campo, 2020.
90 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.ª Dra. Adriana M. Catelli de Souza.

1. Poliamida 6. 2. Surlyn®. 3. Carbonato de cálcio. 4. Nanocompósito. I. M. Catelli de Souza, Adriana, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Roberto Alves Taveira Junior

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $CACO_3$ NA BLENDA PA6/SURLYN®

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Comissão julgadora

_____

Orientador e presidente

_____

Examinador (1)

_____

Examinador (2)

São Bernardo do Campo

18/12/2020

Dedico este trabalho a minha família,
Roberto, Jucilene e Fernanda,
Pilares da minha vida e responsáveis por minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda a minha família, meu Pai Roberto quem sempre me aconselhou e me levou para o caminho do certo, minha Mãe Jucilene quem sempre me inspirou e me deu forças para seguir lutando e a Fernanda minha irmã que sempre me apoiou, me ensinou e me deu suporte em tudo que eu desejava construir. Agradeço por todos juntos terem prestado todo o suporte necessário para que eu pudesse estudar e me desenvolver pessoalmente.

Agradeço a mim mesmo por sempre levantar a cabeça e seguir em frente, mais forte e renovado a cada dia, sempre disposto a começar um novo projeto e dar o meu melhor.

Ao Centro Universitário FEI por todos os anos em que estive aqui, estudando, aprendendo e melhorando ano após ano, agradeço por todos os funcionários que compõem está instituição sempre sendo atenciosos, prestativos e com um sorriso no rosto dispostos a contribuir para uma FEI cada vez melhor. Sou grato por aprovarem o projeto ainda quando este fosse apenas uma iniciação cientifica e fornecerem todos os equipamentos e profissionais capacitados para que juntos pudéssemos desenvolver este trabalho.

A minha orientadora e amiga Adriana M. Catelli de Souza, por todo o empenho em me explicar os diversos conceitos abordados neste trabalho, me auxiliar nas pesquisas e no desenvolvimento propriamente dito do material assim como sua caracterização, prestando suporte e sendo paciente durante todo o desenvolvimento deste trabalho, além de estar sempre disposta a conversar e me instruir tanto como pessoa, quanto como profissional.

Aos diversos professores que me ensinaram e me instruíram durante esta jornada e mais ainda a Willian, Adriana, Rodrigo, Abel, Daniela, Jorge, Gilberto, Patrícia, Fernando, Adriano e Miuá, que em algum momento se demonstraram mais do que professores, se demonstraram como verdadeiros amigos.

A minha turma, Andrey, Isabela, Guilherme, Bruno e Luiz, por todos os momentos em que estudamos juntos, fizemos trabalhos até mais tarde e saímos para nos divertir, brincamos uns com os outros e aprendemos uns com os outros, de fato graduar em engenharia foi mais fácil com vocês ao meu lado.

Aos técnicos do laboratório de materiais Fabricio, Jailson, Miron, Lucian, Caio e Geleci por me auxiliarem e me instruírem durante toda a minha graduação nas aulas de laboratório e no desenvolvimento de diversos projetos paralelos, assim como neste trabalho, agradeço por todas as vezes que compartilharam suas experiencias pessoais, enriquecendo todos os trabalhos nos quais já participei. Agradeço também a alguns técnicos da mecânica como Samuel e Luiz Henrique que assim como os demais contribuíram significativamente para minha formação.

Por fim agradeço a todos os meus amigos que sempre me mantem feliz, inspirado e fortificado para superar todos os desafios aos quais sou submetido. Agradeço ainda mais a Rafael, Andrey, Flavia, Rafaela e Felipe que se demonstraram como verdadeiros irmãos diversas vezes.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da influência da incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) em uma blenda de poliamida 6 (PA6) com rejeitos do ionômero Surlyn®, provenientes de uma indústria de embalagens de cosméticos, na proporção 80/20, seguindo uma única sequência de extrusão. As nanopartículas foram incorporadas a blenda PA6/Surlyn® nas proporções 1, 3 e 5% em relação a massa total da blenda, utilizando-se uma extrusora do tipo dupla rosca. Os corpos de prova para as caracterizações mecânicas e térmicas foram obtidos por injeção. Os nanocompósitos foram caracterizados através de ensaios de tração, flexão, impacto, HDT e índice de fluidez. A incorporação de Surlyn® foi capaz de aumentar a resistência ao impacto da PA6, a deformação até a ruptura e a tenacidade em tração. Por outro lado, resultou num decréscimo na resistência à tração e à flexão, no módulo em tração e em flexão, no HDT e no índice de fluidez. As nanopartículas de $CaCO_3$ foram capazes de ampliar algumas propriedades da blenda PA6/Surlyn®, principalmente na concentração de 1% de $CaCO_3$. Aumentos significativos foram observados na resistência ao impacto, na resistência à flexão, no módulo em flexão e no HDT. Já na resistência à tração, no módulo em tração e no índice de fluidez, os aumentos foram irrisórios, mas ainda assim positivos. Para a deformação até a ruptura e tenacidade observou-se uma tendência de declínio das propriedades. A tenacificação observada provavelmente foi resultante da redução do tamanho médio das gotas de Surlyn® devido à incorporação do $CaCO_3$, que pode ter dificultado o processo de coalescência da fase dispersa na blenda. Observou-se que as propriedades mecânicas decresceram com o aumento da concentração de $CaCO_3$. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de aglomerados de partículas que atuaram como concentradores de tensão.

Palavras-chave: Poliamida 6. Surlyn®. Carbonato de Cálcio. Nanocompósito.

ABSTRACT

The present report aims to study the influence of the incorporation of calcium carbonate ($CaCO_3$) nanoparticles in a blend of Polyamide 6 (PA6) with scraps of Surlyn® ionomer, from a cosmetic packaging industry, in the 80/20 ratio, with a single processing order. The nanoparticles were incorporated into the PA6 / Surlyn® blend in proportions 1, 3 and 5% in relation of the blend mass, using a twin screw extruder. The specimens for mechanical and thermal characterizations were obtained by injection molding. The nanocomposites were characterized by tensile, flexural and impact tests, HDT and melt flow index. The incorporation of Surlyn® results in an increase in the impact strength of PA6, the deformation to rupture and the tensile strength. On the other hand, resulted in a decrease in tensile and flexural strength, tensile and flexural moduli, HDT and the melt flow index. The $CaCO_3$ nanoparticles were able to increase some properties of the PA6 / Surlyn® blend, mainly in the concentration of 1% $CaCO_3$. The impact strength of the blend containing 1% CaCO3 was higher than PA6 and the pure blend. A significant increase was also observed in flexural strength, flexural modulus and HDT. The tensile strength, tensile modulus and the melt flow index presented a slightly increase and the strain at break and toughness presents a decrease. The increase in toughness of the blend containing $CaCO_3$ probably is a result of the reduction in the average size of the droplets of Surlyn®. $CaCO_3$ may have prevented the coalescence process in a blend. It was observed that the mechanical properties decrease with increasing $CaCO_3$ concentration. This fact may be related to the formation of particle clusters that act as stress concentrations.

Keywords: Polyamide 6. Surlyn®. Calcium carbonate. Nanocomposite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática das morfologias resultantes devido a diferença quanto a miscibilidade das blendas poliméricas. A) blendas miscíveis, B) blendas imiscíveis e C) blendas parcialmente miscíveis 19
Figura 2 - Representação da forma de atuação de copolímeros em blendas poliméricas imiscíveis 22
Figura 3 - Micrografias obtidas via MEV, para diferentes blendas polimérica. a) PA6/PEAD; b) PA6/PEgAA/PEAD; c) PA6/PEgMA/PEAD; d) PA6/EMA-GMA/PEAD 23
Figura 4 - Diagrama de fases esquemático para blendas poliméricas, comparando sistemas com LCST e com UCST 24
Figura 5 - Representação esquematica das modificações pelas quais as fases de uma blenda passam durante o processo de extrusão, quando estas apresentam diferentes pontos de fusão 25
Figura 6 - A esquerda esquema de formação de crazings durante solicitação mecânica e a direita fractografia via MEV do fenômeno de formação de crazings 27
Figura 7 - representação esquematica da formação hierárquica do ionômero: a) par de ions; b) *multiplet*; c) *cluster* iônico; d) rede com regiões cercadas de mobilidade restrita do polímero 36
Figura 8 - Exemplo de embalagem de cosméticos confeccionada a base de Surlyn® 37
Figura 9 - Molécula do copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) conhecido comercialmente como Nucrel® 39
Figura 10 - Molécula do copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) neutralizada com sódio, formando assim o ionômero comercialmente conhecido como Surlyn® 39
Figura 11 - Diferentes formas de obtenção das poliamidas, sendo (1) reações de condensação de diaminas e ácidos dibásicos, (2) reações de condensação de ω-amino ácidos e (3) polimerizações hidrolítica de lactamas 40
Figura 12 - Reação genérica de hidrólise em meio ácido para todas as poliamidas 41
Figura 13 - Formação do nylon6 a partir da ε-caprolactama 42
Figura 14 - Adaptação do mecanismo sugerido por Brydson (1999), demonstrando a reação de autocondensação do ácido ω-aminocaproico para produção da poliamida 6 42
Figura 15 - Resultado dos ensaios de impacto com entalhe em diferentes temperaturas, para as diferentes concentrações de ionômero 47
Figura 16 - Morfologias de superfícies fraturadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 6.000x, sendo A) PA6 pura e B) Blenda de PA6/Surlyn® na proporção 80/20 50

Figura 17 - Morfologias de superfícies fraturadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 20.000x, sendo da blenda PA6/Surlyn® na proporção 80/20 50
Figura 18 - Resultados encontrados para a caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito de PA6 com Sílica. a) Resistencia a impacto; b) Alongamento até a ruptura; c) Resistencia a tração; d) Módulo 53
Figura 19 - Injetora HM 60/350 da Battenfeld II, presente no centro universitário da FEI 58
Figura 20 - Equipamento CEAST 9050 da Instron, utilizado no ensaio de impacto Charpy ... 60
Figura 21 - Máquina universal de ensaios Instron 5567, realizando ensaio de flexão 61
Figura 22 - Marcações para o ajuste da distância entre os apoio e posicionamento dos corpos de prova durante a execução do ensaio de flexão 61
Figura 23 - Ensaio de tração para a norma ASTM D-638, utilizando o extensômetro de 50mm, com capacidade de 500% de deformação 63
Figura 24 - Equipamento HDT – VICAT Ceast Italy, antes de se iniciar os ensaios 64
Figura 25 - Posicionamento dos corpos de prova para o ensaio de deflexão térmica HDT 64
Figura 26 - Resultados gráficos do ensaio de impacto charpy (ASTM D6110) com seus respectivos erros padrão 69
Figura 27 - Resultados gráficos do ensaio de tração ASTM D-638 com seus respectivos desvios padrão, para a resistência à tração em MPa. 72
Figura 28 - Resultados gráficos do módulo de elasticidade em tração para uma deformação de 0,3%, obtidos através do ensaio de tração ASTM D-638 74
Figura 29 - Resultados gráficos para a deformação até a ruptura do ensaio de tração ASTM D-638 75
Figura 30 - Resultados gráficos para a tenacidade encontrada no ensaio de tração ASTM D-638 77
Figura 31 - Resultados gráficos do ensaio de flexão ASTM D-790 com seus respectivos desvios padrão, para a resistência à flexão em MPa 78
Figura 32 - Resultados gráficos do ensaio de flexão ASTM D-790 com seus respectivos erros padrão, para o módulo em flexão a 0,3% de deformação 79
Figura 33 - Resultados gráficos para o ensaio de HDT seguindo a norma ASTM D-648 80
Figura 34 - Resultados do ensaio de índice de fluidez 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças nas blendas resultantes da miscibilidade 21
Tabela 2 - Propriedades do carbonato de cálcio Socal 312 utilizado neste trabalho 35
Tabela 3 - Principais propriedades do Surlyn® PC2000 38
Tabela 4 - Propriedades mecânicas do nylon 6 43
Tabela 5 - Parte dos resultados encontrados para a resistência ao impacto charpy, segundo a ASTM D 256 com entalhe, para amostras de PA6/ABS/compatibilizante 44
Tabela 6 - Resultados para o ensaio de impacto Izod, segundo a ASTM D 256, com entalhe a 23ºC, para de amostras de PA6/PP/PPgAA 45
Tabela 7 - Resultados obtidos nos ensaios de impacto Izod, segundo a ASTM D 256, sem entalhe a 23ºC, para amostras de PA6/PEAD/compatibilizante 46
Tabela 8 - Transcrição dos resultados para o ensaio de impacto com entalhe a 23ºC, para amostras de PA6/EVA/ionômero 47
Tabela 9 - Resultados parciais para os ensaios de impacto Izod, segundo a ASTM D 256, com entalhe a 23ºC, para amostras de PA6/SBR-R/PE-g-MA 48
Tabela 10 - Resultados do estudo das propriedades mecânicas dos diferentes compósitos desenvolvidos com a utilização de poliamida 6 e nanopartículas de montmorilonita e de grafite 52
Tabela 11 - Resultados obtidos no ensaio de tração das diferentes composições estudadas por Meneghrtti, R. 54
Tabela 12 - Resultados parciais encontrados nos ensaios de impacto charpy realizados por Molina, em amostras de PA6/$CaCO_3$ 54
Tabela 13 - Temperaturas adotadas para cada zona de aquecimento durante a etapa de extrusão 57
Tabela 14 - Parâmetros de injeção dos corpos de prova 58
Tabela 15 - Resultados do ensaio de Impacto Charpy (ASTM D6110) com seus respectivos desvios padrão 69
Tabela 16 - ANOVA entre a amostra PA6/S e a amostra enriquecida com 3% de CaCO3 70
Tabela 17 - ANOVA entre a amostra PA6/S e a amostra enriquecida com 5% de $CaCO_3$ 70
Tabela 18 - Resultados dos ensaios de tração segundo a norma ASTM D-638 72
Tabela 19 - Resultados de avaliações via ANOVA para a resistência máxima a tração 73
Tabela 20 - Resultados de avaliações via ANOVA para o módulo a tração para a deformação de 0,3%, em azul os resultados que apresentaram variações 74

Tabela 21 - Resultados na análise via ANOVA para a deformação na ruptura, em azul as interações que apresentam mudanças significativas 76
Tabela 22 - Resultados na análise via ANOVA para a tenacidade, em azul as interações que apresentam mudanças significativas 77
Tabela 23 - Resultados obtidos no ensaio de flexão ASTM D-790 78
Tabela 24 - Resultados do ensaio de HDT ASTM D-648 80
Tabela 25 - ANOVA comparativa entre as amostras com 3% e com 5% de carbonato de cálcio 81
Tabela 26 - Resultados para o ensaio de índice de fluidez - IF 81
Tabela 27 - Resultado da análise ANOVA entre as amostras com 3% e com 5% de $CaCO_3$ .. 82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS - Acrilonitrila butadieno estireno

ANOVA - Análise de Variância

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

AES- Acrilonitrila-EPDM-estireno

$CaCO_3$ - Carbonato de cálcio

DSC - Calorimetria diferencial exploratória

DRX - Difração de raios X

EMA-GMA - Composto misto de etileno/metacrilato/acrilato/metacrilato de glicidil

EPDM - Borracha etileno-propileno-dieno

EPR - Borracha etileno-propileno

EVA- Borracha etil/acetato de vinila

FEI - Fundação Educacional Inaciana

HDT - Temperatura de deflexão térmica (*Heat Deflection Temperature*)

LCST - Temperatura crítica de solução inferior (*Lower Crítical Solution Temperature*)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MFA - Microscopia de força atômica

MMT - Montmorilonita

NPCC- Nanopartículas de carbonato de cálcio

ODA - Octadecilamina

ONU - Organização das Nações Unidas

PA6- Poliamida 6

PA6/S- Blenda de Poliamida 6 com Surlyn®

PBO - Pseudoboemita

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEgAA - Polietileno modificado com ácido acrílico

PEgMA - Polietileno modificado com anidrido maleico

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC- Poli(cloreto de vinila)

SMA-	Estireno-anidrido maleico
T_g -	Temperatura de transição vítrea
TGA-	Análise termogravimétrica
T_m -	Temperatura de fusão
UCST -	Temperatura crítica de solução superior (Upper Crítical Solution Temperature)
ΔGm -	Energia livre de mistura
ΔSm -	Entropia da mistura
ΔHm -	Entalpia da mistura

SUMÁRIO

1. Introdução **17**
2. Revisão bibliografica **18**
2.1 BLENDA POLIMÉRICA 18
2.1.1 Miscibilidade em blendas poliméricas **19**
2.1.2 Agentes compatibilizantes para blendas poliméricas **21**
2.1.3 Morfologia das blendas poliméricas **23**
2.2 MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO 26
2.2.1 Tenacificação por meio de blendas poliméricas **27**
2.2.2 Tenacificação através da incorporação de plastificantes **28**
2.2.3 Tenacificação por microfibrilamento na presença de partículas rígidas **28**
2.2.4 Tenacificação via modificadores de impacto **29**
2.2.5 Tenacificação via efeito combinado de partículas e modificadores de impacto **30**
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS 31
2.5 CARBONATO DE CÁLCIO 32
2.5.1 Obtenção do carbonato de cálcio **32**
2.5.2 Morfologias do carbonato de cálcio **33**
2.5.3 Carbonato de cálcio em materiais poliméricos **34**
2.6 IONÔMEROS 35
2.7 SURLYN® 36
2.7.1 Obtenção do Surlyn® **38**
2.8 POLIAMIDAS 39
2.8.1 Obtenção das poliamidas **39**
2.8.2 Propriedades das Poliamidas **40**
2.9 POLIAMIDA 6 42
2.10 BLENDAS DE PA6 COM ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO 44
2.11 MODIFICADORES DE IMPACTO ELASTOMÉRICOS PARA A PA6 46
2.12 BLENDA POLIAMIDA 6/ SURLYN® 48
2.13 NANOCOMPÓSITOS A BASE DE POLIAMIDAS 51

3. Metodologia **55**
3.1 MATERIAIS 55
3.2 OBTENÇÃO DAS BLENDAS E INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 55
3.2.1 Secagem **55**
3.2.2 Pesagem e Mistura **56**
3.2.3 Etapa de extrusão **56**
3.2.4 Secagem secundária **57**
3.2.5 Injeção dos Corpos de Prova **57**
3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 59
3.3.1 Ensaio de impacto charpy (ASTM D6110) **59**
3.3.2 Ensaio de flexão (ASTM D-790) **60**
3.3.3 Ensaio de tração (ASTM D-638) **62**
3.4 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS 63
3.4.1 HDT (ASTM D-648) **63**
3.5 INSPEÇÃO ESTRUTURAL 65
3.5.1 Índice de fluidez (ASTM D-1238) **65**
4. Resultados e discussões **67**
4.1 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 67
4.1.1 Secagem **67**
4.1.2 Pesagem e mistura **67**
4.1.3 Etapa de extrusão **67**
4.1.4 Injeção dos corpos de prova **68**
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 68
4.2.1 Ensaio de impacto charpy (ASTM D6110) **68**
4.2.2 Ensaio de tração (ASTM D-638) **71**
4.2.3 Ensaio de flexão (ASTM D-790) **77**
4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS 79
4.3.1 HDT (ASTM D-648) **80**
4.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ (ASTM D-1238) 81

Conclusões **83**
Referências **85**

1. INTRODUÇÃO

Segundo um estudo publicado na revista Science Advances, entre 1965 e 2015, a humanidade produziu 8,3 bilhões de toneladas de plástico, dos quais apenas 9% foram reciclados, 12% foram incinerados e o restantes descartados no meio ambiente ou destinado a lixões e aterros sanitários (GEYER, JAMBECK e LAW, 2017).

A elevada produção de plástico associada a um baixo nível de reciclagem e um descaso no descarte destes materiais, resulta segundo a ONU no maior problema ecológico do século XXI.

Algumas soluções de engenharia podem auxiliar na resolução deste problema, como por exemplo o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, a viabilização de processos de reciclagem e o reaproveitamento de produtos e resíduos que seriam diretamente descartados.

O Surlyn®, por exemplo, é um produto utilizado principalmente na indústria de cosméticos devido a sua elevada transparência e brilho, o que o torna semelhante ao vidro. No entanto, este não pode ser reciclado diversas vezes e seus resíduos de produção também não são totalmente reutilizados, uma vez que ao realizar tais processo o produto perde suas propriedades estéticas. Desta forma o Surlyn® passa a fazer parte do grupo dos polímeros que se acumulam em meio ao nosso ecossistema.

Surge então uma linha de pesquisa desenvolvida no Centro Universitário FEI com o objetivo de viabilizar novas blendas, compósitos e nanocompósitos que tenham em sua composição o Surlyn®, podendo assim viabilizar a implementação deste resíduo industrial em produtos comerciais permitindo assim amenizar o problema ambiental, oriundo deste resíduo.

Em trabalhos recentes desenvolvido no Centro Universitário FEI, verificou-se que este produto pode ser incorporado a poliamida 6 (PA6), formando assim uma blenda com alta tenacidade. No entanto, esta blenda apresenta um módulo de elasticidade reduzido em relação à PA6. Uma alternativa para o aumento desta propriedade seria a incorporação de nanopartículas em pequenas quantidades de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência da incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), nas proporções de 1, 3 e 5%, em uma blenda de Poliamida 6 (PA6) com rejeitos do ionômero Surlyn®, provenientes de uma indústria de embalagens de cosméticos, na proporção 80/20. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por ensaios de tração, flexão, impacto, HDT e índice de fluidez.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Nesta seção serão expostas as bases teóricas que fundamentam o trabalho desenvolvido, os resultados obtidos por diferentes autores em busca do aumento da resistência ao impacto da poliamida 6 e por fim as características individuais de todos os constituintes dos nanocompósitos desenvolvidos assim como suas respectivas interações.

2.1 BLENDA POLIMÉRICA

Define-se blenda polimérica como uma mistura física de ao menos dois polímeros estruturalmente diferentes, ou seja, a união destes se dá basicamente através de ligações secundárias (ligações intermoleculares). Desta forma a união destes componentes se dá apenas de forma física viabilizando assim processos de separação como a solubilização ou a precipitação fracionada (CANEVAROLO, 2006).

Vale ressaltar que para alguns autores como por exemplo Utracki (2002), só devemos tratar o material como uma blenda nos casos em que a concentração de ao menos uma das fases secundárias seja superior a 2% em massa.

As blendas são formadas com o objetivo de se obter materiais que combinem as propriedades isoladas de cada polímero, culminando assim em compostos com propriedades específicas, de melhor processabilidade e com maior valor agregado. Desta forma é possível otimizar o produto de acordo com as aplicações, sempre levando-se em conta as propriedades intrínsecas de cada componente associada (quantidades, densidade, propriedades mecânicas, térmicas, tensão interfacial, viscosidade e etc), desenvolvendo assim produtos com um melhor conjunto de propriedades (LAURINDO, 2012).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. As blendas miscíveis apresentam um caráter homogêneo, pois estas se misturam a nível molecular, possuindo assim uma única fase e uma única T_g. A miscibilidade está restrita a diversos fatores moleculares e por sua vez morfológicos. Caso sejam imiscíveis o oposto será visualizado, ou seja, será observado uma mistura de caráter heterogêneo, cuja qual, apresenta mais de uma fase e por sua vez mais de uma T_g (UTRACKI e WILKIE, 1999).

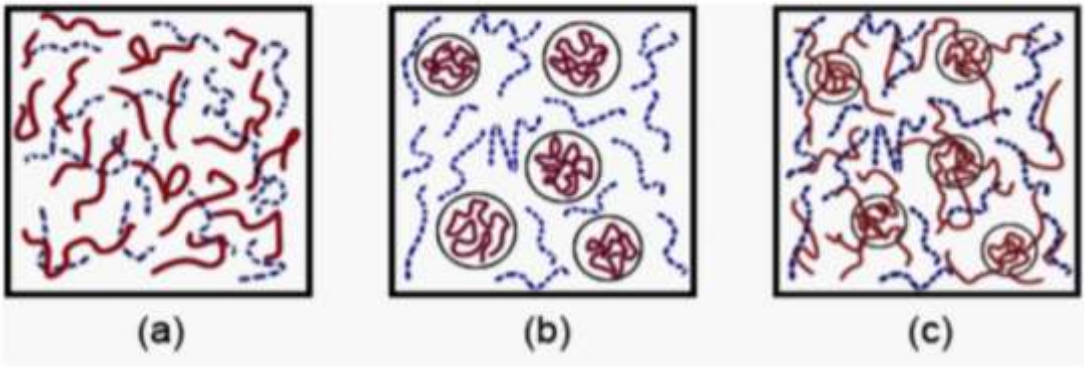
A efetividade na melhora das propriedades mecânicas de uma blenda está diretamente ligada a compatibilidade entre os componentes da mistura, sendo assim quando não se observa uma compatibilidade natural entre os componentes deve-se incluir a misturas compatibilizantes, como será descrito no item 2.1.2.

2.1.1 Miscibilidade em blendas poliméricas

A miscibilidade é uma característica termodinâmica que duas ou mais macromoléculas podem vir a exibir caso sejam misturadas a nível molecular, ou seja, caso suas cadeias poliméricas passem a se entrelaçar, esta mistura é apenas física. No entanto, o contato é tamanho que materiais poliméricos quando sujeitos a esta condição podem vir a apresentar apenas uma temperatura de transição vítrea T_g, sendo esta uma média ponderada proporcional a T_g dos polímeros isolados (CANEVAROLO, 2006).

Misturas que apresentam o nível de interação descritos anteriormente, são denominadas mistura miscíveis e possuem uma energia livre de Gibbs da mistura menor do que zero ($\Delta G_m < 0$). Já conjuntos que apresentam misturas menos efetivas são denominados pouco miscíveis ou parcialmente miscíveis apresentando assim um ΔG_m pouco maior que zero. Por fim quando há uma separação morfológica clara entre as fases é dito que o conjunto é imiscível apresentando assim uma energia livre maior que zero ($\Delta G_m > 0$). A figura 1, apresenta uma representação esquemática destas classificações, sendo A, B e C miscível, imiscível e parcialmente miscível, respectivamente.

Figura 1 - Representação esquemática das morfologias resultantes devido a diferença quanto a miscibilidade das blendas poliméricas. A) blendas miscíveis, B) blendas imiscíveis e C) blendas parcialmente miscíveis



Fonte: Adaptado de Li Chan 2001.

Tais classificações determinam o número de fases formadas e têm seu comportamento diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs. No entanto, esta classificação não é capaz de descrever a qualidade da interação entre as moléculas presentes, ou seja, avaliar a

miscibilidade de uma blenda polimérica não significa avaliar a compatibilidade entre as fases, uma vez que uma blenda pode ser imiscível e, no entanto, compatível.

A compatibilidade é um termo comercial utilizado para descrever blendas que podem ou não ser utilizadas comercialmente devido a suas propriedades. No entanto fisicamente compreende-se como blendas compatíveis, blendas que apresentem baixa repulsão entre suas fases (UTRACKI e WILKIE, 1999).

A avaliação termodinâmica parte da equação 1, a qual correlaciona a temperatura absoluta (Kelvin) e as variações de entalpia (ΔH_m) e de entropia (ΔS_m) e da equação de número 2, referente a segunda derivada da energia livre da mistura, sendo esta responsável por assegurar a estabilidade quanto a separação das fases formadas (PASSADOR, PESSAN e JR., 2006).

$$\Delta Gm = \Delta Hm - T\Delta Sm \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial 2\Delta Gm}{\partial \emptyset i^{\,2}}\right)_{T,P} > 0 \tag{2}$$

Em misturas poliméricas de elevada massa molar os graus de liberdade das moléculas passam a diminuir (apenas a parcela configuracional), ocasionando a redução do fator entrópico e o aproximando de zero ($\Delta Sm \cong 0$), mesmo com a parcela composicional favorecendo o aumento da entropia, de forma que o fator entálpico da mistura se torne a variável de maior relevância. Desta forma misturas endotérmicas ($\Delta Hm > 0$), resultarão em ΔG positivos, ou seja, misturas imiscíveis, explicando o porquê da maioria das blendas ser imiscível (PASSADOR, PESSAN e JR., 2006).

A tabela 1, apresenta as características encontradas nas blendas segundo a classificação abordada.

Tabela 1 - Diferenças nas blendas resultantes da miscibilidade

Características	**Miscível**	**Parcialmente Miscível**	**Imiscível**
Morfologia	Homogêneo	Separação parcial de fase	Separação total de fases
Energia livre de Gibbs	$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$	$\Delta G > 0$
Propriedades mecânicas	Intermediárias entre os polímeros de origem	Propriedades dos polímeros são na maioria mantidas	Interface entre as fases determina propriedades
Temperatura de transição vítrea (T_g)	T_g única	Duas ou mais T_g (intermediarias entre os polímeros)	Duas ou mais T_g (Uma para cada componente)

Fonte: Adaptado de (PAUL e BUCKNALL, 2000).

Ao tratarmos de polímeros semicristalinos é preciso estender os conceitos abordados, de forma que estes passem a englobar o fenômeno de cristalização pelo qual parte do polímero passará, dando origem assim a parcela cristalina, além de que deve-se observar se ocorre co-cristalização ou ainda se a miscibilidade é observada somente na fase amorfa, tendo em vista que ela também pode ser observada na parcela cristalizada (CANEVAROLO, 2006).

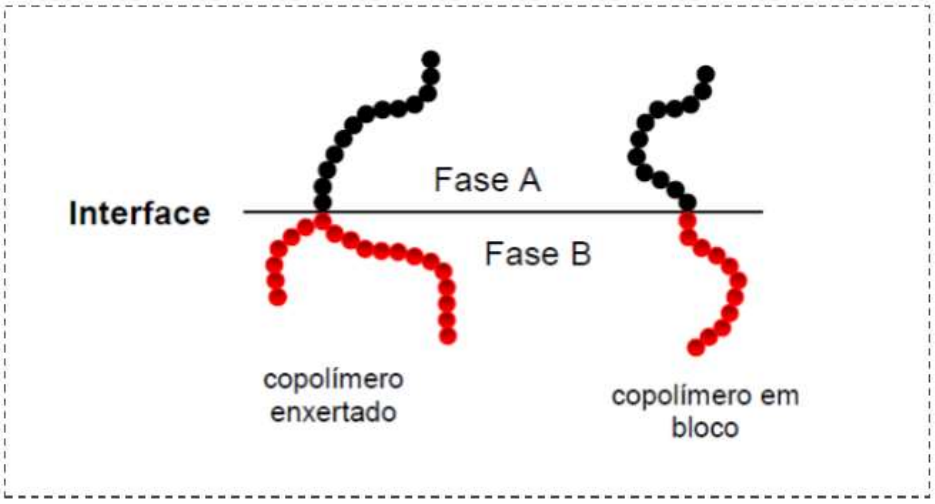
2.1.2 Agentes compatibilizantes para blendas poliméricas

Caso não haja compatibilidade entre as fases poliméricas é possível desenvolver uma interação entre os componentes da blenda por intermédio da adição de compatibilizantes podendo assim converter um produto inicial não compatibilizado em um produto final compatibilizado, ou seja, um produto no qual, haja boa interação interfacial entre as fases (CANEVAROLO, 2006). Vale ressaltar que a adição do compatibilizante apenas melhora a interação interfacial, reduzindo as tensões interfaciais, facilitando a dispersão e aumentando a adesão como um todo. No entanto, posteriormente a adição de compatibilizantes, caso a blenda seja imiscível ainda apresentará um caráter heterogêneo (UTRACKI e WILKIE, 1999).

Geralmente utiliza-se copolímeros do tipo grafitizado/enxertado ou copolímeros em bloco (UTRACKI e WILKIE, 1999), de forma que a molécula apresente campos polares e

campos apolares, os quais atuarão na interface das fases as conectando, como pode ser visualizado no esquema da figura 2.

Figura 2 - Representação da forma de atuação de copolímeros em blendas poliméricas imiscíveis



Fonte: Adaptado de Bower, 2004.

Há duas dificuldades na utilização de copolímeros como compatibilizantes de blendas polimérica: é preciso sintetizar componentes específicos para tal finalidade, os quais possuem uma série de limitações e especificações, e tais componentes precisam se difundir pela estrutura da blenda polimérica a fim de se alojar corretamente na interface dos componentes. Esta difusão muitas vezes não ocorre de forma eficiente, não resultando em uma boa compatibilidade (UTRACKI e WILKIE, 1999).

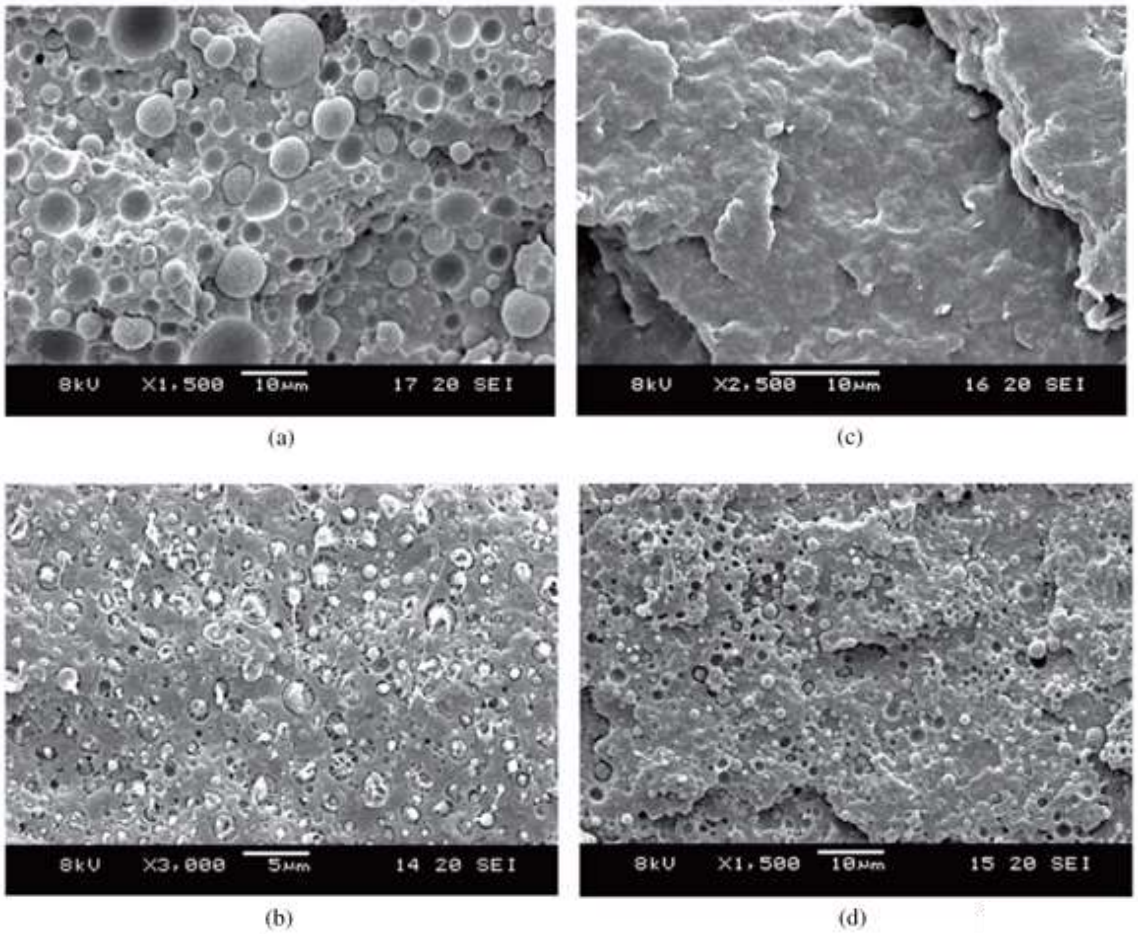
Os copolímeros só serão estáveis e atuarão corretamente se respeitarem as seguintes premissas: (I) os diferentes blocos devem apresentar interações de magnitude repulsiva, (II) deve haver uma perda de entropia de conformação mínima para que o segmento se mantenha constante, ou seja, a desorganização do sistema deve ser parcialmente controlada, (III) as interações de caráter químico devem resultar em uma redução da entropia, ou seja, deve haver uma redução nos graus de liberdade das moléculas da região e (IV) composição química possível. Os fatores compensatórios (I vs. II e III) dependem diretamente da massa molar de cada bloco e dos parâmetros de interação (UTRACKI e WILKIE, 1999) e (PASSADOR, PESSAN e JR., 2006).

2.1.3 Morfologia das blendas poliméricas

A morfologia das fases poliméricas de uma blenda varia com uma série de fatores, sendo as principais delas, a miscibilidade, composição, temperatura, condições de processamento e cinética de resfriamento, além de características especificas das componentes isoladas como por exemplo a cristalinidade, a massa molar e a distribuição de tamanho das cadeias poliméricas (BOWER, 2002).

De maneira geral quando observamos um sistema com uma matriz principal e fases secundárias em menores quantidades, caso estas não estejam dissolvidas na matriz é bem provável que se apresentem dispersa em pequenas quantidades na forma esferoidal, como apresentado nos casos a, b e d da figura 3. No caso c, não se observa a presença das esferas por conta do compatibilizante, cujo qual reduziu o tamanho destas fases dando este caráter homogêneo para a matriz (BOWER, 2002).

Figura 3 - Micrografias obtidas via MEV, para diferentes blendas polimérica. a) PA6/PEAD; b) PA6/PEgAA/PEAD; c) PA6/PEgMA/PEAD; d) PA6/EMA-GMA/PEAD



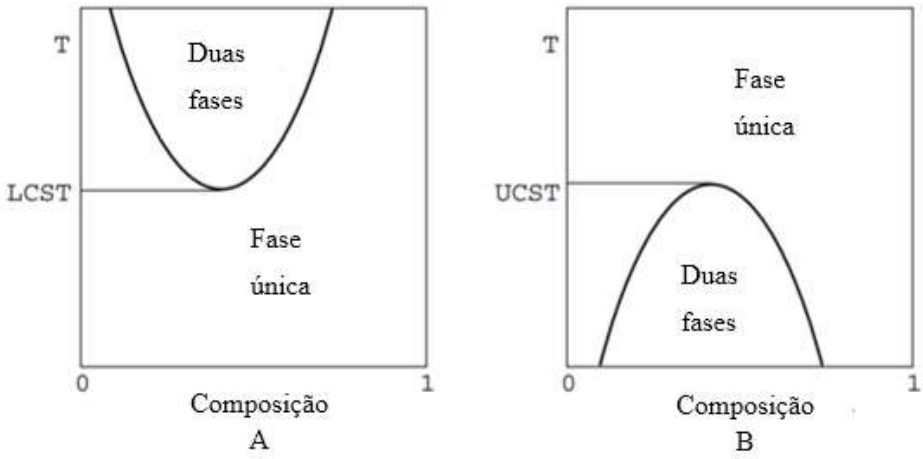
Fonte: (AGRAWAL, 2007).

Caso uma das fases ou todas as fases apresentem uma T_m, ou seja, sejam semicristalinas, é bem provável que seja observado a segregação das fases com menor T_m durante a solidificação.

Desta forma fica evidente que a existência de uma ou duas fases depende diretamente das condições em que a blenda se apresenta no momento da análise, ou seja, as principais características que descrevem o sistema em um dado momento (composição, distribuição, pressão, temperatura, tensões e etc).

Na figura 4 observa-se um exemplo no qual a pressão fora mantida constante à medida que fora variado a composição e a temperatura, descrevendo assim o equilíbrio das fases presentes através destes diagramas, neste exemplo também são demonstrados os conceitos por trás da temperatura crítica de solução superior e inferior (UCST e LCST).

Figura 4 - Diagrama de fases esquemático para blendas poliméricas, comparando sistemas com LCST e com UCST



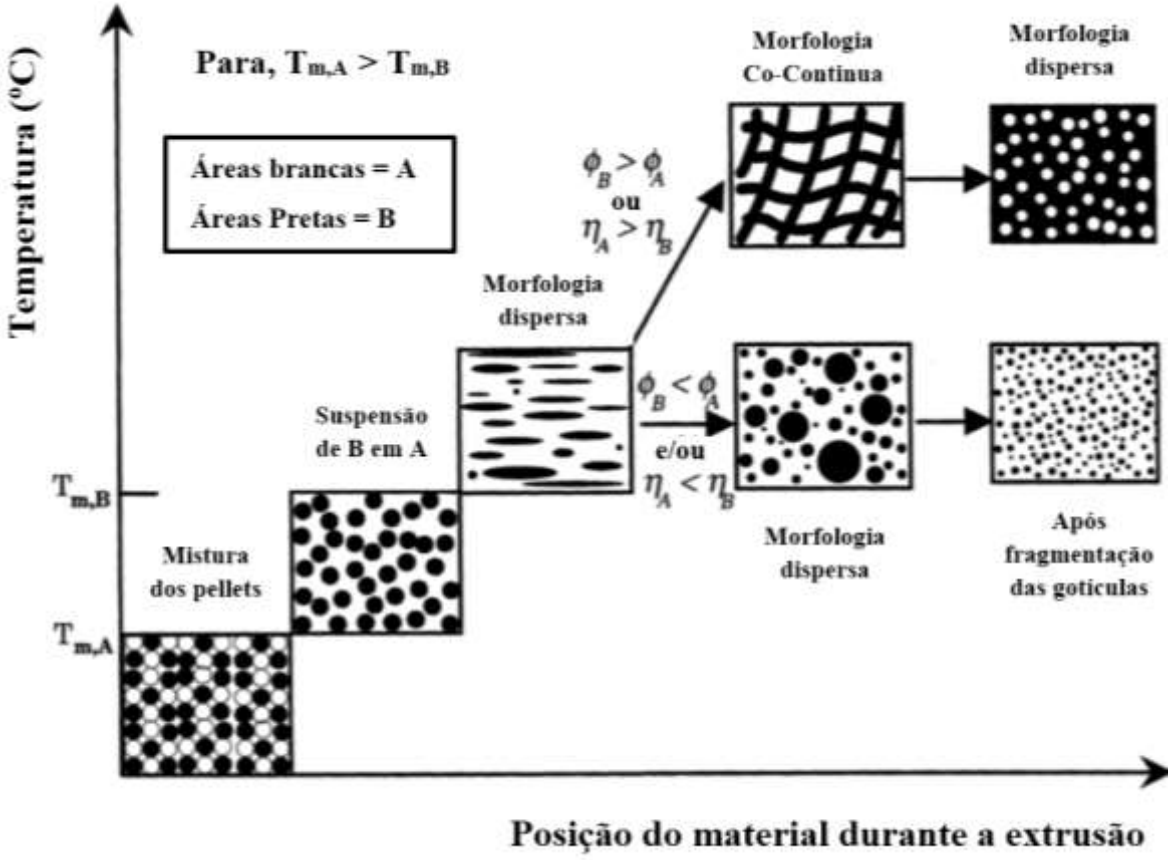
Fonte: (BOWER, 2002).

Como já dito anteriormente o processamento e o resfriamento exercem influência sobre a morfologia e as dimensões das fases, uma vez que durante o processamento as gotículas de uma das fases devido ao cisalhamento, podem vir a diminuir de tamanho, se alongar pela matriz ou sofrerem coalescência. Neste caso será observado um balanço entre o processo de coalescência de partículas e a busca por um tamanho ideal (tamanho delimitado por um raio crítico, onde há o equilíbrio termodinâmico entre as fases visando o equilíbrio das energias superficiais e volumétricas). Tais fenômenos são largamente observados em processos de extrusão por exemplo, onde a alta taxa de cisalhamento pode vir inclusive a elevar a temperatura da mistura, prolongando a existência de campos binodais e sujeitando a blenda ao risco de

degradação, além de promover um alongamento das gotículas gerando assim uma orientação das partículas, podendo dar origem até mesmo a fibrilas por toda a estrutura (BOWER, 2002).

A figura 5 demonstra possíveis estruturas formadas após o processo de extrusão além de deixar claro a deformação citada anteriormente pela qual as partículas passam durante o cisalhamento.

Figura 5 - Representação esquematica das modificações pelas quais as fases de uma blenda passam durante o processo de extrusão, quando estas apresentam diferentes pontos de fusão



Fonte: (DOBROVSZKY, 2016).

A cinética de resfriamento é de extrema importância para a morfologia final do produto obtido, uma vez que um resfriamento rápido é capaz de interromper a movimentação da estrutura fixando a morfologia obtida, por outro lado um resfriamento lento pode promover uma maior coalescência de fases secundárias, o que resulta em gotículas maiores. Ainda neste campo de alterações térmicas polímeros resfriados rapidamente podem passar por tratamentos térmicos para alívio de tensão por exemplo.

2.2 MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO

Busca-se tenacificar polímeros frágeis, a fim de possibilitar a estes uma maior gama de aplicações. A tenacificação consiste basicamente no aumento da energia absorvida durante uma solicitação mecânica. Geralmente busca-se tenacificar polímeros frágeis. No entanto, também há a possibilidade de tenacificação em polímeros dúcteis em que há a necessidade de aumentar a resistência ao impacto devido a sua aplicação.

O aumento da resistência ao impacto pode se dar por diversas formas dentre elas a síntese do polímero a partir de novos monômeros, via copolimerização, reduzindo a cristalinidade ou adicionando ramificações que resultem em um maior ganho de resistência ao impacto, através da combinação de propriedades por meio da formulação de uma blenda, por intermédio da adição de plastificantes ou modificadores de impacto.

A baixa resistência ao impacto dos polímeros vítreos e semicristalinos é atribuída a baixa mobilidade molecular, a qual dificulta os mecanismos de deformação, impossibilitando a dissipação energética. As formas de tenacificação citadas anteriormente serão responsáveis por criar mecanismos pelos quais haverá um aumento da mobilidade do sistema e por sua vez uma dissipação energética (RABELLO, 2000).

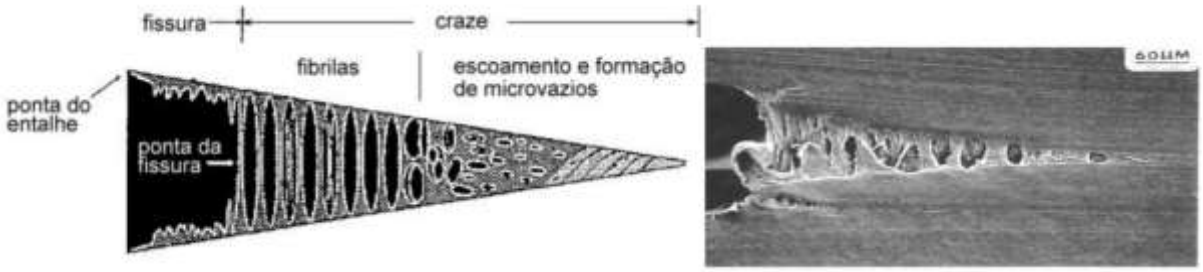
A tenacificação ocorre à medida que dois dos principais mecanismos de falhas da matriz são difundidos sendo eles o microfissuramento (crazing) mais comum em materiais amorfos e o escoamento por bandas de cisalhamento (shear yielding), mais comum em polímeros semicristalinos.

Os denominados crazing são observados em polímeros fraturados ou parcialmente fraturados, na forma de estruturas arredondadas cuja orientação se dá perpendicular a tensão aplicada. Os diversos crazings formados são divididos por fibrilas, que são efetivamente responsáveis por suportar os esforços aplicados ao material. Estes microfissuramentos são constituídos parcialmente de vazios e parcialmente de material polimérico, sua origem pode ser tanto por conta de defeitos internos quanto por conta de vazios propriamente ditos (RABELLO, 2000).

Segundo Rabello (2000), acredita-se que o mecanismo de formação das microfibrilações envolva três etapas básicas, sendo elas (1) deformação plástica por cisalhamento na vizinhança de concentradores de tensão, resultando em um aumento das tensões laterais; (2) nucleação de vazios, aliviando as tensões triaxiais; (3) crescimento de vazios e estiramento dos ligamentos poliméricos nas vizinhanças dos vazios. Este mecanismo leva a crer que há a dissipação de energia durante a formação dos crazes, o que é verdade, no entanto é importante ressaltar que

este mecanismo dará origem a diversos concentradores de tensão que romperão as fibrilas resultando em trincas catastróficas para a resistência do polímero. A figura 6, ilustra a esquerda um esquema de formação dos crazings e a direita a constatação via MEV do fenômeno.

Figura 6 - A esquerda esquema de formação de crazings durante solicitação mecânica e a direita fractografia via MEV do fenômeno de formação de crazings



Fonte: (WRIGHT, 1996).

O escoamento por cisalhamento por sua vez, consiste em um deslizamento da matriz em condições isovolumétricas para melhor acomodamento das tensões, ou seja, é um processo no qual, as cadeias poliméricas podem ser extensivamente deformadas plasticamente, sendo assim é necessário que haja uma alta mobilidade das cadeias (CANEVAROLDO, 2004).

Este processo ocorrerá sempre que a tensão para formação das microfibrilas for superior a tensão de escoamento do material. Neste caso a deformação ocorrerá majoritariamente com a formação de bandas de cisalhamento a 45º da direção de cisalhamento e a dissipação da tensão por sua vez ocorre devido ao fluxo localizado de material, evitando assim a formação de trincas (RABELLO, 2000).

Caso a tensão necessária para que haja o microfibrilamento seja semelhante a necessária para que haja escoamento, será observado a ocorrência de ambos os fenômenos simultaneamente (RABELLO, 2000).

2.2.1 Tenacificação por meio de blendas poliméricas

Como extensivamente explicado no tópico 2.1 a combinação de diferentes polímeros por meio da formação de uma blenda polimérica, é capaz de culminar na formação de compostos poliméricos que apresentem uma combinação das melhores propriedades de cada constituinte, ou seja, neste caso um polímero com aspecto borrachoso pode ser incorporado a

um polímero relativamente frágil o tenacificando, uma vez que este passa a atuar como um modificador de impacto.

2.2.2 Tenacificação através da incorporação de plastificantes

Outra forma de tenacificação é por intermédio da adição de plastificantes, que atuarão entre as cadeias aumentando o volume livre, ou seja, reduzindo o efeito das ligações secundárias, flexibilizando assim o polímero, tendo em vista que o escoamento por cisalhamento será favorecido.

O mecanismo descrito anteriormente só é possível, por conta da compatibilidade entre o polímero e o plastificante, uma vez que está compatibilidade permitirá uma atração química entre ambas as fases de forma que o plastificante possa se dispersar por toda a matriz, formando assim uma solução verdadeira com o polímero o qual incha, aumentando seu volume livre e facilitando a movimentação das cadeias (RABELLO, 2000).

A falta de compatibilidade por sua vez resultara na segregação de fases impossibilitando o mecanismo descrito. A compatibilidade é uma função direta da composição química dos componentes envolvidos, esta pode ser acompanhada por intermédio de dois parâmetros, sendo eles o de solubilidade e o de constante dielétrica. Estes parâmetros demonstrarão respectivamente a relação de criação de ligações moleculares e de presença de interações dipolo-dipolo e de ligações de hidrogênio, ou seja, estes parâmetros indicarão quando houver formação ligações químicas que unirão as fases reduzindo a mobilidade das cadeias, assim como quando o mesmo efeito for observado devido as ligações secundárias (RABELLO, 2000). Estes dois parâmetros demonstram que para que um plastificante atue de fato como plastificante não basta que haja solubilidade entre as fases, mas também baixa atração molecular.

Ao se empregar plastificante a um material não se busca a tenacificação, neste caso o foco será facilitar o processamento ou flexibilizar o polímero, sendo assim a tenacificação é apenas uma consequência da alteração assim como alterações na viscosidade do sistema e reduções na temperatura de transição vítrea e de fusão (RABELLO, 2000).

2.2.3 Tenacificação por microfibrilamento na presença de partículas rígidas

A tenacificação por microfibrilamento pode ocorrer na presença de partículas rígidas, mas o efeito será proporcionalmente inferior ao de tenacificação via utilização de elastômeros, como será visto, no tópico 2.2.4.

Neste caso devido ao fato de o módulo elástico da partícula ser superior ao da matriz, em caso de solicitação mecânica, a matriz se deformará mais do que a partícula e haverá a formação da vazios ao redor da partícula. Esta formação de tais vazios consome energia de forma que haja a tenacificação parcial do sistema, que se torna frágil devido a presença de tais partículas (RABELLO, 2000).

Vale ressaltar que a partícula por si só não apresenta mecanismos de tenacificação, a tenacificação do sistema ocorrerá exclusivamente devido a indução de vazios na matriz (RABELLO e PAOLI, 2013).

Os fenômenos descritos anteriormente já foram verificados por Eiras e Pessan (2009), inclusive em sistemas com nanopartículas de $CaCO_3$ em matrizes de PP, em diferentes concentrações que variavam de 3 a 10% de $CaCO_3$ em peso, neste caso os melhores resultados foram observados para a amostra tratada com 3% de $CaCO_3$.

2.2.4 Tenacificação via modificadores de impacto

Como ressaltado por Rabello (2013) diversas terminologias são utilizadas dentro da área de materiais poliméricos ao tratar de modificadores de impacto de origem elastomérica. É comum que estes sejam denominados como tenacificantes, modificadores de impactos e blendas poliméricas, uma vez que de fato estes são blendas poliméricas.

Os modificadores de impacto podem ser aplicados a matriz polimérica de duas formas, através da simples adição via mistura mecânica e através da polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico, obtendo assim um copolímero enxertado (RABELLO e PAOLI, 2013).

É esperado que o modificador de impacto apresente baixa miscibilidade com o polímero de forma que os elastômeros fiquem segregados em uma segunda fase, dispersa pela matriz, mas o ideal é que haja certa compatibilidade (RABELLO e PAOLI, 2013).

O elastômero utilizado deve apresentar uma temperatura de transição vítrea bem inferior a temperatura ambiente, garantindo assim que a resistência ao impacto se manterá mesmo em baixas temperaturas, condição na qual o polímero em si se torna cada vez mais frágil (RABELLO e PAOLI, 2013).

De maneira geral o componente elastomérico facilitará ambos os mecanismos de tenacificação (microfissuramento e escoamento por bandas de cisalhamento), tendo em vista que a formação dos crazings será interrompida ao atingirem a componente elastomérica e o escoamento das cadeias será facilitado devido a cavitação sofrida pelo elastômero.

É importante ressaltar que a matriz ainda formará os microfissuramentos, no entanto, as gotas de elastômeros permitirão uma melhor distribuição das tensões, uma vez que o microfissuramento ocorrerá nas vizinhanças da gota elastomérica, o que possibilita uma maior dissipação energética, além de que os microfissuramentos interromperão seu desenvolvimento ao tocarem a gota elastomérica, ou seja, antes que haja a formação de trincas no material (RABELLO, 2000).

A efetividade do modificador de impacto, depende de alguns fatores, dentre eles, o volume utilizado, a boa dispersão e o tamanho das partículas de modificador, uma vez que estes fatores influenciarão diretamente na distribuição das tensões e nos fenômenos provenientes dos esforços mecânicos. A redução do tamanho dos modificadores resulta numa melhor distribuição das tensões, uma vez que haverá a formação de mais microfissuramentos e por sua vez um maior consumo energético. No entanto, o aumento do número de microfissuramentos possibilita a formação de trincas críticas para a integridade da matriz, sendo assim o tamanho ideal de partícula deve ser aquele que proporciona o melhor equilíbrio entre os dois fenômenos, sendo este entre 0,1 e 1 μm. Este tamanho, no entanto, pode variar de acordo com o tipo de matriz, em função da densidade de emaranhados (RABELLO, 2000).

As condições de mistura, a adesão interfacial dos componentes envolvidos e a presença de compatibilizantes pode influenciar no tamanho das partículas, no geral os compatibilizantes reduzem o tamanho das partículas de modificador (RABELLO, 2000).

A adição de modificadores de impacto também promoverá o aumento nas zonas de escoamento, aumentando assim a energia necessária para promover o rompimento do material, vale ressaltar que este mecanismo não resulta em fissuras no interior do material, mantendo assim a integridade e o volume do material. Comumente é observado o esbranquiçamento do polímero durante a deformação, este fenômeno é atribuído a cavitação das partículas de modificador, imediatamente antes do escoamento por cisalhamento. A cavitação auxiliara na absorção de energia, no entanto, é a deformação por cisalhamento subsequente que de fato promove o consumo de energia antes da fratura (RABELLO, 2000).

2.2.5 Tenacificação via efeito combinado de partículas e modificadores de impacto

Torrecillas (2014) investigou a influência da sequência de processamento nas propriedades da blenda imiscível de PP/SEBS com nanopartículas de montmorilonita, através de micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão MET e por microscopia eletrônica de varredura MEV. Nesse estudo foi constatado que a MMT limitou e/ou restringiu

o fenômeno de coalescência das gotículas de SEBS, uma vez que a nanopartícula formou uma barreira ao se alocar nas redondezas da gotícula elastomérica, o que resultou na redução do tamanho das gotículas distribuídas pela matriz de PP. Esta morfologia com menor tamanho de fase dispersa resultou numa maior resistência ao impacto. Torrecilas (2014) estabeleceu uma regressão linear que evidencia a clara relação do tamanho de gotícula elastomérica com o desempenho na resistência ao impacto.

Nesse trabalho também foi observado que a sequência de processamento é capaz de reduzir o diâmetro médio das gotículas de SEBS, principalmente em sequencias de desenvolvimento em que a nanopartícula era adicionada incialmente apenas ao SEBS, facilitando assim sua interação com esta fase (TORRECILLAS, 2014).

Mae, Omiya e Kishimoto juntos investigaram a influência da adição de nanopartículas de dióxido de silício SiO_2 em blendas de PP com dois tipos de SEBS. O estudo demonstrou que diferentes mecanismos são formados de acordo com a distribuição das nanopartículas. No caso em que as partículas majoritariamente se uniram a fase elastomérica, houve um aumento do módulo de elasticidade do material e observou-se fraturas dúcteis. Já quando a distribuição fora uniforme houve baixíssimas variações quanto ao módulo de elasticidade e a fratura observada foi do tipo frágil (MAE, OMIYA e KINHIMOTO, 2008).

Wang, Zhang e Fu, por sua vez, investigaram a compatibilização de blendas de polipropileno PP com poliestireno PS, através de nanopartículas de montmorilonita. Assim como no trabalho de Torrecilas, fora observado que as nanopartículas foram capazes de reduzir as gotículas de PS. Neste caso não foram realizados ensaios de impacto para atestar o efeito de tenacificação uma vez que o objetivo principal deste trabalho era investigar a compatibilização (WANG, ZHANG e FU, 2003). O mesmo tipo de redução de fase fora observado por Oliveira em blendas de PA6 com ABS devido a incorporação de MMT (OLIVEIRA, 2009).

2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Denominam-se como compósitos, compostos constituídos da combinação de diferentes classes de materiais, ou seja, que possuem em sua composição uma mistura de materiais, poliméricos, cerâmicos, metálicos, ou de materiais que fogem dessa classificação. Basta que esta mistura seja constituída de dois ou mais componentes, para que a denominação compósito seja válida. Compósitos que incluam em sua constituição compostos com tamanhos que variem de 1 a $100x10^{-9}$ m podem ser nomeados como nanocompósitos.

A utilização de materiais particulados em escala nanométrica ou de nanofibras é extremamente interessante, pois tais materiais podem apresentar propriedades óticas, elétricas e até mesmo mecânicas distintas quando comparadas a eles mesmos em suas escalas naturais. Tais compostos apresentam uma imensa área superficial, podendo interagir de uma melhor forma com a matriz polimérica alterando significativamente a dinâmica molecular do polímero e por sua vez afetando suas propriedades físicas e térmicas (CATARINA C., BARROS e TRINDADE, 2004).

As mudanças citadas anteriormente só serão observadas caso o material de carga seja compatível com a matriz polimérica. É comum a utilização de partículas inorgânicas, ou seja, de natureza hidrofílica, pois os polímeros geralmente são predominantemente hidrofóbicos, desta forma haverá uma boa compatibilidade entre os materiais devido a formação de ligações químicas, como é o caso dos argilominerais.

Caso o material particulado não apresente afinidade química em relação a matriz, é possível realizar tratamentos superficiais sobre o mesmo ou utilizar compatibilizantes na mistura para que a compatibilidade venha a existir (CATARINA C., BARROS e TRINDADE, 2004).

2.5 CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio (CaCO3) é um sólido branco, monocristalino, não tóxico, inodoro insípido, estável ao ar, praticamente insolúvel em água, de caráter alcalino presente em mais de 4% da crosta terrestre, sendo assim considerado um material abundante e com ótimo valor agregado (UFPR, 2020).

Utilizado em diversas aplicações dentre elas na indústria farmacêutica como antiácido de ação média e como excipiente, na indústria de borrachas e plásticos como substituto do negro-de-fumo, ou seja, como carga branca, em tintas para controle de brilho, na fabricação de papel, conferindo opacidade e certa resistência a combustão, dentro outras diversas aplicações (UFPR, 2020).

2.5.1 Obtenção do carbonato de cálcio

Podendo ser obtido industrialmente principalmente por meio de três diferentes reações, sendo elas denominadas Processo do Subproduto, no qual reage-se carbonato de sódio com

hidróxido de cálcio, produzindo assim hidróxido de sódio e carbonato de cálcio como exemplificado pela equação 3 (UFPR, 2020).

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\ NaOH + CaCO_3 \quad (3)$$

Processo do cloreto de cálcio, neste o licor do cloreto de cálcio é reagido com o carbonato de amônio ou com o carbonato de sódio, precipitando assim o carbonato de cálcio e formando o 2NH4Cl, vide reações 4 e 5 (UFPR, 2020).

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NH_4Cl \quad (4)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + NaCl \quad (5)$$

Por fim o Processo de Carbonatação, sendo este o processo mais utilizado, devido ao seu maior controle das variáveis do processo e por sua vez da qualidade do produtos, este processo conta com uma sequência de reações sendo elas a calcinação dos minérios, seguida da hidratação do óxido de cálcio produzido e por fim a carbonatação do hidróxido de cálcio formado, vide o conjunto de reações 6, 7 e 8 (UFPR, 2020).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (6)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (7)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO3 + H_2O \quad (8)$$

2.5.2 Morfologias do carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio pode ser encontrado na natureza em três diferentes morfologias, sendo elas a calcita romboédrica ou trigonal, a aragonita ortorrômbica, principalmente na forma de agulhas e a vaterita onde está será polimorfa ou esférica. (Chong & Sheikholeslami, 2001; Xiang, 2002).

A calcita normalmente se apresenta na forma de agregados de grânulos grosso e finos, na forma de estalactites e de estalagmites, além de concreções, como dito anteriormente apresenta uma estrutura romboédrica, com uma densidade de 2,71 g/cm^3, com uma dureza relativamente baixa de 3 Mohs, ponto de fusão de 1339 ºC, cuja cor em lâmina é incolor, mas em natura muito variável, por fim seu mineral apresenta uma birrefringência extrema de 0,170 a 0,172. (UNESP, 2020)

A aragonita por sua vez normalmente se apresenta na forma de cristais aciculares, prismas delgados e pseudo-hexagonais, sua cor em natura varia muito, mas em lâmina é incolor, sua densidade varia entre 2,94 g/cm^3 e 2,95 g/cm^3, enquanto que sua dureza varia de 3,5 a 4 Mohs, está passa a se degradar a partir de 825 ºC, característica por apresentar um brilho resinoso/vítreo e apresentar solubilidade HCl, esta forma do $CaCO_3$ apresenta birrefringência que varia de 0,155 a 0,156. (UNESP, 2020)

Por fim a vaterita é uma forma metaestável do carbonato de cálcio, extremante escassa na natureza mas que pode ser produzida em laboratório. Este polimorfo instável tende a se degradar em condições ambientais tornando-se rapidamente calcita, mas com o auxílio de moléculas orgânicas hidrofílicas pode ser estabilizado, desempenhando assim um papel importante na biomineralização (Downs, 2013).

2.5.3 Carbonato de cálcio em materiais poliméricos

O $CaCO_3$ é utilizado como carga branca no reforço de elastômeros, devido melhora considerável sobre as propriedades mecânicas, como a elevação no módulo de elasticidade, elevação da resistência a tração e da elongação da borracha, tendo como consequência apenas uma leve perda sobre a maciez do material, além de elevar o volume de borracha produzido, reduzindo assim o custo associado a produção do material (IOZZI, 2004).

Na forma de aragonita o $CaCO_3$ se demonstrou capaz de aumentar a T do Nylon 6, já na forma de calcita este se demonstrou capaz de estabilizar a fase gama do polímero, além de que em ambas as formas ele comprovou-se eficaz em aderir a matriz polimérica, o que leva a crer que este é capaz também de gerar um aumento nas propriedades físicas das poliamidas (AVELLA e MARIA EMANUELA ERRICO, 2006).

2.5.4 Nanopartículas de carbonato de cálcio socal 312

Neste trabalho utilizou-se nanopartículas de carbonato de cálcio Socal 312, cuja as quais podem ser utilizadas em selantes e plastisol, tendo em vista a capacidade de elevar as propriedades reológicas e as propriedades mecânicas. (IMERYS, 2020) Além de atuar como agente de bloqueio em filmes finos e de atuar como modificador de impacto em poli(cloreto de vinila) (PVC) rígido principalmente em baixas temperaturas, chegando até a reduzir a temperatura de transição para o estado quebradiço (SOLVAY, 2019).

Uma análise mais aprofundada das propriedades do nano carbonato de cálcio é fornecida pelo datasheet da Solvay, sendo tais propriedades expostas na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do carbonato de cálcio Socal 312 utilizado neste trabalho

Propriedade	**Unidade**	**Valor**
Diâmetro médio das partículas	Nm	40 – 130
Área superficial especifica	M^2/g	16 – 24
Resistencia a tração	Pa	90 – 250
Viscosidade	Pa*s	1,8
Densidade	g/l	2,71
Dureza	-	3
Densidade (fluxo livre/escoamento)	g/l	200 – 400

Fonte: (SOLVAY, 2019).

2.6 IONÔMEROS

O termo ionômero foi criado em 1969 por Kinsey, com o objetivo de ser um termo genérico para uma classe de termoplásticos que contém grupos carboxílicos ionizáveis (BILLMEYER, 1984). Atualmente os ionômeros são definidos como polímeros com um baixo teor de grupos funcionais iônicos em sua cadeia nos quais os domínios ricos em íons atuam como pontos de reticulação. (EISENBERG; RINAUDO, 1990) Tais pontos podem ser delimitados com o aumento da temperatura resultando em um comportamento semelhante ao de um termoplástico, sendo que ao diminuir novamente a temperatura, a reticulação física retornará, devido à ocorrência deste fenômeno, os ionômeros são conhecidos por possuírem "reticulação física reversível" (EISENBERG, 1970).

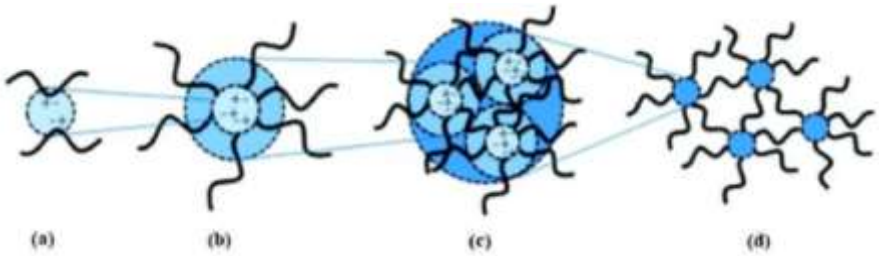
Eisenber e Rinaudo (1990) definem como ionômeros polímeros cujas as propriedades globais sejam diretamente influenciadas por interações iônicas em regiões discretas do material. No entanto, vale ressaltar que esta afirmação se restringe a polímeros com tais regiões somando menos de 15% em mol da fração total de polímero, uma vez que polieletrólitos também são influenciados por suas interações iônicas mas não são considerados ionômeros, já que tal parcela corresponde a mais de 80% do material. Ionenos também apresentam o mesmo comportamento, mas também não são considerados ionômeros, uma vez que não existem

regiões para reticulação, apenas íons dispersos, mas também ligados por ligação covalente, uniformemente por toda a cadeia.

Ao estudarmos as estruturas e por sua vez a organização dos ionômeros, os conceitos de *cluster* e de *multiplets* indispensavelmente devem ser abordados. *Multiplets* corresponde apenas a parcela iônica, ou seja, aos agregados de íons pares, os quais, resultam em uma região de baixíssima constante dielétrica, unidas principalmente pelas interações eletrostáticas, mas sem formar uma segunda fase propriamente dita. Já os *cluster* são microfases (< 5 nm) de *multiplets* intercalados com as cadeias poliméricas semelhante a um copolímero alternado.

A forma dos ionômeros, assim como sua formação pode ser vista na figura 7, facilitando o entendimento dos conceitos explicados em relação a tais estruturas.

Figura 7 - representação esquematica da formação hierárquica do ionômero: a) par de ions; b) *multiplet*; c) *cluster* iônico; d) rede com regiões cercadas de mobilidade restrita do polímero



Fonte: (BOSE, 2015).

2.7 SURLYN®

Surlyn® é o nome comercial de uma série de resinas, cuja composição química surge a partir da formação de um copolímero de etileno com ácido metacrílico (5,4% em mol) neutralizado parcialmente com um cátion metálico, tornando-se assim um ionômero (PINERI, 1986).

Industrialmente o Surlyn® pode ser facilmente utilizado como selante, em embalagens de alimentos, blister, material para revestimento e principalmente em embalagens de produtos cosméticos, como exposto na figura 8, sendo esta sua principal aplicação, tendo em vista a compatibilidade entre suas propriedades e as características requisitadas por estes produtos, como resistência química, resistência a risco, boa tenacidade e estética semelhante ao vidro (DUPONT, 2019).

Figura 8 - Exemplo de embalagem de cosméticos confeccionada a base de Surlyn®

Fonte: (BENITO, 2017).

Devido a reticulação física reversível através de ciclos térmicos tanto o Surlyn® quanto os demais ionômeros são facilmente extrudados ou moldados utilizando equipamentos comuns. No entanto, existe um patamar que deve ser respeitado, a partir do qual o polímero passará a degradar (BILLMEYER, 1984).

Infelizmente este material não passa por diversos ciclos de reciclagem, pois após alguns ciclos suas características estéticas se perdem, tendo em vista que o material começa a se tornar opaco, chegando até mesmo a uma coloração amarelada e em alguns casos passa a adquirir alguns pontos pretos após a injeção. Empresas do ramo atualmente investem em equipamentos mais eficientes e na otimização das etapas de moagem, peneiramento e extrusão a fim de diminuir as perdas e de aproveitar o máximo de resíduos possível, no entanto este processamento ainda gera um grande volume de resíduos.

Na tabela 3 são expostas as principais características técnicas do Surlyn® PC2000 (packaging Cosmectic) segundo a Dupont, empresa responsável por sua fabricação.

Tabela 3 - Principais propriedades do Surlyn® PC2000

SURLYN® PC2000

	Características	
Processo de moldagem	Injeção	-
Temperatura de processo	160 – 260 ºC	DUPONT
Tipo de cátion	Sódio (Na)	DUPONT
	Propriedades físicas	
Densidade	0,97 g/cm^3	ASTM D792
Índice de fluidez (2,16 kg – 190ºC)	4,5 g/10 min	ASTM D1238
	Propriedades térmicas	
Ponto de fusão (DSC)	84 ºC	ASTM 3418
Temperatura de degradação térmica	325 ºC	ASTM D3418
Temp. de amolecimento vicat (rate b)	53 ºC	ASTM D1525
	Propriedades Mecânicas	
Módulo de flexão (23°c)	490 MPa	ASTM D790
Alongamento na ruptura	320%	ASTM D638
Resistência à tração	31 MPa	ASTM D638
	Propriedades Ópticas	
Grau de opacidade (6,35 mm)	1,30%	ASTM D1003A

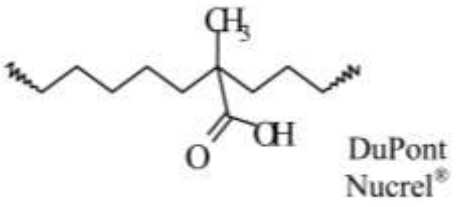
Fonte: Adaptado de (DUPONT, 2019) e (ALMEIDA, 2019).

Vale ressaltar que o fabricante afirma que o material pode vir a sofrer degradação em temperaturas inferiores a 325 ºC devido as condições de processamento e ao tempo de exposição a altas temperaturas (DUPONT, 2019).

2.7.1 Obtenção do Surlyn®

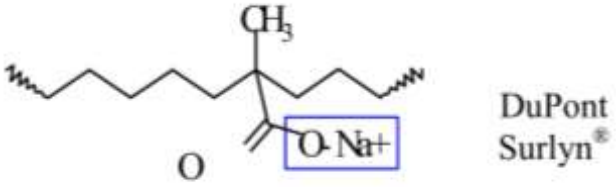
Antes da etapa de neutralização do Surlyn® a reação de etileno com ácido metacrílico resulta no copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico), denominado como Nucrel® e representado na figura 9, após a neutralização com íons de sódio é formado o Surlyn®, o qual é apresentado na figura 10 (FALL, 2001).

Figura 9 - Molécula do copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) conhecido comercialmente como Nucrel®



Fonte: (STEPHEN JAMES KALISTA, 2003).

Figura 10 - Molécula do copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) neutralizada com sódio, formando assim o ionômero comercialmente conhecido como Surlyn®



Fonte: (STEPHEN JAMES KALISTA, 2003).

O processo de neutralização pode ser realizado via dissolução do copolímero com tetrahidrofurano (REYNOLDS, 2011) ou via fusão do material com uma solução aquosa como base, sendo a água removida posteriormente. Em ambos os casos a extensão da neutralização pode ser verificada via espectroscopia de infravermelho e titulação dos grupos ácidos.

2.8 POLIAMIDAS

As poliamidas são comumente denominadas de Nylon, devido ao nome atribuído pela Dupont em 1939, no entanto este é um nome genérico e não caracteriza nenhuma poliamida em específico. No geral as poliamidas são consideradas polímeros de engenharia com um excelente balanço entre seu desempenho e o custo de produção envolvido.

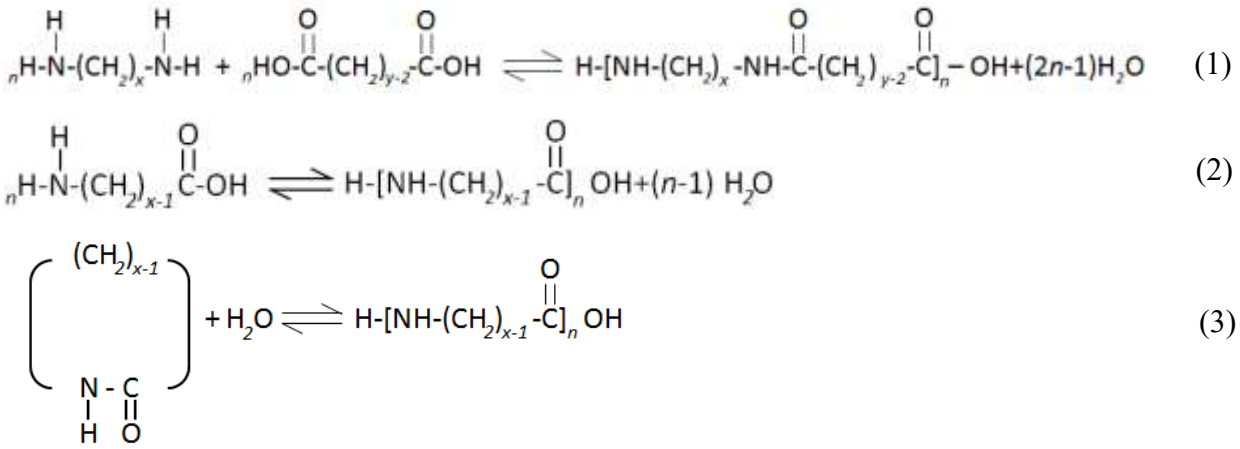
2.8.1 Obtenção das poliamidas

Os principais tipos de poliamida produzidos são a PA6, PA6.6, PA12 e PA11, sendo a PA11 a única obtida através de fontes renováveis, neste caso o óleo de castor. Outras poliamidas menos usuais são a PA4.6, PA6.10, PA6.12, PA10.10 (RESINEX, 2019). Tais numerações

indicam o número de carbonos presentes em cada seção do monômero, sendo a divisão da contagem feita pelos grupos amida, estes números variam uma vez que são utilizados ácidos e aminas diferentes na polimerização da poliamida.

As poliamidas podem ser obtidas basicamente pelas três formas apresentadas na figura 11, sendo elas (1) reações de condensação de diaminas e ácidos dibásicos, (2) reações de condensação de ω-amino ácidos e (3) polimerizações hidrolítica de lactamas, nas quais *x* e *y* corresponderão ao número de átomos de carbono. As poliamidas 4.6, 6.6 e 6.12 são obtidas pela reação (1) e as poliamidas 6, 11 e 12 pelas reações (2) ou (3) (KOHAN, MESTEMACHER, *et al.*, 2012).

Figura 11 - Diferentes formas de obtenção das poliamidas, sendo (1) reações de condensação de diaminas e ácidos dibásicos, (2) reações de condensação de ω-amino ácidos e (3) polimerizações hidrolítica de lactamas



Fonte: (MOLINA, 2015).

2.8.2 Propriedades das Poliamidas

Segundo o grupo RESINEX (2019) e PAGE (2000) de forma geral as poliamidas apresentam como principais características a elevada resistência a tração, flexão, impacto, abrasão, térmica (T_g), química e de barreiras. Permitindo a aplicação em sistemas com combustíveis, gorduras, materiais aromáticos e materiais que não devam estar em contato com o oxigênio, uma vez que suas propriedades de barreira são excelentes. Além de apresentar ótima ductilidade funcional em temperaturas baixas, o que permite sua utilização em sistemas de refrigeração, elevada fluidez e facilidade quando objetiva-se o preenchimento de moldes. Observa-se também um comportamento autoextinguível em relação a propagação de chamas, excelentes propriedades elétricas, sendo a principal delas a resistividade elétrica, o que permite

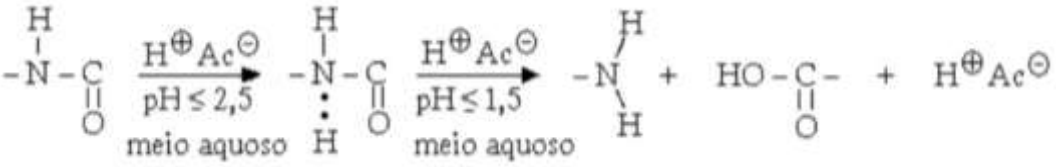
sua utilização em computadores, conectores, transformadores e placas de circuitos e por fim apresentam resistência ao envelhecimento mesmo sob demanda térmica.

Os grupos de amida presentes em tais polímeros torna a molécula como um todo extremamente polar, o que resulta em um aumento no ponto de fusão, por outro lado também em um aumento significativo da absorção de água pelo material (PAGE, 2000).

A baixa barreira a vapor dificulta o processamento das poliamidas, uma vez que a presença de umidade no composto será sempre uma preocupação e a remoção da mesma terá sempre de ser efetuada antes de seu processamento. A poliamida pode absorver de 6% a 8% do seu peso em água e tal umidade influenciará as propriedades mecânicas, devido ao fato das moléculas de água atuarem como lubrificante reduzindo assim a resistência a tração, a rigidez do polímero e as propriedades de barreira do mesmo (SARANTÓPOULOS, OLIVEIRA, *et al.*, 2017).

A presença de umidade durante o processamento, ou seja, em elevadas temperaturas promoverá a degradação das poliamidas por hidrólise, assim como em meios ácidos, tendo em vista que em ambos os casos haverá o rompimento da ligação de hidrogênio que existe entre o grupo carboxila e o NH, a figura 12 por sua vez, exemplifica esta reação de hidrólise de forma genérica para todas as poliamidas.

Figura 12 - Reação genérica de hidrólise em meio ácido para todas as poliamidas



Fonte: (Felins, 2011).

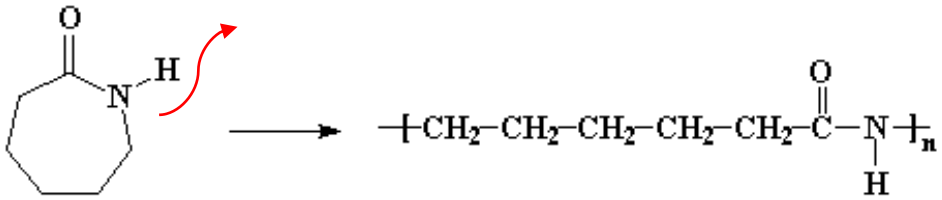
Recomenda-se que seja averiguado junto ao fabricante as condições de secagem (tempo e temperatura), para assim evitar que ocorra hidrólise durante o processamento, que haja oxidação térmica ou ainda amarelamento da matéria prima (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2020).

A higroscopia das poliamidas é uma propriedade que pode ser explorada em algumas aplicações, após a conformação das peças, nestes casos as peças devem ser hidratadas em água morna, o que resultará em peças com maior maleabilidade e maior resistência ao impacto (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2020).

2.9 POLIAMIDA 6

A poliamida 6 ou PA6 é um polímero termoplástico da classe das poliamidas, formado por monômeros de amida conectados por ligações peptídicas, sua formação é oriunda principalmente da ε-caprolactama (polimerização por abertura de anel). Sendo está uma reação sem a formação de subprodutos. A reação descrita anteriormente é demonstrada na figura 13.

Figura 13 - Formação do nylon6 a partir da ε-caprolactama

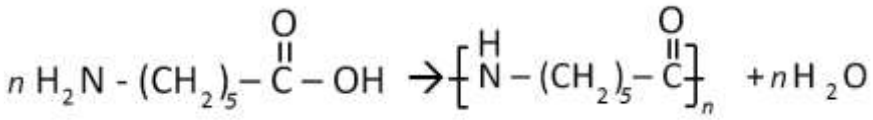


Fonte: Adaptado de (CENTER, 2003-2019).

Devido ao composto ε-caprolactam a poliamida 6 também pode ser denominada como policaprolactama.

Outra forma de se obter a poliamida é através da autocondensação do ácido ω-aminocapróico (KOHAN, MESTEMACHER, *et al.*, 2012), como demonstrado pela figura 14.

Figura 14 - Adaptação do mecanismo sugerido por Brydson (1999), demonstrando a reação de autocondensação do ácido ω-aminocaproico para produção da poliamida 6



Fonte: (MOLINA, 2015) adaptado de Brydson (1999).

A PA6 é um polímero opaco, colável, soldável, inflamável, com ótima resistência ao desgaste e à tração, por conta disso é largamente utilizado na forma de fios pela indústria têxtil, na forma de carpetes, linhas de pesca, cerdas de escovas, meias e acessórios (VICENTE, 2009). Também pode ser utilizada em materiais esportivos, engrenagens, componentes mecânicos e elétricos, (MANO, 1986).

Sua densidade é de aproximadamente 1,14 g/cm^3, enquanto que seu ponto de fusão varia de 215ºC a 265ºC, sendo este resistente a água, óleos, gasolina, bases, benzenos,

hidrocarbonetos clorados, ésteres, cetonas dentre outros. Apresenta baixa resistência a ozônio, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e superóxido de hidrogênio (VICENTE, 2009).

Suas propriedades mecânicas são diretamente influenciadas pela presença de umidade, desta forma quando a PA6 está úmida é tenaz, já quando está seca se torna frágil, pois a água atua como plastificante (VICENTE, 2009).

Exemplos de propriedades que podem ser encontradas em uma poliamida 6, são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do nylon 6

Propriedades	**Unidades**	**Normas**	**Nylon 6**
Densidade	g/cm^3	DIN EN ISO 1183-1	1.14
Temperatura de fusão	ºC	ISO 11357-3	220
Temperatura de deflexão térmica	ºC	DIN EN ISO 306, Vicat B	75
Tensão de escoamento à tração	MPa	DIN 53455 ASTM D638 ISO R 527	80 -60 80
Tensão de ruptura à compressão	MPa	ASTM D695	90
Tensão de ruptura à flexão	MPa	ASTM D790	100
Resistência ao impacto	kJ/m^2	DIN EN ISO 179	≥ 3
Módulo de elasticidade à tração	MPa	DIN 53457 ASTM D638 ISO R527	3000 -1800 3200
Módulo de elasticidade à compressão	MPa	ASTM D695	1700
Módulo de elasticidade à flexão	MPa	DIN 53457 ASTM D790	2400 -850
Alongamento até a ruptura	%	DIN 53452 ASTM D638 ISO R 527	60 -200 ≥ 50
Dureza Rockwell	-	ASTM D785 ISO 2039-2	R100
Resistência à penetração de esfera	MPa	DIN 53456 ISO 2039	160 -80
Tensão de fluência com 1% de deformação em 1000H	MPa	DIN 53444 ISO R 899	5

Fonte: (INCOPLAST, 2019) e (POLYBRASIL, 2018).

2.10 BLENDAS DE PA6 COM ALTA RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Neste tópico serão apresentadas blendas não elastoméricas nas quais um dos constituintes atua como modificador de impacto, sendo assim serão apresentados resultados de ensaios de impacto de diferentes autores, para blendas constituídas majoritariamente de poliamida 6, com a finalidade de realizar posteriormente um comparativo com as blendas a serem desenvolvidas e as blendas obtidas com elastômeros, apresentadas no tópico 2.11.

Ozkoc, Bayram e Bayramli juntos estudaram a influência de compatibilizantes de Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila EMA-GMA e monóxido de carbono modificado com N-etileno butil acrilato anidrido maleico EnBACO-MaH em blendas de poliamida com ABS nas proporções 80/20, 50/50 e 20/80. Como podemos ver nas transcrições apresentadas na tabela 5, o ABS por si só foi capaz de elevar a resistência ao impacto da poliamida 6 e ao se adicionar ambos os compatibilizantes a resistência ao impacto superou até mesmo a resistência do ABS puro, demonstrando que nesta propriedade em específico a blenda desenvolvida é superior a ambos os polímeros isolados (OZKOC, BAYRAM e BAYRAMLI, 2008).

Tabela 5 - Parte dos resultados encontrados para a resistência ao impacto charpy, segundo a ASTM D 256 com entalhe, para amostras de PA6/ABS/compatibilizante

PA6/ABS/Comp	**Impacto Charpy ASTM D 256 (kJ/m^2)**
100/0/0	4,3
0/100/0	23,6
80/20/0	6,3
80/20/5 - EnBACO-MAH	55,9
80/20/5 - EMA-GMA	28,6

Fonte: Adaptado de (OZKOC, BAYRAM e BAYRAMLI, 2008).

Ao compararmos o melhor resultado, ou seja, o da amostra tratada com EnBACO-MAH observamos que houve um ganho de 1200% em relação a poliamida pura e de 787,3% em relação a blenda livre de compatibilizante.

Estudos da influência do compatibilizante de polietileno modificado com ácido acrílico (PPgAA) em blendas de PA6 com diferentes polipropilenos (PP), denominados PPH103 e PPH503, foram realizados em blendas obtidas por moldagem por compressão e por moldagem

por injeção. Nos casos em que a blenda fora conformada sem a presença de compatibilizante adotou-se a proporção 80/20, já nos casos em que as blendas foram compatibilizadas a proporção utilizada foi de 80/10/10. Na tabela 6 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de impacto Izod em corpos de prova entalhados, apenas das amostras obtidas via conformação por injeção (AGRAWAL, ARAÚJO, *et al.*, 2006).

Tabela 6 - Resultados para o ensaio de impacto Izod, segundo a ASTM D 256, com entalhe a 23ºC, para de amostras de PA6/PP/PPgAA

PA6/PP/PPgAA	**Impacto Izod ASTM D 256 (J/m)**
100/0/0	72,6 ± 6,6
80/20/0 (PPH103)	87,6 ± 1,7
80/20/0 (PPH503)	84,7 ± 5,4
80/10/10 (PPH103)	79,6 ± 6,4
80/10/10 (PPH503)	91,5 ± 8,1

Fonte: Adaptado de (AGRAWAL, ARAÚJO, *et al.*, 2006).

Os resultados expostos na tabela 6 deixam claro que a adição de ambos os PP resultam na tenacificação da poliamida, quanto aos ternários formados esta afirmação é válida apenas para a amostra com PPH503, a verificação da tenacificação na amostra com PPH103 só pode ser verificada com o auxílio de análise de variância sobre o grupo de amostras.

Neste caso, se for considerado apenas os valores médios obtidos desconsiderando os desvios padrões, observa-se um ganho de 26% na resistência ao impacto, da amostra de PPH503 com compatibilizante em relação a amostra de poliamida 6 pura.

A influência do PEAD na poliamida 6 junto aos compatibilizantes PEgAA, PEgMA e EMA-GMA foram investigadas. A blenda de PEAD com PA6 fora desenvolvida seguindo a proporção 80/20, enquanto que as blendas com compatibilizantes contavam com a composição 80/10/10. Os resultados obtidos para os ensaios de impacto são apresentados da tabela 7 (AGRAWAL, ARAÚJO e MÉLO, 2008). Observou-se um aumento significativo na resistência ao impacto em amostras que foram tenacificadas com o auxílio de compatibilizantes. A blenda de PEAD com PA6 sem compatibilizantes, por sua vez, também apresentou uma média superior, no entanto, para que seja contatado o ganho em termo de propriedades seria necessário realizar uma análise de variância sobre os conjuntos de amostras estudados.

Tabela 7 - Resultados obtidos nos ensaios de impacto Izod, segundo a ASTM D 256, sem entalhe a 23ºC, para amostras de PA6/PEAD/compatibilizante

PA6/PEAD/Comp	**Impacto Izod ASTM D 256 (J/m)**
100/0/0	72,97 ± 5,38
80/20/0	77,52 ± 8,71
80/10/10 (PEgAA)	177,17 ± 22,67
80/10/10 (PEgMA)	149,90 ± 63,12
80/10/10 (EMA-GMA)	199,65 ± 21,68

Fonte: Adaptado de (AGRAWAL, ARAÚJO e MÉLO, 2008).

A partir da tabela 7, desconsiderando-se os desvios padrões obtidos verifica-se que a amostra de PEAD com EMA-GMA apresenta, um ganho de 173,6% em relação a amostra de poliamida pura e de 157,5% em relação a blenda de PA6 com PEAD sem a presença de compatibilizante.

O conjunto de amostras apresentadas deixa claro a importância da compatibilidade entre as fases para que haja de fato a manifestação das melhores propriedades de cada polímero.

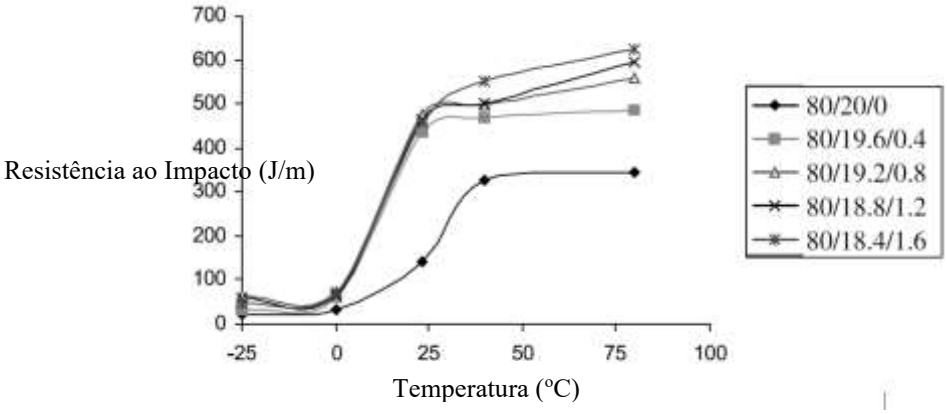
2.11 MODIFICADORES DE IMPACTO ELASTOMÉRICOS PARA A PA6

Neste tópico serão apresentados modificadores de impacto de origem elastomérica empregado a PA6, os quais geralmente são utilizados quando se visa o aumento da resistência ao impacto em baixas temperaturas. Os principais modificadores utilizados são as borrachas acrílicas, nitrílicas e olefinas como a EPDM (borracha etileno-propileno-dieno) e a EPR (borracha etileno-propileno), estas por sua vez necessitam de modificações para garantir a adesão com a matriz polimérica. Umas das modificações mais recorrentes é a via funcionalização com anidrido maleico (RABELLO, 2000), além disso outros autores como Bassani, Pessan e Junior (2002) já investigaram a utilização metacrilato-anidrido maleico (MMA – MA) em conjunto com o SAN e Becker, Junior, Pessan e Alquino (2008) a do (MMA – MA) em conjunto com o Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES).

Caso a funcionalização seja bem sucedida haverá maior dispersão da fase elastomérica, além de uma redução nos tamanhos das gotas elastoméricas, o que resultará em uma maior tenacificação da poliamida, vide mecanismos já explicados (RABELLO, 2000).

Bhattacharyya, Ghosh e Misra, estudaram a influência de ionômeros como compatibilizantes em blendas de PA6 com EVA, em diferentes temperaturas, partindo de uma blenda com proporção 80/20 e em seguida avaliando a redução de EVA e incorporação do ionômero, vide figura 15, onde são expostos os resultados para o ensaio de impacto IZOD nas diferentes condições avaliadas. A tabela 8, por sua vez, traz a transcrição dos dados obtidos por meio deste gráfico para os ensaios realizados a 23ºC, com auxílio da ferramenta online WebPlotDigitizer (BHATTACHARYYA, GHOSH e MISRA, 2003).

Figura 15 - Resultado dos ensaios de impacto com entalhe em diferentes temperaturas, para as diferentes concentrações de ionômero



Fonte: Adaptado de (BHATTACHARYYA, GHOSH e MISRA, 2003).

Tabela 8 - Transcrição dos resultados para o ensaio de impacto com entalhe a 23 ºC, para amostras de PA6/EVA/ionômero

PA6/EVA/ionômero	Impacto com entalhe (J/m)
80/20/0	141,9
80/19,6/0,4	436,9
80/19,2/0,8	474,4
80/18,8/1,2	465,6
80/18,4/1,6	459,4

Fonte: Adaptado de (BHATTACHARYYA, GHOSH e MISRA, 2003).

Os resultados indicam que a 23 ºC o ionômero fora capaz de compatibilizar a blenda desenvolvida em todas as condições avaliadas, sendo o aumento principal verificado na amostra com 0.8 de ionômero, a figura 15, por sua vez, demonstra que esta tendência não é seguida com o aumento da temperatura de forma que os melhores resultados passem a ser de amostras

tratadas com volumes superiores de ionômero. Ao compararmos os resultados obtidos com os resultados apresentados nas tabelas 6 e 7 por exemplo, podemos verificar que de fato houve tenacificação da poliamida apenas com a implementação do EVA.

A partir da tabela 8 é possível constatar um aumento de cerca de 234% na resistência ao impacto da blenda tratada com 0,8% de ionômero em relação a blenda sem ionômeros utilizados como compatibilizantes.

A influência de borracha reciclada SBR-R na PA6, junto ao compatibilizante PE-g-MA também fora investigada, neste caso curiosamente houve redução na resistência ao impacto em todas as amostras produzidas em relação a poliamida. No entanto ao compararmos a amostra com compatibilizante com a sem compatibilizante observamos que possivelmente houve uma melhora nas propriedades do material, sendo necessária a realização de analises estáticas para validação desta informação. A tabela 9 apresenta parte dos resultados obtidos neste estudo (SILVA, ARAÚJO e MELO, 2012).

Tabela 9 - Resultados parciais para os ensaios de impacto Izod, segundo a ASTM D 256, com entalhe a 23 ºC, para amostras de PA6/SBR-R/PE-g-MA

PA6/SBR-R/PE-g-MA	**Impacto Izod ASTM D 256 (J/m)**
100/0/0	51,9±11,8
80/20	35,9±6,1
77,5/17,5/5	40,1±4,4

Fonte: Adaptado de (SILVA, ARAÚJO e MELO, 2012).

A redução de resistência de impacto da amostra tratada com SBR reciclada e PE-g-MA, desconsiderando os desvios padrões apresentado em relação a poliamida pura foi de 22,74%, enquanto que dá PA6 pura em relação a blenda sem compatibilizante foi de 30,83%.

Estes dois trabalhos reforçam dois conceitos já abordados, o de que é necessário que haja compatibilidade entre as fases para que haja tenacificação e o de que mesmo que haja compatibilidade a tenacificação só ocorrerá, caso o elastômero empregado esteja bem distribuído, em quantidades adequadas e com gotículas de tamanhos específicos.

2.12 BLENDA POLIAMIDA 6/ SURLYN®

No trabalho desenvolvido por Almeida (2019), verificou-se que a adição de Surlyn® na poliamida 6 resulta diretamente no aumento da tenacidade da blenda, resultando num aumento

na deformação na ruptura em ensaios de tração e na resistência ao impacto. Observou-se que para a concentração de 20% em massa de Surlyn® adicionado, ocorreu um aumento de aproximadamente 27% na resistência a impacto e de mais de 200% no alongamento. Para uma blenda com 30% de Surlyn® os aumentos foram de 76% e de 800% respectivamente.

O Surlyn® possui uma resistência à tração e à flexão menor e por sua vez um módulo de elasticidade também menor em comparação à PA6, desta forma a adição de Surlyn® a blenda resulta no decréscimo de tais propriedades. Compatibilizantes se demonstraram capazes de melhorar a interação entre as fases desta blenda, acentuando assim todas as propriedades já citadas sendo elas favoráveis ou não (ALMEIDA, 2019).

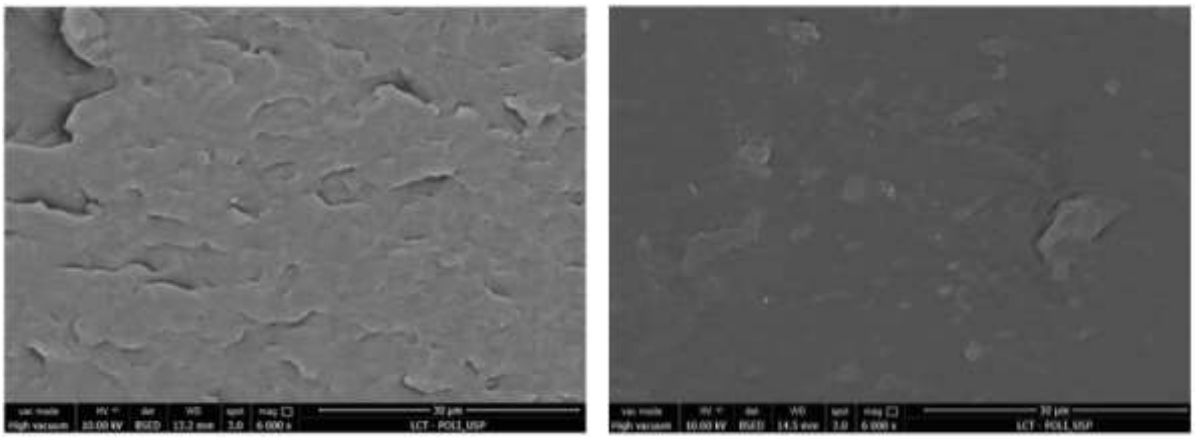
Para as blendas com PA6 hidratado houve um aumento ainda maior na resistência a impacto, tendo em vista que a água atua como plastificante nestes sistemas.

As análises de temperatura de deflexão térmica (HDT) demonstraram que com a adição de até 20% de Surlyn®, a temperatura de deflexão térmica se mantem semelhante a observada para a PA6, além de indicar que o uso de compatibilizantes torna tais resultados mais próximos ainda aos da PA6 (ALMEIDA, 2019).

Já as análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) verificaram que a cristalinidade da poliamida 6, não se modifica com a adição de Surlyn® sobre a mistura, assim como a Tm deste polímero. Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) revelaram que a incorporação do Surlyn® resulta no aumento da estabilidade térmica da blenda (ALMEIDA, 2019).

Na figura 16 é apresentado uma adaptação de duas micrografias de fraturas obtidas por almeida (2019) via microscopia eletrônica de varredura (MEV), com a finalidade de apresentar de forma comparativa a influência da incorporação de 20% de Surlyn® na PA6.

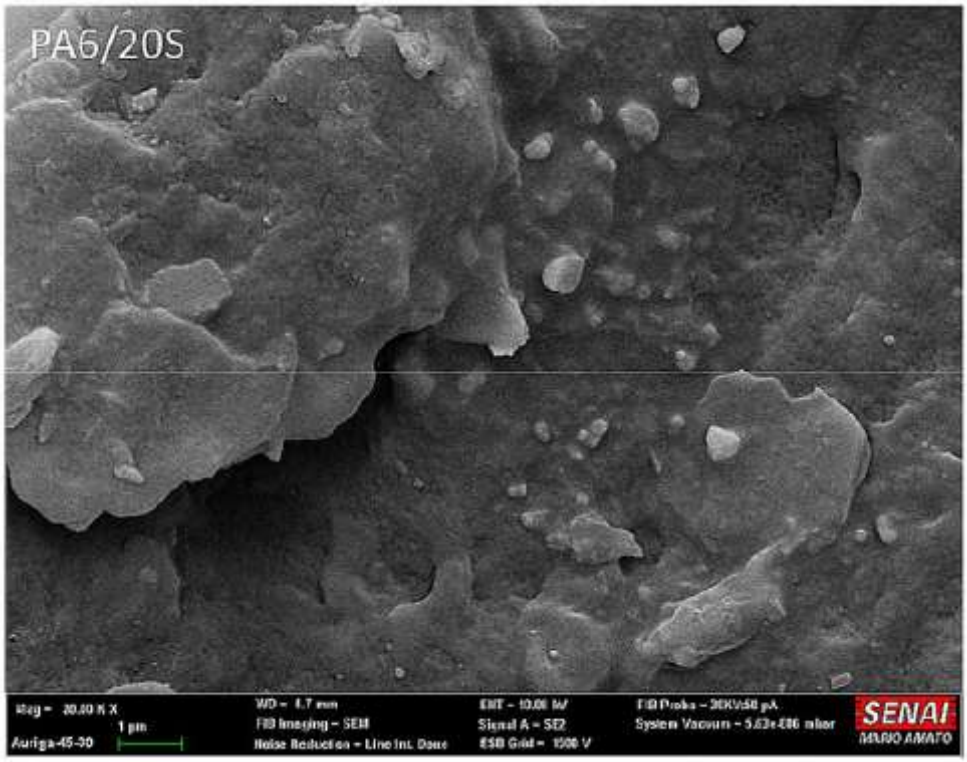
Figura 16 - Morfologias de superfícies fraturadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 6.000x, sendo A) PA6 pura e B) Blenda de PA6/Surlyn® na proporção 80/20



Fonte: Adaptado de Almeida, 2019.

A figura 17, por sua vez, apresenta a morfologia da blenda PA6/Surlyn®, também na proporção 80/00 com aumento superior e com uma resolução superior, permitindo uma melhor visualização da morfologia obtida através da formulação desta blenda.

Figura 17 - Morfologias de superfícies fraturadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 20.000x, sendo da blenda PA6/Surlyn® na proporção 80/20



Fonte: (ALMEIDA e SOUZA, 2020).

As micrografias apresentadas indicaram que a incorporação do ionômero modifica a forma da fratura, reduzindo o aspecto frágil da mesma, além de resultar em fases de Surlyn® de forma irregular, com dimensões e formas variadas, não estando claramente segregado (ALMEIDA, 2019).

2.13 NANOCOMPÓSITOS A BASE DE POLIAMIDAS

As poliamidas são largamente utilizadas na indústria como polímero de engenharia devido a sua elevada resistência, capacidade de atuar em temperaturas relativamente elevadas (comparada a outros polímeros), elevada dureza, resistência a impacto e a abrasão, além de seres facilmente aditivadas por meio de aditivos ou materiais de carga (BROWN, 1999). Desta forma fica claro o interesse em ampliar ainda mais as características deste polímero através da incorporação de cargas ou de aditivos, melhorando e desenvolvendo novas propriedades para tais materiais, uma vez que desta forma é possível ampliar as propriedades de barreira, gerar propriedades antichama, propriedades elétricas além de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas.

As poliamidas por serem polímeros orgânicos, geralmente não apresentam boa compatibilidade com cargas inorgânicas, precisando de compatibilizantes para garantir a interação. Outra possibilidade é a utilização exclusiva de partículas também orgânicas como os argilominerais por exemplo.

Barbosa, L. (2013) ao desenvolver um ternário entre PA-6, 3% de montmorilonita e 2% de grafite ambos em escala nanométrica, obteve um aumento no módulo de elasticidade de 80,7%, além de obter outros aumentos significativos nesta propriedade através da utilização de apenas 3% de MMT (aumento de 36,25%) e de apenas 1% de grafite (62,96% de aumento). A resistência ao impacto, no entanto fora reduzida em todas as amostras. Os resultados para outras propriedades mecânicas podem ser visualizados na tabela 10 retirada de seu trabalho.

Tabela 10 - Resultados do estudo das propriedades mecânicas dos diferentes compósitos desenvolvidos com a utilização de poliamida 6 e nanopartículas de montmorilonita e de grafite

Formulação	Tensão no Escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento á ruptura (%)	Tensão na Força máxima (MPa)	Resistência ao impacto Izod (J/m)
PA6	49 ± 2	23 ± 1	513 ± 2	255 ± 4	82 ± 2	55 ± 5
PA6/MMT 0,5	59 ± 1	19 ± 1	574 ± 3	234 ± 3	83 ± 2	32 ± 1
PA6/MMT 1	60 ± 1	19 ± 1	589 ± 3	224 ± 3	81 ± 1	29 ± 4
PA6/MMT 2	60 ± 1	20 ± 1	623 ± 2	176 ± 3	73 ± 1	26 ± 3
PA6/MMT 3	61 ± 1	19 ± 1	699 ± 2	143 ± 5	66 ± 1	25 ± 6
PA6/GRA 0,5	69 ± 1	14 ± 1	826 ± 3	31 ± 3	69 ± 1	32 ± 2
PA6/GRA 1	68 ± 1	15 ± 1	836 ± 2	24 ± 2	68 ± 1	26 ± 6
PA6/GRA 2	68 ± 1	14 ± 1	832 ± 2	18 ± 2	68 ± 1	33 ± 3
PA6/GRA 3	67 ± 1	15 ± 1	832 ± 3	16 ± 1	67 ± 1	32 ± 2
PA6/MMT 3/GRA 0,5	69 ± 3	14 ± 1	893 ± 3	17 ± 3	69 ± 3	30 ± 3
PA6/MMT 3/GRA 1,0	66 ± 2	14 ± 1	851 ± 2	18 ± 2	66 ± 2	29 ± 2
PA6/MMT 3/GRA 2,0	67 ± 1	14 ± 1	927 ± 2	15 ± 2	67 ± 1	32 ± 4
PA6/MMT 3/GRA 3,0	65 ± 2	13 ± 1	897 ± 2	14 ± 1	65 ± 2	31 ± 5

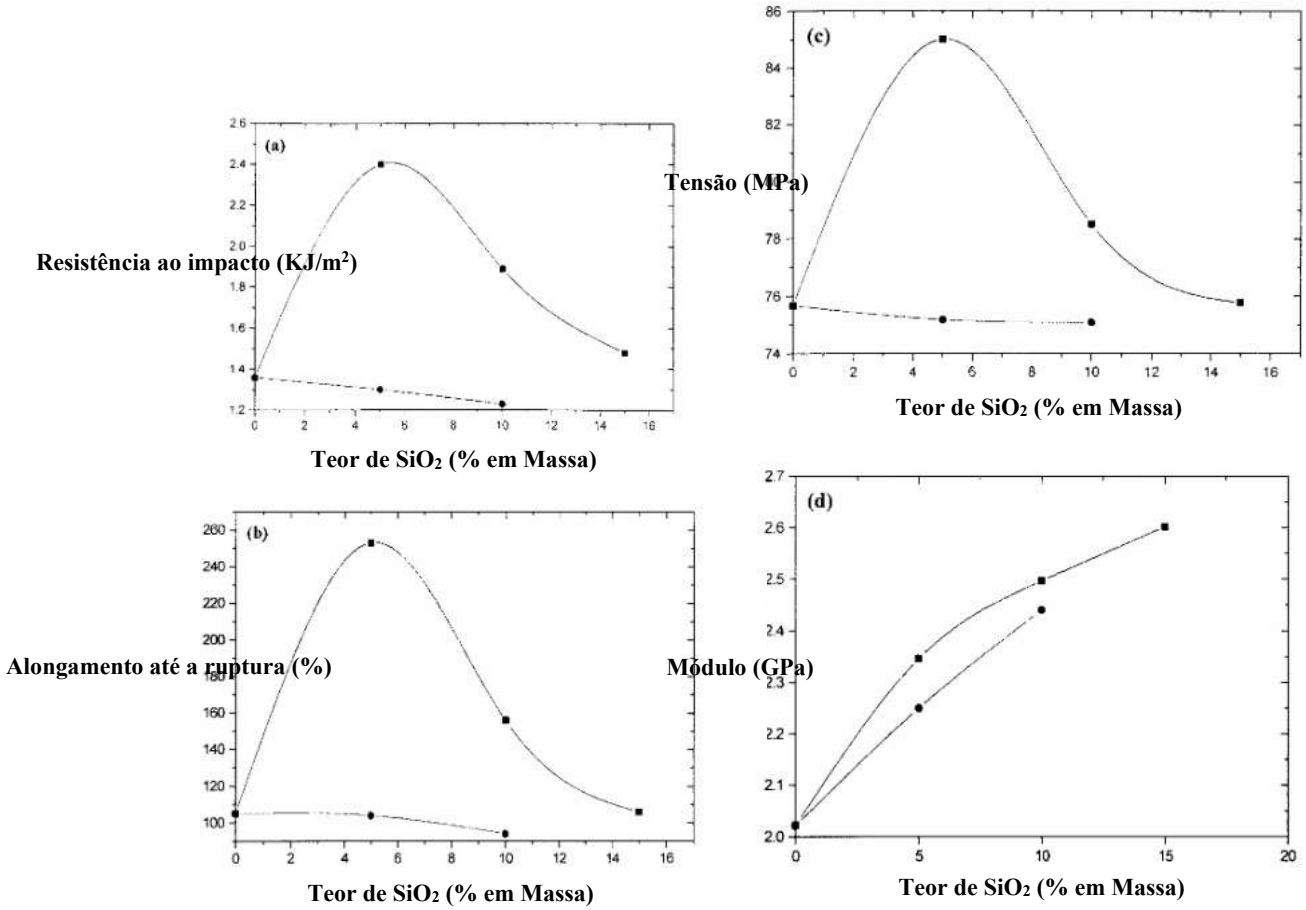
Fonte: Adaptado de (CONTAR, 2013).

É interessante ressaltar que os resultados obtidos por ela não condiziam com o esperado, pois era esperado que a montmorilonita fosse responsável por um incremento maior no módulo de elasticidade do material, uma vez que esta apresenta uma estrutura lamelar, a qual teoricamente ampliaria o número de ligações estabelecidas pelo polímero. No entanto, através das micrografias e de análises térmicas foi comprovado que o grafite além de tudo atua como nucleante melhorando ainda mais o módulo do material (CONTAR, 2013).

Os autores Ou, Y., Yang, F., Yu, Z. (1998) estudaram a influência de partículas nanométricas de sílica na dureza e propriedades mecânicas da PA6. Foi observado um aumento

de aproximadamente 12% a resistência a tração com a utilização de 4,5% de sílica, as demais propriedades encontradas podem ser vistas nos gráficos da figura 18.

Figura 18 - Resultados encontrados para a caracterização das propriedades mecânicas do nanocompósito de PA6 com Sílica. a) Resistencia a impacto; b) Alongamento até a ruptura; c) Resistencia a tração; d) Módulo



Fonte: (YUCHUN OU, 1997).

Meneghetti, R. (2010) desenvolveu nanocompósitos de PA-6,12 utilizando nanopartículas de pseudoboemita (PBO) e de octadecilamina (ODA) simultaneamente. Este trabalho foi capaz de apresentar uma elevação no módulo de elasticidade do material de 10,67%, quando utilizou 2,4% de PBO e 0,6% de ODA, os demais resultados encontrados no ensaio de tração para as composições estudadas foram transcritos na tabela 11.

Tabela 11 - Resultados obtidos no ensaio de tração das diferentes composições estudadas por Meneghrtti, R.

Propriedade	**N100 100% PA**		**N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)**		**N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)**		**N97P03-20 (1,8% PBO 1,2% ODA)**		**N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)**	
	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Módulo de Elasticidade (MPa)	686,85	3,96	751,92	74,83	753,01	45,49	743,77	61,12	760,14	59,77
Tensão de Escoamento (MPa)	41,81	2,21	32,36	8,65	34,11	8,55	19,26	8,81	22,05	6,23
Carga Máxima (N)	2232,65	77,75	2229,48	48,13	2248,59	32,44	1842,06	232,9	2063,99	67,92
Tensão Máxima (MPa)	53,31	1,36	53,04	2,32	53,87	1,26	44,18	5,49	49,65	1,6
Deformação Final (%)	69,78	21,61	30,93	7,4	31,55	4,06	7,66	1,69	23,96	4,32

Fonte: Adaptado de (PERES, 2010).

Por fim Molina em 2015 estudou a influência do tamanho de partículas de $CaCO_3$ na PA6, para isso foram utilizadas partículas de origem natural, partículas obtidas por precipitação e nanopartículas, nas concentrações de 5, 7,5 e 10%. A tabela 12 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de impacto para as amostras tratadas com nanopartículas de $CaCO_3$ (NPCC).

Tabela 12 - Resultados parciais encontrados nos ensaios de impacto charpy realizados por Molina, em amostras de PA6/$CaCO_3$

Amostras	**Impacto Charpy (kJ/m^2)**
PA6	11,5
5% NPCC	6,1
7,5% NPCC	5,1
10% NPCC	4,9

Fonte: Adaptado de (MOLINA, 2015).

O trabalho desenvolvido por este autor assim como trabalhos desenvolvidos por outros autores e a tabela 12 indicam que o CaCO3 reduz a resistência ao impacto da PA6 (MOLINA, 2015), sendo está redução de cerca de 47% em amostras tratadas com 5% de NPCC e de 57,4% em amostras com 10% de NPCC.

3. METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os materiais e a metodologia empregada em cada etapa do desenvolvimento deste trabalho e por sua vez os equipamentos, procedimento e parâmetros utilizados, a fim de comprovar a veracidade dos dados obtidos e de facilitar a replicabilidade deste trabalho em futuros estudos.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na confecção dos nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho foram o Surlyn® grade PC2000 doado pela empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda, na forma de resíduos picotados (rejeitos da linha de produção), com densidade de 0,97 g/cm^3 (ASTM D2792), índice de fluidez 4,5 g/10min (190 ºC/2,16 kg) e temperatura de fusão de 84 ºC (ASTM D 3417).

Poliamida 6 Ultramid® B27, cuja densidade é de 1,12 a 1,15 g/cm^3 e a temperatura de fusão de 220 ºC na forma de grânulos.

Nanopartículas de carbonato de cálcio Socal 312, doado pela Imerys Carbonates, com tamanho médio de partículas de 40 nm a 130 nm e densidade de 2,71 g/l (SOLVAY, 2019).

3.2 OBTENÇÃO DAS BLENDAS E INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Nesta seção será descrito a metodologia utilizada para obtenção das blendas e dos corpos de prova ASTM que serão utilizados para as caracterizações mecânicas e térmicas.

3.2.1 Secagem

A etapa de secagem foi dividida em três estágios. Primeiramente apenas a Poliamida 6 foi encaminhada para a secagem a 100 ºC por 6 horas na estufa de circulação mecânica da FANEM modelo 320E.

A segunda etapa de secagem foi realizada a 100 ºC por 24 horas, na estufa a vácuo da Vacucell. A poliamida ao ser retirada da estufa de circulação foi diretamente encaminhada para esta segunda estufa junto com o carbonato de cálcio de forma que esta permanecesse o menor tempo possível em contato com a atmosfera local, pois de fato há a hidratação apenas com o contato atmosférico.

Por fim na terceira etapa de secagem adicionou-se na estufa a vácuo o Surlyn®, e todos estes materiais permaneceram na estufa por mais 6 horas a 60ºC. Nesta etapa tomou-se o cuidado de esperar a temperatura da estufa reduzir a 60 ºC para só então colocar o Surlyn® para a secagem, pois temperaturas mais elevadas poderiam resultar na coalescência dos grânulos de Surlyn®.

3.2.2 Pesagem e Mistura

Pesou-se os componentes poliméricos na proporção 80/20 e adicionou-se nanopartículas variando sua proporção em 1, 3 e 5 % em relação a massa total da blenda, nas diferentes amostras a serem estudadas.

Devido ao fato da poliamida 6 absorver umidade com extrema facilidade tomou-se o cuidado de retirar os materiais da estufa apenas na hora da pesagem e os retornar para a estufa ao fim de cada medição. Posteriormente a cada pesagem isolou-se a mistura em sacos plásticos do tipo Zip Lock.

Os sacos plásticos do tipo Zip Lock além de serem utilizado para diminuir o contato do material com a atmosfera, foram utilizados para misturar os materiais de forma manual, ou seja, após a vedação a embalagem pode ser sacudida até que se obtivesse certa homogeneidade dos componentes.

3.2.3 Etapa de extrusão

A extrusão foi realizada utilizando a extrusora de rosca dupla $HAKKE^{TM}$, modelo Rheomex PTW 16 OS, acoplada ao reômetro de torque, modelo Polylab 900.

Após homogeneização manual do material houve a deposição no funil de alimentação. O filamento extrudado foi resfriado em água, e logo em seguida encaminhada para o picotador da SAGEC, para a obtenção dos grânulos das blendas.

A etapa de extrusão foi controlada via software da própria Thermo Scientific^{TM}, as temperaturas definidas para cada zona de aquecimento, que garantiram uma extrusão continua e efetiva são expostas na tabela 13, além destas temperaturas manteve-se a velocidade de extrusão em 250 rotações por minutos e o torque de extrusão foi monitorado continuamente para que sempre estivesse abaixo de 65Nm. O monitoramento no torque é feito a fim de prever possíveis problemas durante a extrusão.

Tabela 13 - Temperaturas adotadas para cada zona de aquecimento durante a etapa de extrusão

Zona	**Referência**
TS1	200 [ºC]
TS2	230 [ºC]
TS3	230 [ºC]
TS4	230 [ºC]
TS5	240 [ºC]
TS6	240 [ºC]

Fonte: Autor.

Observou-se que a temperatura de saída da mistura polimérica é maior que as temperaturas de processamento, isso se dá devido ao atrito interno das macromoléculas, gerado pelo cisalhamento com a rosca dupla.

3.2.4 Secagem secundária

O material após ser extrudado é resfriado em água antes de ser picotado. Portanto, os grânulos formados estarão úmidos. Desta forma é necessário realizar um novo ciclo de secagem para que os corpos de prova possam ser injetados sem que haja hidratação da poliamida.

Esta etapa de secagem secundária se desenvolveu em duas etapas a primeira na estufa de circulação por 6 horas e a segunda na estufa a vácuo por 24 horas, em ambos os casos a temperatura utilizada foi de 100 ºC, uma vez que o granulo resiste a esta temperatura, devido ao fato da poliamida envolver o Surlyn® e impedir a aglomeração dos grânulos.

3.2.5 Injeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram conformados através da injetora HM 60/350 da Battenfeld II, apresentada na figura 19 seguindo as dimensões estabelecidas pelas normas ASTM D 6110 e ASTM D-790, sendo estas as normas utilizadas nos ensaios de impacto e de tração respectivamente.

Figura 19 - Injetora HM 60/350 da Battenfeld II, presente no centro universitário da FEI

Fonte: Autor.

Os parâmetros utilizados na injeção dos corpos de provas são apresentados na tabela 14. Tais parâmetros foram estabelecidos com base em trabalhos desenvolvidos anteriormente no centro universitário da FEI e sugestões técnicas dos profissionais envolvidos durante o desenvolvimento.

Tabela 14 - Parâmetros de injeção dos corpos de prova

Item	Descrição do parâmetro	Unidade	Valor
1	Pressão de injeção	bar	800
2	Vazão de injeção	cm^2/s	20
3	Velocidade de injeção	cm^3/s	20
4	Pressão de recalque	bar	700
5	Volume comutação recalque	cm^3	5
6	Tempo de recalque	S	9
7	Tempo de resfriamento no molde	S	6
8	Temperatura do bico	°C	268
9	Temperatura da zona 1	°C	267
10	Temperatura da zona 2	°C	255
11	Temperatura da zona 3	°C	220
12	Temperatura do molde	°C	50
13	volume de dosagem	cm^3	50

Fonte: Autor.

Nesta etapa tomou-se o cuidado de descartar corpos de prova cuja composição era duvidosa (os iniciais que podem haver rejeitos de processamentos passados ou rejeitos da última composição processada) e corpos de prova defeituosos, principalmente aqueles que apresentavam defeitos em sua área efetiva.

Os demais corpos logo após serem conformados foram numerados e projetados sobre uma superfície plana, com pesos planos sobre estes, a fim de se evitar possíveis empenamentos e de reduzir as distorções oriundas da remoção do molde.

Todos os corpos foram acondicionados por ao menos 48 horas a 23 ºC para que só então fossem ensaiados, seguindo assim as orientações estabelecidas pela ASTM.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Nesta seção serão descritos os ensaios utilizados para caracterizar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos, sendo assim serão descritas as normas e os procedimentos seguidos para a obtenção dos dados.

3.3.1 Ensaio de impacto charpy (ASTM D6110)

Ensaio realizado para o cálculo da resistência ao impacto Charpy com entalhe em V de 2 mm seguindo a norma ASTM D6110, no equipamento CEAST 9050 da Instron, vide figura 20, operando a 23 ºC e utilizando-se um pêndulo de 5,4 Joules. Cada amostra teve 10 corpos de provas avaliados.

Figura 20 - Equipamento CEAST 9050 da Instron, utilizado no ensaio de impacto Charpy

Fonte: Autor.

Utilizou-se um entalhador também da Instron para a confecção dos entalhes de 2 mm no formato V, nesta etapa tomou-se o cuidado de regular o equipamento a cada novo conjunto a ser entalhado buscando-se realizar os entalhes no centro dos corpos de prova, o centro foi determinado com o auxílio de uma régua.

Antes dos ensaios serem iniciados calibrou-se o equipamento, para que o mesmo soubesse qual pendulo estaria sendo utilizado.

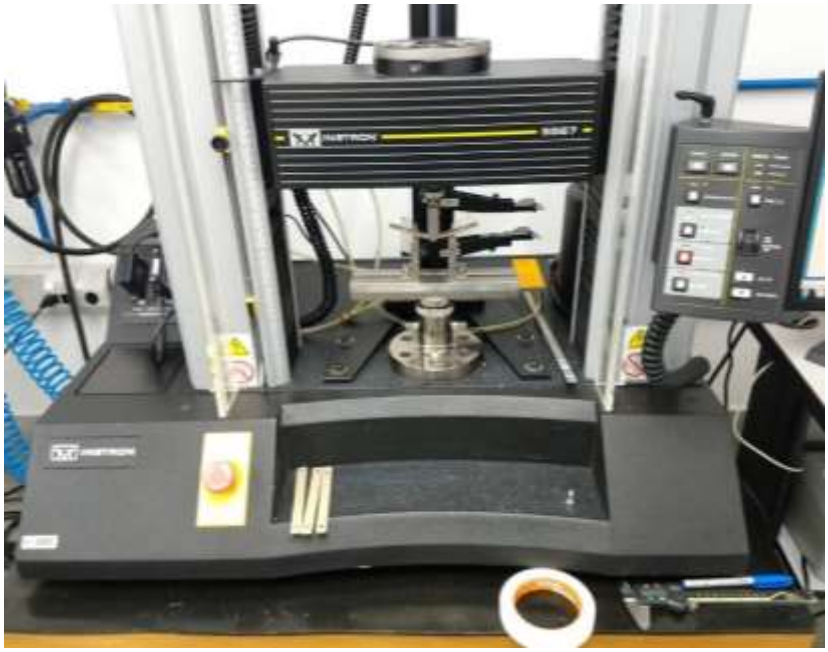
Mediu-se as dimensões dos corpos de prova para cada nova composição a ser ensaiada, sempre considerando os 2 mm que foram removidos devido ao entalhe.

Ao fim dos ensaios de cada amostra, salvou-se os dados coletados e os parâmetros de ensaio, com o objetivo de se extrair posteriormente a energia absorvida em joules para cada impacto e a porcentagem de energia absorvida, para que posteriormente pudesse ser obtido a resistência a impacto de cada composição e o respectivo desvio padrão.

3.3.2 Ensaio de flexão (ASTM D-790)

Ensaio realizado para a determinação da resistência a flexão seguindo a norma ASTM D-790, na máquina universal de ensaios da Instron 5567, vide figura 21, esta operava a 23 ºC, com uma célula de carga de 5KN, seus apoios foram espaçados em 50 mm, a velocidade empregada foi de 1,3 mm/min até a deformação de 5%. Ao todo foram realizados 5 ensaios validos para cada conjunto de amostras.

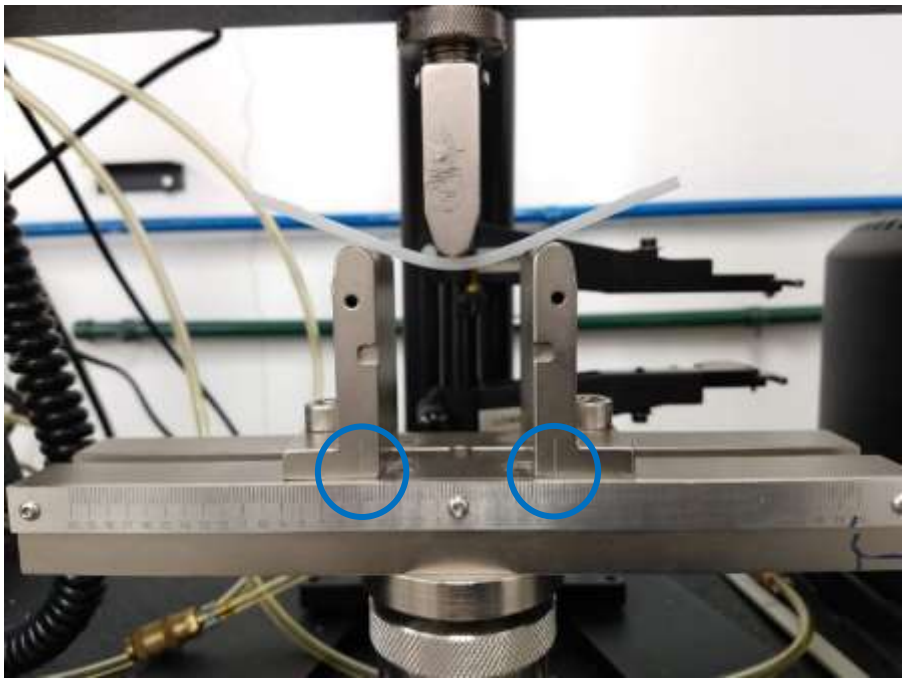
Figura 21 - Máquina universal de ensaios Instron 5567, realizando ensaio de flexão



Fonte: Autor.

Na figura 22 é possível visualizar com mais precisão a forma como os corpos de prova foram posicionados e como estes foram ensaiados, note que a distância do apoio é medida com o auxílio de marcações no próprio dispositivo, as quais estão circuladas na figura 22.

Figura 22 - Marcações para o ajuste da distância entre os apoio e posicionamento dos corpos de prova durante a execução do ensaio de flexão



Fonte: Autor.

Ao fim dos ensaios coletou-se os dados obtidos, para que posteriormente pudesse ser analisada a máxima resistência a flexão obtida e o módulo de flexão para 0,3% de deformação para os diferentes conjuntos de amostras estudados.

3.3.3 Ensaio de tração (ASTM D-638)

Nesta etapa foram realizados dois tipos de ensaio de tração na máquina universal de ensaios da Instron modelo 5567, seguindo a norma ASTM D-638, um com o objetivo de medir o módulo de elasticidade a tração do material para a deformação de 0,3% e outro com objetivo de se obter a resistência máxima a tração e a deformação.

Ambos os ensaios foram realizados a 23 ºC, utilizaram células de carga de 5KN e tiveram 7 corpos de prova selecionados para a captação de dados. No entanto o extensômetro utilizado e por sua vez a velocidade de ensaio foram especificas para cada situação.

No ensaio em que desejava-se obter o módulo de elasticidade a tração das diferentes amostras, utilizou-se um extensômetro de 50 mm e abertura de ± 5 mm cuja capacidade máxima de deformação é de 10%. A velocidade de ensaio foi de 5 mm/min até que fosse obtido uma deformação de 1% nos corpos de prova. Apenas neste caso tomou-se o cuidado de realizar uma pré tensão no material antes de cada ensaio, para que os corpos de prova viessem a ficar fixados de uma melhor forma e resultassem em curvas precisas desde o início. A pré tensão foi a mínima possível para que não viesse a influenciar nos dados obtidos.

Já no ensaio em que desejavam-se coletar os demais dados foi utilizado um extensômetro de 50 mm cuja capacidade de deformação é de 500%. Neste caso os corpos de prova foram ensaiados até a ruptura a uma velocidade de 50 mm/min. Os corpos de prova que romperam fora da região limitada pelo extensômetro foram descartados.

Na figura 23 é possível verificar a montagem do equipamento junto ao posicionamento dos corpos de prova utilizando-se o extensômetro de 50 mm, com capacidade de 500% de deformação.

Figura 23 - Ensaio de tração para a norma ASTM D-638, utilizando o extensômetro de 50 mm, com capacidade de 500% de deformação

Fonte: Autor.

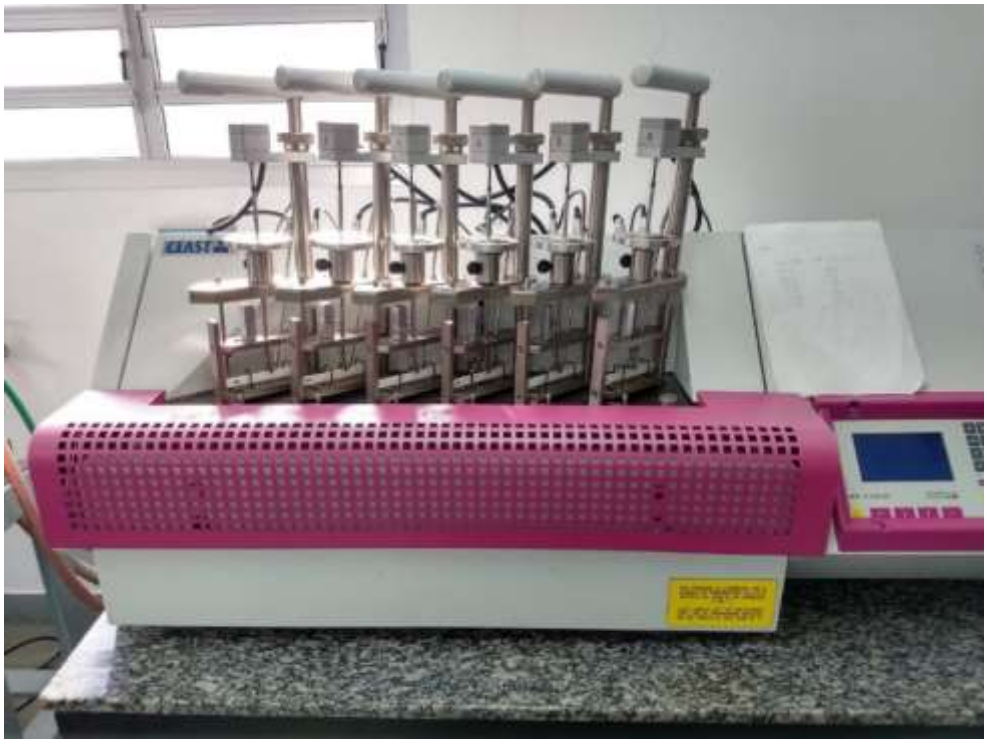
3.4 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS

Nesta seção será descrita a análise termomecânica utilizada para descrever algumas das propriedades físicas em função da temperatura, sendo assim serão expostas as normas e metodologias empregadas no levantamento de dados para a devida caracterização dos nanocompósitos desenvolvidos.

3.4.1 HDT (ASTM D-648)

A fim de verificar as propriedades termomecânicas dos materiais desenvolvidos, realizou-se ensaios de HDT *(Heat Deflection Temperature)* seguindo a norma ASTM D-648 metodologia tipo b, utilizando o equipamento da Cesat Italy HDT - Vicat, o qual pode ser visualizado na figura 24. Foram avaliados 3 corpos de prova de cada composição.

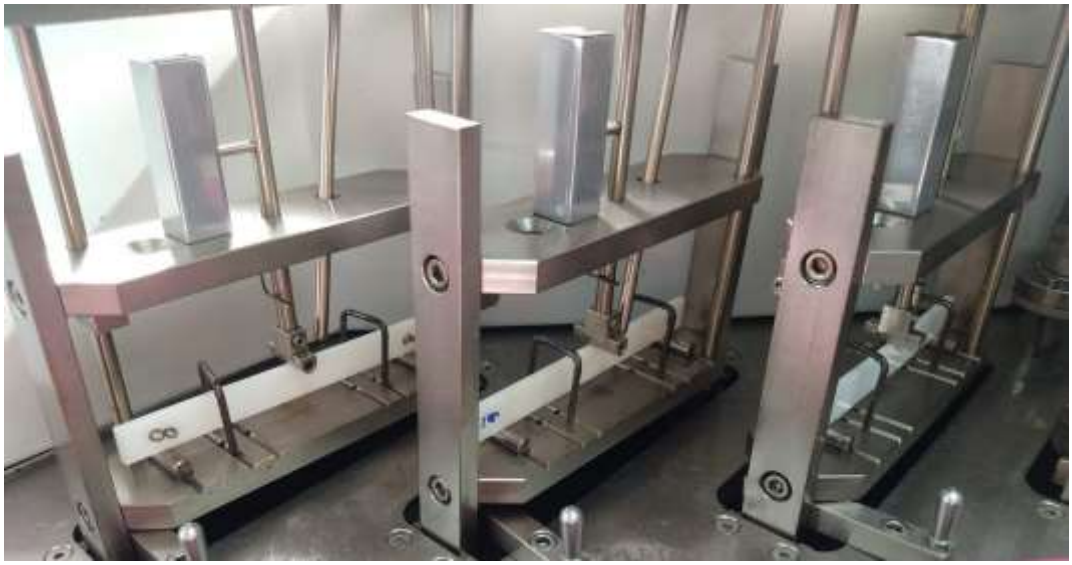
Figura 24 - Equipamento HDT – VICAT Ceast Italy, antes de se iniciar os ensaios



Fonte: Autor.

A forma como os corpos de prova foram posicionados no equipamento, pode ser visualizada com mais precisão na figura 25, este posicionamento é mantido quando os corpos são submersos no silicone e o ensaio se prolonga até que tais corpos sejam flexionados em 0,25 mm.

Figura 25 - Posicionamento dos corpos de prova para o ensaio de deflexão térmica HDT



Fonte: Autor.

As diferentes porcentagens estudadas foram tensionadas em 1,82 MPa a uma taxa de aquecimento de 2 ºC/min, tal tensão foi alcançada através da fórmula exposta na equação 9 e por sua vez através das medidas retiradas dos corpos de prova e dos pesos utilizados no ensaio.

$$F = \frac{2\sigma b\, h^2}{3l} \tag{9}$$

Sendo:

F = Força aplicada (N)

σ = Tensão (MPa)

b = Espessura (mm)

h = Largura (mm)

l = Comprimento (mm)

A distância entre os apoios de 100 mm ±0,5 e o ensaio iniciou-se na temperatura de 33ºC com um pré-aquecimento de 300 s para garantir a uniformidade térmica nos corpos a serem ensaiados, ou seja, para garantir que o corpo de prova como um todo estivesse em equilíbrio térmico com o sistema (encharque térmico).

3.5 INSPEÇÃO ESTRUTURAL

Nesta seção será apresentado o ensaio utilizado para avaliar a estrutura do material desenvolvido, tendo como objetivo ampliar as bases teóricas que fundamentarão a explicação dos fenômenos observados.

3.5.1 Índice de fluidez (ASTM D-1238)

Para a realização do ensaio de índice de fluidez inicialmente todas as amostras no formato de pellets foram secas na estufa a vácuo da Vacucell pelo período de 24 horas, a fim de evitar plastificação e degradação da PA6 por conta de umidade.

O índice de fluidez fora determinado por intermédio do plastômetro melt flow modular line da CEAST (Instron). Seguiu-se a norma ASTM D-1238 e por tanto utilizou-se um capilar com as seguintes dimensões: Dc = 2,095 mm, Lc = 8 mm, Db = 9,55 mm e Lb = 162 mm, a

carga utilizada fora de 2,16 kg, para uma temperatura de 230 ºC e pré aquecimento de 240 s, o qual visava a homogeneidade térmica do sistema. Cada composição teve seu índice de fluidez avaliado duas vezes.

Durante a execução do ensaio tratou-se de descartar o início do ensaio uma vez que o polímero extrudado apresentava bolhas e outras irregularidades. Sendo assim a captação de dados só teve início com a homogeneidade térmica e do fluxo de extrusão do material.

Após a homogeneidade 10 amostras foram captadas para cada carga, tais amostras após serem resfriadas, tiveram suas massas medidas por meio de uma balança de alta precisão.

É importante ressaltar que o ensaio não foi realizado por 10 minutos, no entanto, os dados foram devidamente convertidos para esta escala de tempo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão expostos e discutidos todos os resultados encontrados no desenvolvimento deste trabalho, levando em conta as etapas de elaboração dos nanocompósitos e a análise quantitativa e qualitativa das propriedades físicas, mecânicas e térmicas encontradas.

4.1 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos em cada etapa de obtenção dos corpos de prova a serem caracterizados, apresentando as dificuldades de cada etapa e os resultados diante de cada situação.

4.1.1 Secagem

Durante a etapa de injeção o material estava visualmente seco, uma vez que este após ser aquecido não apresentava o brilho típico da poliamida úmida, e ao sair do bico de injeção não realizava barulhos típicos devido a saída de vapor da blenda. Tais características foram avaliadas antes de se iniciar a injeção dos corpos de prova.

4.1.2 Pesagem e mistura

A etapa de pesagem e mistura foi desenvolvida de acordo com esperado, sendo observado apenas uma leve perda de nanopartículas durante a mistura mecânica devido ao contato com o saco plástico tipo “zip lock” utilizado para a realização da mistura mecânica.

4.1.3 Etapa de extrusão

Esta etapa apresentou um elevado rendimento na produção de grânulos de nanocompósitos. Observou-se pequenas perdas de nanopartículas durante as etapas de processamento (algumas nanopartículas aderiram à embalagem plástica utilizada para pesagem, ao funil de alimentação, à dupla rosca e se dissiparam em pequenas quantidades pelo ar quando adicionadas no funil de alimentação).

Durante o processamento, o Surlyn® tende a se acumular e a colar na entrada da alimentação na dupla rosca podendo chegar a entupir totalmente a entrada desta e impedir a

alimentação. Este problema foi praticamente sanado com a adição das nanopartículas, uma vez que estas atuaram como lubrificante reduzindo significativamente o acumulo de Surlyn® na dupla rosca e impedindo a aglomeração dos grânulos de Surlyn®.

4.1.4 Injeção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros apresentados no tópico 3.2.5 foi realizado o processo de injeção dos corpos de prova resultando em uma boa quantidade de amostras ideais para a caracterização mecânica.

Corpos de prova defeituosos foram obtidos apenas durante a etapa de regulagem dos parâmetros de injeção, estes por sua vez foram descartados, tendo em vista a presença de defeitos e o fato de terem sido obtidos com parâmetros de injeção divergentes.

As amostras apresentaram um baixo índice de retração após a injeção. Os corpos de prova ao serem conformados precisavam ser removidos do molde um a um, pois não se destacavam sozinhos, provavelmente devido a presença do Surlyn® que adere às paredes do molde com facilidade.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Neste tópico serão apresentados os resultados da caracterização mecânica dos nanocompósitos desenvolvidos. Os resultados apresentados para a poliamida pura (PA6) foram retirados do trabalho de Almeida (2019), com a finalidade de comparar as propriedades do polímero puro com os nanocompósitos desenvolvidos. Escolheu-se os resultados de Almeida (2019), pois a matéria prima utilizada na confecção de ambos os trabalhos foi a mesma, bem como todas as condições de injeção utilizadas.

4.2.1 Ensaio de impacto charpy (ASTM D6110)

A tabela 15 apresenta os resultados obtidos para a resistência ao impacto Charpy de cada conjunto de amostras, estes foram plotados no gráfico da figura 26.

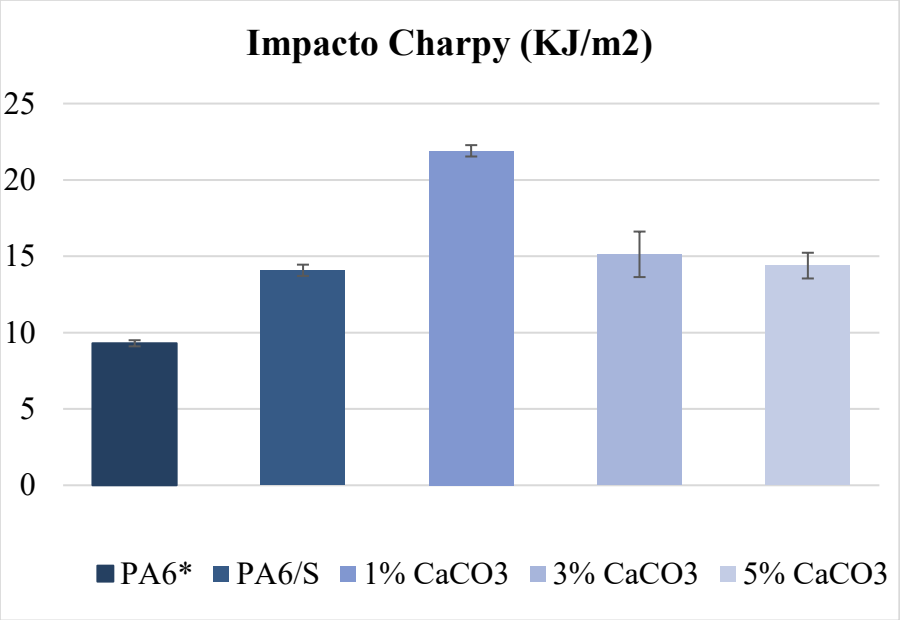
Tabela 15 - Resultados do ensaio de Impacto Charpy (ASTM D6110) com seus respectivos desvios padrão

Amostras	Resistencia a Impacto (KJ/m2)
PA6*	9,3 ± 0,2
PA6/S	14,1 ± 0,4
PA6/S + 1% $CaCO_3$	21,9 ± 0,4
PA6/S + 3% $CaCO_3$	15,1 ± 1,5
PA6/S + 5% $CaCO_3$	14,4 ± 0,8

*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Figura 26 - Resultados gráficos do ensaio de impacto charpy (ASTM D6110) com seus respectivos erros padrão



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Ao compararmos a poliamida 6 pura com a blenda com 20% de Surlyn® (PA6/S) observamos que a blenda apresenta um aumento na resistência ao impacto de 51,6%, indicando que o Surlyn® é capaz de elevar a resistência ao impacto da PA6, sendo assim, capaz de atuar como modificador de impacto. O mesmo fenômeno fora observado no trabalho de Almeida (2019).

A incorporação de 1% de $CaCO_3$ na blenda PA6/S foi capaz de elevar a resistência ao impacto da blenda em 55,3%, sendo este outro ganho significativo na resistência ao impacto. Nesta condição o nanocompósito apresenta um desempenho 135,5% superior ao da PA6.
Já a incorporação de 3 e 5% de $CaCO_3$ na blenda PA6/S resultaram num decréscimo da resistência ao impacto quando comparado ao nanocompósito contendo 1% de $CaCO_3$.

As análises de Anova apresentadas nas tabelas 16 e 17 indicam que a inclusão de 3% de $CaCO_3$ resulta em um leve aumento na resistência ao impacto quando comparada à PA6/S, enquanto que para a inclusão de 5% não há diferença significativas entre as populações estudadas uma vez que o valor-p é superior a 0,05 e o valor do F crítico é superior ao de F.

Tabela 16 - ANOVA entre a amostra PA6/S e a amostra enriquecida com 3% de CaCO3

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*Gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	5,471045	1	5,471045	4,639039	0,045053	4,413873
Dentro dos grupos	21,22827	18	1,179349			
Total	26,69932	19				

Fonte: Autor.

Tabela 17 - ANOVA entre a amostra PA6/S e a amostra enriquecida com 5% de $CaCO_3$

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*Gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,471213	1	0,471213	1,112759	0,305437	4,413873
Dentro dos grupos	7,622345	18	0,423464			
Total	8,093558	19				

Fonte: Autor.

Molina (2015) verificou que o $CaCO_3$, mesmo na forma de nano carga, não atua como modificador de impacto na PA6 (nas concentrações de 5 e 10% em massa). Sendo assim descarta-se a possibilidade da nanopartícula por si só ter atuado como agente tenacificante. Além disso, foi verificado que, para a incorporação de 5% de nanopartículas, há o fenômeno de aglomeração das partículas, que aturam como concentradores de tensão e reduziram a resistência ao impacto da PA6 (MOLINA, 2015).

Sendo assim, acredita-se que a redução progressiva da resistência ao impacto com o aumento da concentração da nanopartícula, está relacionada com o fenômeno de aglomeração de partículas, que atuam como concentradores de tensão e diminuem a resistência ao impacto do nanocompósito.

Tendo em vista que o $CaCO_3$ sozinho não é capaz de promover um aumento na resistência ao impacto da PA6, acredita-se que o aumento observado nas amostras contendo principalmente 1% de $CaCO_3$ em relação a blenda pura deriva-se de um efeito sinérgico entre a nano carga e o Surlyn®, que já atuava como modificador de impacto.

Torrecilas (2014) constatou que a MMT é capaz de limitar e/ou restringir o fenômeno de coalescência das gotículas de SEBS em uma matriz de PP, uma vez que a nanopartícula forma uma barreira ao se alocar nas redondezas da gotícula elastomérica, o que resulta na redução do tamanho das gotas distribuídas pela matriz. Esta morfologia com menor tamanho de fase dispersa resulta em uma maior resistência ao impacto. O mesmo fenômeno já fora observado por Mae e colaboradores (2008) com partículas de SiO_2 e por Oliveira (2009) em blendas de PA6 com a ABS devido a incorporação de MMT.

Este mesmo fenômeno pode ter ocorrido nas blendas com incorporação de $CaCO_3$, deste trabalho, ou seja, o $CaCO_3$ limitou e/ou restringiu o processo de coalescência das gotículas de Surlyn®, resultando em uma morfologia com gotas de segunda fase com tamanho médio inferior, o que resulta em uma estrutura com maior resistência ao impacto.

Tendo em vista os mecanismos concorrentes que circundam a adição do $CaCO_3$, conclui-se que se deve buscar adicionar o máximo de $CaCO_3$ sem que haja aglomeração significativa das nanopartículas, pois desta forma o mecanismo de coalescência será minimizado e não haverá a formação de concentradores de tensão. Observa-se que a porcentagem em massa ideal de carga é por volta de 1%, o que é extremamente benéfico do ponto de vista industrial, vide o ganho de propriedades que esta pequena quantidade pode promover.

4.2.2 Ensaio de tração (ASTM D-638)

Na tabela 18 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de tração segundo a norma ASTM D-638, ou seja, a resistência à tração, a deformação na ruptura, tenacidade e módulo de elasticidade para a deformação de 0,3%.

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de tração segundo a norma ASTM D-638

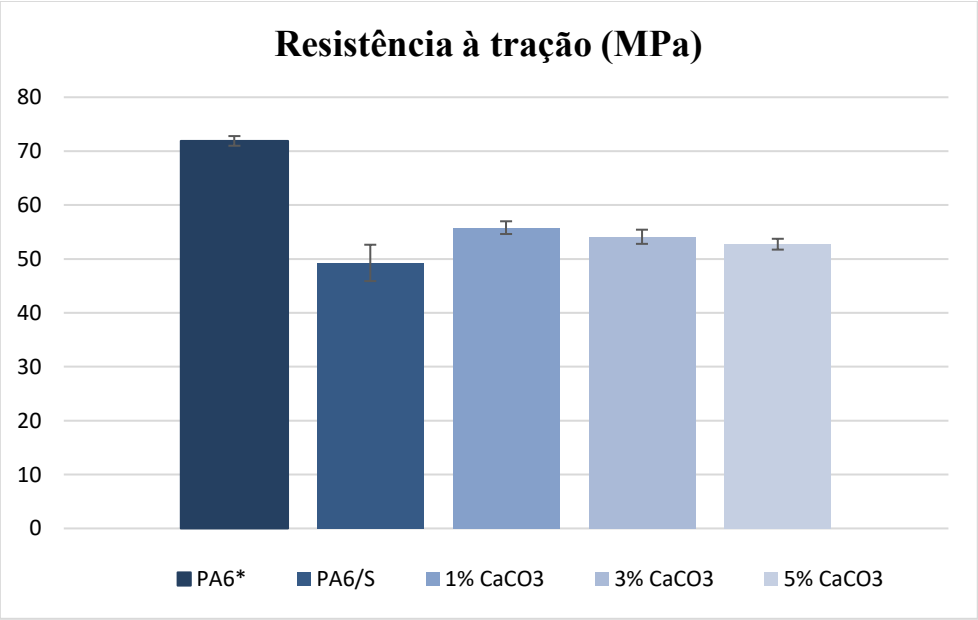
Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (0,3%) (MPa)	Tenacidade (J/mm2)
PA6*	71,9 ± 0,9	78,4 ± 26,5	2830 ± 100	1,3 ± -
PA6/S	49,3 ± 3,4	256,8 ± 61,7	1547,4 ± 80,7	5 ± 1,2
PA6/S + 1% $CaCO_3$	55,8 ± 1.2	277,3 ± 29	1752,6 ± 80,9	6 ± 0,6
PA6/S + 3% $CaCO_3$	54,1 ± 1,3	220,6 ± 42,9	1630,5 ± 49,4	4,8 ± 1
PA6/S + 5% $CaCO_3$	52,7 ± 1	189,8 ± 43,6	1667,5 ± 42,1	4 ± 0,9

*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

A figura 27 apresenta os resultados da resistência à tração, nestes observa-se que o Surlyn® reduziu a resistência à tração da PA6, uma vez que originalmente sua resistência à tração é inferior.

Figura 27 - Resultados gráficos do ensaio de tração ASTM D-638 com seus respectivos desvios padrão, para a resistência à tração em MPa.



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Ainda na figura 27 verifica-se que as nanopartículas foram capazes de promover um leve aumento na resistência à tração da blenda, sendo novamente o ganho mais acentuado da amostra tratada com 1% de nano carga, na qual houve um aumento de 13,18%.

A tabela 19 apresenta um conjunto de resultado de análises via ANOVA, cujas interações que apresentam diferenças significativas estão demarcadas em azul. Verifica-se que todas as concentrações de $CaCO_3$ foram capazes de promover aumento significativo na resistência à tração em relação à blenda pura.

Tabela 19 - Resultados de avaliações via ANOVA para a resistência máxima a tração

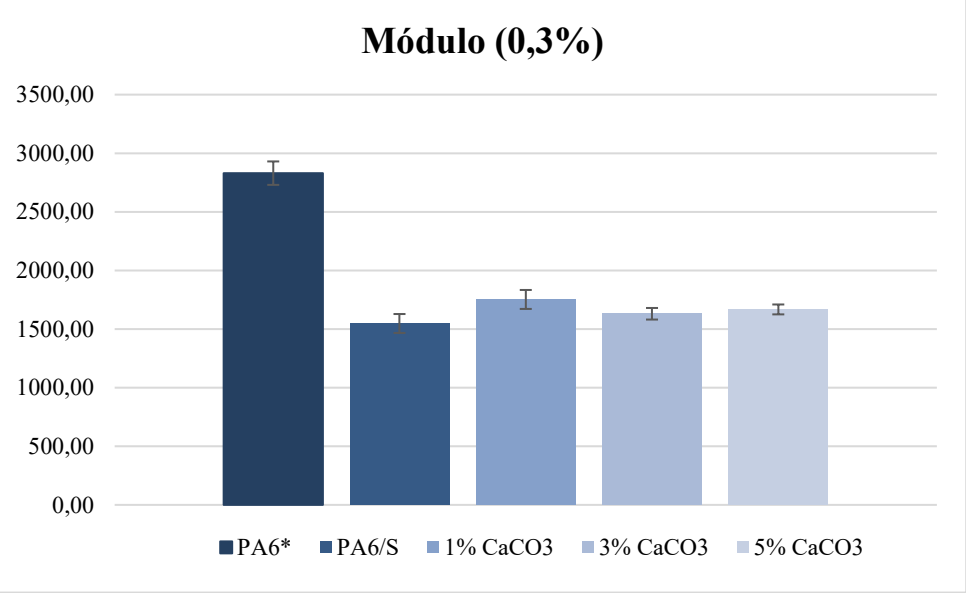
Combinação Avaliada	F	valor-p	F-crítico
Puro / 1%$CaCO_3$ / 3%$CaCO_3$ / 5%$CaCO_3$	13,93	0,000018	3,01
Puro / 1%$CaCO_3$	23,48	0,000401	4,75
Puro / 3%$CaCO_3$	12,57	0,004027	4,75
Puro / 5%$CaCO_3$	6,81	0,022838	4,75
1%$CaCO_3$ / 3%$CaCO_3$	6,42	0,026262	4,75
3%$CaCO_3$ / 5%$CaCO_3$	4,87	0,047606	4,75

Fonte: Autor.

Observou-se que o aumento da concentração da nano carga promoveu uma redução do aumento da resistência a tração em relação à blenda pura. Acredita-se que este resultado está relacionado com a aglomeração de partículas. Este fenômeno já fora observado por Yang e colaboradores (1998), na qual nanopartículas de sílica foram capazes de promover uma maior resistência a tração em uma matriz de PA6 em pequenas concentrações. No entanto esta resistência foi reduzida à medida que a concentração de partículas se elevava e as partículas se aglomeravam atuando como concentradores de tensão.

A figura 28 apresenta os resultados do módulo de elasticidade em tração para uma deformação de 0,3%.

Figura 28 - Resultados gráficos do módulo de elasticidade em tração para uma deformação de 0,3%, obtidos através do ensaio de tração ASTM D-638



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Os resultados obtidos para a resistência máxima foram replicados no módulo de elasticidade. O Surlyn® promoveu a redução do módulo de elasticidade da PA6, e a incorporação de $CaCO_3$ promoveu um leve aumento no módulo em relação ao da blenda pura.

A tabela 20 apresenta uma série de resultados de analises ANOVA demonstrando que há diferença entre os grupos de amostras estudados com exceção das amostras com 3 e 5% de $CaCO_3$.

Tabela 20 - Resultados de avaliações via ANOVA para o módulo a tração para a deformação de 0,3%, em azul os resultados que apresentaram variações

Combinação Avaliada	F	valor-p	F-crítico
Puro / 1%$CaCO_3$ / 3%$CaCO_3$ / 5%$CaCO_3$	11,74	0,00006238	3,01
Puro / 1%$CaCO_3$	22,57	0,00047153	4,75
Puro / 3%$CaCO_3$	5,39	0,03868929	4,75
Puro / 5%$CaCO_3$	12,16	0,00448432	4,75
1%$CaCO_3$ / 3%$CaCO_3$	11,63	0,00517113	4,75
3%$CaCO_3$ / 5%$CaCO_3$	2,27	0,15753384	4,75

Fonte: Autor.

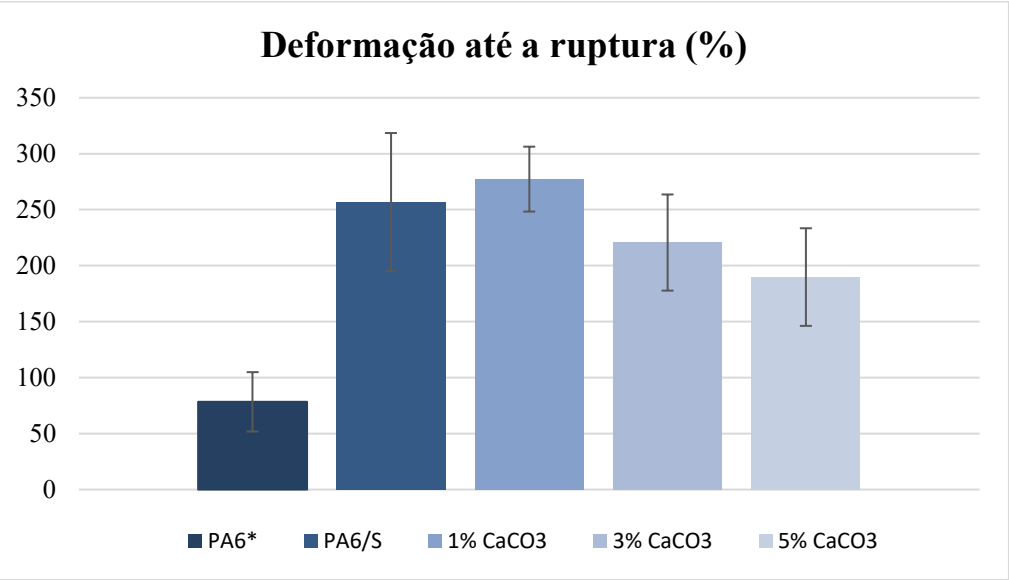
O comportamento de decréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de nano carga não era esperado. Molina (2015) observou o aumento do módulo para amostras de PA6 contendo nanopartículas de $CaCO_3$ e este é o comportamento clássico relacionado pela literatura. No entanto, ainda no trabalho de Molina (2015) é observado na análise via DSC que a amostra contendo 5% de nanopartículas de $CaCO_3$ tem sua cristalinidade reduzida de 51,52% para 46,36% no caso em que não há histórico térmico. Desta forma verifica-se que a nanopartícula é capaz de alterar a cristalinidade da PA6, mas não suficientemente para reduzir seu módulo.

Sabe-se que diferentes nanopartículas de MMT (Cloisite 93A, 30B, 10A, Dellite67), são capazes de aumentar o módulo do Surlyn® (TESARIKOVA e D.MERINSKA, 2014).

Tendo em vista os pontos citados acredita-se que que as nanopartículas não são capazes de alterar nenhuma das fases sozinhas gerando assim um único mecanismo que resulte na redução do módulo, ou seja, acredita-se que os resultados observados para o módulo do material estão relacionados a um conjunto de fatores provenientes da morfologia adquirida pelo sistema devido a interação dos componentes.

A figura 29 apresenta os resultados deformação até a ruptura, nesta verifica-se que o Surlyn® foi capaz de elevar a capacidade de deformação da PA6, permitindo que esta deforme 227,5% a mais que a PA6.

Figura 29 - Resultados gráficos para a deformação até a ruptura do ensaio de tração ASTM D-638



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

A análise da influência das nanopartículas sobre a blenda é feita a partir da figura 29 e de análises via ANOVA expostas na tabela 21. Estas demonstram que para amostras com 1 e 3% não houveram alterações significativas na deformação a ruptura, mas para 5% houveram reduções significativas. Além disso observa-se que entre as populações de amostras com 1% e com 3% há redução, mas não há diferença significativa entre as amostras com 3 e 5% de carga.

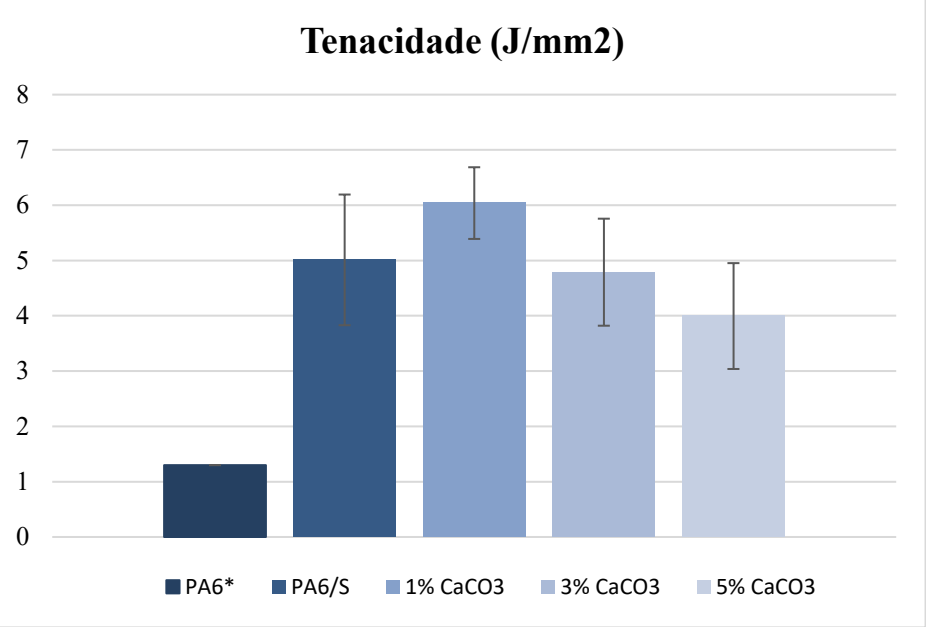
Tabela 21 - Resultados na análise via ANOVA para a deformação na ruptura, em azul as interações que apresentam mudanças significativas

Combinação Avaliada	**F**	**valor-p**	**F-crítico**
PA6/S / 1% CaCO3	0,63	0,441	4,75
PA6/S / 3% CaCO3	1,62	0,227	4,75
PA6/S / 5% CaCO3	5,50	0,037	4,75
1% CaCO3/ 3% CaCO3	8,37	0,013	4,75
3% CaCO3/ 5% CaCO3	1,78	0,207	4,75

Fonte: Autor.

A figura 30 apresenta os resultados de tenacidade, por meio desta verifica-se que o Surlyn® é capaz de promover a tenacificação da poliamida 6. Como podemos averiguar nos resultados das análises via ANOVA, apresentados na tabela 22, em relação a blenda PA6/S as amostras tratadas com $CaCO_3$ não apresentam mudanças significativas. No entanto observa-se diferença relevante entre as amostras contendo 1 e 3% de carga, sendo assim os resultados apontam que existe uma tendência de queda na tenacidade entre 1 e 3%.

Figura 30 - Resultados gráficos para a tenacidade encontrada no ensaio de tração ASTM D-638



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Tabela 22 - Resultados na análise via ANOVA para a tenacidade, em azul as interações que apresentam mudanças significativas

Combinação Avaliada	F	valor-p	F-crítico
PA6/S / 1%$CaCO_3$ / 3%$CaCO_3$ / 5%$CaCO_3$	5,40	0,0055	3,01
PA6/S / 1%$CaCO_3$	4,06	0,067	4,75
PA6/S / 3%$CaCO_3$	0,15	0,71	4,75
PA6/S / 5%$CaCO_3$	3,12	0,10	4,75
1%$CaCO_3$ / 3%$CaCO_3$	8,06	0,015	4,75
3%$CaCO_3$ / 5%$CaCO_3$	2,37	0,15	4,75

Fonte: Autor.

4.2.3 Ensaio de flexão (ASTM D-790)

A tabela 23 apresenta a resistência à flexão e o módulo em flexão para a deformação de 0,3% das amostras ensaiadas segundo a norma ASTM D-790. A figura 31 por sua vez apresenta os resultados de resistência à flexão.

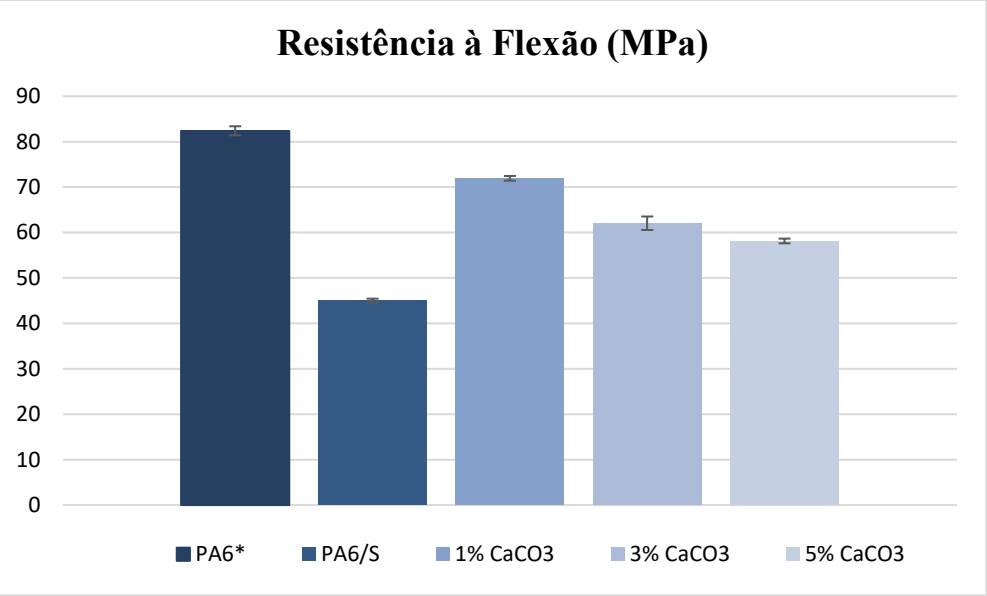
Tabela 23 - Resultados obtidos no ensaio de flexão ASTM D-790

Amostras	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo em Flexão a 0,3% (MPa)
PA6*	82,4 ± 1,0	1,9 ± 0,0
PA6/S	45,0 ± 0,4	1,0 ± 0,0
PA6/S + 1% $CaCO_3$	71,9 ± 0,8	1,7 ± 0,0
PA6/S + 3% $CaCO_3$	62,1 ± 1,5	1,4 ± 0,1
PA6/S + 5% $CaCO_3$	58,1 ± 0,5	1,3 ± 0,0

*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Figura 31 - Resultados gráficos do ensaio de flexão ASTM D-790 com seus respectivos desvios padrão, para a resistência à flexão em MPa



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

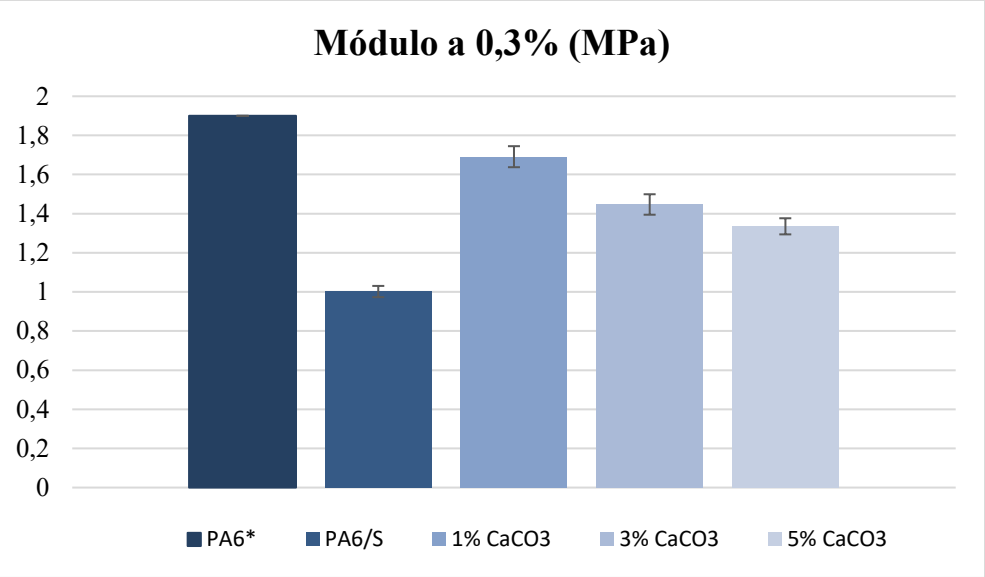
Ao compararmos a PA6 pura com a blenda PA6/S observa-se que o Surlyn® reduz a resistência máxima à flexão da PA6. Este já era um resultado esperado uma vez que o Surlyn® apresenta propriedades inferiores à PA6 quanto à resistência à flexão.

A adição de $CaCO_3$ em todas as amostras resultou em uma elevação da resistência máxima a flexão. No entanto este aumento se deu de forma decrescente com o aumento da concentração do $CaCO_3$. Acredita-se que este resultado está relacionado com a formação de aglomerados sugerida anteriormente.

Assim como no ensaio de impacto e de tração, a amostra contendo 1% de $CaCO_3$ se destaca entre as demais, apresentando um aumento de 59,77% em relação a blenda pura.

A figura 32 apresenta os resultados do módulo em flexão a 0,3% de deformação.

Figura 32 - Resultados gráficos do ensaio de flexão ASTM D-790 com seus respectivos erros padrão, para o módulo em flexão a 0,3% de deformação



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

O mesmo padrão de resultado foi observado para o módulo em flexão a 0,3%, ou seja, o Surlyn® promoveu uma redução do módulo da PA6. As nanopartículas promoveram um aumento do módulo da blenda polimérica em todos os casos, sendo este aumento decrescente com o aumento do volume de carga nanométrica.

A fim de avaliar qualitativamente os resultados encontrados para os módulos calculou-se os aumentos obtidos em relação a blenda pura. As amostras com 1, 3 e 5% de $CaCO_3$ apresentaram aumentos de 59,7%, 44,7% e 33,5% respectivamente, sendo estes resultados baseados nas médias obtidas.

4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Nesta seção serão descritos os resultados obtidos para a caracterização térmica dos compósitos desenvolvidos.

4.3.1 HDT (ASTM D-648)

A tabela 24 e a figura 33 apresentam os resultados dos ensaios de HDT. Observou-se que a adição de Surlyn® é capaz de promover a redução na temperatura de deflexão térmica da PA6. A adição de nanopartículas na blenda PA6/Surlyn® em contrapartida promove a elevação desta propriedade gradativamente.

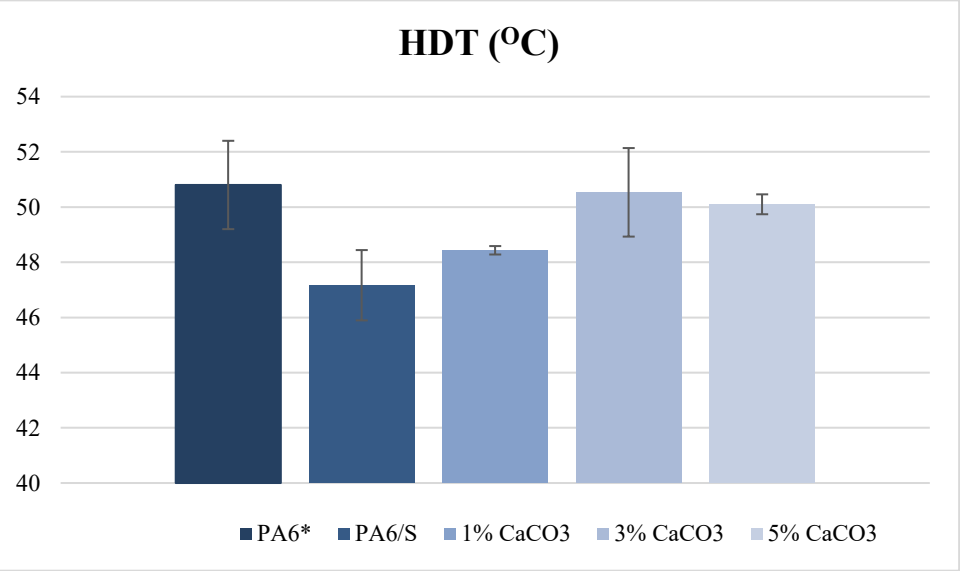
Tabela 24 - Resultados do ensaio de HDT ASTM D-648

Amostra	Temperatura (ºC)
PA6*	50,8 ± 0,9
PA6/S	47,2 ± 1,3
PA6/S + 1% $CaCO_3$	48,4 ± 0,2
PA6/S + 3% $CaCO_3$	50,5 ± 1,6
PA6/S + 5% $CaCO_3$	50,1 ± 0,4

*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Figura 33 - Resultados gráficos para o ensaio de HDT seguindo a norma ASTM D-648



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

A análise via ANOVA apresentada na tabela 25, indica que os resultados obtidos para as amostras com 3% e com 5% de $CaCO_3$ não apresentam diferenças significativas.

Tabela 25 - ANOVA comparativa entre as amostras com 3% e com 5% de carbonato de cálcio

ANOVA						
Fonte da variação	*SQ*	*Gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	3,081667	1	3,081667	0,754694	0,434012	7,708647
Dentro dos grupos	16,33333	4	4,083333			
Total	19,415	5				

Fonte: Autor.

4.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ (ASTM D-1238)

Os resultados para os ensaios de índice de fluidez são apresentados na tabela 26 e de forma gráfica na figura 34. Através destes é evidente que o Surlyn® reduziu significativamente a fluidez da blenda polimérica. O $CaCO_3$ por sua vez promoveu um leve aumento do IF do nanocompósito. A análise via ANOVA apresentada na tabela 27, revela que não há diferença no IF registrado para as amostras com 3% e com 5% de $CaCO_3$.

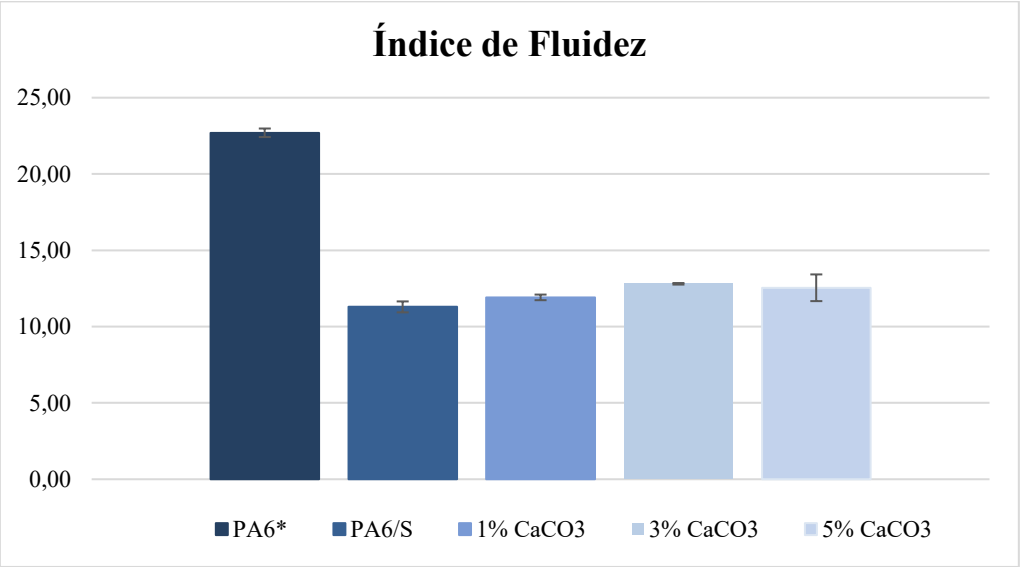
Tabela 26 - Resultados para o ensaio de índice de fluidez - IF

Amostra	**Índice de Fluidez (g/10min)**
PA6*	22,7 ± 0,28
PA6/S	11,29 ± 0,36
PA6/S + 1% $CaCO_3$	11,92 ± 0,18
PA6/S + 3% $CaCO_3$	12,81 ± 0,05
PA6/S + 5% $CaCO_3$	12,55 ± 0,88

*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Figura 34 - Resultados do ensaio de índice de fluidez



*Almeida, 2019

Fonte: Autor.

Tabela 27 - Resultado da análise ANOVA entre as amostras com 3% e com 5% de $CaCO_3$

ANOVA

Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	0,067252	1	0,067252	0,174894	0,716425	18,51282
Dentro dos grupos	0,769065	2	0,384533			
Total	0,836318	3				

Fonte: Autor.

CONCLUSÕES

A confecção dos corpos de prova em conjunto com a caracterização dos nanocompósito, associada a exploração da literatura, permitiram que uma série de conclusões fossem estabelecidas acerca dos nanocompósitos desenvolvidos e dos fenômenos observados.

Durante o processamento verificou-se que a adição de nanopartículas melhora significativamente a etapa de extrusão, uma vez que tais partículas atuaram como lubrificantes e facilitaram a escoabilidade do Surlyn® e da blenda, reduzindo o número de vezes em que o equipamento entupiu e a rosca de transporte travou, além de estabilizar fluxo polimérico na saída da extrusora.

A injeção de corpos de prova livre de defeitos e com alto rendimento, foi um forte indicativo de que os parâmetros definidos para esta etapa foram satisfatórios na obtenção das amostras.

A incorporação de Surlyn® na Poliamida 6 resultou em um aumento da resistência ao impacto de 51,6%, em um aumento na deformação até a ruptura e na tenacidade em tração. Por outro lado, esta incorporação promoveu o decréscimo na resistência à tração e à flexão, no módulo em tração e em flexão, no HDT e no índice de fluidez. Sendo assim, verificou-se que o Surlyn® atuou apenas como modificador de impacto.

A incorporação de nanopartículas de $CaCO_3$ na blenda de PA6/Surlyn foi capaz de recuperar parcialmente uma gama de propriedades da PA6. Os principais aumentos observados foram na resistência ao impacto, resistência à flexão, módulo em flexão e na temperatura de deflexão térmica (HDT). Aumentos em menor escala também foram observados na resistência à tração, módulo em tração e no índice de fluidez. Observou-se uma tendência de declínio apenas na deformação até a ruptura e na tenacidade.

A resistência ao impacto nos nanocompósitos com 1 e 3 % de $CaCO_3$ foram superiores, comparado ao da blenda PA6/ Surlyn® e à PA6 pura. Este efeito pode ser resultante da redução do tamanho médio das gotas de Surlyn® devido a incorporação do CaCO3, que pode ter dificultado o processo de coalescência da fase dispersa na blenda.

Ainda com relação à resistência ao impacto, constatou-se que o maior desempenho é apresentado na amostra contendo 1% de $CaCO_3$ e que, após esta concentração, houve um declínio da resistência ao impacto à medida que a concentração de nanopartículas aumentou. O mesmo fenômeno foi observado na resistência à tração e à flexão, na tenacidade em tração e na deformação até a ruptura. Este comportamento pode estar relacionado ao fenômeno de aglomeração das nanopartículas, que passaram a atuar como concentradores de tensão.

Nos ensaios de HDT observou-se uma tendência de aumento dos valores da propriedade com o aumento da concentração de nanopartículas, o que era esperado devido ao aumento da concentração de partículas rígidas no compósito.

Os valores do índice de fluidez das blendas também apresentaram um pequeno aumento com o aumento da concentração de nanopartículas, indicando que estas nanopartículas são capazes de facilitar o escoamento do material, corroborando o comportamento observado durante o processamento.

Verificou-se que o aumento da concentração das nanopartículas no compósito resultou numa tendência de queda do módulo de elasticidade do material, tanto em tração quanto em flexão. Os fenômenos propostos para a microestrutura, não explicam este resultado, uma vez que nem os concentradores de tensão e nem a redução das gotículas de Surlyn® são capazes de promover a redução do módulo. Sendo assim não se sabe ao certo o porquê desta tendência de redução progressiva.

A amostra tratada com 1% de $CaCO_3$ apresentou um melhor balanço de propriedades, atingindo em diversas situações um desempenho semelhante ao da PA6, além da alta resistência ao impacto, demonstrando assim ser capaz de atuar como um produto industrial, visando a diminuição de resíduos industriais de Surlyn®.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL et al. Efeito do compatibilizante PPgAA e do IF da fase dispersa nas propriedades mecânicas e morfologia das blendas de PA6/PP moldadas por compressão e injeção. **REMAP**, Campina Grande, v. 1, p. 45-49, 2006. ISSN ISSN 1809-8797.

AGRAWAL, P. **Reometria de torque, propriedades mecânicas e morfologia de blendas compatibilizadas de PA6/PEAD**. UFCG. Campina Grande. 2007.

AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campina Grande, v. 18, p. 152-157, 2008.

ALMEIDA, L. J. D. **PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE BLENDAS DE POLIAMIDA 6/ REJEITOS DE ONÔMERO SURLYN**. Centro Universitario da FEI. São Bernardo do Campo, p. 82-83. 2019.

ALMEIDA, L. J. D.; SOUZA, A. C. D. Reusing Ionomer Scraps as Impact Modifier in Polyamide 6. **Springer**, São Bernardo do Campo, 27 julho 2020. 6.

AVELLA, M.; MARIA EMANUELA ERRICO, G. G. Nylon 6/Calcium Carbonate Nanocomposites: Characterization and Properties. **Macromolecular Symposia**, 2006. 170-175.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). **Ciência e Tecnologia,** v. 12, p. 102-108, 2002.

BECKER, D. et al. Estudo da Mobilidade Molecular das Blendas PA/SAN/MMA-MA usando Relaxação Dielétrica. **Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 220-236, 2008.

BENITO, A. Skin care product jars made of Surlyn. **Webpackaging**, 2017. Disponivel em: <https://www.webpackaging.com/en/portals/politech/assets/11543729/skin-care-product-jars-made-of-surlyn/>. Acesso em: 16 Janeiro 2020.

BHATTACHARYYA, A. R.; GHOSH, A. K.; MISRA, A. Ionomer compatibilised PA6/EVA blends: mechanical properties and morphological characterization. **Polymer**, v. 44, p. 1725-1732, 2003.

BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of polymer science**. 3a. ed. Nova York: john wiley & sons, v. unico, 1984. 370-371 p.

BOSE, R. K. Connecting supramolecular bond lifetime and network mobility for scratch. **Physical Chemistry Chemical Physics healing in poly(butyl acrylate) ionomers containing sodium, zinc and cobalt**, 2015. 1697-1704.

BOWER, D. L. **An introduction to Polymer physics**. 1. ed. New York: Cambridge, 2002.

BRYDSON, J.A. **Plastics Materials.** 7. ed. Woburn: Butterworth Heinemann, 1999.

BROWN, R. (Ed.). **Handbook of polymer testing - Physical methods**. Nova York: Marcel Dekker, 1999.

CALCAGNO, C. I. W. **Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonite**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 9-14. 2007.

CANEVAROLDO, S. V. **Técnicas de caracterizaçãoa de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004.

CANEVAROLO, S. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, v. unico, 2006.

CATARINA C., A. E.; BARROS, A. T.; TRINDADE, T. **NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE MATERIAIS HÍBRIDOS**. Universidade de Aveiro. Aveiro - Portugal, p. 799. 2004. (798-806).

CENTER, P. S. L. plsc.ws. **PLSC**, 2003-2019. Disponivel em: <https://pslc.ws/macrog/nylon.htm>. Acesso em: 20 fev. 2019.

CHONG, T. H., SHEIKHOLESLAMI, R. **Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 18, p. 5391-5400, september 2001.

CONTAR, L. B. **Compósitos e nanocompósitos de poliamida 6, grafite e montmorilonita**. Campinas: [s.n.], 2013.

DOBROVSZKY, K. **ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF IMMISCIBLE POLYMER BLENDS AND THEIR SEPARATION IN A MELTED STATE**. BUDAPEST UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND ECONOMICS. budapest, p. 3. 2016.

Downs, H, Jones, Kah, 2013, **Carbon Mineralogy & Crystal Chemistry**. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 75 pp. 7-46, 2013.

DUPONT. DuPont. **Dupont.co**, 2019. Disponivel em: <http://www.dupont.co.uk>. Acesso em: 23 fev. 2019.

DUPONT. **SURLYN™ PC-2000 - Product Data Sheet**. Dupont. [S.l.]. 2019.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. **TENACIFICAÇÃO DE POLIPROPILENO COM NANOPARTÍCULAS DE CARBONATO DE CÁLCIO**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.

FELINS. slideshare. **slideshare.com**, 21 abr. 2011. Disponivel em: <https://image.slidesharecdn.com/fibras-relaoestrutura-props-usos-110421212016-phpapp01/95/fibras-relao-estrutura-props-usos-65-728.jpg?cb=1303422108>. Acesso em: 02 jun. 2020.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **ScienceAdvances**, v. 3, p. 1-2, Julho 2017. ISSN 7, e1700782.

GROUP, A. Specialchem.com. **SpecialChem**, 2020. Disponivel em: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-byk-altana-group-cloisite-20-a>. Acesso em: 16 Janeiro 2020.

IMERYS. IMERYS Carbonates. **imerys-carbonates.com**, 2020. Disponivel em: <http://imerys-carbonates.com/pt/product-finder/?list3=2099>. Acesso em: 16 janeiro 2020.

INCOPLAST. incoplast.com.br. **Incoplast**, 2019. Disponivel em: <https://incomplast.com.br/nylonpa/>. Acesso em: 18 ago. 2019.

INSTRON. DIrect Industry. **DIrect Industry**, 2020. Disponivel em: <https://www.directindustry.com/pt/prod/instron/product-18463-1663196.html>. Acesso em: 27 Setembro 2020.

IOZZI, M. A. **Propriedades de Compósitos Híbridos de Borracha Nitrílica, Fibras de Sisal e Carbonato de Cálcio**. EESC - IFSC - IQSC, USP. São Carlos. 2004.

KISHAN KHEMANI, W.; GRAEME MOAD, S.; EDMOND LASCARIS, B. **Starch Nanocomposite Materials**. US 15629073, 5 outubro 2017.

KOHAN, M. I. et al. Polyamides. **ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY**, Wilmington, Delaware, 2012. 537-568.

LAURINDO, V. **Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato / poli (tereftalato de butileno) compatibilizadas e nano estruturas.** Universidade federal de São Carlos. São Carlos, p. 4-18. 2012.

MAE, H.; OMIYA, M.; KINHIMOTO, K. Influence of SiO2 Nanoparticles on Mechanical Properties of PP/SEBS Blends at Intermediate and High Strain Rates. **Jornal Of Solid Mechanics and Materials Engineering**, Tochigi Kanto, v. 2, n. 2, p. 254-268, 2008.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. são paulo: Edgard Blucher, 1986.

MOLINA, L. M. **EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DE CARBONATO DE CÁLCIO EM POLIAMIDA**. CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI. São bernardo do campo. 2015.

OLIVEIRA, A. D. D. **Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.

OZKOC, G.; BAYRAM, G.; BAYRAMLI, E. Impact essential work of fracture toughness of ABS/polyamide-6 blends compatibilized with olefin based copolymers. **Springer Science+Business**, v. 43, p. 2642–2652, 2008. ISSN DOI 10.1007/s10853-008-2483-7.

PAGE, I. B. **Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials**. Reino unido: Rapra Thecnology, v. 11, 2000.

PAIVA; MORALES; DIAZ. Argilas organofílica: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, Campinas, v. v.54, p. 213-216, 2008.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; JR., A. R. **Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR**. UFSCAR. [S.l.]. 2006.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends performance**. New York: [s.n.], v. 2, 2000.

PERES, R. M. **Obtenção e Comparação de nanocompósitos de Nylon 6,12 com Pseudoboemita e Octadecilamina**. São Paulo: [s.n.], 2010.

PINERI, M. (Ed.). **Structure and Properties of Ionomers**. Boston - Tokyo: D. Reidel Publishing Company, v. unico, 1986.

PLÁSTICO INDUSTRIAL. PLÁSTICO INDUSTRIAL. **arandanet.com.b**, 2020. Disponivel em: <https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/278-Poliamida-6-(PA-6).html>. Acesso em: 02 jun. 2020.

POLYBRASIL. polybrasil. **polybrasil.com.br**, 2018. Disponivel em: <http://www.polybrasil.com.br/wp-content/uploads/2018/08/datasheet-nylon60-roc.pdf>. Acesso em: 24 Fevereiro 2020.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RABELLO, M.; PAOLI, M.-A. D. **Aditivação d e Termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: ArtLiber, 2013. 23-34, 83-109,125,159,166,190,217-280 p.

RESINEX, (. RESINEX group - Portugal. **Resinex**, 2019. Disponivel em: <https://www.resinex.pt/tipos-de-polímeros/pa.html>. Acesso em: 17 ago. 2019.

REYNOLDS, P. J. **A Surlyn® Ionomer as a Self-Healing**. University of Birmingham. [S.l.]. 2011. (ID 618 217).

ROBESON, L. M. Compatibilization methods. **Polymer Blends**, Nova York, 2007. 65-108.
SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis:** principais polímeros e avaliação de propriedades. campinas: ITAL, 2017.

SHIMADZU. shimadzu.com. **shimadzu**, 2014. Disponivel em: <https://www.shimadzu.com/about/pressrelease/5iqj1d000001xmrl.html>. Acesso em: 27 Setembro 2020.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada. **REMAP**, Campina Grande, v. 7.2, p. 104 – 110, 2012. ISSN ISSN 1809-8797.

SOLVAY. SpecialChem the material selection platform. **SpecialChem**, 2019. Disponivel em: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-solvay-socal-312>. Acesso em: 16 janeiro 2020.

SOLVAY. Universal Selector. **http:** //polymer-additives.specialchem.com, 2019. ISSN CAS Number 471-34-1. Disponivel em: <http://polymer-additives.specialchem.com>. Acesso em: 23 fevereiro 2020.

STEPHEN JAMES KALISTA, J. **Self-Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers**. Virginia Polytechnic Institute. Blacksburg, Virginia. 2003.

TESARIKOVA, A.; D.MERINSKA. **Mechanical Properties of PE, PP, Surlyn and EVA/Clay**. Faculty of Technology, Tomas - Department of Polymer Engineering;Centre of Polymer Systems -University Institute, Tomas Bata. CZECH REPUBLIC. 2014. (doi: 10.1063/1.4876807).

TORRECILLAS, H. V. **INFLUENCIA DA SEQUÊNCIA DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE ENGENHARIA DA BLENDA PP/SEBS CONTENDO ARGILA MONTMORILONITA**. CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI. São Bernardo do Campo. 2014.

UFPR. docs.ufpr.br. **docs.ufpr.br**, 2020. Disponivel em: <https://docs.ufpr.br/~gazda/cao.htm>. Acesso em: 11 junho 2020.

UNESP. Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert. **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**, 2020. Disponivel em: <g/cm3, ponto de fusão de 1339 oC>. Acesso em: 11 junho 2020.

USP, A. D. V. A.-. ediciplinas. **edisciplinas.usp.br**, 2019. Disponivel em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3260534/mod_resource/content/1/Tópico_13.pdf>. Acesso em: 10 janeiro 2020.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. [S.l.]: [s.n.], 1999.

VICENTE, J. A. **Materiais Pláticos de engenharia e suas aplicações (Poliamida e Poliacetal_**. Faculdade de tecnologia da zona leste. São Paulo, p. 35. 2009.

XIANG, L., XIANG, Y., WANG, Z. G., JIN, Y. **Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate**. Powder Technology, v. 126, n. 2, p. 129-133, July 2002.

WANG, Y.; ZHANG, Q.; FU, Q. Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay, Chengdu, p. 231-235, 2003.

WRIGHT, D. C. **Environmental Stress Cracking of Plastic**. [S.l.]: Rapha Technology, 1996.

YUCHUN OU, F. Y. Z.-Z. Y. **A New Conception on the Toughness of Nylon 6/SilicaNanocomposite Prepared viaIn SituPolymerization**. Pequin: [s.n.], 1998.