

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
ELIAS AUGUSTO FERREIRA SOARES

**EFEITO DOS TEORES DE POLIETILENO RETICULADO E AGENTE
COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE
POLIAMIDA 6**

São Bernardo do Campo

2019

ELIAS AUGUSTO FERREIRA SOARES

**EFEITO DOS TEORES DE POLIETILENO RETICULADO E AGENTE
COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE
POLIAMIDA 6**

Dissertação de Mestrado, apresentado no Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais e Processos, orientada pelo Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

São Bernardo do Campo

2019

Soares, Elias Augusto Ferreira.

Efeito dos teores de polietileno reticulado e agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e térmicas de poliamida 6 / Elias Augusto Ferreira Soares. São Bernardo do Campo, 2019.

163 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

1. XLPE. 2. Poliamida 6. 3. Reaproveitamento. I. Bonse, Baltus Cornelius, orient. II. Título.

A todos que acreditam na pesquisa, ciência e
tecnologia do nosso país.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus. O mesmo ontem, hoje e para sempre.

Ao Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse, pelo direcionamento e orientação.

Ao Centro Universitário FEI, pela concessão da bolsa.

Às empresas: FAEX Soluções Ambientais LTDA pela doação do resíduo de XLPE e a Aditive pela doação do compatibilizante.

Aos professores do Centro Universitária FEI, em especial aos Profs. Drs. Adriana Catelli, Gilberto Pereira, Fernando Ortega e Roberto Bortolussi, por todos os ensinamentos e lições ministrados com excelência, bem como aos professores que compuseram a banca examinadora: Prof. Dr. Edilene de Cássia Dutra Nunes e Alex Sandro Babetto.

Ao coordenador do curso de Mestrado Rodrigo Magnabosco e demais colaboradores do núcleo como biblioteca, secretaria e aos técnicos dos laboratórios: Caio, Jailson e Mirom, pela amizade e serviços prestados.

A todos os colegas de sala, pela convivência, experiências compartilhadas uns com os outros e as desenvolvidas em conjunto.

À Aranda Editora Cultural e Técnica Ltda., pelo suporte e incentivo, assim como a equipe da Revista Plástico Industrial, companheiros de trabalho: Hellen Corina de Oliveira e Souza, Adalberto Rezende da Luz Filho e Fábio Marcondes Pedroso, por todo o apoio.

Aos familiares, especialmente Luciana Ferreira da Costa, Lucas Augusto Soares, Taynã Manuela Soares e Alyne Alves da Silva, que de maneira única, sempre me apoiaram, incentivaram e ampararam quando precisei ao longo de todo o curso.

*“O que é escrito sem esforço em geral é lido
sem prazer.”*

(Samuel Johnson)

RESUMO

Em vista de suas características de um polímero termofixo, o polietileno reticulado (XLPE), que é fortemente empregado na indústria de isolamento elétrico, não é passível de reciclagem por meio do reprocessamento no estado fundido como acontece em polímeros termoplásticos não reticulados, sendo assim, quase todo o resíduo é incinerado ou disposto em aterros. Em trabalhos anteriores foi demonstrado o aumento da resistência ao impacto de termoplásticos *commodities* com a incorporação de XLPE. Destes fatos idealizou-se o reaproveitamento deste polímero por meio de sua micronização e incorporação na poliamida 6 (PA6), um termoplástico de engenharia, utilizando polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA) para proporcionar a compatibilização entre os componentes. Foram produzidas, segundo um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, formulações com teores de XLPE de 5, 15 e 25% e de PEgMA de 2, 4 e 6%, ambos em massa. Os compostos foram obtidos por meio do processo de extrusão com dupla rosca corrotacional e subsequente injeção de corpos de prova. Foram analisadas propriedades mecânicas (resistências ao impacto, à tração e à flexão, módulos elásticos em tração e flexão, deformação à ruptura e tenacidade), térmicas (HDT, DSC e TGA) e morfológicas (MEV) dos compostos. Um tratamento térmico foi realizado para diminuir o empenamento de algumas amostras e os testes de DSC e TGA indicam que não houve degradação por conta do tratamento térmico realizado. A variável com maior influência e significância sobre as propriedades analisadas foi o teor de XLPE, que conforme aumenta-se seu teor as propriedades diminuem, sugerindo a falta de adesão entre as fases, apesar do agente compatibilizante, fato que foi comprovado em análises de microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chaves: XLPE. Poliamida 6. Reaproveitamento.

ABSTRACT

Due to acquired thermosetting characteristics, cross-linked polyethylene (XLPE), which is widely used in the electrical insulation industry, is not recyclable by reprocessing in the molten state as are non-crosslinked thermoplastic polymers. Therefore, XLPE scrap is incinerated or disposed of in landfills. Previous studies have shown an increase in impact strength of commodity thermoplastics when XLPE is incorporated. Hence, this cross-linked polymer was conceived to be reused by micronizing and incorporating it in polyamide 6 (PA6), an engineering thermoplastic, using maleic anhydride grafted polyethylene (PEgMA) to provide compatibilization between the components. Formulations containing 5, 15 and 25 wt% XLPE and 2, 4 and 6 wt% PEgMA were produced according to a 2^2 factorial design with center point. The compounds were obtained by co-rotating twin-screw extrusion and subsequent injection molding of test specimens. Mechanical (impact, tensile and flexural strength, tensile and flexural module, strain at break and toughness), thermal (HDT, DSC and TGA) and morphological analyses (SEM) of each compound were carried out. A heat treatment was performed to reduce warpage of some test specimens and DSC and TGA tests indicate that heat treatment did not result in polymer degradation. The variable with greatest influence and significance on the analyzed properties was XLPE content, of which the increase reduced the mechanical properties, suggesting lack of adhesion between the phases, in spite of the compatibilizer, a fact confirmed by SEM analyses.

Keywords: XLPE. Polyamide 6. Reuse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplo dos dois tipos de poliamida homopolímero, segundo sua reação de formação	30
Figura 2 – Reação de obtenção da caprolactama da ciclohexanona	32
Figura 3 – Método de obtenção do PA6 da caprolactama	33
Figura 4 – Método de obtenção do PA6 da desidratação de um aminoácido	33
Figura 5 – Polaridade formada entre a carbonila C=O e o grupo N–H, pertencentes a dois segmentos de cadeia de uma poliamida	34
Figura 6 – Estrutura <i>zig-zag</i> planar do náilon realçando as pontes de hidrogênio	35
Figura 7 – Esquema da absorção de água pelas PAs	37
Figura 8 – Diversas aplicações em PA6	38
Figura 9 – Principais resinas consumidas no Brasil (%) e exemplos de aplicações	39
Figura 10 – Estrutura do polietileno mostrada de três modos	41
Figura 11 – Comparativo entre cadeias do PE termoplástico e PE termofixo	45
Figura 12 – Reticulação molecular do PE	48
Figura 13 – Método de reticulação por silano	49
Figura 14 – Método de reticulação por radiação	50
Figura 15 – Comparativo entre propriedades mecânicas (PE vs XLPE)	51
Figura 16 – Tubo PEX	53
Figura 17 – Ilustração mostrando configuração de revestimento de cabo elétrico)	54
Figura 18 – XLPE particulado	60
Figura 19 – Representação gráfica das formulações utilizadas com base no modelo estatístico.....	62
Figura 20 – Configuração do perfil da rosca	63

Figura 21 – Distribuição do tamanho de partícula do XLPE	71
Figura 22 – Representação gráfica da resistência à tração	74
Figura 23 – Representação gráfica do módulo de elasticidade	74
Figura 24 – Representação gráfica da deformação na ruptura	75
Figura 25 – Representação gráfica da tenacidade	75
Figura 26 – Gráficos de Pareto da resistência à tração (à esquerda) e do módulo elástico de tração (à direita)	77
Figura 27 – Gráficos de Pareto da deformação na ruptura (à esquerda) e da tenacidade (à direita).....	78
Figura 28 – Representação gráfica da resistência à flexão	80
Figura 29 – Representação gráfica do módulo elástico de flexão	80
Figura 30 – Gráficos de Pareto da resistência à flexão (à esquerda) e do módulo elástico de flexão a 0,3% (à direita)	82
Figura 31 – Representação gráfica da resistência ao impacto	83
Figura 32 – Gráfico de Pareto da resistência ao impacto	85
Figura 33 – Representação gráfica da resistência ao impacto antes e após tratamento térmico.....	86
Figura 34 – Representação gráfica do HDT	89
Figura 35 – Gráfico de Pareto do HDT	89
Figura 36 – TGA das formulações 0-0 sem e com tratamento térmico	92
Figura 37 – TGA das formulações 5-2 sem e com tratamento térmico	93
Figura 38 – TGA das formulações 5-6 sem e com tratamento térmico	93

Figura 39 – TGA das formulações 15-4 sem e com tratamento térmico	94
Figura 40 – TGA das formulações 25-2 sem e com tratamento térmico	94
Figura 41 – TGA das formulações 25-6 sem e com tratamento térmico	95
Figura 42 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 0/0 sem e com tratamento térmico	96
Figura 43 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 5/2 sem e com tratamento térmico	96
Figura 44 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 5/6 sem e com tratamento térmico	97
Figura 45 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 15/4 sem e com tratamento térmico	97
Figura 46 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 25/2 sem e com tratamento térmico	98
Figura 47 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 25/6 sem e com tratamento térmico	98
Figura 48 – Espectro FTIR-ATR da formulação 0/0 sem e com tratamento térmico	100
Figura 49 – MEV da formulação 0/0 com aumento de 1.000x	101
Figura 50 – MEV da formulação 5/2 com aumento de 500x e detalhe com aumento de 3.000x.....	102
Figura 51 – MEV da formulação 5/6 com aumento de 400x (à esquerda) e de 800x (à direita).....	103
Figura 52 – MEV da formulação 15/4 com aumento de 100x e detalhe com aumento de 500x.....	103

Figura 53 – MEV da formulação 5/2 (à esquerda) e 15/4 (à direita), ambas com aumento de 2.000x	104
Figura 54 – MEV da formulação 25/2 com aumento de 100x e detalhes com aumento de 500x.....	105
Figura 55 – MEV da formulação 25/6 com aumento de 100x e detalhes com aumento de 500x.....	105
Figura 56 – Comparativo das superfícies e fluxo de impacto (da direita para a esquerda) obtidos por meio de MEV com aumento de 20x	106
Figura 57 – Curva de ensaio de tração da formulação 0/0	117
Figura 58 – Curva de ensaio de tração da formulação 5/2	117
Figura 59 – Curva de ensaio de tração da formulação 5/6	118
Figura 60 – Curva de ensaio de tração da formulação 15/4	118
Figura 61 – Curva de ensaio de tração da formulação 25/2	119
Figura 62 – Curva de ensaio de tração da formulação 25/6	119
Figura 63 – Curva de ensaio de flexão da formulação 5/2	121
Figura 64 – Curva de ensaio de flexão da formulação 5/6	121
Figura 65 – Curva de ensaio de flexão da formulação 15/4	122
Figura 66 – Curva de ensaio de flexão da formulação 25/2	122
Figura 67 – Curva de ensaio de flexão da formulação 25/6	123
Figura 68 – Curvas do primeiro ensaio de deflexão térmica	125
Figura 69 – Curvas do segundo ensaio de deflexão térmica	126
Figura 70 – Curvas do terceiro ensaio de deflexão térmica	127

Figura 71 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 0/0	129
Figura 72 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 0/0 com tratamento térmico	130
Figura 73 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/2	131
Figura 74 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/2 com tratamento térmico	132
Figura 75 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/6	133
Figura 76 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/6 com tratamento térmico	134
Figura 77 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 15/4	135
Figura 78 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 15/4 com tratamento térmico	136
Figura 79 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/2	137
Figura 80 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/2 com tratamento térmico	138
Figura 81 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/6	139
Figura 82 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/6 com tratamento térmico	140
Figura 83 – Curva de ensaio de DSC do XLPE	141
Figura 84 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 0/0	143
Figura 85 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 0/0 com tratamento térmico	144
Figura 86 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/2	145
Figura 87 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/2 com tratamento térmico	146
Figura 88 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/6	147
Figura 89 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/6 com tratamento térmico	148
Figura 90 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 15/4	149

Figura 91 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 15/4 com tratamento térmico	150
Figura 92 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/2	151
Figura 93 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/2 com tratamento térmico	152
Figura 94 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/6	153
Figura 95 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/6 com tratamento térmico	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre temperatura de fusão e absorção de água em imersão para algumas PAs	36
Tabela 2 — Classificação dos polietilenos	43
Tabela 3 – Características dos materiais isolantes	52
Tabela 4 – Formulações utilizadas com base no modelo estatístico de planejamento fatorial 2 ² com ponto central	61
Tabela 5 – Parâmetros do processo de extrusão	64
Tabela 6 – Temperaturas do processo de injeção	65
Tabela 7 – Parâmetros configurados em máquina para o processo de injeção	66
Tabela 8 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de tração	73
Tabela 9 – Análise estatística realizada pelo software com os coeficientes referentes aos testes de tração	76
Tabela 10 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de flexão	79
Tabela 11 – Análise estatística da resistência à flexão	81
Tabela 12 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de impacto	83
Tabela 13 – Análise estatística da resistência ao impacto	84
Tabela 14 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de impacto pós tratamento	87
Tabela 15 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de HDT	88
Tabela 16 – Análise estatística do HDT	88

Tabela 17 – Valores obtidos por meio da análise de DSC das formulações	91
Tabela 18 – Comparação do intercepto do modelo planejado com os resultados de ponto central.....	107
Tabela 19 – Ligações covalentes comuns em polímeros	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
CONH	Grupo funcional amida
CP	Corpo de prova
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
EUA	Estados Unidos da América
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> (vide PEAD)
HDT	Temperatura de deflexão térmica
L/D	Relação comprimento por diâmetro
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> (vide PEBD)
LLDPE	<i>Linear Low Density Polyethylene</i> (vide PELBD)
MA	Anidrido maleico
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
PA	Poliamida
PA11	Poliamida 11
PA12	Poliamida 12
PA46	Poliamida 46
PA6	Poliamida 6
PA610	Poliamida 610
PA612	Poliamida 612
PA66	Poliamida 66

PAs	Poliamidas
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEgMA	Polietileno graftizado com anidrido maleico
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PEMD	Polietileno de média densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PEUAPM	Polietileno de ultra-alto peso molecular
PEUBD	Polietileno de ultra-baixa densidade
PEX	Polietileno reticulado
PEX-A	Polietileno reticulado via peróxido
PEX-B	Polietileno reticulado via silano
PEX-C	Polietileno reticulado via radiação
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
POM	Poli(óxido de metileno)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSAI	Poliestireno de alto impacto
PVC	Poli(cloreto de vinila)
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T _m	Temperatura de fusão

tt	(amostra com) tratamento térmico
UHMWPE	<i>Ultra-High Molecular Weight Polyethylene</i> (vide PEUAPM)
ULDPE	<i>Ultra-Low Density Polyethylene</i> (vide PEUBD)
XLPE	<i>Cross-Linked Polyethylene</i> (ou Polietileno reticulado)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	MOTIVAÇÃO.....	25
1.2	OBJETIVO.....	26
1.3	ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO.....	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	POLIAMIDA 6 (PA6).....	27
2.1.1	Introdução	27
2.1.2	Histórico	29
2.1.3	Obtenção	30
<i>2.1.3.1</i>	<i>Produção do monômero caprolactama</i>	31
<i>2.1.3.2</i>	<i>Produção do polímero (por meio de caprolactama)</i>	32
<i>2.1.3.3</i>	<i>Produção do polímero (por meio de aminoácido)</i>	33
2.1.4	Relação entre estrutura molecular e propriedades	34
2.1.5	Aplicações	37
2.2	POLIETILENO RETICULADO (XLPE).....	38
2.2.1	Introdução ao polietileno (PE)	39
2.2.2	Histórico	40
2.2.3	Obtenção	40
2.2.4	Polietileno reticulado (XLPE)	44
<i>2.2.4.1</i>	<i>Introdução</i>	44
<i>2.2.4.2</i>	<i>Histórico</i>	46
<i>2.2.4.3</i>	<i>Obtenção</i>	47
<i>2.2.4.3.1</i>	<i>Obtenção via peróxido (PEX-A)</i>	47
<i>2.2.4.3.2</i>	<i>Obtenção via silano (PEX-B)</i>	48
<i>2.2.4.3.3</i>	<i>Obtenção via radiação (PEX-C)</i>	50
<i>2.3.4.4</i>	<i>Relação entre estrutura e propriedades</i>	50
<i>2.2.4.5</i>	<i>Aplicações</i>	52
<i>2.2.4.6</i>	<i>Estado da arte</i>	55
2.3.5	Polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA)	56

2.3.5.1	<i>Introdução</i>	56
2.3.5.2	<i>Obtenção</i>	57
2.3.5.3	<i>Aplicações</i>	58
3	MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	59
3.1	MATERIAIS.....	59
3.1.1	Poliamida 6 (PA6)	59
3.1.2	Polietileno reticulado (XLPE)	59
3.1.3	Polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA)	60
3.2	MÉTODOS.....	60
3.2.1	Planejamento experimental	61
3.2.2	Obtenção dos compostos	62
3.2.3	Preparo dos compostos	63
3.3	PROCEDIMENTOS.....	63
3.3.1	Extrusão das formulações	63
3.3.2	Obtenção dos corpos de prova	65
3.4	CARACTERIZAÇÃO.....	67
3.4.1	Ensaio de tração	67
3.4.2	Ensaio de flexão	67
3.4.3	Ensaio de impacto	68
3.4.4	Ensaio de temperatura de deflexão ao calor (HDT)	68
3.4.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	69
3.4.6	Termogravimetria (TGA)	69
3.4.7	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	69
3.4.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
3.4.9	Análise da distribuição do tamanho de partícula	70
3.5	TRATAMENTO TÉRMICO.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA	71
4.2	ENSAIO DE TRAÇÃO	72
4.3	ENSAIO DE FLEXÃO	78
4.4	ENSAIO DE IMPACTO	82
4.4.1	Ensaio de impacto após tratamento térmico	85

4.5	ENSAIO DE DEFLEXÃO POR TEMPERATURA (HDT).....	87
4.6	ENSAIO DE DSC.....	90
4.7	ENSAIO DE TGA.....	92
4.8	ENSAIO DE FTIR.....	99
4.9	ENSAIO DE MEV.....	100
4.10	VALIDAÇÃO DO MODELO.....	107
5	CONCLUSÕES.....	109
5.1	TRABALHOS FUTUROS.....	110
	REFERÊNCIAS.....	111
	APÊNDICE A – CURVAS DO ENSAIO DE TRAÇÃO.....	116
	APÊNDICE B – CURVAS DO ENSAIO DE FLEXÃO.....	120
	APÊNDICE C – CURVAS DO ENSAIO DE HDT.....	124
	APÊNDICE D – CURVAS DO ENSAIO DE DSC.....	128
	APÊNDICE E – CURVAS DO ENSAIO DE TGA.....	142
	ANEXO A – TABELA DE ENERGIA DE LIGAÇÃO DE LIGAÇÕES COVALENTES COMUNS EM POLÍMEROS	155
	ANEXO B – <i>DATASHEET</i> DA PA6.....	157
	ANEXO C – ESPECTRO FTIR DO XLPE.....	160
	ANEXO D – <i>DATASHEET</i> DO PEgMA.....	162

1 INTRODUÇÃO

No decorrer de toda a história da humanidade os materiais foram os responsáveis por auxiliar o homem no desenvolvimento de novas técnicas e habilidades, seja aprimorando mecanismos já existentes ou fornecendo meios para novas tecnologias. Um exemplo é a ideia, tão antiga quanto a humanidade, de que, se um único material disponível não puder preencher um conjunto de propriedades desejadas, uma mistura ou um composto desse material com outro pode se tornar satisfatório (LEBLANC, 2010).

Seguindo essa tendência, compostos de termoplásticos contendo fibras, resíduos e/ou material reciclado, vêm sendo estudados pelo grupo de polímeros do Departamento de Materiais do Centro Universitário FEI desde 2004, não somente pela questão ambiental, mas também por razões econômicas, reciclabilidade, facilidade de processamento entre outras, objetivando viabilizar a aplicação destes compostos, melhorar o seu desempenho e, especialmente no caso de resíduos, agregar valor ao produto final.

Um dos resíduos utilizados pelo grupo é proveniente de polietileno reticulado (XLPE) e de acordo com estudos realizados por Silva (2018), Leite (2017) e Freitas (2017), a incorporação de XLPE em matrizes *commodities* como o polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD), aumentou a resistência ao impacto do material final.

Continuando essas pesquisas, esse estudo procurou desenvolver e analisar as propriedades de uma nova opção de composto utilizando a poliamida 6 (PA6), um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados na indústria automobilística, como matriz polimérica e atribuindo a ela diferentes porcentagens de polietileno reticulado (XLPE), tendo como foco principal a reutilização e destinação de um material termofixo, cujos processos de reciclagem não são viáveis, atribuindo razão científica e sustentável ao estudo.

A utilização do resíduo de XLPE poderia ainda ser uma alternativa para redução de custo da PA6 em grande escala, haja vista a atual escassez desse material no mercado (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2018). O uso de um agente compatibilizante, por sua vez, se faz necessário, por conta da incompatibilidade química entre os polímeros envolvidos para aumentar a interação química entre a fase contínua e a fase dispersa (RABELLO; DE PAOLI, 2013). Com base nos dados levantado, idealizou-se a incorporação do mesmo resíduo, porém, em uma matriz de engenharia, com o auxílio do agente compatibilizante de polietileno graftizado com anidrido

maleico por se tratar de materiais imiscíveis, para analisar se há alteração, positiva ou negativa, nos efeitos mecânicos da PA6.

Fundamentado nos estudos mencionados, em Coelho e Morales (2013) e na apuração da investigação para a elaboração da revisão bibliográfica, definiu-se as formulações dos compostos finais utilizando teores de XLPE de 5, 15 e 25% em massa com teores de compatibilizante de 2, 4 e 6% em massa, segundo planejamento experimental 2 por 2 com ponto central.

1.1 MOTIVAÇÃO

A motivação pela qual pretendeu-se desenvolver o composto em questão foi desenvolver um material composto que possa obter sinergia em alguma propriedade mecânica e/ou térmica da união da PA6 (um material polimérico de engenharia) e um resíduo termofixo (XLPE) que, até então, é descartado no ambiente, atribuindo um sentido científico e ambientalmente apropriado.

Diante do conteúdo exposto na seção anterior, levando-se em conta que não há pesquisa sistemática relevante sobre termoplásticos de engenharia contendo partículas de material termofixo e que atualmente grandes esforços vêm sendo feitos para criar práticas e produtos cada vez mais sustentáveis e ecologicamente eficientes, este projeto pode trazer importantes contribuições.

De acordo com Gorni (2003), a partir da década de 1990 aumentou-se a preocupação com a reciclagem e sustentabilidade dos materiais, aumentando a obsessão e relevância de pesquisas para a viabilização comercial desses polímeros.

Além disso, a incorporação de resíduos para modificar termoplásticos de engenharia, possibilita agregar valor ao resíduo, além de incentivar a reciclagem propriamente dita. Neste contexto, esse projeto objetiva viabilizar a aplicação destes compostos e melhorar o seu desempenho e também contribuir para a pesquisa e o desenvolvimento de produtos à base de matriz termoplástico de engenharia reforçado.

1.2 OBJETIVO

Esse trabalho tem como principal objetivo avaliar a viabilidade técnica (quanto a possibilidade de ser feito) e mecânica (quanto a melhoria de propriedades) da incorporação de resíduos termofixos provenientes de resíduos de fios e cabos em matriz termoplástica de engenharia. Os efeitos das incorporações e do uso de agente compatibilizante na adesão e nas propriedades de engenharia dos compostos finais também serão investigados.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

Nas seções seguintes serão descritos com mais detalhes uma conceptualização sobre poliamida 6, XLPE, suas respectivas aplicações, fundamentos teóricos, revisão bibliográfica, materiais e métodos bem como os resultados e discussões. E, por fim, as conclusões deste estudo. Para tanto, a presente dissertação está disposta em cinco seções principais, sendo estas:

- a) capítulo um: seção introdutória no qual se encontra esse descritivo e que aborda de maneira breve os assuntos tratados neste estudo;
- b) capítulo dois: seção que apresenta uma revisão bibliográfica, ou do conteúdo teórico, utilizado como base para os fundamentos tidos como certos e usados como ponto de partida para fundamentar e contextualizar o leitor dos elementos que compõem a ideia central do estudo;
- c) capítulo três: seção que descreve os materiais utilizados, bem como os métodos e procedimentos experimentais para realização do projeto de acordo com o plano previamente estabelecido;
- d) capítulo quatro: seção que estabelece as discussões baseadas nos dados e resultados levantados;
- e) e, por fim, o quinto capítulo: seção na qual é desenvolvida as principais conclusões após consideração de todo o histórico da dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa seção submete-se à descrição da poliamida 6 (PA6) e do polietileno reticulado (XLPE), bem como o compatibilizante utilizado entre estes materiais. No decorrer desta serão apresentados questões como introdução, histórico, obtenção, produção, relação entre estrutura e propriedades e aplicações de cada um dos elementos citados.

2.1 POLIAMIDA 6 (PA6)

Nesse trabalho, o material utilizado como matriz polimérica foi a poliamida 6 (expressa pela sigla PA6). Sua definição, propriedades, meios de obtenção e aplicações serão evidenciados nas subseções a seguir.

2.1.1 Introdução

A poliamida (PA), em geral, é um dos materiais poliméricos termoplásticos mais utilizados em projetos de engenharia devido às suas boas propriedades mecânicas, resistência às intempéries, versatilidade de formulações, boa resistência química, fácil transformação (se comparada a outros polímeros de engenharia que necessitam, por exemplo, de temperaturas de fusão acima de 250 °C) e alta variedade de aplicações (WIEBECK; HARADA, 2005). Suas propriedades e características a qualificam para uma série de funções que necessitem, principalmente, de um desempenho mecânico acima do conseguido pelos termoplásticos convencionais, os chamados *commodities*, como o poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP) e polietileno (PE) (BASSANI, *et al.* 2002).

A nomenclatura das poliamidas (PAs) é dada em função de sua estrutura molecular considerando dois fatores: a presença obrigatória do grupo funcional amida (CONH) e a quantidade de unidades de hidrocarbonetos (CH) entre eles. Em cada caso, os diferentes tipos de PA são obtidos por reações químicas que utilizam matérias-primas específicas, resultando em polímeros com 6, 11, 12 (entre outras) unidades de CH. Determina-se assim se o polímero é uma PA6, 66, 610, 612, 11, 12 e assim por diante.

Por volta de 1940, a DuPont (hoje, DOW DuPont) começou a produzir o material em escala industrial sob a marca Nylon e desde então este termo passou a ser usado para designá-lo. Até hoje o termo “*nylon*” ou “náilon”, já aportuguesado, é usado para descrever genericamente qualquer poliamida sintética (SOARES, 2018).

No caso da PA6, sua obtenção é dada, na maioria das vezes, pela abertura do anel de caprolactama (composto orgânico cíclico com seis átomos de carbono), originando uma molécula com seis átomos de carbono com um grupo amida e, após o processo de polimerização, a poli(caprolactama) ou poliamida 6 (WIEBECK; HARADA, 2005).

A PA6 é um polímero alifático e linear com os grupos amida dispostos regularmente na cadeia principal; portanto, um termoplástico. Essa configuração permite às cadeias se organizarem numa conformação *zig-zag* planar compacta com ligações secundárias (pontes de hidrogênio) entre elas. Sendo assim, esse polímero com grande número de regiões polares apresenta considerável absorção de água (higroscopia). Essa característica é benéfica, em particular às poliamidas 6 e 66, uma vez que a absorção de água funciona como um plastificante natural. Por esse motivo, a maioria das peças fabricadas com esse polímero não devem ser colocadas imediatamente em serviço após confecção, elas devem ser hidratadas, o que aumenta a resistência ao impacto e tenacidade do material (SIMIELLI; SANTOS, 2010; SOARES, 2018). Porém, no processamento, essa presença de água é altamente prejudicial, pois quando em temperaturas de processo, provoca-se a degradação por hidrólise do polímero (DE PAOLI, 2008).

Além disso, de acordo com Soares (2018), toda a família das poliamidas se baseia em resinas de engenharia que se destacam por: elevada resistência mecânica e química, alta tenacidade, baixo coeficiente de atrito e boa compatibilidade com fibras, proporcionando a formulação de diversos materiais compósitos. Esse material é passível de reciclagem e pode ser identificado pelo símbolo “♻️”, o que representa que ele pertence à família “sete” (outros) na simbologia da ABNT para reciclagem.

2.1.2 Histórico

As poliamidas foram os primeiros materiais considerados como termoplásticos de engenharia, principalmente devido às suas elevadas propriedades mecânicas, que as conduziu a serem empregadas em substituição aos metais (BABETTO; OLIVEIRA, 2010).

Segundo registros, em 1928 o químico Wallace Hume Carothers e seus colegas chegaram à conclusão de que os poliésteres não eram plenamente adequados à produção comercial de fibras. Principalmente devido a algumas inadequações, além da dificuldade de serem enroladas. Assim, Carothers voltou suas atenções para a seda, uma fibra natural, que possuía aminoácidos, o que o inspirou a estudar poliamidas sintéticas (LOKENSARD, 2013).

Diversas fibras possíveis se mostraram promissoras por meio das formulações entre aminoácidos, diaminas e ácidos dibásicos. Por volta de 1938 a 1940, a primeira poliamida desenvolvida comercialmente foi produzida em escala industrial pela DuPont, em forma de fibras têxteis voltados à confecção de tecidos para roupas e paraquedas (SIMIELLI; SANTOS, 2010).

Lefteri (2017) pontua ainda que a partir da década de 1940, a poliamida passou a fazer parte da cultura popular, sendo um grande substituto da seda empregado na fabricação de meias femininas, o que o tornou um dos materiais plásticos mais populares da época.

Fato curioso foi que, cerca de dois anos após o início da Segunda Guerra Mundial, a produção de poliamidas para meias foi interrompida e o material foi destinado à fabricação de linhas para paraquedas. Na época, as mulheres norte-americanas foram convidadas a doar os pares de suas próprias meias para o esforço conjunto à fabricação de tendas e cordames. A poliamida tornou-se muito escassa nos Estados Unidos, levando as pessoas a invadir casas com o objetivo de roubá-la. Ao término da Guerra, a DuPont aumentou a produção novamente (ELINOR, 2018).

Apenas no final de 1950 a poliamida passou a ser empregada em produtos moldados por meio do processo de injeção (SIMIELLI; SANTOS, 2010). A partir deste marco, o material passou a ser utilizado em aplicações nas quais comumente se usavam materiais metálicos. Desde então, muitas pesquisas e desenvolvimentos têm introduzido este material (e suas variações) em múltiplas aplicações, não apenas em fibras, mas também em peças estruturais, componentes automotivos, itens aeronáuticos, filmes para embalagens (LEFTERI, 2017).

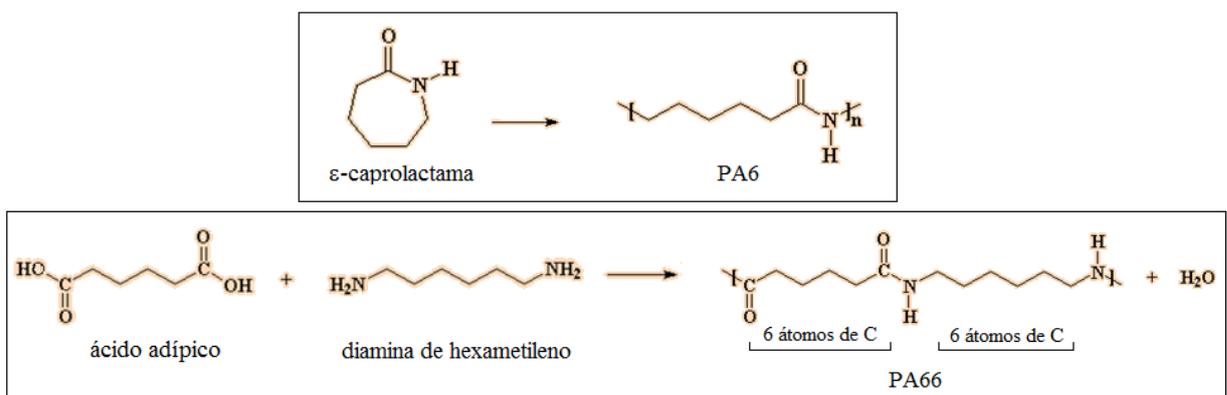
Atualmente, muitas formulações de poliamidas possuem reforços como, por exemplo, fibras de vidro que, de acordo com a porcentagem incorporada, conferem diferentes índices de resistência ao material polimérico. Essa variedade de composições abre um grande campo de aplicações à PA.

2.1.3 Obtenção

Lokensgard (2013) reforça o fato levantado por Simielli e Santos (2010), que afirma que um número quase ilimitado de diferentes náilons pode ser sintetizado de diaminas, ácidos dibásicos e lactamas. No entanto, os mais relevantes comercialmente, são o náilon 6 e o náilon 66 devido ao balanço de suas propriedades e custo.

Os náilons homopolímeros (por exemplo, 66, 46, 610, 612, 6, 11 e 12) são polímeros alifáticos lineares unidos por pontes de amida formando cadeias de massa molecular numérico médio entre 11.000 e 40.000 g/mol. Cada um deles é diferenciado por números que indicam a quantidade de carbono provenientes da sua, ou das suas, unidades monoméricas. Sendo assim, poliamidas derivadas de aminoácidos ou de lactamas são designados por um único número. Já os polímeros obtidos pela reação de diaminas e ácidos dibásicos são classificados por dois números: o primeiro representa a amina e o segundo representa o ácido (SIMIELLI; SANTOS, 2010). A Figura 1 ilustra esses dois tipos da reação de formação da PA.

Figura 1 – Exemplo dos dois tipos de poliamida homopolímero, segundo sua reação de formação



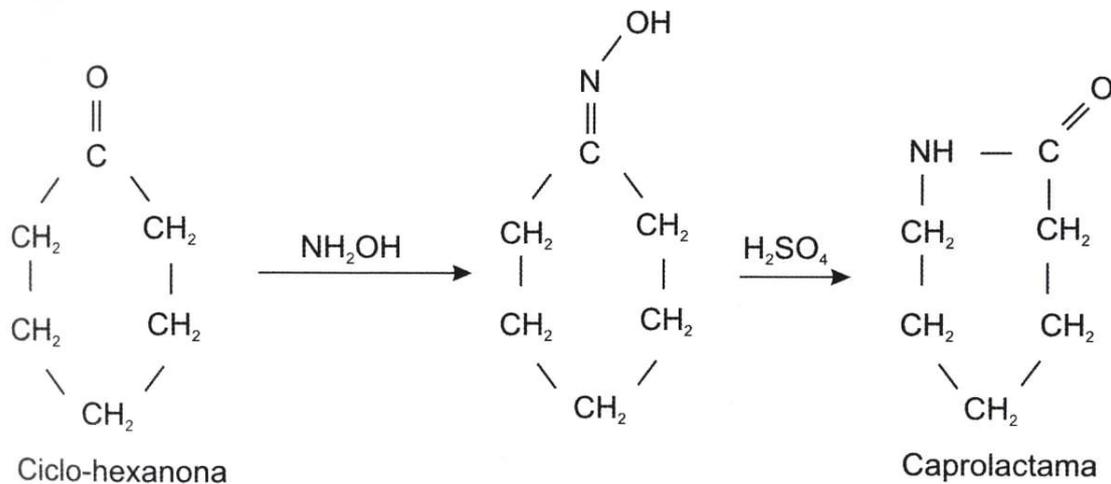
O ponto em comum entre todas as poliamidas e o que caracteriza essa família de polímeros, é a presença do grupo funcional amida (CONH) em sua cadeia principal. Apesar das poliamidas 6 e 66 não serem obtidas da mesma maneira e matéria-prima, Wiebeck e Harada (2005) acentuam que as suas moléculas são muito semelhantes no que diz respeito aos grupos funcionais presentes, diferenciando-se apenas pela quantidade de átomos de carbono presentes na molécula.

Essa diferença na quantidade de grupos etilenos (CH₂) afeta em características como: quantidade de pontes de hidrogênio, flexibilidade, cristalinidade, temperaturas de transição, entre outros quesitos, que acaba diferenciando cada poliamida uma da outra. As propriedades da PA6 serão melhor detalhadas nas subseções seguintes.

2.1.3.1 Produção do monômero caprolactama

A partir desta subseção, o presente estudo detalha com mais ênfase os fundamentos apenas da PA6. Essa poliamida é geralmente obtida por meio da abertura (ou “quebra”) do anel de caprolactama (composto orgânico cíclico com seis átomos de carbono) por ser mais simples de se produzir e purificar (BRYDSON, 1999). Por meio dessa abertura obtém-se uma bifuncionalidade, ou seja, há a quebra de uma ligação covalente deixando dois pontos susceptíveis a reações, que, se reagir consigo mesma diversas vezes dará origem a uma cadeia polimérica (CANEVAROLO Jr, 2013). Esse composto, por sua vez, pode ser produzido de diversas formas. De acordo com Simielli e Santos (2010), a mais comum delas é dada por meio de uma reação baseada na cicloexanona. A Figura 2 mostra como a reação gera o composto desejado.

Figura 2 – Reação de obtenção da caprolactama da ciclohexanona



Fonte: SIMIELLI; SANTOS, 2010

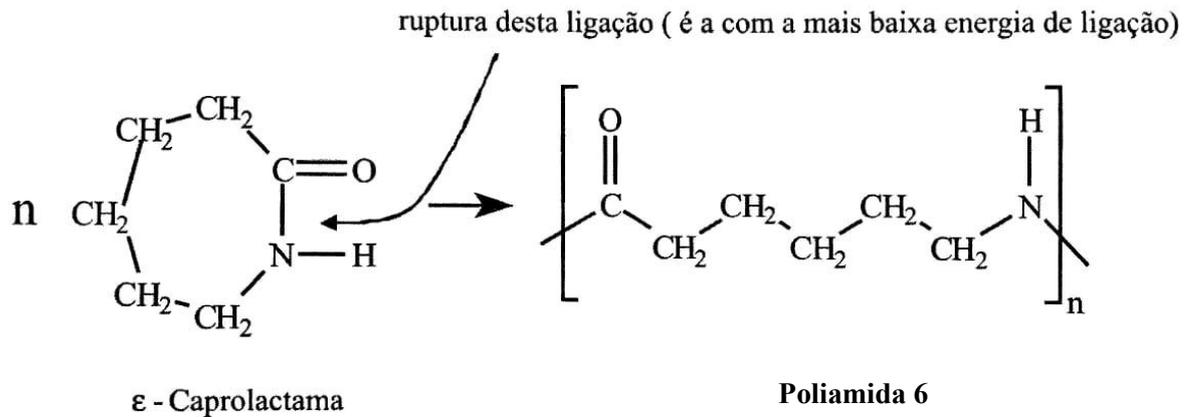
Da obtenção do monômero, neste caso, o anel de caprolactama, é possível realizar a produção da policaprolactama, ou poliamida 6.

2.1.3.2 Produção da PA6 (por meio de caprolactama)

A polimerização da caprolactama é conseguida por meio da adição de água para abrir seu anel e, então, remover essa água a altas temperaturas mantendo a cadeia aberta formando um polímero linear, a policaprolactama, ou seja, a poliamida 6 (SIMIELLI; SANTOS, 2010).

Segundo Babetto e Oliveira (2010), os processos contínuos e bateladas têm sido os mais usados para a fabricação de PA6. Em um processo típico de batelada, a caprolactama (monômero), a água (que atua como catalisador) e o ácido acético (telômero) são colocados em um reator sob atmosfera de N_2 , temperatura por volta de $250\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 12 horas (BRYDSON, 1999). Após o procedimento, o produto resultante consiste de aproximadamente 90% de polímero e 10% de materiais de baixa massa molecular, ou seja, monômeros. Monômero este que deve ser removido (por lavagem com água) antes que o polímero seja retirado do reator (BRYDSON, 1999). A Figura 3 mostra a quebra do anel de caprolactama para obtenção do mero que constitui a poliamida 6.

Figura 3 – Método de obtenção do PA6 da caprolactama



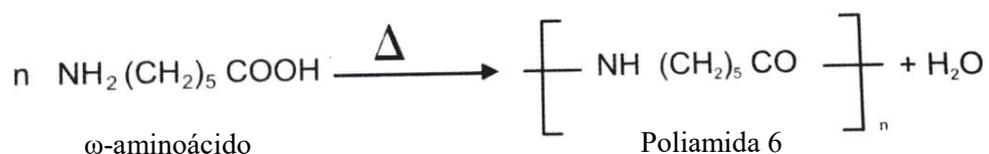
Fonte: CANEVAROLO JR., 2013

Como pode ser observado na Figura 3, a ruptura do anel ocorre na ligação C-N (carbono-nitrogênio) do grupo amida por ser a ligação de menor nível energético da molécula (vide tabela de energia de ligação de ligações covalentes comuns em polímeros no Anexo A).

2.1.3.3 Produção da PA6 (por meio de aminoácido)

Como descrito por Simielli e Santos (2010) e Brydson (1999), há ainda um segundo método, menos utilizado, para obtenção da PA6 por meio da desidratação de um aminoácido. Na Figura 4 pode-se observar o esquema da reação para obtenção da PA via polimerização de um aminoácido.

Figura 4 – Método de obtenção do PA6 da desidratação do ω -aminoácido

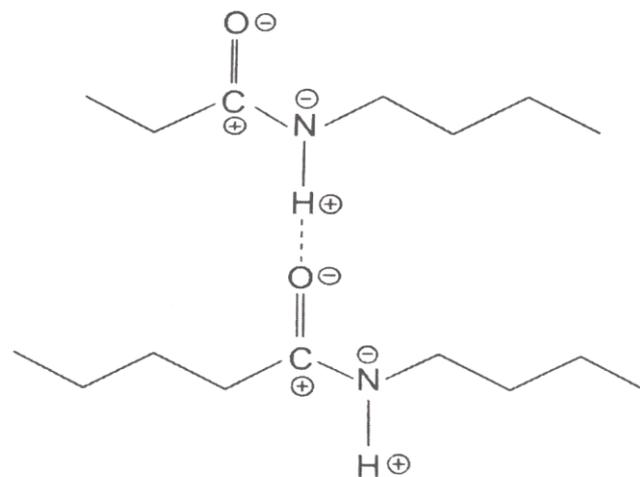


Fonte: SIMIELLI; SANTOS, 2010

2.1.4 Relação entre estrutura molecular e propriedades

A estrutura molecular dos polímeros tem influência direta sobre suas propriedades, e o conhecimento sobre esses conceitos é de fundamental importância para o entendimento das características particulares de cada polímero (CANEVAROLO JR., 2013). Essencialmente na PA6, a presença do grupo funcional amida (CONH) disposta periodicamente em sua cadeia principal justifica sua polaridade e atração molecular, bem como explica grande parte de suas propriedades como sua taxa de absorção de umidade, sua flexibilidade, propriedades térmicas, químicas e mecânicas. O conjunto das suas propriedades a tornaram um dos termoplásticos mais utilizados em projetos de engenharia.

Figura 5 – Polaridade formada entre a carbonila C=O e o grupo N–H, pertencentes a dois segmentos de cadeia de uma poliamida



Fonte: CANEVAROLO JR., 2013

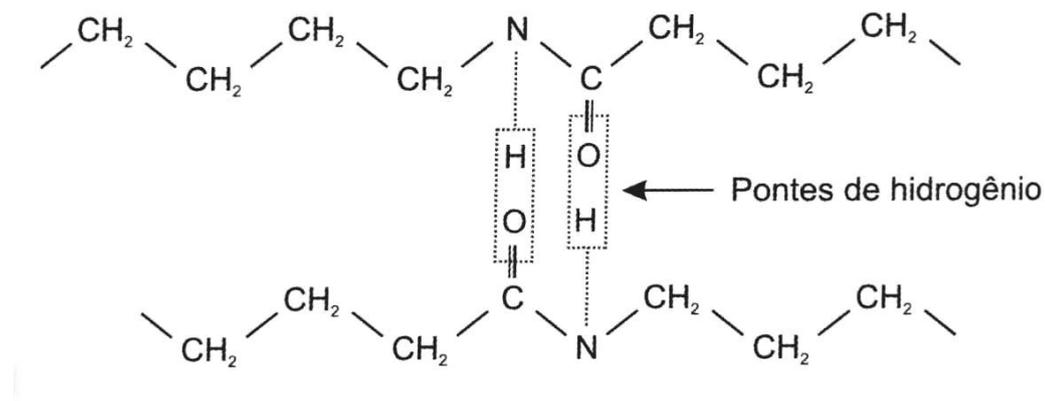
Por ser um polímero alifático linear, os grupos polares espaçados em intervalos regulares tornam a PA6 um polímero semicristalino e com alta atração intermolecular (BABETTO; OLIVEIRA, 2010). Essa atração pode ser observada na Figura 5.

Além disso, essas cadeias possuem uma fração de cadeia alifática que confere certa flexibilidade na região amorfa (WIEBECK; HARADA, 2005). Assim, a combinação entre alta

atração intermolecular em zonas cristalinas e flexibilidade em zonas amorfas, confere à PA6 características de alta tenacidade acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g) por volta de 50 °C.

Essa conformação molecular, convencionalmente chamada de *zig-zag* planar, causa a aproximação dos grupos amidas de cadeias distintas. Assim, polímeros que contêm unidades repetitivas mais curtas entre os grupos amida, torna mais fácil a aproximação desses grupos funcionais criando uma força de união secundária entre eles. Essa força secundária é denominada por “pontes de hidrogênio” – ou ligação de hidrogênio (um tipo de interação que ocorre quando a molécula possui um hidrogênio ligado ao flúor, nitrogênio ou oxigênio, que são átomos fortemente eletronegativos) (SIMIELLI; SANTOS, 2010). Este fenômeno é ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura *zig-zag* planar do náilon realçando as pontes de hidrogênio



Fonte: SIMIELLI; SANTOS, 2010

Canevarolo Jr. (2013) reforça esse fato pontuando que a presença de polaridade facilita a aproximação entre cadeias (ou seja, o empacotamento) e, portanto, gera maior grau de cristalinidade, o que por consequência, aumenta as aproximações intermoleculares aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m).

O número de pontes de hidrogênio aumenta ao passo que a cristalinidade da PA6 é maior, em relação às outras poliamidas, consequentemente apresentando alto valor de absorção de umidade, em comparação às PAs 610, 11 e 12. Essa taxa de absorção acontece devido à

natureza higroscópica das ligações hidrogênio que se formam entre o O e o H dos grupos polares.

A Tabela 1 exibe a temperatura de fusão e a umidade de equilíbrio de alguns tipos de poliamidas. Nessa relação é possível verificar a relação entre a proximidade dos grupos funcionais com as características de cada material.

Particularmente nas poliamidas, a presença de água funciona como plastificante ao polímero. Esse efeito resulta na modificação de propriedades aumentando sua resistência ao impacto. Porém, diminui os valores de resistência à tração, flexão, rigidez e desfavorece ainda a estabilidade dimensional do produto final (SIMIELLI; SANTOS, 2010).

Tabela 1 – Comparação entre temperatura de fusão e absorção de água em imersão para algumas PAs

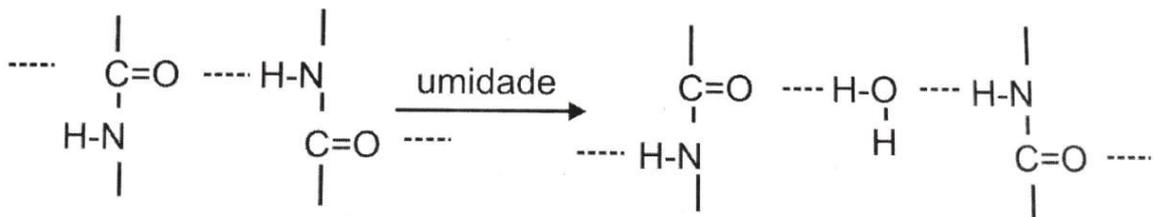
Poliamida	Temperatura de fusão (°C)	Umidade de equilíbrio (%)
66	265	8
6	225	11
610	215	4
11	160	2

Fonte: Adaptado de: SIMIELLI; SANTOS, 2010

Essa tabela expõe uma interação bem particular às PAs. Segundo Wiebeck e Harada (2005), e complementando a ideia de Simielli e Santos (2010), é possível interpretar que a interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade é um fator determinante nessa família de polímeros, pois apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos náilons. Por um lado, o aumento da cristalinidade eleva as propriedades de resistência à tração, à abrasão, rigidez e fluência, além de significar menor absorção de água, menor taxa de encolhimento pós-moldagem e boas propriedades elétricas e químicas. Por outro lado, a absorção de água reduz o grau de cristalinidade deteriorando as características há pouco

mencionadas. Porém, apresenta vantagens no que se refere ao aumento da tenacidade e da resistência ao impacto.

Figura 7 – Esquema da absorção de água pelas PAs



Fonte: WIEBECK; HARADA, 2005

De acordo com Brydson (1999), as moléculas de H₂O são absorvidas pelo polímero (seja pela umidade atmosférica ou por submersão proposital) separando as cadeias moleculares, e conseqüentemente diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g). O esquema de absorção de umidade pelas poliamidas pode ser observado na Figura 7.

2.1.5 Aplicações

Devido às propriedades citadas nas subseções anteriores, como resistência ao risco, à abrasão, ao impacto e fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa resistência química e absorção de água, por exemplo, esse material tem encontrado uma alta variedade de aplicações nas mais diversas áreas (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). A Figura 8 retrata algumas das possíveis aplicações desse material.

Figura 8 – Diversas aplicações em PA6



Fonte: SOARES, 2018

Callister (2002), Wiebeck e Harada (2005) e Lokensgard (2013), citam suas principais aplicações sendo: mancais, engrenagens, rolamentos, anéis, suportes, válvulas, assentos, fibras, rodízios, peças técnicas, filmes para embalagens, além de peças automotivas (na maioria das vezes reforçada com fibras de vidro), componentes elétricos, peças para usinagem, entre outros.

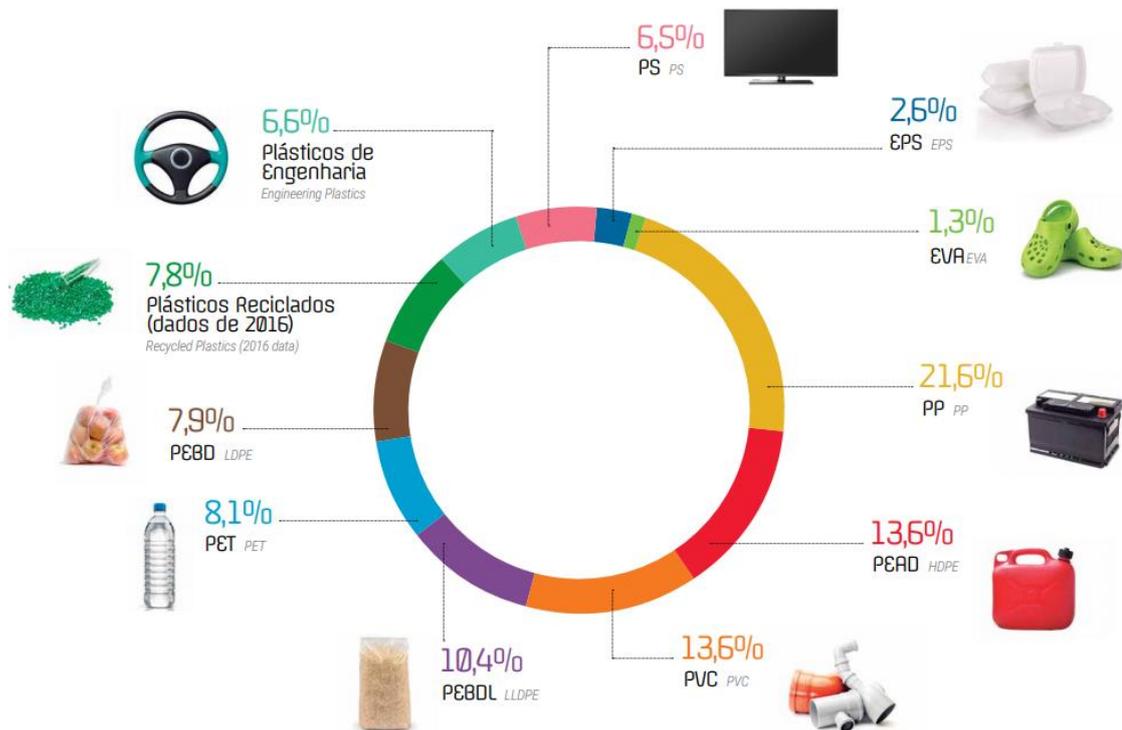
2.2 POLIETILENO RETICULADO (XLPE)

Baseado em trabalhos que comprovam o aumento da resistência ao impacto em polímeros *commodities* devido à incorporação de XLPE (SILVA, 2018; FREITAS, 2017), este trabalho visou a incorporação deste mesmo material à matriz de PA6, polímero de engenharia já descrito na subseção anterior, com a finalidade de determinar como a carga particulada atuaria nas características mecânicas da poliamida. Essa seção tratará da definição, propriedades, meios de obtenção e aplicações dos polietilenos.

2.2.1 Introdução ao polietileno (PE)

Assim como a poliamida, o polietileno (PE) possui vários tipos e *grades*, sendo cada tipo mais recomendado para aplicações do que outro. Essa variedade de polímeros baseados apenas em cadeias etilênicas (ou seja, apenas C e H) constrói a família dos polietilenos, o que o torna um dos materiais mais versáteis e relevantes para a indústria e um dos mais utilizados ao redor do mundo. Só no Brasil, de acordo com o levantamento mais recente da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (Abiplast), se somadas todas os tipos do PE, ele é responsável pela destinação de mais de 33% de todas as aplicações em materiais plásticos, como pode ser observado na Figura 9 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2018).

Figura 9 – Principais resinas consumidas no Brasil (%) e exemplos de aplicações



Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2018

Por vezes, o polietileno é retratado como uma “resina poliolefínica”. Esse termo é dado aos polímeros à base de carbono e hidrogênio, originários de monômeros contendo uma dupla ligação na posição 1, algumas vezes chamadas α -olefinas (SPERLING, 2015).

De acordo com Rosato e Rosato (2004), o PE é o material mais versátil dos plásticos e usado em larga escala tanto puro quanto reforçado. Também podendo ser chamado por “politeno”, o PE é o polímero da família das olefinas com a maior variedade de formulações. Nos EUA, o consumo desta variedade de formulações está dividido em: 42% polietileno de alta densidade (PEAD), 27% polietileno linear de baixa densidade (PELBD), 20% polietileno de baixa densidade (PEBD), 4% espuma vinílica acetinada (EVA) e 7% outros (que englobam PEUAPM, PEMD, entre outros). Os PEs são polímeros semicristalinos, e geralmente são classificados de acordo com sua densidade (ROSATO, 1993).

2.2.2 Histórico

A maior parte dos registros convergem ao ano de 1933 para qual é atribuída a data de “invenção” ou “descoberta” do polietileno (PE) quando dois químicos que trabalhavam para o laboratório de pesquisas da inglesa Imperial Chemical Industries (ICI). A descoberta aconteceu quando eles pressurizavam uma bomba a 3.000 atm (ou 42.000 psi) e ocorreu um vazamento. Na tentativa de retornar à pressão original, eles adicionaram mais etileno ao sistema e notaram a presença de um pó branco e de aspecto “ceroso”. Assim surgiu o polietileno. Contestou-se posteriormente que o oxigênio da atmosfera havia catalisado a reação (ROMAN, 1997).

2.2.3 Obtenção

O polietileno é, dentre os termoplásticos, o que tem a estrutura química mais simples e conhecida e é obtido pela polimerização na presença de catalisadores e sob determinadas condições de temperatura e pressão do gás eteno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) (ROMAN, 1997; DANIELETTO, 2007). Como visto anteriormente, esse material é um hidrocarboneto olefínico, obtido por meio do *cracking* da nafta do petróleo ou, ainda, por meio da desidratação catalítica do álcool etílico, em que, nesse caso, pode ser obtido por meio de fontes renováveis (ROMAN, 1997; DANIELETTO, 2007). Resumidamente, a obtenção do PE consiste basicamente na polimerização do etileno em reator na presença de solventes, catalisadores, hidrogênio e comonômeros, quando for o caso. O catalisador entra no processo para desencadear a reação e proporcionar a estereoespecificidade, ou seja, fazer com que as unidades básicas se interliguem

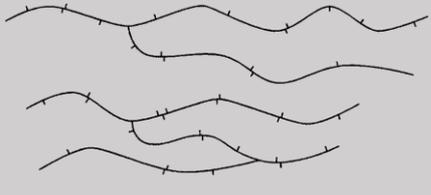
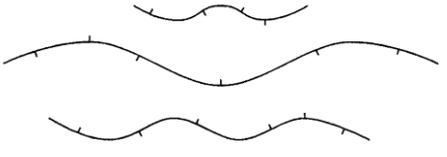
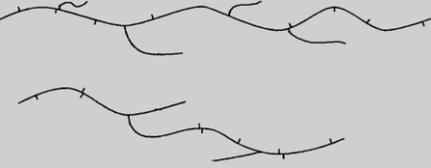
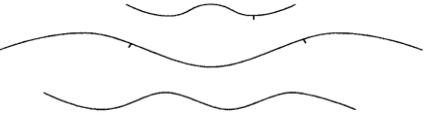
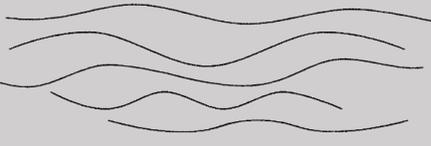
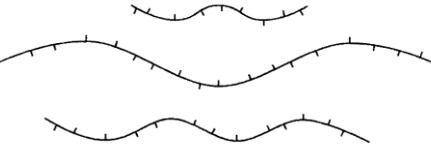
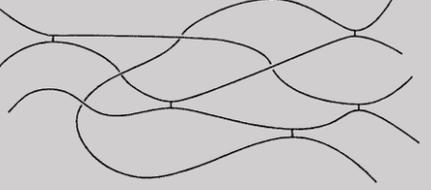
Levando em consideração suas sequências etilênicas e nenhuma presença de grupo lateral, os polietilenos possuem cadeias lineares que podem se empacotar de maneira regular, conformando-se em um tipo de *zig-zag* planar. Os átomos de carbono da cadeia principal se dispõem espacialmente definindo um plano único, mantendo os ângulos e distâncias de ligação constantes (CANEVAROLO JR., 2013).

Ainda segundo Danieletto (2007), variando-se os parâmetros de pressão, temperatura e catalisadores na polimerização, obtêm-se produtos de diferentes massas moleculares, densidade, etc., resultando em produtos com maior ou menor flexibilidade, maior ou menor resistência mecânica, e assim por diante. Coutinho *et al* (2003) reforça essa vertente dizendo que dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco principais tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos, sendo eles:

- a) Polietileno de baixa densidade (PEBD);
- b) Polietileno linear de baixa densidade (PELBD);
- c) Polietileno de alta densidade (PEAD);
- d) Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM); e
- e) Polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD).

Todas as variações citadas podem também ser encontradas com suas siglas na língua inglesa, sendo: LDPE, LLDPE, HDPE, UHMWPE e ULDPE, respectivamente (COUTINHO; *et al*, 2003). A Tabela 2 apresenta os principais tipos de PE, seus intervalos de densidade e suas estruturas.

Tabela 2 — Classificação dos polietilenos

Polietileno	Densidade (g/cm³)	Estrutura
PEBD	0,912 - 0,925	
PELBD	0,916 - 0,945	
PEMD	0,930 - 0,940	
PEAD	0,94 - 0,97	
PEUAPM	0,93 - 0,94	
PEUBD	0,86 - 0,915	
XLPE ou PEX	0,935	

Fonte: Autor “adaptado de” PEACOCK, 2000; COUTINHO, 2003; DANIELETTO, 2007; FARIAS *et al.*, 2007

2.2.4 Polietileno reticulado (XLPE)

Diferentemente dos outros polietilenos já citados, o polietileno reticulado (XLPE), um dos elementos deste estudo, é a versão termofixa desse polímero, ou seja, possui reticulações também chamadas de ligações cruzadas, que será descrita com detalhes nas próximas subseções.

2.2.4.1 Introdução

O polietileno reticulado pode ser representado pelas siglas PEX ou XLPE, ambas provenientes do termo em inglês “*cross-linked polyethylene*”. Geralmente, esse polímero é produzido por meio da transformação do PEBD ou PEMD em um material termofixo, em que é provocada uma união química entre moléculas de cadeias principais diferentes, ou seja, a reticulação, configurando uma rede tridimensional a estrutura do material (DANIELETTO, 2007; TAMBOLI, *et al.*, 2004).

Tamboli *et al.* (2004) aponta que uma das principais preocupações na utilização dos PEs comuns é o seu uso em aplicações que estejam expostas a temperaturas elevadas, uma vez que, geralmente, são processadas em temperaturas entre 150 e 250 °C. Em altas temperaturas estes materiais, por serem termoplásticos, tendem a amolecer e escoar, perdendo assim sua forma, limitando suas aplicações. Uma das soluções encontradas para o uso dos polietilenos nessas aplicações é a reticulação de sua cadeia polimérica, mudando a natureza estrutural do polímero que passa de termoplástico para termofixo, obtendo-se um produto que não se funde.

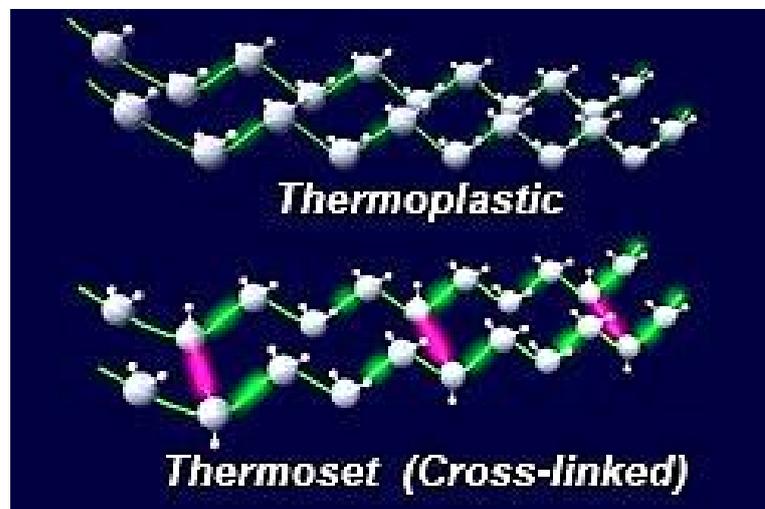
Vale lembrar que os termoplásticos são polímeros que possuem a característica de amolecer, fundir e fluir, se submetidos ao aumento substancial de temperatura e pressão (T e P) podendo ainda ser moldados, ou seja, adquirem a forma do molde no qual foram colocados. Novos ciclos de T e P produzem o mesmo efeito de amolecimento, fusão e fluidez, sendo uma alteração do estado físico e, portanto, reversível. Exemplos desse tipo de classe são: PE, PVC, PP, PS, PET, PA, PMMA, POM, entre outros (CANEVAROLO JR., 2013; NUNES, LOPES, 2014).

Já os termofixos são polímeros que, depois de moldados, não são capazes de amolecer e fluir quando sujeitos ao aumento de T e P. Durante o processo de solidificação, assim que são

retiradas as fontes de energia, ocorre o processo de cura (ou reticulação) do material. Esse processo é responsável por formar uma reação química irreversível criando ligações cruzadas entre as cadeias tornando-o rígido, infusível e insolúvel. Sendo assim, podem ser moldados apenas antes da cura quando ainda não há ligações cruzadas e, portanto, aquecimentos posteriores não alteram seu estado físico. Ou seja, não funde. Alguns exemplos dessa classe são: baquelite, resina epóxi, poliésteres insaturados, polietileno reticulado (XLPE), entre outros (CANEVAROLO JR, 2013; NUNES, LOPES, 2014).

Por ser um termoplástico, o PE sofre o aumento da fluência quando há também o aumento da temperatura. A explicação para isso é que tal movimentação molecular é possível, pois suas cadeias ainda estão dispostas de maneira independente umas às outras. Entretanto, em um polímero termofixo não ocorre essa influência da temperatura, porque suas cadeias estão conectadas entre si.

Figura 11 – Comparativo entre cadeias do PE termoplástico e PE termofixo



Fonte: ALLIED WIRE & CABLE, INC., 2018

A Figura 11 compara, de forma ilustrativa, a geometria entre as cadeias de um polietileno termoplástico (acima) e do polietileno termofixo (abaixo) mostrando que há maior facilidade de movimentação entre cadeias não interligadas. Materiais com ligações entre suas cadeias principais demandam mais energia até que ocorra movimentação ou quebra destas. Na imagem, o elemento carbono (C) é representado pelas esferas cinzas e o hidrogênio (H) pelas

esferas brancas menores. Os traços verdes exemplificam as ligações covalentes entre as cadeias principais do material, ao passo que os traços destacados em rosa são as ligações cruzadas.

É justamente essa reticulação que promove a preservação das propriedades mecânicas do PE em altas temperaturas, tornando o PE um polímero insolúvel, infusível e mais durável. A reticulação, baseia-se na formação de ligações químicas primárias entre as cadeias poliméricas adjacentes e é mais favorável em polímeros ramificados do que em lineares. As ligações podem ocorrer entre átomos de carbono ou formar uma ponte química ligando dois ou mais átomos de carbono (TAMBOLI; MHASKE; KALE, 2004).

Entre os efeitos positivos dessa rede tridimensional sobre o material estão: o aumento na resistência ao impacto, aumento à resistência a fissuração provocada pelo ambiente (*environmental stress cracking*), aumento da estabilidade dimensional em altas temperaturas e resistência à fluência. Isso sem afetar propriedades como resistência à tração e módulo elástico de flexão.

Conforme estudado por Harper (2004), ao passo que a densidade da reticulação aumenta, o grau de cristalinidade e tamanho do cristalino diminuem devido ao efeito que a cura produz na fase amorfa do material semicristalino, em que ocupam o espaço que antes era da fase amorfa. Além disso, o índice de fluidez do material fundido também diminui constantemente com o aumento do grau de reticulação.

2.2.4.2 Histórico

Segundo relatos, desde a sua descoberta acidental no início dos anos 1930, na Grã-Bretanha, a partir do fracasso de uma reação química sob pressão, os esforços dos pesquisadores foram direcionados para obter um PE com características mecânicas e térmicas para a fabricação de ferramentas complexas ou para uso em ambientes. Com efeito, a introdução de ligações cruzadas no PEX foi outro marco na era do plástico. A partir dessa data, o material capturou uma fatia do mercado por conta de suas características superiores em relação a outros polímeros (MEOLA, *et al.*, 2005).

Alguns registros mostram que entre o final da década de 1950 e início da de 1970, os cientistas trabalharam na estrutura do polietileno para fortalecer as conexões entre as cadeias poliméricas. Eles desenvolveram maneiras de criar laços adicionais entre as moléculas de PE

por meio de ligação covalente ou química. O resultado foi uma estrutura PE que não "fluía" nem amolecia com o aumento da sua temperatura (PPFA, 2014).

2.2.4.3 Obtenção

De acordo com Teixeira Jr. (2004), o polietileno reticulado é obtido da modificação da estrutura linear de um polietileno termoplástico em uma estrutura reticulada na qual os enlaces moleculares proporcionam ótima estabilidade térmica ao polímero. Segundo Tamboli *et al.* (2004), todos tipos de polietilenos podem ser reticulados, entretanto, os que possuem estruturas ramificadas são mais adequadas para a reticulação da estrutura (PEBD, por exemplo).

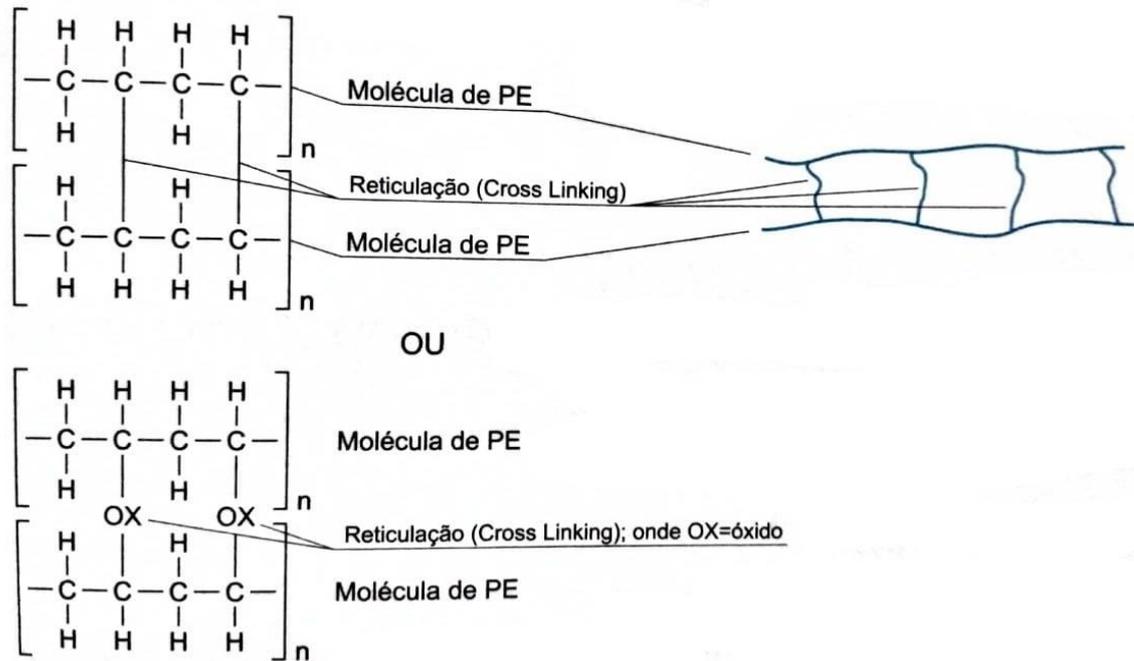
Comumente o polietileno reticulado é obtido por meio de três métodos diferentes: adição por peróxido, por radiação ou adição por silano (GULMINE, 2004). A reticulação (que também é denominada por "ligação cruzada") é a ligação envolvendo pares de cadeias de polímeros que resulta na formação de uma rede tridimensional responsável pela insolubilidade e infusibilidade deste polímero (ANDRADE, et al., 2001).

2.2.4.3.1 Obtenção via peróxido (PEX-A)

Nesse método, adiciona-se peróxidos ao material antes da extrusão ou injeção, ativando a reação por calor durante o processamento, gerando radicais livres e a consequente reticulação. Definido por PEX-A, esse processo também se designa como Processo Engel e é ilustrado na Figura 12 (DANIELETTO, 2007).

Essas substâncias iniciam a formação de radicais nos átomos de carbono ao longo das cadeias e a subsequente formação de ligações carbono-carbono por recombinação. Isto ocorre por meio de um processo que exige alta temperatura (acima da T_m) e consecutiva extrusão a alta pressão. Este processo proporciona ainda a obtenção de uma reticulação uniforme, porém requer tempos longos para realizá-la (GOUTTEFARDE, 2009).

Figura 12 – Reticulação molecular do PE



Fonte: DANIELETTO, 2007

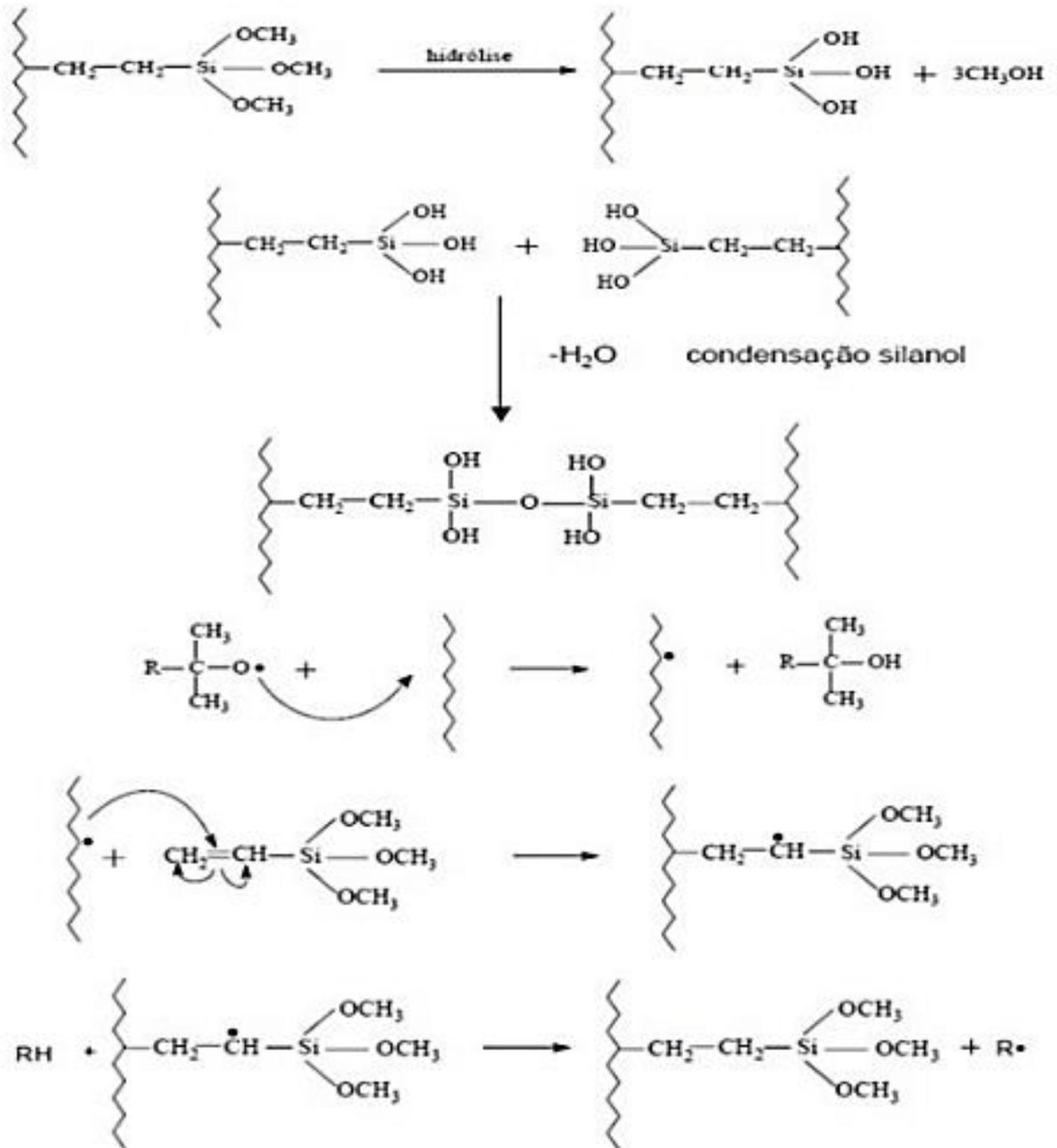
2.2.4.3.2 Obtenção via silano (PEX-B)

Nesse método, enxerta-se uma molécula de silano na estrutura do PE provocando a cura pela umidade. Definido por PEX-B, essa obtenção é ilustrada na Figura 13 (DANIELETTO, 2007).

Segundo Gouttefarde (2009), a reticulação que utiliza o silano é um dos métodos mais comuns e baratos. Basicamente o processo envolve a adição de um organossilano e ocorre em duas etapas. Na primeira, acontece a graftização de viniltrióxido ou viniltrimetoxissilano na cadeia principal do PE com auxílio de uma pequena quantidade de peróxido como iniciador.

Na segunda etapa o polímero é reticulado por hidrólise do silano e ocorre a reação de condensação do silanol que conecta as ligações (C-C-Si-O-Si-C-C) para a formação das ligações siloxano (GULMINE, 2004; GOUTTEFARDE, 2009).

Figura 13 – Método de reticulação por silano

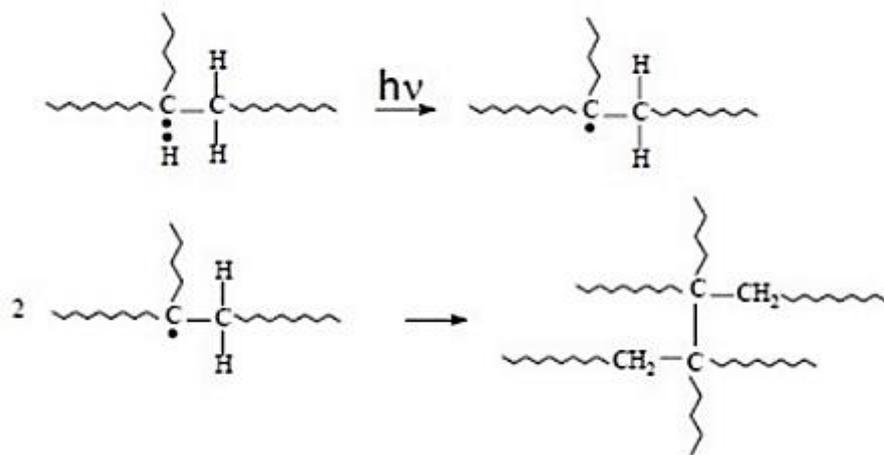


Fonte: GULMINE, 2004

2.2.4.3.3 Obtenção via radiação (PEX-C)

Nesse método, bombardeia-se o material com radiação Beta (DANIELETTO, 2007). O PEX-C é fabricado por meio de uma irradiação de elétrons: quando os feixes de elétrons (de alta energia ou radiação ultravioleta) atingem as cadeias de PE, elas se quebram nas ligações carbono-hidrogênio ou carbono-carbono, causando a retirada de um hidrogênio e levando à formação de radicais que, geralmente, reagem com outro radical em seu entorno, criando localmente ligações entre as principais cadeias (GULMINE, 2004; GOUTTEFARDE, 2009). Pode-se observar esse método na Figura 14.

Figura 14 – Método de reticulação por radiação



Fonte: GULMINE, 2004

2.3.4.4 Relação entre estrutura e propriedades

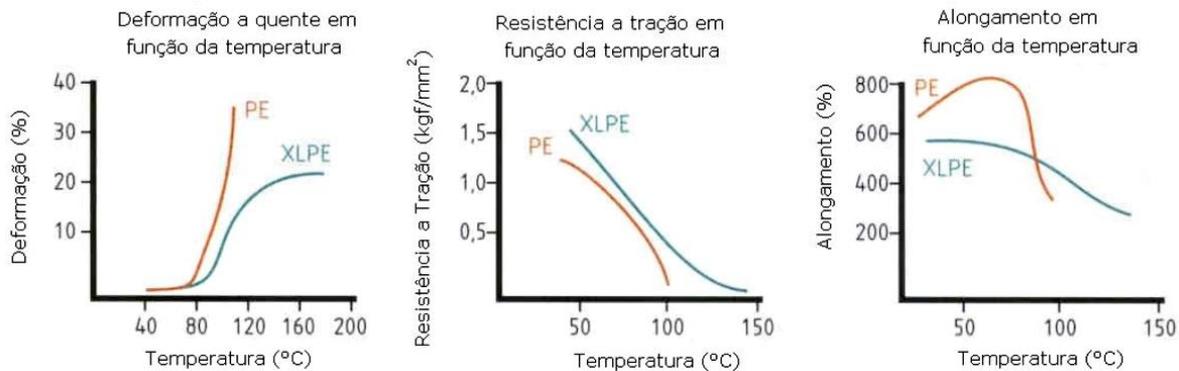
Como mencionado nas seções anteriores, os polímeros termofixos apresentam cadeias altamente reticuladas que formam uma estrutura de rede tridimensional. Por conta disso, elas não têm mobilidade e não conseguem girar ou deslizar umas sobre as outras aumentando as propriedades de resistência térmica, mecânica, rigidez e dureza do polímero reticulado.

Entretanto, apresentam ductilidade e resistência ao impacto mais baixos (ASKELAND; WRIGHT, 2016).

Para Tamboli et al. (2004) os fatores positivos da reticulação do PE são o aumento na resistência ao impacto, aumento à resistência à fissuração causada pelo meio ambiente (*environmental stress cracking*) e resistência à fluência. Fatores modificados sem afetar a resistência à tração, módulo elástico de flexão e densidade.

Em relação aos efeitos nas propriedades térmicas, o PEBD funde entorno de 120 °C, ao passo que o XLPE não sofre alteração devido à reticulação de suas cadeias moleculares. Além disso, com relação as propriedades mecânicas o XLPE apresenta melhor desempenho se comparado ao PE termoplástico. Na Figura 15 pode-se observar, por exemplo, que no teste de deformação a quente em função da temperatura o PE apresenta deformação por volta de 35% quando submetido a aquecimento de cerca de 110 °C, ao passo que, à mesma temperatura o XLPE apresenta deformação abaixo de 15% (NEXANS, 2008).

Figura 15 – Comparativo entre propriedades mecânicas (PE vs XLPE)



Fonte: NEXANS, 2008

Quanto à tração, de acordo com Nexans (2008), o XLPE apresenta maiores índices correndo paralelos ao PE termoplástico. A 100 °C o polietileno termoplástico já não possui resistência à tração enquanto o XLPE, na mesma temperatura, segue na faixa de 0,4 kgf/mm².

Em comparação com um material não reticulado, o XLPE se mostra como uma melhor alternativa no que se refere à precisão dimensional e melhores propriedades mecânicas. Suas propriedades químicas, elétricas e térmicas são também melhores, e resiste mais facilmente à

corrosão e a abrasão. Porém, uma das suas características mais relevantes é sua resistência a altas temperaturas, o que viabiliza sua aplicação em diversas áreas (GOUTTEFARDE, 2009). Algumas destas temperaturas podem ser observadas por meio da Tabela 3 que evidencia suas características como materiais isolantes.

Tabela 3 – Características dos materiais isolantes

CARACTERÍSTICAS	PE	XLPE
Peso específico (g/cm³)	0,935	0,935
Resistência à tração (kgf/cm²)	1,2 a 1,5	1,5 a 2,3
Deformação na ruptura (%)	500 a 700	500 a 600
Temperatura de operação (°C)	70	90
Temperatura de sobrecarga (°C)	90	130
Temperatura mínima admissível (°C)	-60	-60
Temperatura de curto-circuito (°C)	130	250
Rigidez dielétrica (kV/mm)	35 a 50	35 a 50
Resistividade elétrica volumétrica (Ω.cm)	10 ¹⁸	10 ¹⁸
Constante dielétrica	2,3	2,3
Tan δ (%)	0,03	0,03

Fonte: Autor “adaptado de” NEXANS, 2008

Tais propriedades do XLPE o torna comumente aplicado em sistemas de aquecimento, revestimento de fios e cabos de energia elétrica, canalização de gás natural e tubos de petróleo *offshore*, bem como é fortemente encontrado em meios de transporte de produtos químicos e no isolamento de cabos elétricos de alta tensão (TEIXEIRA JR.; TAMBOLI, 2004).

2.2.4.5 Aplicações

O XLPE possui todas as propriedades do PE termoplástico, contudo, apresentando melhores propriedades físicas e melhor retenção destas propriedades com o aumento da

temperatura, tornando-o uma resina projetada especificamente para aplicações críticas, como sistemas de tubulação de armazenamento de produtos químicos, sistemas de aquecimento e resfriamento por radiação hidrônica e isolamento para cabos elétricos de alta tensão (SPECIALCHEM, 2019).

Além disso, Segundo Tamboli, *et al.* (2004), esse material pode ser utilizado desde embalagens, construção civil, isolamento elétrico, espumas e tubulações, até em artigos médicos e odontológicos, por exemplo.

Em embalagens, utiliza-se o XLPE em filmes multicamadas fornecendo principalmente o aumento da resistência térmica voltada a embalagens para esterilização à quente. Em tubulações, sua principal aplicação doméstica, o material é utilizado em sistemas de encanamentos para água quente. Em espumas, o material é utilizado porque a reticulação promove a estrutura de células fechadas de alta qualidade com boas propriedades mecânicas e resistividade térmica podendo ser empregadas em isolamento térmico de ambientes e tubulações e até mesmo em guarnições automotivas.

Figura 16 – Tubo PEX

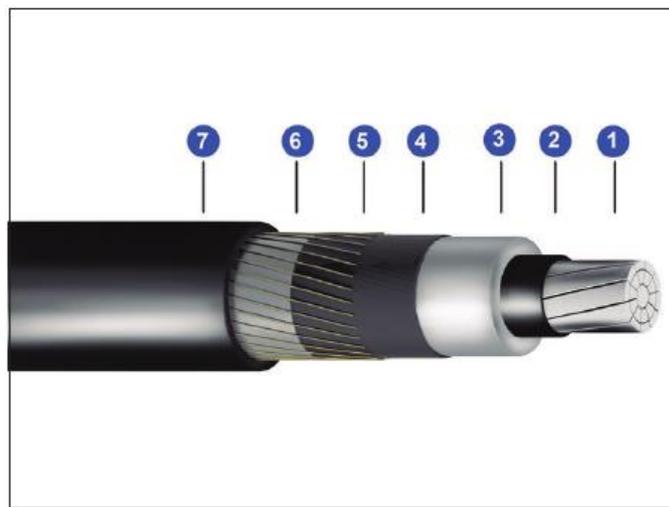


Fonte: AMANCO, 2018

Nos últimos anos, o XLPE vêm substituindo o poli(cloreto de vinila) (PVC) como camada de proteção dos cabos para redes aéreas protegidas sobre isoladores, pois o PVC apresenta baixa resistência ao fenômeno de trilhamento elétrico. No início, o XLPE foi formulado com negro-de-fumo disperso na base polimérica, a fim de conferir resistência à

radiação ultravioleta e ao trilhamento elétrico. Atualmente, o XLPE é genericamente utilizado como camada de proteção de cabos para redes aéreas sobre isoladores e redes compactas (*spancer*). No Brasil, na maior parte dos casos, o XLPE é largamente utilizado como isolamento de cabos para baixa tensão (1 kV) e média tensão (até 35 kV) (TEIXEIRA JR., 2004). A Figura 17 ilustra as seções e configuração de um cabo elétrico.

Figura 17 – Ilustração mostrando configuração de revestimento de cabo elétrico



Fonte: PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2017

Legenda: 1) condutor de alumínio; 2) blindagem composta de material termofixo; 3) isolamento confeccionada em polietileno reticulado (XLPE 90 °C); 4) camada de termofixo; 5) blindagem metálica; 6) separador não higroscópico de poliéster; e 7) cobertura de cloreto de polivinila (PVCST2)

Na construção civil, além de tubulação para água quente, o XLPE é empregado em projetos de sistemas para pisos aquecidos devido sua resistência ao calor e a capacidade de ser instalado em várias direções o torna ideal para mangueiras de aquecimento radiante de pisos.

2.2.4.6 Estado da arte

Diversas pesquisas acadêmicas têm sido desenvolvidas com o intuito de reaproveitar o XLPE. Esse recurso é aplicado visando o reaproveitamento desse polímero uma vez que devido às suas propriedades de infusibilidade e insolubilidade, seu destino pós-uso ou pós-industrial torna-se difícil. A reticulação acarreta no tridimensionamento das cadeias e dificulta ou impossibilita a reciclagem de fato dos termofixos (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Assim, busca-se o reaproveitamento deste material micronizando-o e aplicando-o, em forma de partículas, em polímeros termoplásticos capazes de aderi-las. Até a realização do presente estudo, a maioria das incorporações de XLPE analisadas foram em matrizes poliolefinicas como o PP e em diferentes tipos de PE.

Referente a estes estudos de incorporação, Bonse e Fonseca (2015) incorporaram 5, 10 e 20% em massa de XLPE em PEBD em que foi observado aumento nas propriedades de resistência ao impacto e deformação na ruptura e estabilidade em flexão e resistência à flexão. Cucchiara e Bonse (2015) incorporaram teores de 5, 10, 20 e 30% em massa de XLPE em PEAD, em que se pôde observar o aumento da resistência ao impacto em todas as formulações e aumento de quase dez vezes na resistência ao impacto com 5% de carga. Freitas (2017) e Leite (2017) analisaram, em diferentes estudos, o efeito do tamanho de partículas de XLPE em PEAD. Os estudos variam os teores de carga e seu tamanho. Porém, ambos comprovaram que o aumento da concentração de XLPE aumentou a resistência ao impacto e diminuiu as resistências à tração e à flexão. Além destes, Gouttefarde (2009) e Boss (2014) incorporaram o mesmo material em matriz de PELBD, que também apresentaram melhoras nas propriedades de impacto se comparados a matriz virgem.

Já Moraes (2017) incorporou o mesmo tipo de resíduo em teores de 10, 20 e 30% ao PP, material naturalmente incompatível quimicamente, tenacificado com EPDM/Talco, em que observou queda nas propriedades de resistência ao impacto e em flexão. Porém, para Silva (2018), que estudou o XLPE como modificador em PP, houve aumento máximo de 50% na resistência ao impacto, se comparado à resina virgem, e diminuição em todas as demais propriedades analisadas com ou sem compatibilizante.

Para o presente estudo, a utilização de um agente compatibilizante se faz necessária pela falta de compatibilidade entre os polímeros. Esse agente é descrito na subseção a seguir.

2.2.5 Polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA)

Existem diversas maneiras de tenacificação de um polímero. Porém, a opção mais usada para melhorar a resistência ao impacto de polímeros sem a necessidade de produzir um novo material (como por exemplo, uma copolimerização) é a utilização de aditivos chamados de modificadores de impacto ou tenacificantes. Isso pode ser atingido por meio, por exemplo, do método de dispersão de outro polímero, com propriedades de elastômero por mistura mecânica. Segundo Rabello; De Paoli (2013), essa alternativa poderia ser considerada como uma blenda uma vez que se trata de uma mistura física de dois polímeros. Além disso, os autores citados reforçam que existem diversas terminologias na área dos materiais poliméricos e, deste exemplo, pode-se considerar adição de um tenacificante (tema deste trabalho) tanto como uma aditivação quanto uma produção de blenda.

Os dois principais componentes deste projeto, a PA6 e o XLPE, possuem naturezas físicas e químicas diferentes e são incompatíveis: um termoplástico com grupos polares e um termofixo apolar, respectivamente. Por este motivo se fez necessário a utilização de um agente compatibilizante (citado como agente de acoplagem, por alguns autores) para que houvesse maior afinidade química entre as fases poliméricas da mistura.

2.2.5.1 Introdução

Rabello; De Paoli (2013) reenterram, essa medida dizendo que, no caso de misturas mecânicas, se não houver boa adesão entre os componentes deve-se adicionar agentes externos de compatibilização que, normalmente, são copolímeros com boa afinidade com ambas as fases.

Segundo Andrade, *et al.* (2001), o compatibilizante pode ser definido como um material, usado em misturas de dois ou mais polímeros, que de outro modo seriam incompatíveis. Sendo assim a compatibilização se dá por meio de ligações intermoleculares proporcionando uma mistura estável. A estrutura do agente, por sua vez, deve permitir a interação química ou física entre os componentes envolvidos e melhorar a adesão entre essas fases. O compatibilizante distribui-se entre as fases dos polímeros aumentando a adesão interfacial. Portanto, sua função é promover a interação entre a fase contínua e a fase dispersa que, neste trabalho representam

respectivamente a PA6 (termoplástico polar e higroscópico) e o XLPE particulado (termofixo apolar e hidrofóbico).

Fato esse contrário a maioria dos casos citados por Rabello; De Paoli (2013), nos quais geralmente os polímeros da fase contínua são apolares e as cargas da fase dispersa são polares. Porém, o modo de compatibilização pode ser o mesmo aplicado à maioria dos casos, uma vez que o agente não faz separação de qual fase é a contínua ou qual é a fase dispersa.

As poliolefinas funcionalizadas, principalmente com anidrido maleico (MA), como o caso do que aplica a este projeto, são produzidas em alta escala e estão disponíveis no mercado sob diversas marcas e nomes comerciais. Os produtos variam em termos de teor de MA e índice de fluidez. Alguns desses agentes compatibilizantes possuem alto índice de fluidez atuando simultaneamente no processo como lubrificante melhorando a processabilidade do composto (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

2.2.5.2 Obtenção

Um dos tipos de agentes mais utilizados é resultante da modificação de poliolefinas por enxertia de anidrido maleico. De acordo com Rabello; De Paoli (2013), essa modificação é feita por extrusão reativa usando um peróxido (ROOR*) como iniciador. Os radicais livres gerados pela quebra da ligação entre os átomos de oxigênio (O-O) do peróxido iniciam a reação de enxerto.

Segundo o fornecedor do composto utilizado, o agente compatibilizante promove a interação entre a fase contínua (polímero) e a fase dispersa (agente de reforço), como um tipo de ancoragem e proporcionando melhor adesão das e cargas na PA, aumentando sensivelmente as propriedades mecânicas dos compostos (ADITIVE, 2018). Isso pode ser explicado devido ao fato que após sua fabricação, o composto passa a conter grupos polares que irão promover a interação com a fase polar e os grupos apolares que proporcionarão a interação com a fase apolar (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

2.2.5.3 Aplicações

Além do uso em formulações laboratoriais, esse concentrado de aditivo pode ser empregado em diversas áreas em que seja necessária a compatibilização entre polímeros como em peças técnicas e embalagens.

3 MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Esta seção apresenta os métodos e materiais, ou seja, os procedimentos experimentais, técnicas e os elementos utilizados para obtenção dos compostos e corpos de prova para realização do projeto de acordo com o plano estabelecido.

3.1 MATERIAIS

Nessa subseção são apresentados os detalhes dos três principais materiais empregados na obtenção dos compostos.

3.1.1 Poliamida 6 (PA6)

A poliamida 6 utilizada nesse projeto, para a confecção das formulações e estudo da incorporação, foi adquirida da fabricante alemã de componentes químicos BASF SE, com sede administrativa nacional em São Paulo (SP). O material foi fornecido em forma de *pellets*, em saco de 25 kg e hermeticamente lacrado. Sua especificação é Ultramid B27 E e, de acordo com o *datasheet* fornecido pela companhia, essa PA6 possui baixa viscosidade (de 142 a 158 mL/g, sendo adequada para composição e produção de monofilamentos) e densidade de 1,12 a 1,15 g/cm³. O documento completo segue no Anexo B, para consulta.

3.1.2 Polietileno reticulado (XLPE)

O resíduo industrial de XLPE, utilizado como objeto de pesquisa neste trabalho, é proveniente de rejeitos de uma indústria de revestimentos de fios e cabos, doado pela FAEX Soluções Ambientais Ltda. Por conta do mesmo material já ter sido usado em outras pesquisas de mestrado, o material já se encontrava particulado e micronizado. Segundo Silva (2018), o espectro de FTIR feito neste material mostra que este é provavelmente um XLPE proveniente de reticulação via silano (Anexo C). A Figura 18 mostra as partículas de XLPE.

Figura 18 – XLPE particulado



Fonte: Autor

3.1.3 Polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA)

O PEgMA foi empregado para auxiliar a compatibilização entre os dois principais elementos (PA6/XLPE). Foi utilizado o agente compatibilizante de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgMA), na forma de grânulos, da empresa Aditive (Masterfil Adibond M9594), contendo 1,5% de MA.

3.2 MÉTODOS

Nas subseções a seguir são descritos os métodos adotados para a obtenção das formulações.

3.2.1 Planejamento experimental

O critério adotado para o planejamento experimental foi baseado no modelo estatístico de planejamento fatorial 2^2 com ponto central, especificando os níveis em que cada fator será estudado no experimento (BORTOLOSSI, 2017). O tratamento estatístico dos dados foi efetuado com o *software* Statistica[®].

Foi estipulado o uso de três teores de XLPE (5, 15 e 25%) e três teores de PEgMA (2, 4 e 6%), ambos em massa, que foram intercambiadas entre si, de acordo com o modelo estatístico, a fim de compor diferentes formulações. Portanto, foram realizadas seis composições ao todo que variam as concentrações de XLPE e de PEgMA, sendo cinco delas construídas por duas variáveis independentes em dois níveis: superior (+1), inferior (-1) e ponto central (0) (BARROS NETO, SCARMINIO; BRUNS, 2010).

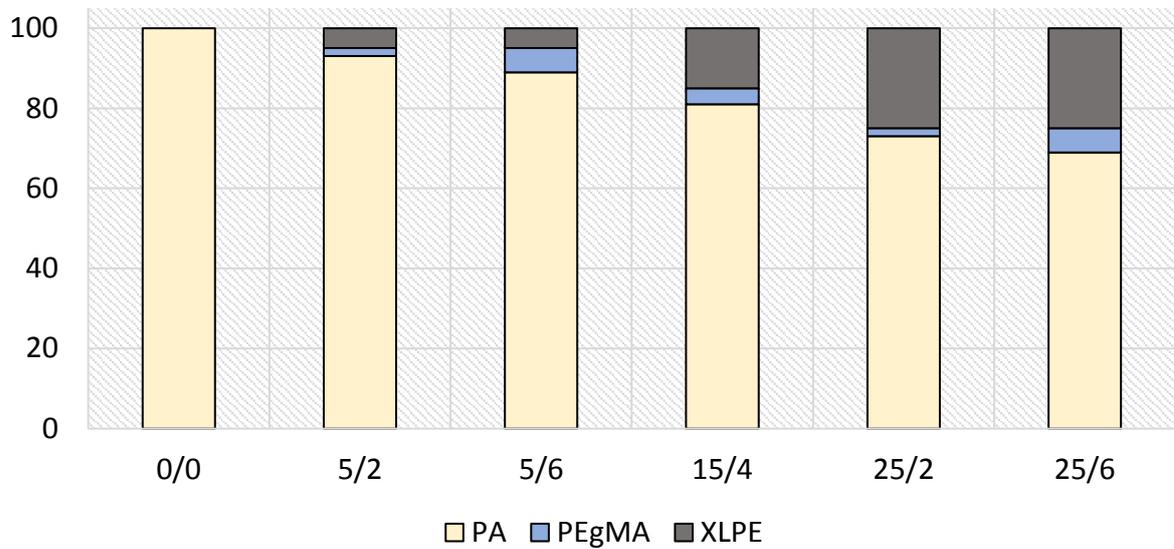
A primeira formulação não possui tais componentes, ou seja, uma formulação de PA6 virgem. Esses dados estão expressos na Tabela 4 e podem ser visualizados por meio da Figura 19.

Tabela 4 – Formulações utilizadas com base no modelo estatístico de planejamento fatorial 2^2 com ponto central (porcentagens em massa)

Composto	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		Teor da matriz
	XLPE	PEgMA	XLPE	PEgMA	PA
0/0	(nulo)	(nulo)	0%	0%	100%
5/2	-1	-1	5%	2%	93%
5/6	-1	+1	5%	6%	89%
15/4	0	0	15%	4%	81%
25/2	+1	-1	25%	2%	73%
25/6	+1	+1	25%	6%	69%

Fonte: Autor

Figura 19 – Representação gráfica das formulações utilizadas com base no modelo estatístico



Fonte: Autor

3.2.2 Obtenção dos compostos

A composição 0/0, ou composição pura, foi importante para fornecer os “valores-base” que são as características da PA6 sem qualquer tipo de aditivo. Esses valores, obtidos nos testes e análises, foram utilizados para analisar a diferença entre a PA6 não aditivada e a PA6 com teores de XLPE.

Nesse sistema binário de sinais que determina os níveis de cada fator, o primeiro sempre representa o teor de XLPE e o segundo sinal representa sempre o teor de PEgMA. Assim, as formulações representam respectivamente as seguintes configurações: 5/2 (--), 5/6 (-+), 15/4 (00), 25/2 (+-), 25/6 (++) e 0/0 (não existente). Para todas as formulações foi determinado que seria utilizado 1.200 g como massa total do composto, ou seja, incluindo a matriz polimérica, reforço e o agente de compatibilização.

Para a extrusão das formulações foi estipulado que a ordem das extrusões seria partindo da que possuísse o menor teor de XLPE para a que possuísse o maior teor de XLPE. Isso para que após cada processamento, mesmo depois da limpeza, qualquer possível resquício de XLPE não interferisse no controle da próxima formulação, ou seja, formulações: 0/0, 5/2, 5/6, 15/4, 25/2 e 25/6. Os parâmetros usados na extrusão são descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros do processo de extrusão

Zonas	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Torque (N/m)	Alimentação (%)	Granulador (m/s)
1 (alimentação)	200	450	35 - 45	6	50 - 60
2	215				
3	230				
4	230				
5	245				
6 (matriz)	245				

Fonte: Autor

A extrusão resultou em um monofilamento que foi resfriado em uma calha de resfriamento com água a temperatura ambiente.

As dificuldades desse processo limitaram-se ao manejo da formulação 0/0, que é a formulação de poliamida 6 pura, o material gotejava pela matriz estirando muito o monofilamento ou até mesmo rompendo. Isso justifica-se por conta que o grade de Ultramid utilizado possui alta fluidez (142 a 158 mL/g) e é voltado para o processo de injeção. Além disso, para a alimentação desse material teve-se que retirar a bucha do alimentador por conta que os grânulos muito rígidos do material travaram entre a crista da rosca e a parede interna da bucha.

Conforme o teor de carga de XLPE aumentava, diminuía-se a fluidez do material uma vez que, por não fundirem, as partículas aumentaram o arrasto da mistura. Além disso, até

mesmo as menores porcentagens de partículas de XLPE auxiliaram na alimentação, onde foi possível realizá-la sem necessidade de retirar a bucha do conjunto.

No fim do processo, os filamentos de todas as formulações saíram da calha e foram guiadas a um granulador (da marca SAGEC), também situado no laboratório de polímeros do Centro Universitário FEI. Somente durante o processamento da formulação 0/0, justamente pela dificuldade de manter o filamento uniforme, a velocidade média do puxador se manteve abaixo das demais, ficando em 30 (m/s).

Depois da granulação todas as formulações foram separadas e dispostas novamente na estufa a vácuo a temperatura de 80 °C por 10 horas, em média, para retirar a umidade da PA6 para que então, pudesse ser levada à injetora para fabricação dos corpos de prova.

3.3.2 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova para ensaios mecânicos e térmicos foram obtidos por meio da máquina injetora da marca Battenfeld modelo HM 60/350, presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário FEI. Os parâmetros do processo de injeção estão descritos na Tabela 6 e 7. Esses dados podem ser observados na captura de tela da máquina (Apêndice D).

Tabela 6 – Temperaturas do processo de injeção

Região	Temperatura (°C)
Zona 3 (alimentação)	215
Zona 2 (compressão)	245
Zona 1 (homogeneização)	250
Zona 0.1 (bico)	245
Molde	70

Fonte: Autor

Tabela 7 – Parâmetros configurados em máquina para o processo de injeção

Parâmetros de injeção		
Dosagem	Pressão da dosagem	100 bar
	Volume de dosagem	33 cm ³
	Velocidade de dosagem	500 mm/s
Injeção	Pressão de injeção	800 bar
	Volume de injeção	20 cm ³
	Velocidade de injeção	20 cm ³ /s
Recalque	Pressão de recalque	640 bar
	Volume de recalque	7,30 cm ³
	Tempo de recalque	10 s
Resfriamento	Tempo de resfriamento	6 s

Fonte: Autor

Após injeção de todas as formulações (também realizadas na mesma ordem da extrusão: 0/0, 5/2, 5/6, 15/4, 25/2 e 25/6), cada corpo de prova foi numerado. Foi observado que o processamento se tornava mais controlado e contínuo (sem interrupções por conta de entupimentos de bico) conforme eram processadas formulações com maiores teores de XLPE que inibiram o entupimento do bico de injeção tipicamente ocasionado pela PA pura.

Os corpos de prova foram mantidos a (23 ± 2) °C em sala climatizada com umidade relativa de 50% aguardando a realização dos ensaios por 72 horas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

Nessa subseção são descritos os ensaios e metodologias utilizados para a caracterização das formulações com o objetivo de obter os dados de cada uma delas para a posterior análise. Cada composto foi caracterizado levando em conta suas propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto), térmicas (HDT, DSC e TGA), química (FTIR) e morfológica (MEV).

3.4.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração baseia-se na fixação de um corpo de prova (CP) em garras que em seguida é submetido a uma aplicação de uma carga uniaxial provocando o alongamento do corpo de prova sob velocidade controlada e constante de atuação. Simultaneamente, a máquina registra instantaneamente a força em função da deformação do corpo de prova (CANEVAROLO JR., 2003). Os testes de tração foram realizados sob os critérios da norma ASTM D 638, na Máquina Universal de Ensaios Instron 5567, presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário FEI.

Para o ensaio de tração foram utilizados dez corpos de prova de cada formulação tracionados a 50 mm/min até a ruptura, com extensômetro de 50 mm com abertura de ± 250 mm, ou seja, deformação máxima de 500%, e cinco corpos de prova tracionados a 5 mm/min até uma deformação de 1%, para melhor atribuição do módulo de elasticidade, com extensômetro de 50 mm com abertura de ± 5 mm, ou seja, deformação máxima de 10%. Os testes foram realizados sob condições de: temperatura ambiente de (23 ± 2) °C, célula de carga de 5 kN. O módulo elástico foi obtido, usando *software* Excel®, da inclinação da reta entre 0,05 e 0,3% de deformação.

3.4.2 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão de três pontos foi empregado neste trabalho. O teste baseia-se no acondicionamento de um corpo de prova sobre dois apoios fixos que, em seguida, é submetido a uma aplicação de uma carga por meio do terceiro apoio, uma travessa móvel central posicionada a uma distância média entre os apoios fixos com o objetivo de aferir quanto o CP

fletiu com a aplicação da carga (CANEVAROLO JR., 2003). Os testes de flexão foram realizados sob os critérios da norma ASTM D 790, no mesmo equipamento utilizado no teste de tração, a Máquina Universal de Ensaios Instron 5567, presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário FEI.

Para o ensaio foram utilizados cinco corpos de prova de cada formulação sob condições de: temperatura ambiente de (23 ± 2) °C, velocidade de 1,3 mm/min e deformação até 5%.

3.4.3 Ensaio de impacto

Para análise da resistência ao impacto usou-se o método Charpy. Este ensaio baseia-se no posicionamento de um corpo de prova horizontalmente, em relação à base do equipamento, que é atingido por um pêndulo com energia definida. O pêndulo atinge o CP do lado oposto ao entalhe (com medidas estipuladas) que atua como concentrador de tensão e propaga a fratura do material. O equipamento mede instantaneamente a energia absorvida pela amostra (CANEVAROLO JR., 2003). Os testes de impacto foram realizados sob os critérios da norma ASTM D 6110, na máquina Instron Ceast modelo 9050 Italy, presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário FEI.

Para o ensaio foram utilizados dez corpos de prova de cada formulação sob condições de: temperatura ambiente de (23 ± 2) °C, entalhe em V em ângulo de 45° e comprimento de 2 mm, pêndulo de 5,4 J e distância entre apoios de 100 mm.

3.4.4 Ensaio de temperatura de deflexão ao calor (HDT)

O ensaio de temperatura de deflexão ao calor (*heat deflection temperature* – HDT) consiste na aferição da temperatura em que o corpo de prova sob aquecimento constante deflete 0,25 mm. Os testes de HDT foram realizados sob os critérios da norma ASTM D 648, no equipamento Ceast Italy, presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário FEI.

Para o ensaio foi utilizada a triplicata, ou seja, três corpos de prova de cada formulação, em estações alternadas da máquina, sob uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, distância entre apoios igual a 100 mm (+/- 0,5 mm) e tensão constante de 1,82 MPa.

3.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC proporciona informações como: temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, calor específico, entre outros, e pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e fluxo de calor associado às transformações dos materiais em função da temperatura e do tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Os testes foram realizados no equipamento TA DSC Q20, presente no laboratório de materiais cerâmicos do Centro Universitário FEI. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 250 °C sob fluxo constante de gás nitrogênio de 50 ml/min, usando amostras entre 5 e 10 mg.

3.4.6 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa (perda ou ganho) de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo e/ou temperatura (MOTHÉ, AZEVEDO; 2009). Os testes foram realizados no equipamento TA TGA Q600, presente no laboratório de materiais cerâmicos do Centro Universitário FEI, de 25 até 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de gás nitrogênio de 100 ml/min, usando amostras entre 10 e 20 mg.

3.4.7 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho, é o método de caracterização para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Os espectros de infravermelho são obtidos passando radiação infravermelha através da amostra de interesse e observando o comprimento de onda dos picos de absorção (BILLMEYER, 1984, SPERLING, 2015). Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Nicolet 6700 modelo Magna 560, presente no laboratório de engenharia química do Centro Universitário FEI, no modo ATR (refletância total atenuada) da superfície de corpos de provas injetados, utilizando 32 varreduras com resolução de 4.000 cm^{-1} .

3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica das formulações foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O ensaio se baseia na irradiação de um feixe concentrado de elétrons que varre a superfície de uma amostra o que provoca a emissão de elétrons secundários e retroespalhados, por exemplo, que são detectados por sensores no equipamento que captam os sinais e geram a imagem desses sinais (LISBÃO, 2012; CANEVAROLO JR., 2003). Os testes foram realizados avaliando a superfície de fratura dos corpos de prova após ensaio de tração que foram fixadas em um porta amostra com fita de carbono dupla face e revestidos com ouro em metalizador LEICA modelo EM ACE 600, para posterior análise no microscópio eletrônico de varredura TESCAM modelo VEJA 3 LMU, da Faculdade de Tecnologia Ambiental SENAI Mario Amato.

3.4.9 Análise da distribuição do tamanho de partícula

A análise da distribuição do tamanho de partícula, como o nome já sugere, baseia-se no estudo da diferença do tamanho das diversas partículas presentes numa amostra micronizada. O teste foi realizado no analisador de partículas a *laser* Microtrac Bluewave, presente no laboratório de materiais cerâmicos do Centro Universitário FEI.

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a obtenção dos corpos de prova, grande parte deles apresentaram leve empenamento. Esse fato se mostrou mais evidente nas formulações 5/2 e 5/6. Porém, de acordo com Lesko (2012), plásticos com cargas não fibrosas, tais como esferas ou pós, são menos propensos ao empenamento e apresentam redução do encolhimento se comparados aos polímeros sem cargas. Para isso, foi realizado um tratamento térmico em amostras empenadas a fim de alinhá-las e conferir se ocorreriam mudanças nos resultados dos testes devido ao alívio de possíveis tensões internas. Os CPs foram submetidos a uma rampa de temperatura em que foram de 25 a 150 °C em 4 horas, mantidas em 150 °C por 30 minutos e, por fim, resfriadas até 25 °C em 4 horas (BOEDEKER PLASTICS, 2018).

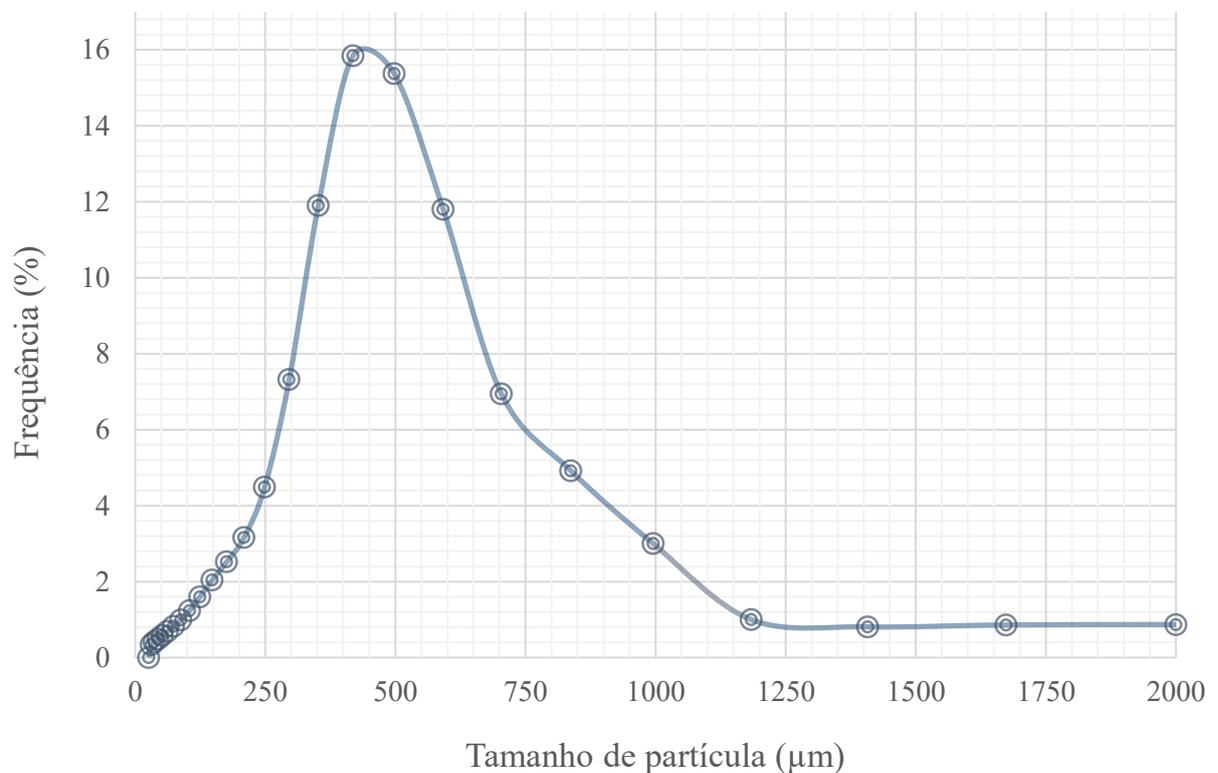
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho relacionando-os com as respectivas propriedades analisadas a fim de fundamentar o trabalho para sua posterior conclusão.

4.1 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Foi realizada a análise da distribuição do tamanho de partícula do XLPE incorporado à matriz de PA6. A sua micronização foi realizada por outros mestrandos, antes do período deste trabalho, que também utilizaram o XLPE como objeto de pesquisa (FREITAS, 2017; SILVA, 2018). A Figura 21 ilustra essa distribuição do tamanho de partículas do material utilizado.

Figura 21 – Distribuição do tamanho de partícula do XLPE



Fonte: Autor

Na figura 21 é possível observar que a maior parte das partículas, cerca de pouco mais de 30%, se concentram dentro da escala de tamanho entre 400 e 500 μm , contendo ainda partículas desde 26 até 2.000 μm . As duas maiores incidências de partículas são: 15,84% das partículas possuem tamanho de 418,6 μm e 15,37% das partículas têm tamanho de 497,8 μm .

De acordo com Rabello e De Paoli (2013), o tamanho das partículas é importante nas propriedades do material, pois define a área de contato com a matriz. Em geral, a resistência mecânica do material aumenta conforme há a diminuição do tamanho das partículas, mesmo que não haja simetria.

A ideia central deste trabalho não é analisar especificamente a influência do tamanho da partícula, mas sim se sua incorporação à matriz de PA6 é viável em termos técnicos, o que pode ser visto nas próximas subseções que analisam os resultados dos ensaios mecânicos e térmicos.

4.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados médios dos ensaios de tração de todas as formulações são apresentados na Tabela 8 e nas figuras 22 a 25. Analisando os dados é possível observar que, em relação às propriedades de tração, em todos os ensaios, a adição de XLPE à PA6 interferiu negativamente nas propriedades da matriz.

Em nenhuma das propriedades ligadas a este teste (seja na resistência à tração, módulo elástico de tração, deformação na ruptura ou tenacidade) houve um aumento com a incorporação do XLPE. Particularmente na deformação na ruptura, o material com a carga apresentou uma queda de mais de 95% na formulação 15/4, se comparada a poliamida 6 pura.

Esse fato mostra que provavelmente não houve adesão adequada entre as fases, pois quando há compatibilidade entre elas, como no caso dos estudos concluídos por Fonseca e Bonse (2015) e Leite (2017) (que utilizaram PEBD e PEAD, respectivamente, com cargas particuladas de XLPE similares às deste trabalho), houve a melhora ou manutenção dessa propriedade por garantir a transferência de energia entre as fases.

Outro fator relevante observado é que as propriedades se relacionam com a porcentagem de XLPE incorporada como uma relação inversamente proporcional, ou seja, com o aumento da quantidade de XLPE no composto, há uma redução na maioria das propriedades.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de tração

		Resistencia à tração (MPa)	Módulo elástico de tração (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Tenacidade (J/mm²)
Formulação	0/0 (puro)	57,8 ± 2,0	2,24 ± 0,17	156 ± 46	3,73 ± 1,07
	5/2	50,7 ± 1,2	1,91 ± 0,12	13,5 ± 6,7	0,72 ± 0,15
	5/6	49,0 ± 0,8	1,92 ± 0,07	13,9 ± 2,2	0,45 ± 0,05
	15/4	38,9 ± 0,3	1,69 ± 0,06	7,66 ± 0,9	0,14 ± 0,02
	25/2	28,2 ± 0,3	1,30 ± 0,01	19,0 ± 0,5	0,15 ± 0,01
	25/6	31,1 ± 1,5	1,34 ± 0,05	29,7 ± 0,9	0,16 ± 0,02

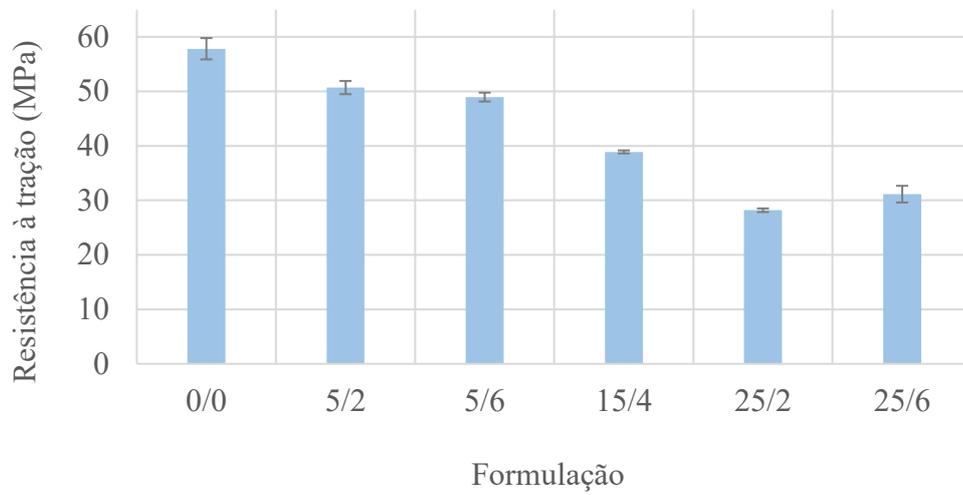
Fonte: Autor

Como pode-se observar na Tabela 8, a incorporação de partículas de XLPE reduz sua resistência à tração em 12 a 51% (nas formulações 5/2 e 25/2, respectivamente), se comparado a PA6 pura. Esse resultado era previsto uma vez que, como evidenciado por Silva (2018), o XLPE possui menor resistência à tração (entre 25 e 30 MPa) quando comparado a poliamida 6 (mais de 55 MPa).

Tomando como base as análises de Costa *et al.* (2012), o fraco desempenho no que se refere a resistência à tração em função do aumento da carga de XLPE, pode ser consequência da fraca adesão entre fases e da presença de concentradores de tensões na interfase dessas partículas.

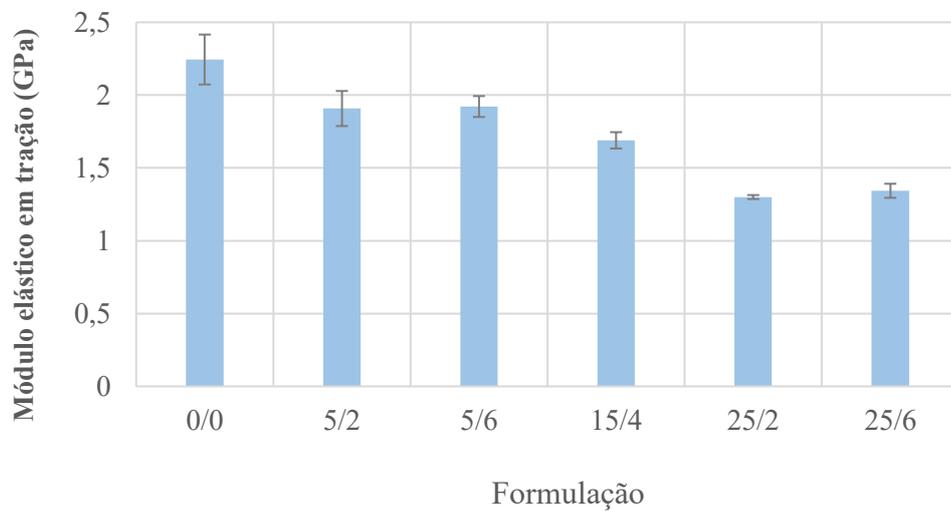
Os módulos elásticos de tração das formulações apresentaram queda de 14 até 42% (nas formulações 5/6 e 25/2, respectivamente), em relação a PA6 pura (Figura 23). Conforme aumenta-se o teor de XLPE no material, independentemente do teor de compatibilizante, o módulo elástico reduz. De acordo com Gouttefarde (2009), isso significa que o aumento do XLPE resulta na diminuição da rigidez do composto, tornando-o mais flexível, porém frágil em função também da provável falta de adesão entre a matriz e a fase dispersa.

Figura 22 – Representação gráfica da resistência à tração



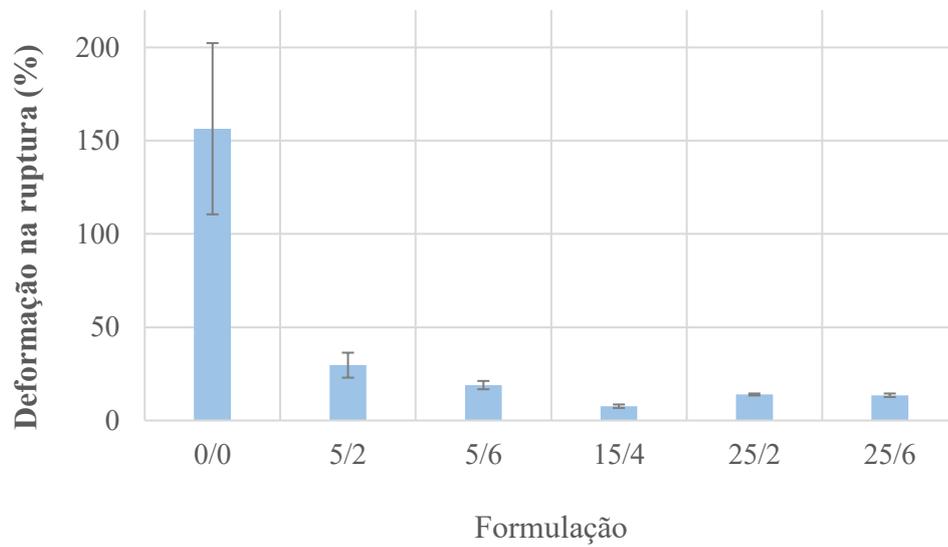
Fonte: Autor

Figura 23 – Representação gráfica do módulo de elasticidade



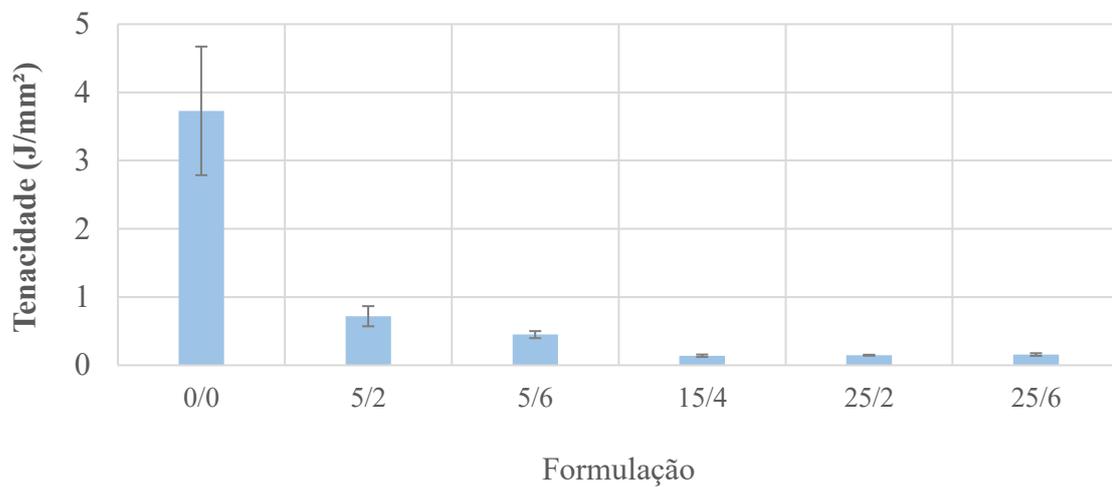
Fonte: Autor

Figura 24 – Representação gráfica da deformação na ruptura



Fonte: Autor

Figura 25 – Representação gráfica da tenacidade



Fonte: Autor

Para uma investigação mais profunda do efeito da incorporação do XLPE realizou-se uma análise por meio do *software* Statistica® que compila os dados e mostra estatisticamente qual, ou quais, fatores são relevantes àquela determinada propriedade. Para essa análise, foram

consideradas todas as formulações (exceto pela PA6 pura, já que não há teores de carga ou compatibilizante).

A Tabela 9 contém os coeficientes das equações ajustadas: $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$, onde: x_1 e x_2 são as variáveis codificadas referentes aos teores de XLPE e de PEgMA, respectivamente. Os termos a_0 , a_1 , a_2 e a_3 , são os coeficientes, sendo que a_0 é o intercepto do modelo quando x_1 e x_2 é igual a zero, a_1 é a resposta para o teor de XLPE, a_2 é a resposta para o teor de PEgMA e, por fim, o a_3 é a resposta para interação esses fatores. R^2 indica a variação dos dados em relação ao modelo. Sendo que $R^2 = 0$ indica que o modelo não esclarece a variabilidade dos dados da resposta em torno de sua média. $R^2 = 1$ indica que o modelo explica plenamente a variabilidade dos dados da resposta em torno de sua média.

Os valores destacados em vermelho indicam as variáveis cujo efeito é significativo para um intervalo de confiança de 95%. Os sinais dos coeficientes, por sua vez, mostram se uma variável independente tem efeito positivo ou negativo sobre a variável dependente.

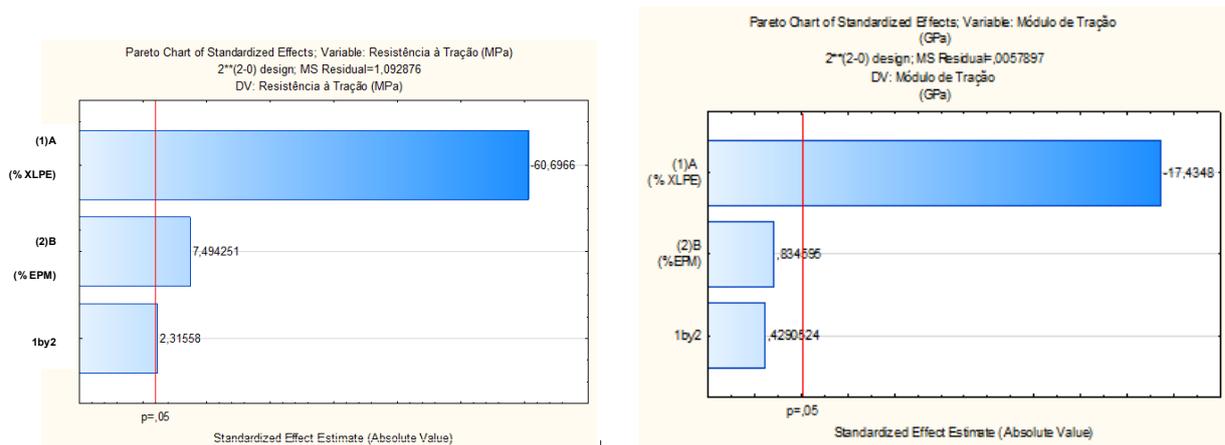
Tabela 9 – Análise estatística realizada pelo *software* com os coeficientes referentes aos testes de tração

	Termos lineares				R ² ajustado
	a0 (Intercepto)	a1 (XLPE)	a2 (PEgMA)	a3 (Interação)	
Resistência à tração (MPa)	39,6226	-20,0655	0,7655	2,4775	0,98787
Módulo elástico de tração (GPa)	1,63240	-0,59328	0,02840	0,01460	0,93555
Deformação na ruptura (%)	16,9858	-10,9610	-5,2910	5,3850	0,54397
Tenacidade (J/mm²)	0,32696	-0,44136	-0,12890	0,14580	0,78214

Fonte: Autor

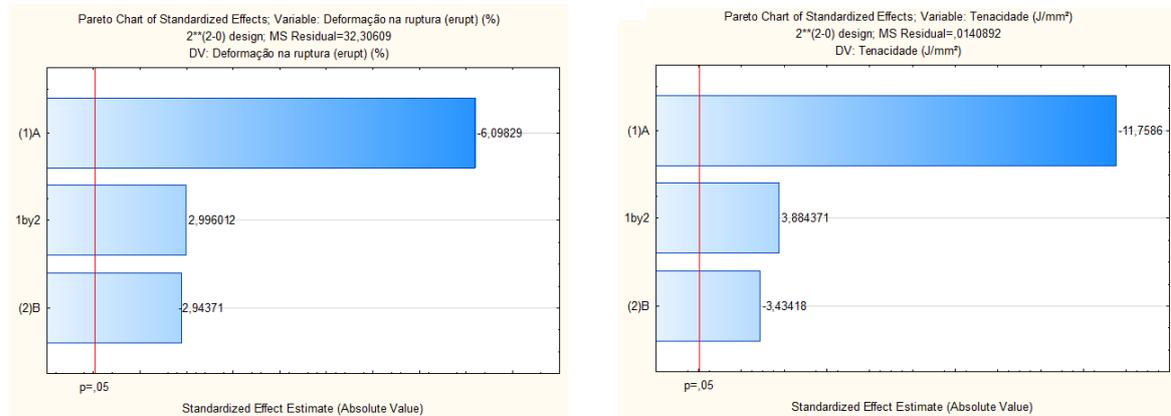
O baixo valor de R^2 na deformação na ruptura e tenacidade indica que, nesses casos, a variância é grande. Assim, de acordo com as informações das tabelas geradas por meio do *software*, é possível analisar que a incorporação do XLPE ao composto é o principal fator responsável pela queda nas propriedades de resistência à tração, deformação na ruptura e tenacidade. Em todas elas, o XLPE se demonstrou significativo com efeito negativo. Nas mesmas três propriedades a interação entre as variáveis XLPE e PEGMA teve efeito significativo e positivo, o que significa que, se houvesse boa compatibilidade entre as fases, poderia ocorrer melhoria nessas propriedades. As figuras 26 e 27 mostram os diagramas de Pareto de cada propriedade mecânica avaliada no programa e apresentam uma visão clara da importância da contribuição de cada variável na propriedade e sua significância, adotando um intervalo de confiança de 95%. As barras variam seu tamanho que mostra a contribuição daquela variável, e a sua posição a sua significância, ou seja, se ultrapassa o limite de $p = 0,05$, a mesma é significativa para um intervalo de confiança de 95%. Caso contrário, a mesma não apresenta significância.

Figura 26 – Gráficos de Pareto da resistência à tração (à esquerda) e do módulo elástico de tração (à direita)



Fonte: Autor

Figura 27 – Gráficos de Pareto da deformação na ruptura (à esquerda) e da tenacidade (à direita)



Fonte: Autor

4.3 ENSAIO DE FLEXÃO

Os resultados médios dos ensaios de flexão de todas as formulações são apresentados na Tabela 10 e nas figuras 28 a 30. Analisando os dados é possível observar que, em relação às propriedades de flexão, notou-se uma queda na resistência à flexão e no módulo se comparada a matriz polimérica pura.

Mais uma vez, o fator relevante observado é que as propriedades de resistência à flexão, se relacionam com a porcentagem de XLPE incorporada de maneira inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a quantidade de XLPE no composto, maior a queda da propriedade em relação à PA6 virgem.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de flexão

	Formulação	Resistência à flexão a	Módulo elástico de flexão
		5% (MPa)	a 0,3% (GPa)
	0/0 (puro)	72,2 ± 1,4	1,55 ± 0,03
	5/2	49,1 ± 0,5	1,16 ± 0,04
	5/6	48,0 ± 1,3	1,15 ± 0,04
	15/4	44,7 ± 0,9	1,15 ± 0,02
	25/2	34,6 ± 0,7	0,90 ± 0,05
	25/6	35,5 ± 0,8	0,90 ± 0,03

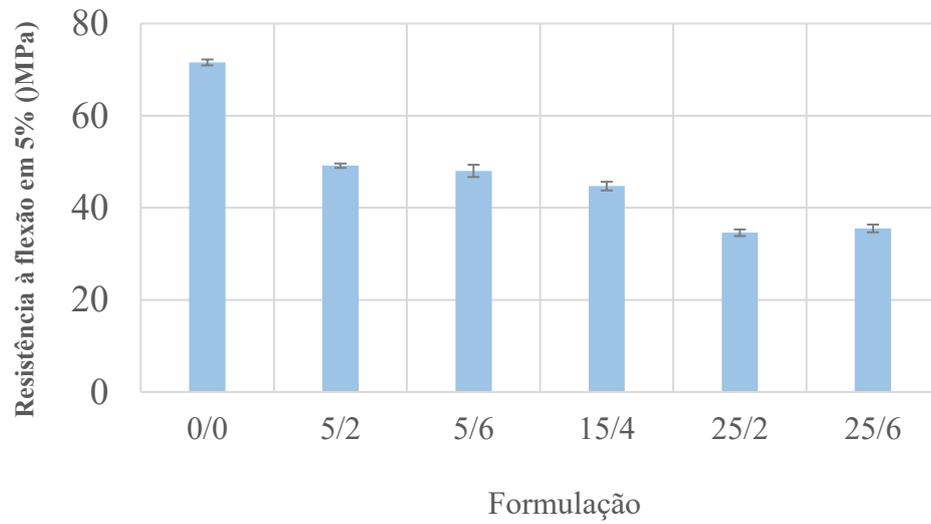
Fonte: Autor

Se comparado ao material puro, as formulações com carga apresentaram redução na resistência à flexão de 31 a 48% (nas formulações 5/2 e 25/2, respectivamente). Isso pode ter ocorrido porque o XLPE apresenta maior flexibilidade e um comportamento mais borrachoso em comparação à PA6.

Comparando os compostos 5/2 com 5/6 e os compostos 25/2 com 25/6, pode-se notar que são estatisticamente iguais. Nesses casos, nota-se que o teor de compatibilizante não promoveu mudanças significativas na propriedade para os teores de 5 e 25% de XLPE. Isso é comprovado pela análise estatística apresentada na Tabela 11.

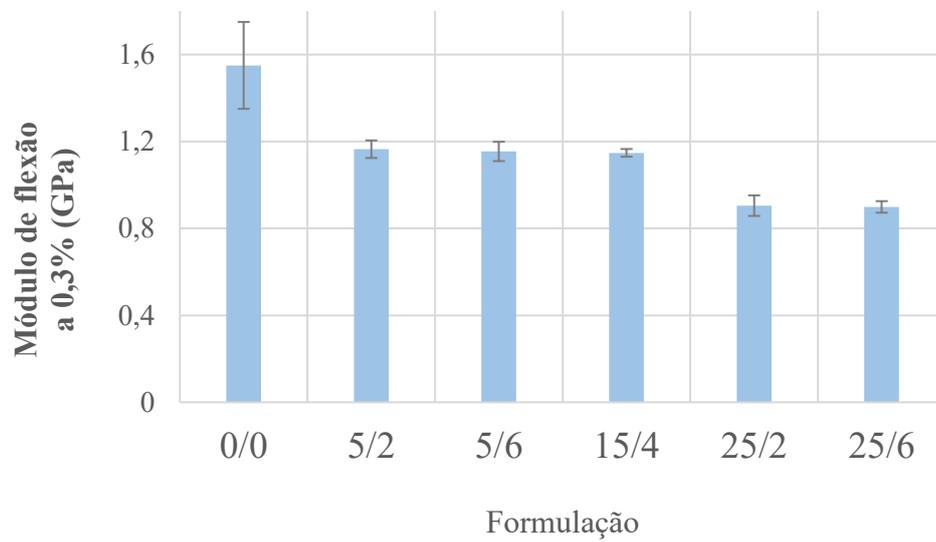
Por meio do *software* de análise estatística, foram analisadas possíveis interações nas propriedades mecânicas de flexão dos compostos. A Tabela 11 exibe os coeficientes calculados pelo *software*. Os valores destacados em vermelho indicam as variáveis cujo efeito é significativo para um intervalo de confiança de 95%.

Figura 28 – Representação gráfica da resistência à flexão



Fonte: Autor

Figura 29 – Representação gráfica do módulo elástico de flexão



Fonte: Autor

Tabela 11 – Análise estatística da resistência à flexão

	Termos lineares				R ² ajustado
	a ₀ (Intercepto)	a ₁ (XLPE)	a ₂ (PEgMA)	a ₃ (Interação)	
Resistência à flexão (MPa)	42,3890	-13,5230	-0,0951	1,0243	0,9486
Módulo elástico de flexão (GPa)	1,054038	-0,257507	-0,008119	0,002131	0,80128

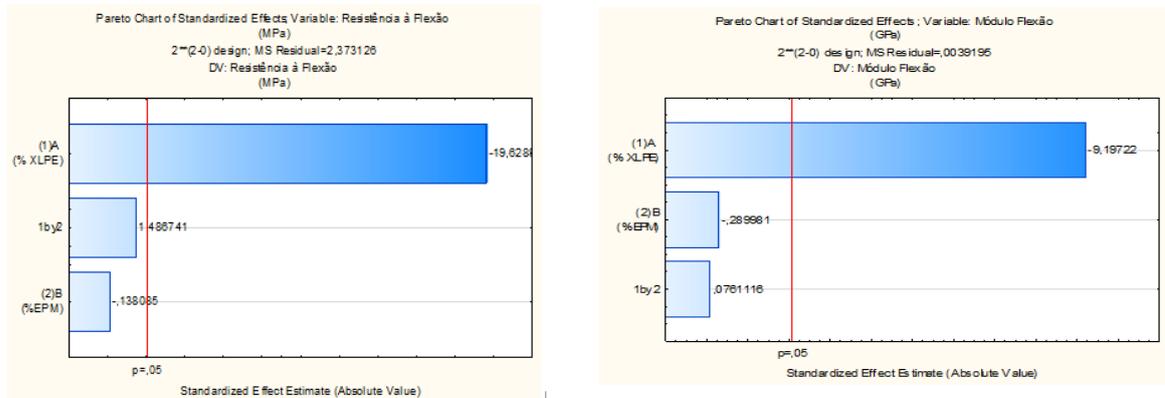
Fonte: Autor

Diferentemente dos resultados obtidos na análise dos testes em tração, em flexão não foram todos os fatores que apresentaram valores significativos. Nesse caso, apenas a incorporação do XLPE se mostrou significativa.

De acordo com as informações das tabelas geradas por meio do *software*, é possível analisar que a incorporação do XLPE ao composto é o principal fator responsável pela queda de ambas as propriedades (resistência à flexão e módulo elástico de flexão). Em todas elas, apenas o teor de XLPE se demonstrou significativo com efeito negativo.

A figura 30 mostra os diagramas de Pareto de cada propriedade mecânica, relacionada à flexão, avaliada no programa e apresentam uma visão da importância da contribuição de cada variável na propriedade e sua significância, adotando um intervalo de confiança de 95%.

Figura 30 – Gráficos de Pareto da resistência à flexão (à esquerda) e do módulo elástico de flexão a 0,3% (à direita)



Fonte: Autor

4.4 ENSAIO DE IMPACTO

Os resultados médios dos ensaios de impacto de todas as formulações são apresentados na Tabela 12 e na Figura 31. Analisando os dados é possível observar que, em relação às propriedades de impacto, assim como nos testes de tração, a adição de XLPE na PA6 teve um efeito negativo na propriedade da matriz.

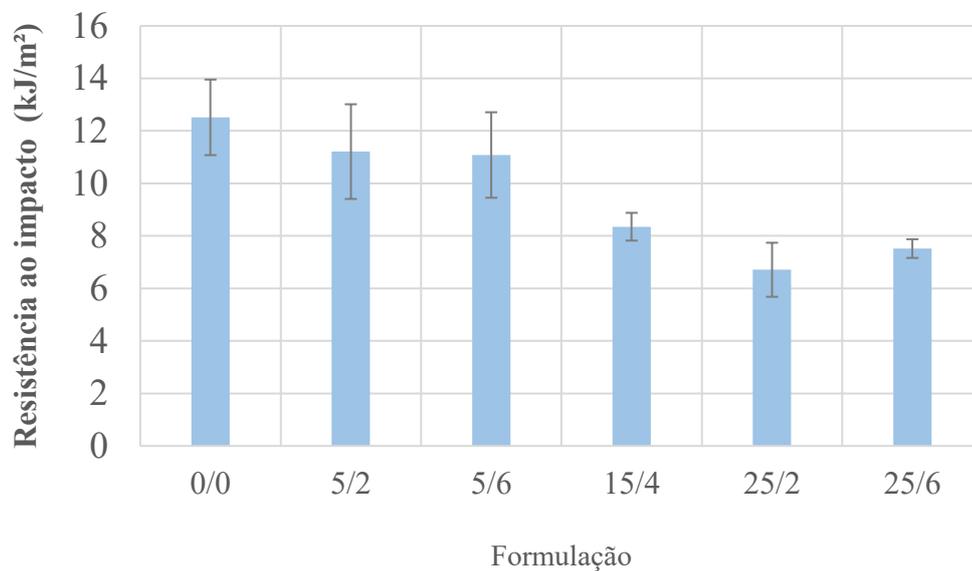
Para a resistência ao impacto, não houve aumento referente à incorporação do XLPE. Mais uma vez um fator relevante observado é que as propriedades se relacionam com a porcentagem de XLPE incorporada de maneira inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a quantidade de XLPE no composto, menor a propriedade. Por meio da Tabela 12 pode-se observar uma queda de 10 a 46% (nas formulações 5/2 e 25/2, respectivamente), na resistência ao impacto dos compostos que continham XLPE.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de impacto

Resistência ao impacto (kJ/m²)		
Formulação	0/0 (puro)	12,5 ± 1,4
	5/2	11,2 ± 1,8
	5/6	11,1 ± 1,6
	15/4	8,35 ± 0,53
	25/2	6,71 ± 1,03
	25/6	7,52 ± 0,36

Fonte: Autor

Figura 31 – Representação gráfica da resistência ao impacto



Fonte: Autor

Por meio do *software* de análise estatística, foram analisadas possíveis interações nas propriedades mecânicas de impacto dos compostos. A Tabela 13 exibe os coeficientes

calculados pelo *software*. Os valores destacados em vermelho indicam as variáveis cujo efeito é significativo para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 13 – Análise estatística da resistência ao impacto

	Termos lineares				R ² ajustado
	a0 (Intercepto)	a1 (XLPE)	a2 (PEgMA)	a3 (Interação)	
Resistência ao impacto	8,98340	-4,21050	0,24650	0,88250	0,72967

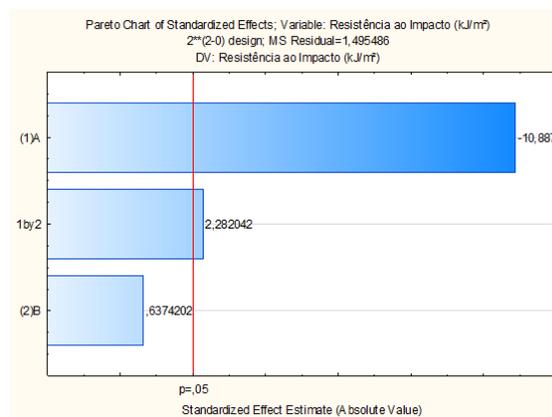
Fonte: Autor

De acordo com as informações das tabelas geradas por meio do *software*, é possível analisar que a incorporação do XLPE ao composto é o principal fator responsável pela queda da resistência ao impacto. O teor de XLPE teve efeito significativo, porém, negativo. Esse resultado é contrário aos resultados obtido por Fonseca (2015), Cucchiara (2015), Leite (2017), Freitas (2017), e Silva (2018) que incorporaram XLPE em PEBD, PEAD, PEAD, PEAD e PP, respectivamente, que observaram aumento na resistência ao impacto. No presente trabalho, não ocorreu esse aumento, pela falta de adesão adequada entre o XLPE e a PA6, mesmo com a presença de agente compatibilizante, o que pôde ser verificado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mais adiante.

De acordo com Moraes (2016), a incompatibilidade entre as fases reduz a propriedade de impacto pois, se houvesse a adesão adequada entre os componentes, as partículas de XLPE, que são mais borrachosas que as da matriz, teriam absorvido a energia aplicada como acontece em outros polímeros que utilizam a reticulação ou a saturação de cadeias para promover o aumento dessa propriedade, como PSAl, PBT e ABS, por exemplo (ASKELAND; WRIGHT, 2016).

A Figura 32 mostra o diagrama de Pareto relacionada ao impacto, avaliado no programa e apresenta uma visão clara da importância da contribuição de cada variável na propriedade e sua significância, adotando um intervalo de confiança de 95%.

Figura 32 – Gráfico de Pareto da resistência ao impacto

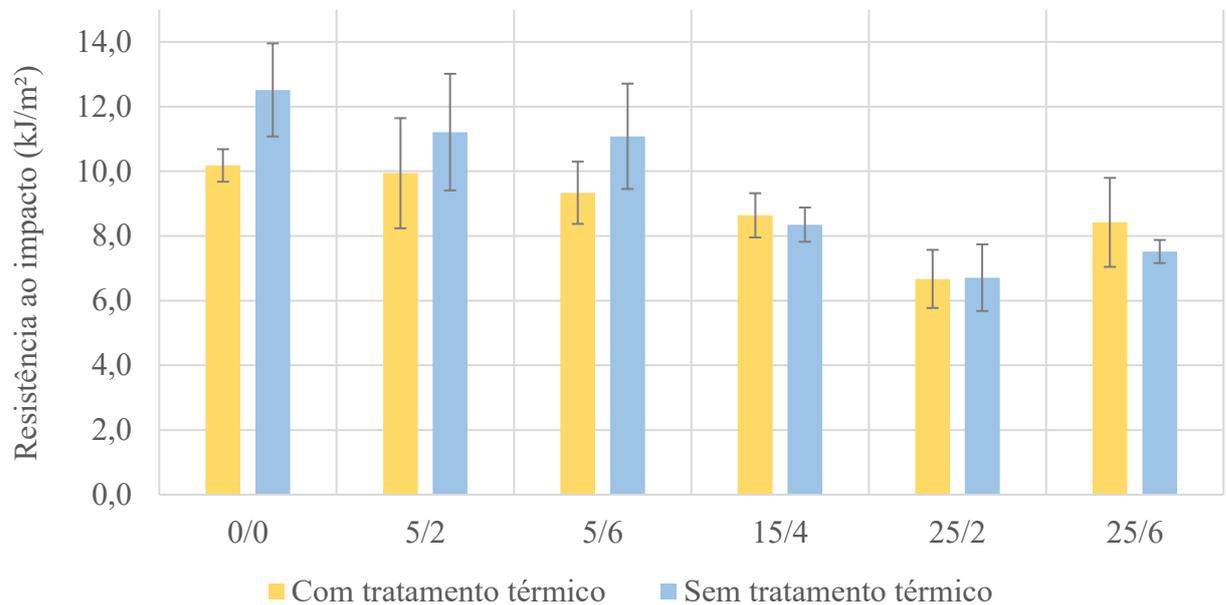


Fonte: Autor

4.4.1 Ensaio de impacto após tratamento térmico

Os ensaios de impacto das amostras que foram submetidas ao tratamento térmico são apresentados na Tabela 14 e na Figura 33. Analisando os dados é possível observar que, após o tratamento, não houve alteração significativa na resistência ao impacto das formulações.

Figura 33 – Representação gráfica da resistência ao impacto antes e após tratamento térmico



Fonte: Autor

As amostras 5/2, 5/6 e 25/2 apresentaram queda nos valores obtidos em comparação as formulações sem o tratamento. Porém, considerando o desvio padrão, todas elas ainda estão semelhantes as suas iguais não tratadas. A formulação de ponto central (15/4), por sua vez, demonstrou aumento na resistência ao impacto em cerca de 32% se comparada a formulação não tratada termicamente mas também se manteve dentro da margem do desvio. Já as duas formulações com maiores teores de XLPE (25/2 e 25/6) praticamente não demonstraram diferenças no resultado.

No caso da formulação 0/0, pode-se notar uma redução no valor aferido da propriedade que fica fora das margens dos desvios. Acreditou-se então, que a metodologia empregada no tratamento térmico poderia ter ocasionado a degradação da poliamida. Porém, a análise de FTIR que será explanada nas subseções adiante, indica que não houve degradação por conta do tratamento.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de impacto pós tratamento

Resistência ao impacto (kJ/m²) (pós tratamento)		
Formulação	0/0 (puro)	10,2 ± 0,5
	5/2	9,9 ± 1,7
	5/6	9,3 ± 1,0
	15/4	8,6 ± 0,7
	25/2	6,7 ± 0,9
	25/6	8,4 ± 1,4

Fonte: Autor

4.5 ENSAIO DE DEFLEXÃO POR TEMPERATURA (HDT)

Os resultados médios dos ensaios de HDT de todas as formulações são apresentados na Tabela 15 e na Figura 34. Analisando os dados é possível observar que estatisticamente a adição de XLPE na PA6 não modificou a propriedade de deflexão por temperatura ao passo que também não teve efeito significativo.

A Tabela 16 contém os coeficientes das equações ajustadas: $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$, onde: x_1 e x_2 são as variáveis codificadas referentes aos teores de XLPE e de PEgMA, respectivamente. Nele é possível perceber que tanto os fatores individuais ou a interação entre eles não são significativas no desempenho térmico do material.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas médias aproximadas associadas ao teste de HDT

		HDT (°C)
Formulação	0/0 (puro)	48,5 ± (2,91)
	5/2	44,5 ± (1,56)
	5/6	44,9 ± (1,43)
	15/4	48,9 ± (4,11)
	25/2	46,2 ± (3,95)
	25/6	46,6 ± (1,99)

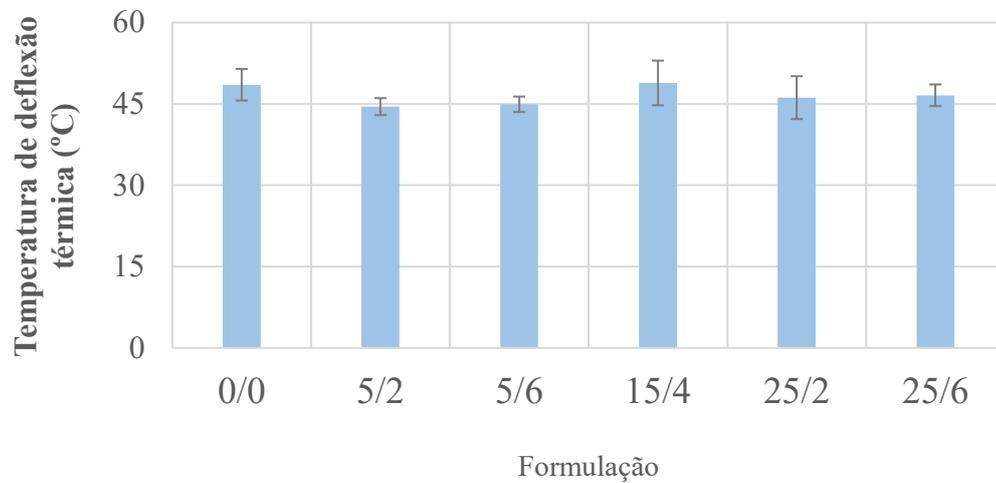
Fonte: Autor

Tabela 16 – Análise estatística do HDT

	Termos lineares				R ² ajustado
	a ₀ (Intercepto)	a ₁ (XLPE)	a ₂ (PEgMA)	a ₃ (Interação)	
HDT (°C)	46,21333	1,66667	0,43333	0,00000	0,07578

Fonte: Autor

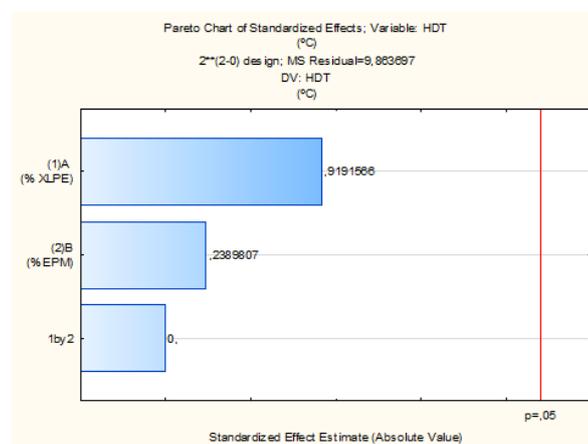
Figura 34 – Representação gráfica do HDT



Fonte: Autor

Esperava-se uma redução do HDT com a incorporação do XLPE. A PA6, por ser um material mais rígido que o XLPE necessita de maior temperatura para que o corpo de prova sofra uma deflexão. A presença do XLPE, mais flexível, na PA6 implicaria em um composto menos rígido, necessitando de menor temperatura para que o corpo de prova sofresse deflexão, conforme observado nos trabalhos de Freitas (2017) e Silva (2018).

Figura 35 – Gráfico de Pareto do HDT



Fonte: Autor

Assim, a igualdade estatística das médias de HDT, mesmo com a incorporação do XLPE, indica novamente falta de adesão entre a matriz e a fase dispersa, que foi comprovada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.6 ENSAIO DE DSC

Os resultados dos ensaios de DSC de todas as formulações, sem e com tratamento térmico (tt), são apresentados na Tabela 17. Comparando os dados é possível observar que não há grande modificação na principal temperatura mostrada, a temperatura de fusão (T_m) da matriz de poliamida 6. Em geral, a incorporação da partícula não afetou significativamente os picos da T_m da fase dispersa (em torno de 120 °C) e da matriz (por volta de 220 °C).

Além das curvas se manterem dentro do desvio padrão, a Tabela 17 corrobora esse resultado uma vez que evidencia a proximidade dos valores médios de temperatura de fusão, do ΔH_f e do grau de cristalinidade de todas as formulações. Comparando os resultados, observa-se que não há alteração significativa na maioria dos índices, porém, nas propriedades em que houve mudança do grau de cristalinidade entre as amostras não houve padrão que correlacione com o tratamento térmico. Também não há alteração significativa nos índices de T_m do XLPE, que pode ser visualizado no Anexo E. O que vai de encontro ao resultado das curvas em que exibem grande similaridade.

O grau de cristalinidade foi calculado baseando-se na fórmula $X_c = \Delta H_f / (\omega \cdot \Delta H_f^\circ)$ (CANEVAROLO JR., 2010). Onde: X_c significa grau de cristalinidade, ΔH_f representa a entalpia de fusão da amostra obtida no teste, ω está para fração mássica do polímero na mistura, e ΔH_f° representa a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (que, neste caso, foi adotado o valor de 230 J/g para a PA6 e 293 J/g para o PE) (BLAINE, 2002).

Tabela 17 – Valores obtidos por meio da análise de DSC das formulações

		PA			XLPE		
		T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
Formulações	0/0	224,0	75,03	32,6	--	--	--
	0/0 tt	220,2	74,54	32,4	--	--	--
	5/2	223,4	63,25	29,6	119,6	4,27	20,8
	5/2 tt	222,2	65,43	30,6	118,9	5,01	24,4
	5/6	222,2	61,6	30,1	119,3	8,17	39,8
	5/6 tt	221,6	57,6	28,1	119,0	7,51	36,6
	15/4	221,8	56,44	30,3	119,5	16,48	26,8
	15/4 tt	222,0	52,31	28,1	118,4	15,81	25,7
	25/2	221,5	49,78	29,6	119,8	22,81	22,2
	25/2 tt	221,7	50,34	30,0	118,0	24,11	23,5
	25/6	221,2	44,43	28,0	119,9	26,71	26,0
	25/6 tt	220,7	46,15	29,1	118,3	26,65	26,0
	XLPE puro					120,7	85,58
PEgMA puro					121,7	106,4	36,9

Fonte: Autor

Legenda: tt representa uma amostra ou formulação que foi submetida ao tratamento térmico

4.7 ENSAIO DE TGA

Os resultados da variação de massa das formulações, sem e com tratamento térmico, obtidos por meio dos ensaios de TGA, são apresentados da Figura 36 até 41. Para facilitar a visualização, apresentou-se o intervalo de temperatura de 350 a 550 °C. Pode-se observar que não há deslocamento significativo nas curvas de perda de massa contra temperatura entre as formulações. Todas as amostras apresentaram praticamente o mesmo comportamento térmico indicando que não houve degradação por conta do tratamento térmico realizado.

Esperava-se que, se tivesse ocorrido degradação térmica substancial nos corpos que passaram pelo tratamento, as curvas de variação de massa das formulações tratadas ocorreriam antes das curvas das amostras sem o tratamento, pois o início de decomposição do material já degradado ocorreria a uma temperatura menor que do não degradado (LAMPMAN, 2003).

Além disso, observa-se que a adição de carga termofixa melhorou o desempenho térmico do material. Conforme aumentam as porcentagens de carga as curvas adiantam-se para a direita determinando a melhor resistência térmica dos compostos.

Figura 36 – Representação gráfica do TGA das formulações 0-0 sem e com tratamento térmico

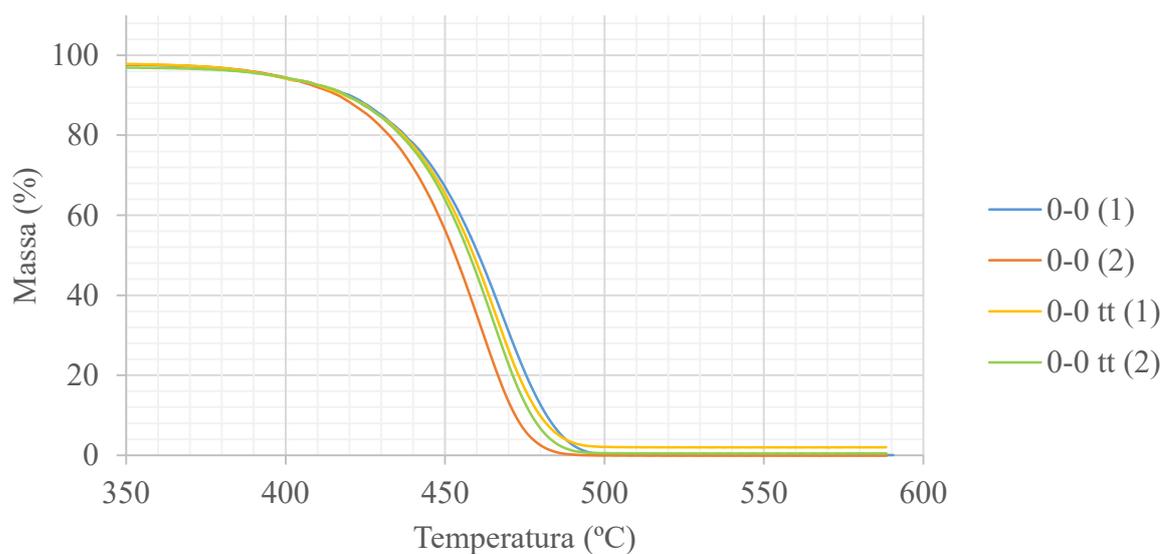
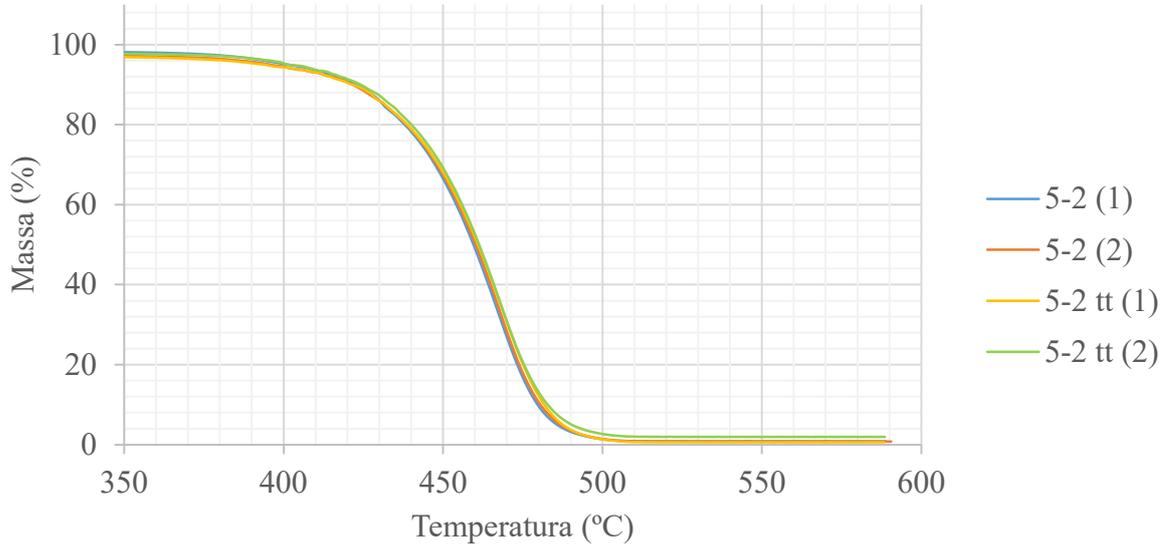
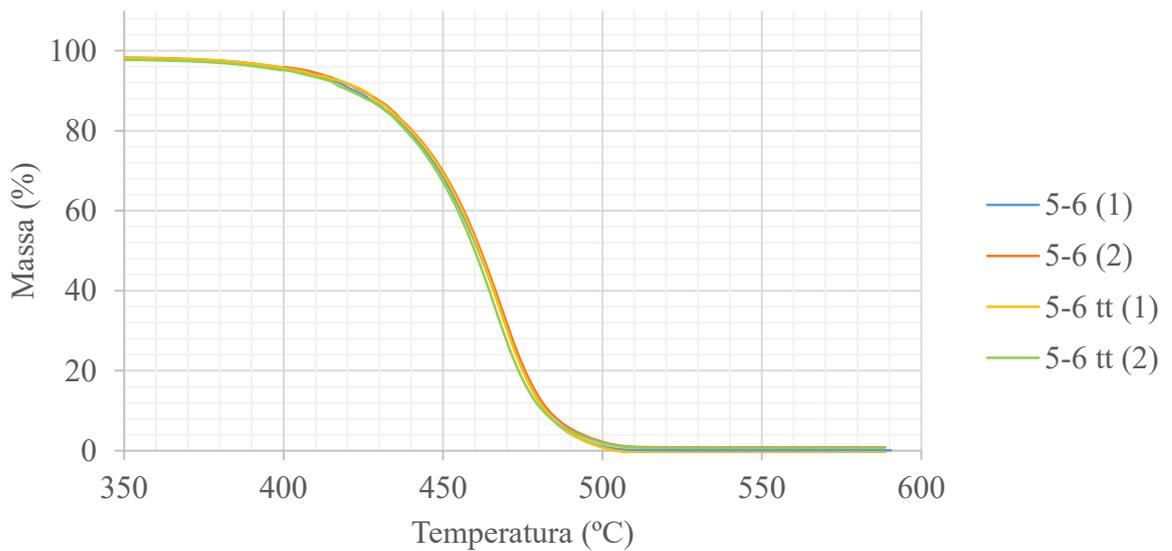


Figura 37 – Representação gráfica do TGA das formulações 5-2 sem e com tratamento térmico



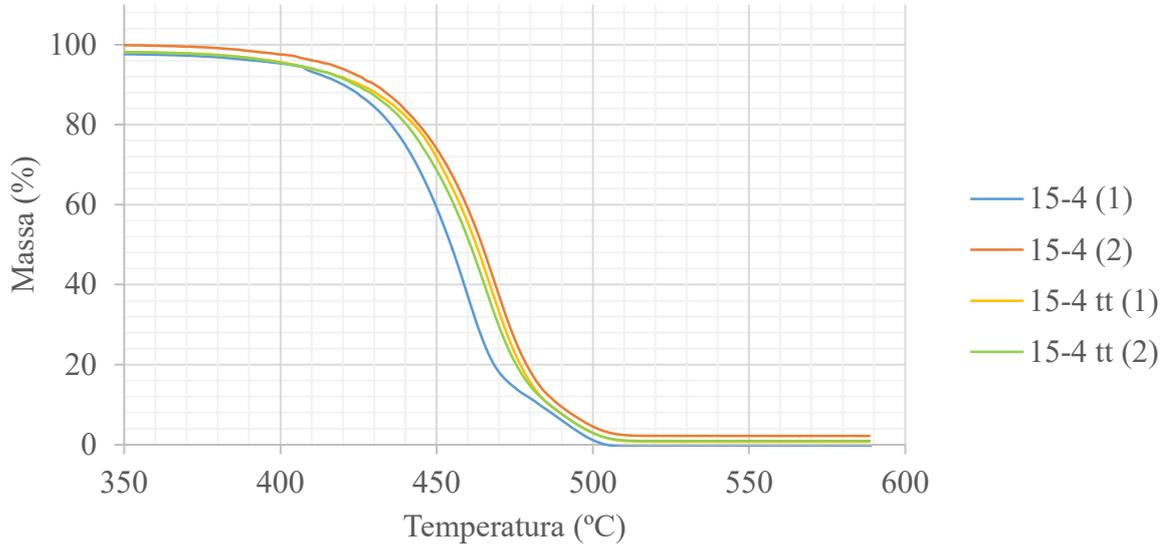
Fonte: Autor

Figura 38 – Representação gráfica do TGA das formulações 5-6 sem e com tratamento térmico



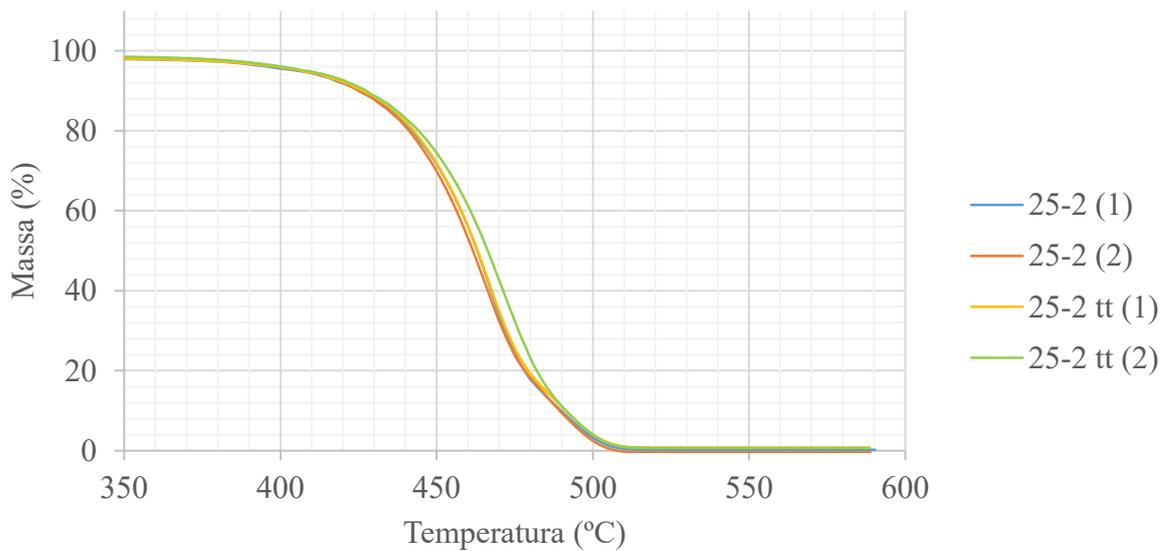
Fonte: Autor

Figura 39 – Representação gráfica do TGA das formulações 15-4 sem e com tratamento térmico



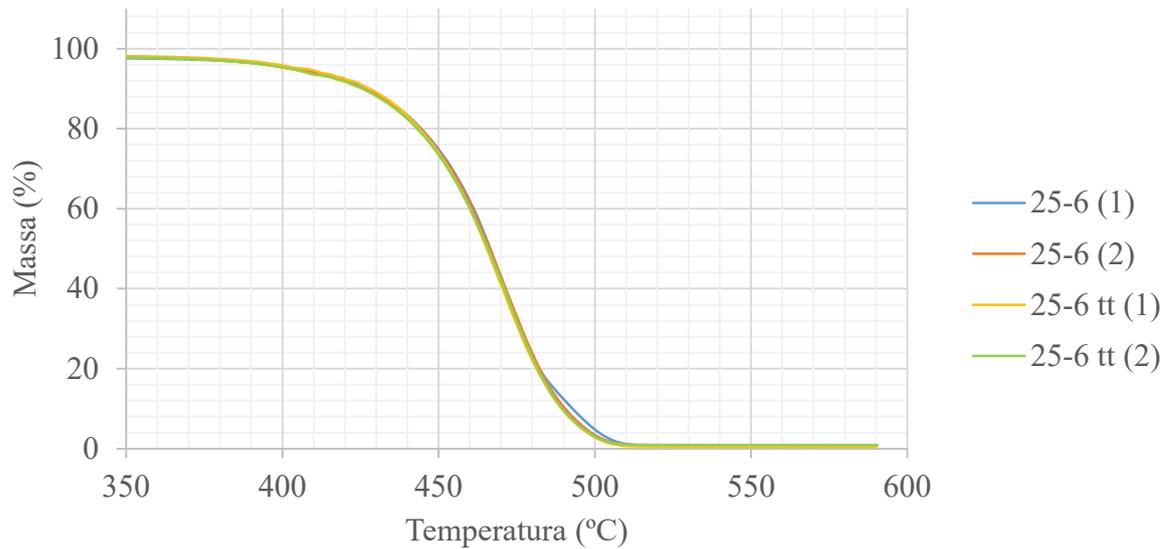
Fonte: Autor

Figura 40 – Representação gráfica do TGA das formulações 25-2 sem e com tratamento térmico



Fonte: Autor

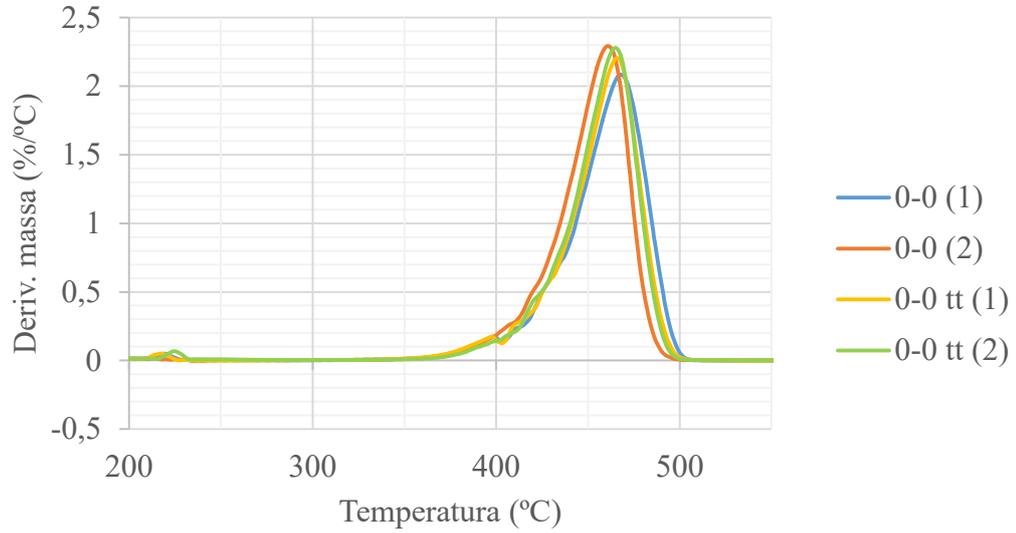
Figura 41 – Representação gráfica do TGA das formulações 25-6 sem e com tratamento térmico



Fonte: Autor

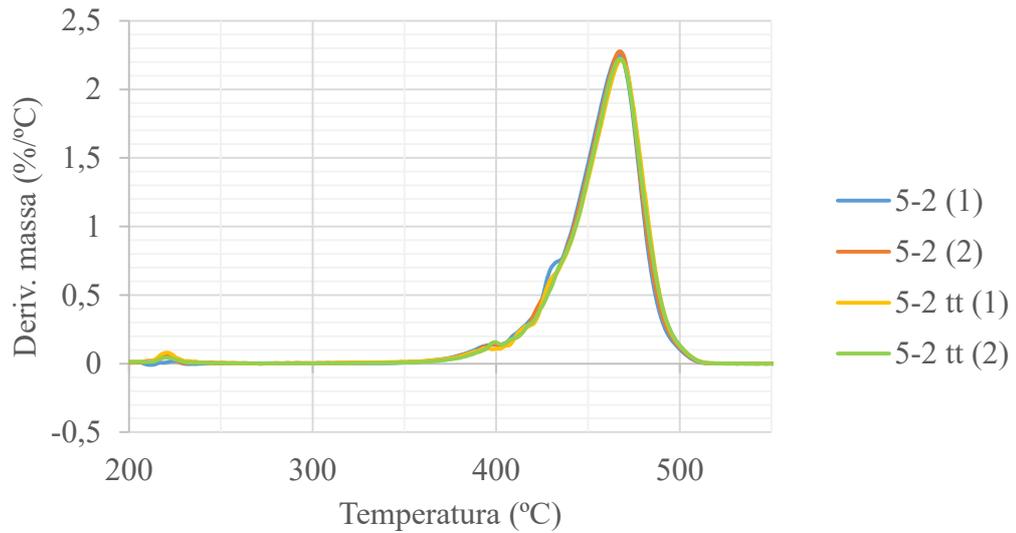
Salvo pontos isolados, as curvas das derivadas da variação de massa demonstraram a mesma proximidade entre as curvas de sua respectiva formulação sem tratamento térmico. Não há diferença significativa entre elas. As curvas sobrepostas são exibidas da Figura 42 a 47. As curvas de variação de massa junto às de sua derivada e de DSC são apresentadas no Apêndice D.

Figura 42 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 0/0 sem e com tratamento térmico



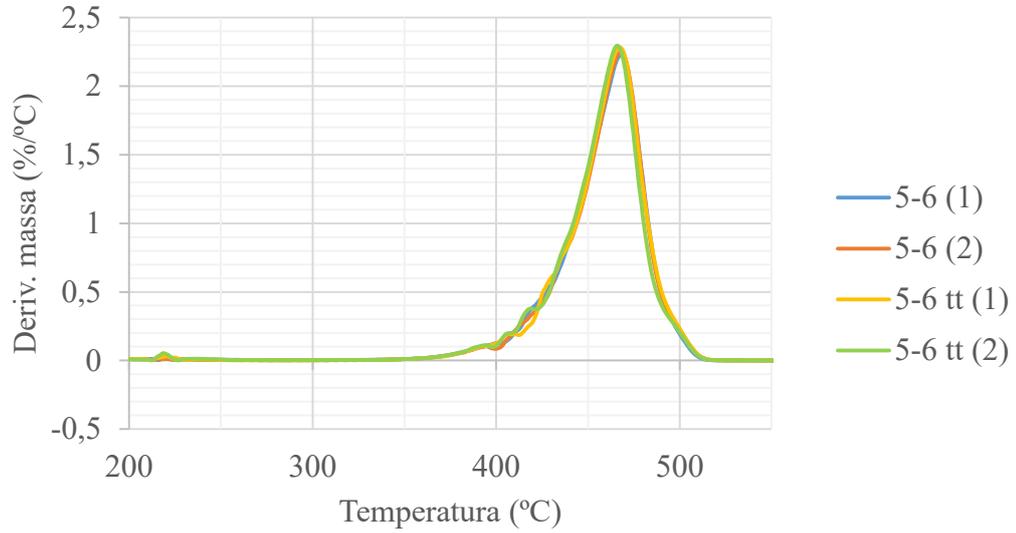
Fonte: Autor

Figura 43 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 5/2 sem e com tratamento térmico



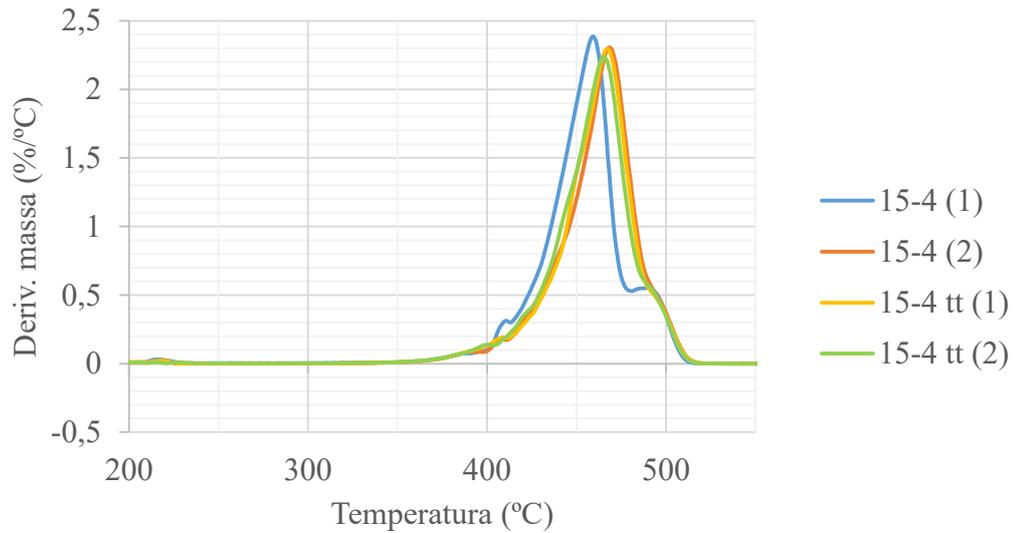
Fonte: Autor

Figura 44 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 5/6 sem e com tratamento térmico



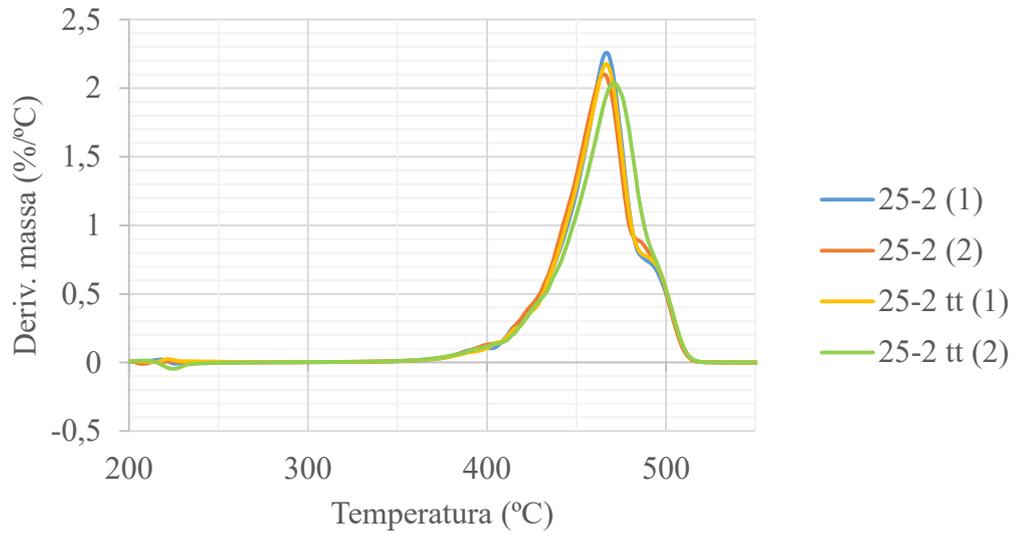
Fonte: Autor

Figura 45 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 15/4 sem e com tratamento térmico



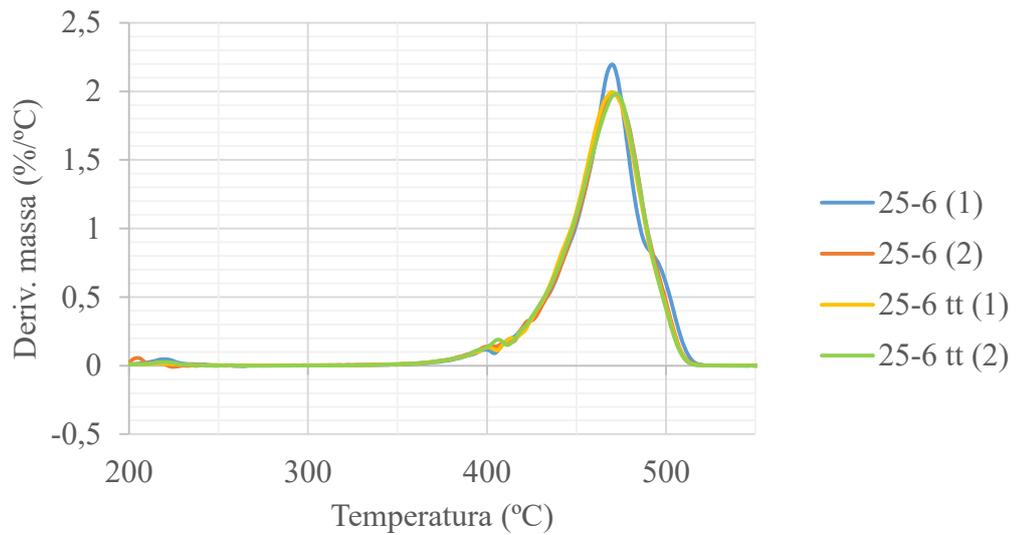
Fonte: Autor

Figura 46 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 25/2 sem e com tratamento térmico



Fonte: Autor

Figura 47 – Representação gráfica da derivada de massa das formulações 25/6 sem e com tratamento térmico



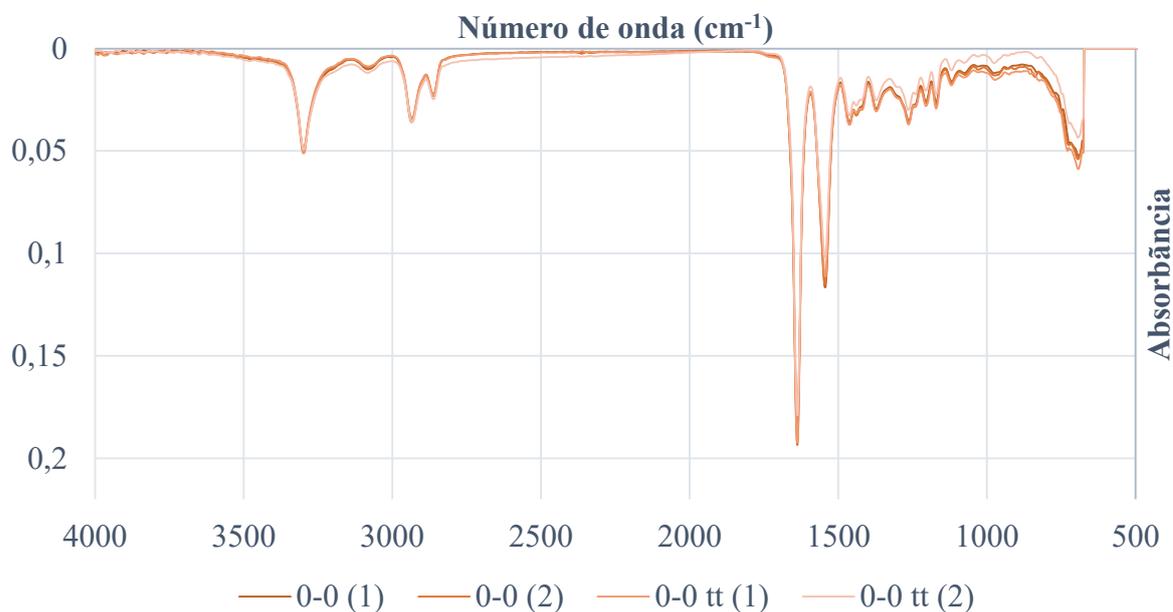
Fonte: Autor

4.8 ENSAIO DE FTIR

O teste foi efetuado a fim de determinar se houve degradação na amostra 0/0 por conta do tratamento térmico utilizado. Após a análise de resistência ao impacto realizada nas amostras tratadas termicamente, observou-se uma queda nessa propriedade em relação às amostras não tratadas. Foi levantada a hipótese de que a alta temperatura do tratamento (de 25 a 150 °C em 4 horas, mantidas em 150 °C por 30 minutos e, por fim, resfriadas até 25 °C em 4 horas) pudesse ter ocasionado degradação térmica da PA.

Sendo assim, o teste de FTIR-ATR foi realizado para determinar se houve a degradação do material. Caso essa degradação houvesse ocorrido, esperava-se encontrar um espectro diferente entre as análises da PA pura e da PA pura com o tratamento. O surgimento do grupo de OH (na faixa de 3.000 cm^{-1}), por exemplo, comprovaria a degradação por hidrólise, por exemplo. Porém, de acordo com os resultados obtidos por meio da análise de FTIR pode-se constatar que não houve indícios de degradação do material. Todas as análises apresentaram o mesmo espectro. Como o método utilizado averigua o estado da superfície do material analisado é provável que, como não houve degradação superficial, também não houve degradação interna nas amostras. Os gráficos plotados na Figura 48 exibem o comparativo entre as amostras analisadas em que pode ser notado a alta semelhança entre as curvas.

Figura 48 – Espectro FTIR-ATR da formulação 0/0 sem e com tratamento térmico



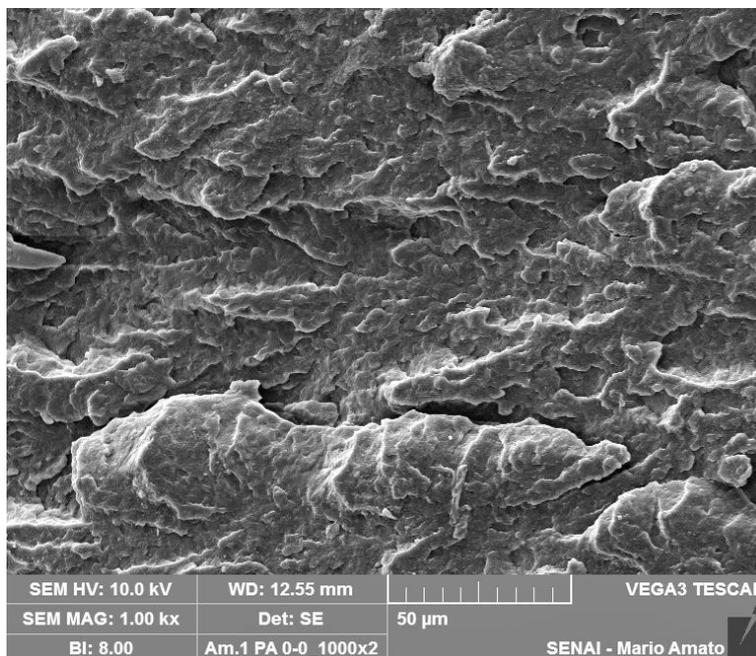
Fonte: Autor

4.9 ENSAIO DE MEV

Por meio da microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi possível comprovar as hipóteses levantadas nos resultados até aqui mencionados. É possível verificar que, por meio das imagens obtidas nessa análise, que não há boa adesão uma vez que se pode distinguir as fases separadamente bem como a não formação de uma interfase. Os resultados do MEV estão apresentados nas micrografias da Figura 49 até 56 (realizada sobre as fraturas dos corpos de prova que passaram pelo teste de impacto) e evidenciam a falta de adesão entre as partes devido aos espaços vazios (áreas que continham partículas alojadas) e aos vãos (ou *gap*) entre as partículas e a matriz (diferença de profundidade no perímetro do encontro de fases).

A Figura 49 mostra a superfície da poliamida pura (formulação 0/0), sem adição de XLPE, em que se pode observar certa regularidade superficial se comparada às demais figuras que mostram as outras formulações.

Figura 49 – Micrografia da formulação 0/0 com aumento de 1.000x



Fonte: Autor

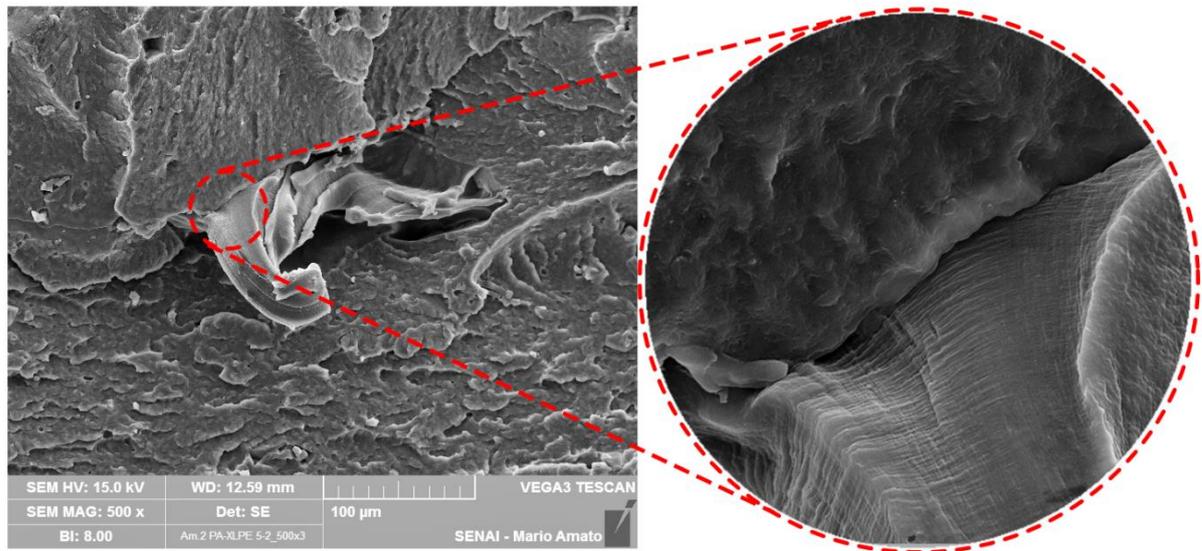
Na Figura 50 (formulação 5/2) pode-se observar o surgimento de alguns vãos entre as fases por conta da incorporação da carga. Esses *gaps* potencializam a propagação de trincas quando o material é submetido a tensões reduzindo a resistência ao impacto do composto (CHAWLA, 1998). Tanto na figura geral quanto no detalhe, nota-se pela cor escura que há espaços segregando as fases.

Diferentemente de resultados quando há adesão adequada entre as fases onde não existe espaço ou *gap*. Nesse caso, a interfase transmitiria as tensões às partículas de XLPE que absorveriam a energia por serem mais borrachosas e retardariam essa propagação. Segundo Rabello e De Paoli (2013), é importante que haja miscibilidade parcial entre a matriz e a fase dispersa afim de aderi-las, porém, segregando o material em duas fases para que funcione como mecanismo de tenacificação.

Fato comprovado, por exemplo, nas pesquisas de Fonseca (2015) e Freitas (2017) que, em ambos, o teste de MEV evidenciou a interação entre as fases por conta do XLPE ser

quimicamente semelhante as matrizes de polietileno o que corroborou o aumento da propriedade de resistência ao impacto.

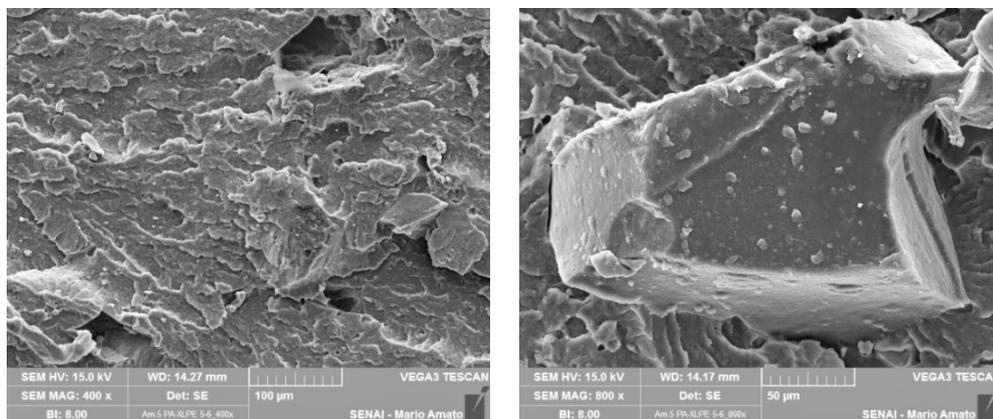
Figura 50 – Micrografia da formulação 5/2 com aumento de 500x e detalhe com aumento de 3.000x



Fonte: Autor

Na Figura 51 (correspondente a formulação 5/6) fica evidente a formação de vazios, espaço onde antes do teste de impacto havia partícula de XLPE alojada. Esse fenômeno é chamado de arrancamento. Ou seja, por falta de uma forte adesão entre as fases a carga acaba descolando facilmente da matriz (CHAWLA, 1998). Isso sugere que, ao receber o impacto, a carga não cumpriu a função de absorver parte da energia e dissipa-la. Todavia, como não estava ligada fortemente ao material, é arrancada no processo. À esquerda pode-se notar espaços ou “buracos” e à direita uma contraparte onde a partícula se manteve presa.

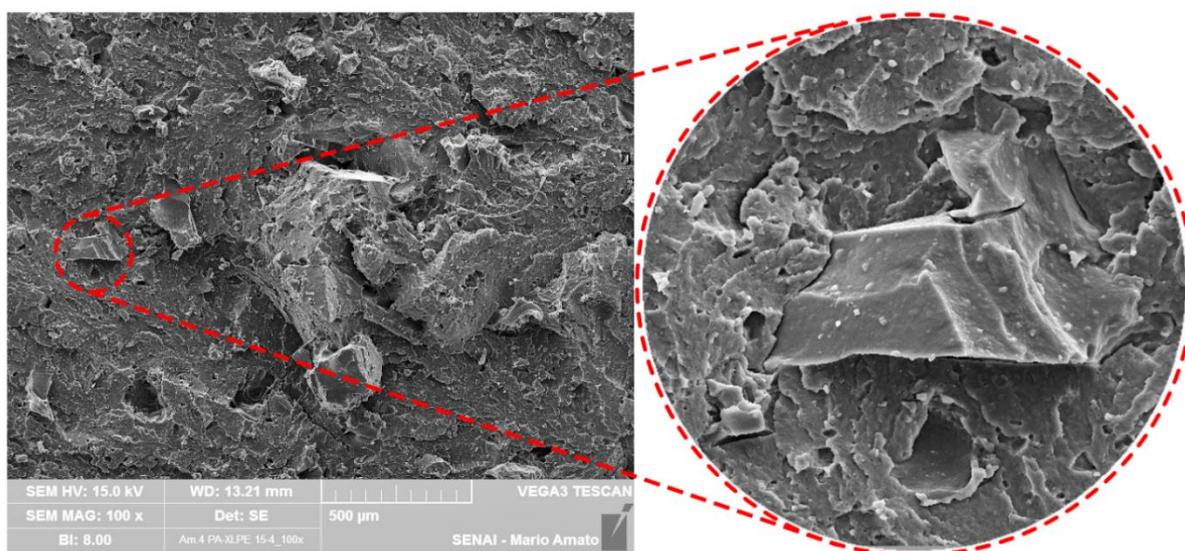
Figura 51 – Micrografia da formulação 5/6 com aumento de 400x (à esquerda) e de 800x (à direita)



Fonte: Autor

As imagens obtidas da formulação 15/4 (Figura 52) mostram os mesmos aspectos: vazios e *gaps*. Porém com maior rugosidade aparente e incidência de arrancamentos.

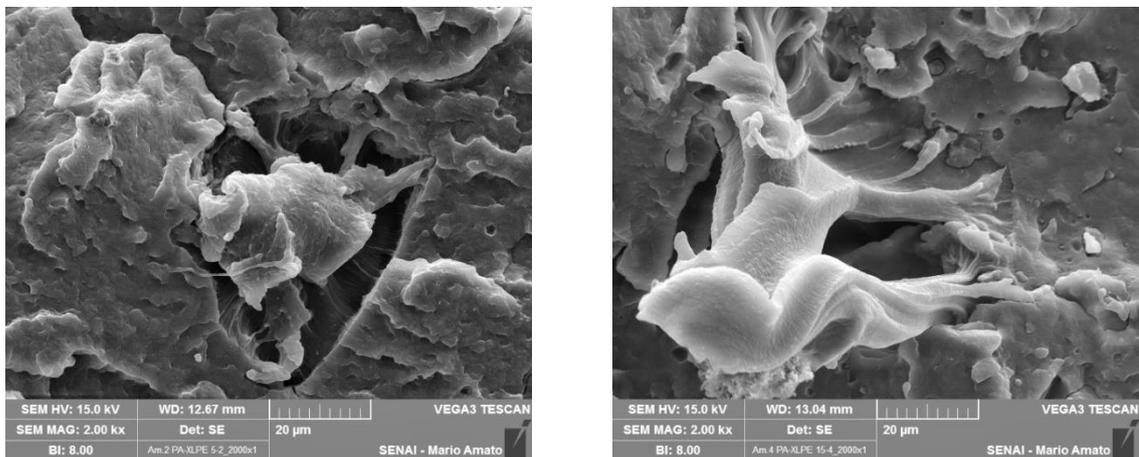
Figura 52 – Micrografia da formulação 15/4 com aumento de 100x e detalhe com aumento de 500x



Fonte: Autor

Apenas nas formulações 5/2 e 15/4, em alguns detalhes observados nas imagens é possível visualizar pequenas formações com compatibilidade. Entretanto, são pequenas e aparentemente não desempenham efeito significativo. Essas formações estão destacadas na Figura 53. Esse fato levanta a hipótese de que aumentando a porcentagem de agente compatibilizante ou a porcentagem de princípio ativo deste, os resultados de resistência ao impacto poderiam melhorar.

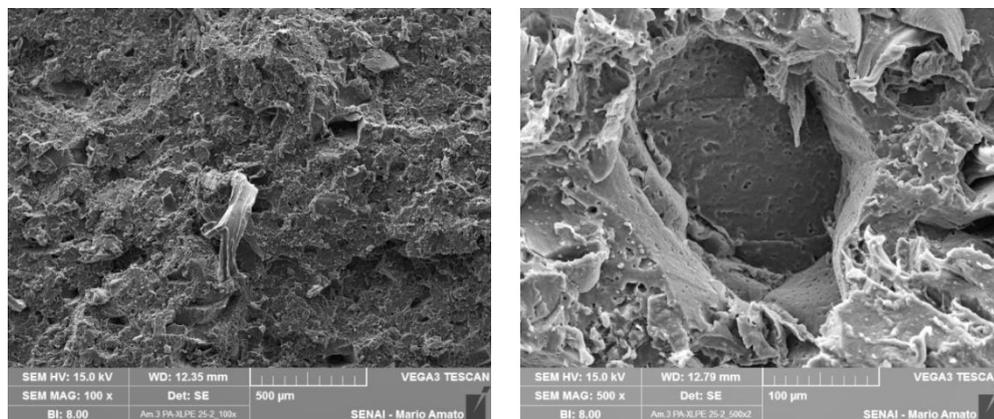
Figura 53 – Micrografia da formulação 5/2 (à esquerda) e 15/4 (à direita), ambas com aumento de 2.000x



Fonte: Autor

As formulações com maior porcentagem de carga (25/2 e 25/6) exibem um aspecto de alta rugosidade superficial. A presença de vazios e *gaps* é ainda mais evidente em decorrência da maior incidência de partículas. Essas características são observadas nas figuras 54 e 55.

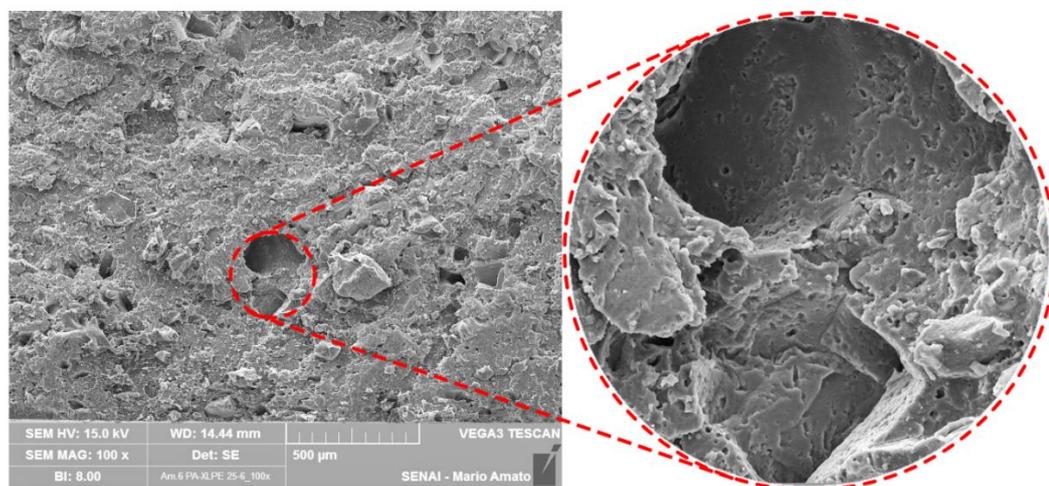
Figura 54 – Micrografia da formulação 25/2 com aumento de 100x e detalhes com aumento de 500x



Fonte: Autor

Entre essas últimas formulações distingue-se apenas o teor de compatibilizante. Porém, suas morfologias não se diferem muito, bem como a maioria dos testes mecânicos e térmicos realizados, o que sugere que, ao contrário do que se esperava, os teores de agente empregados não influenciaram significativamente as propriedades de um composto ao outro.

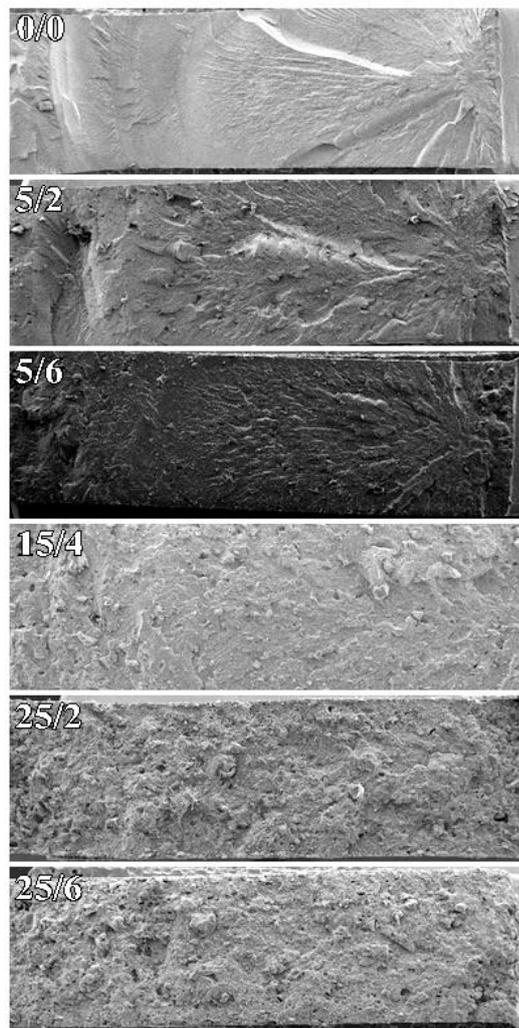
Figura 55 – Micrografia da formulação 25/6 com aumento de 100x e detalhes com aumento de 500x



Fonte: Autor

Além de evidenciar a falta de adesão, as imagens de MEV com aumento de 20 vezes evidenciam o fluxo de propagação do impacto nas amostras. Isso pode ser usado para observar a diferença superficial entre as amostras. Na amostra pura (0/0) é possível notar largas bandas de ruptura bem definidas caracterizando um material dúctil (vide Figura 56). Nas amostras seguintes com 5, 15 e 25% de XLPE nota-se a perda da definição dessas bandas o que sugere a redução da ductibilidade comprovada pelo teste de impacto que determinou sua redução. Principalmente nas formulações com 25% fica evidente a superfície irregular, com fratura mais frágil e arrancamentos de partículas.

Figura 56 – Comparativo das superfícies e fluxo de impacto (da direita para a esquerda) obtidos por meio de MEV com aumento de 20x



O teste de MEV demonstrou-se fundamental para averiguação e validação dos demais testes. As conclusões finais deste trabalho seguem na próxima seção, bem como sugestões de trabalhos futuros. Na sequência, apêndices e anexos estruturam os resultados explanados no decorrer dos resultados.

4.10 VALIDAÇÃO DO MODELO

Com base nos dados fornecidos pelo programa Statistica, construiu-se uma tabela comparativa entre o intercepto calculado (a_0) e o real obtido nos testes, para verificação de curvatura e conferir se há necessidade de expandir o modelo do planejamento experimental adotado. Esta comparação pode ser observada na Tabela 18.

Tabela 18 – Comparação do intercepto do modelo planejado com os resultados de ponto central

	a_0 (Intercepto)	Resultados para ponto central
Resistência à tração (MPa)	39,62	38,89 ± 0,28
Módulo elástico de tração (GPa)	1,63	1,69 ± 0,06
Deformação na ruptura (%)	16,98	7,67 ± 0,94
Tenacidade (J/mm²)	0,33	0,14 ± 0,02
Resistência à flexão (MPa)	42,39	44,70 ± 0,94
Módulo elástico de flexão (GPa)	1,05	1,15 ± 0,02
Resistência ao impacto (kJ/m²)	8,98	8,00 ± 0,53
HDT (°C)	46,22	48,9 ± 4,12

Com exceção da deformação na ruptura e da tenacidade, a comparação entre os resultados obtidos no ponto central de cada formulação com o intercepto calculado pelo *software* (a_0), de cada propriedade estudada, mostrou relativa similaridade. Sendo assim, é possível dizer que é verdadeira a hipótese de relação linear entre cada variável independente e não houve necessidade de expandir o método do planejamento experimental.

5 CONCLUSÕES

Polietileno reticulado (XLPE) micronizado, proveniente de resíduos de fios e cabos elétricos, foi incorporado com êxito na poliamida 6, utilizando extrusora dupla rosca, segundo um planejamento experimental fatorial 2 por 2 com ponto central, a teores de XLPE de 5, 15 e 25% e de agente compatibilizante (PEgMA) de 2, 4 e 6%, ambos em massa.

Em todas as propriedades avaliadas o teor de XLPE, para o intervalo de confiança de 95% adotado, teve efeito significativo e negativo, reduzindo as propriedades da matriz conforme aumenta-se o teor da carga. Já o agente de acoplagem se mostrou significativo para a resistência à tração, a deformação na ruptura e a tenacidade, com efeito positivo na primeira, e negativa nas outras duas. A interação entre o teor de XLPE e o teor de PEgMA sempre teve efeito positivo, porém foi significativo, para o intervalo de confiança de 95% adotado, apenas para as resistências à tração e ao impacto, deformação na ruptura e tenacidade.

Os testes de DSC e TGA indicam que não houve indícios de degradação térmica decorrente do tratamento empregado nas amostras, enquanto as imagens obtidas por MEV comprovam a falta de adesão entre a PA6 e o XLPE, indicando que o agente compatibilizante não teve função efetiva, o que gerou espaços entre carga e matriz ocasionando a propagação de trincas e reduzindo as propriedades de resistência ao impacto.

Os resultados de DSC também revelaram que tanto a incorporação de XLPE como o do agente compatibilizante não afetaram a temperatura de fusão do PA6 e do XLPE. A incorporação de XLPE reduziu em, no máximo 4 pontos percentuais, o grau de cristalinidade da PA pura. Com exceção da deformação na ruptura e a tenacidade, a comparação entre os resultados do ponto central (15/4) com o intercepto do modelo (a_0) calculado pelo *software* mostrou similaridade, o que caracteriza que o modelo aplicado ao estudo foi eficiente o bastante para se provar conclusivo.

Levando em consideração todos os aspectos reunidos no presente trabalho, é possível concluir que a incorporação de resíduos de polietileno reticulado (XLPE) micronizado, por intermédio de PEgMA, em poliamida 6 (PA6), variando as concentrações de carga e agente compatibilizante nas condições estudadas, se demonstrou não ser viável tecnicamente, para aplicações que demandem um melhor desempenho mecânico e térmico da PA. Entretanto, viável para aplicações com foco na redução de custos.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho permite sugerir futuras pesquisas como:

- a) Estudar diferentes agentes compatibilizante;
- b) Estudar efeito da estufagem do composto sobre o compatibilizante;
- c) Utilizar outro tipo de poliamida como matriz;
- d) Estudar diferentes tipos e condições de processo;
- e) Destinar as formulações do estudo para possíveis aplicações e avaliar seu desempenho.

REFERÊNCIAS

- ADITIVE. **Masterfil Agente Compatibilizante PA**. 2018. Disponível em: <<http://www.aditive.com.br/masterfil-de-aditivos/masterfil-agente-acoplante-pa>>. Acesso em: 14 out. 2018.
- ALLIED WIRE & CABLE, INC. **Thermoset vs. Thermoplastic**. 2018. Disponível em: <<https://www.awcwire.com/thermoset-thermoplastic>>. Acesso em: 30 set. 2018.
- AMANCO. **Amanco PEX: tecnologia moderna para obras de água quente**. 2018. Disponível em: <<http://amanco.com.br/produtos/predial/agua-quente/amanco-pex>>. Acesso em: 29 nov. 2018.
- ANDRADE, C. T. et.al. **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de materiais**, v.2: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. 3ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Perfil 2017: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico**. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2018.
- BABETTO, A. C.; OLIVEIRA, R. T. **Ciência dos Polímeros III**. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI). Curso Técnico em Plásticos. Notas de apostila. 2ª ed. Dez. 2008.
- BABETTO, A. C.; OLIVEIRA, R. T. **Ciência dos Polímeros II**. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI). Curso Técnico em Plásticos. Notas de apostila. 2ª ed. Jun. 2010.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE JUNIOR, E. **Propriedades mecânicas de blendas de nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) compatibilizadas com copolímero acrílico reativo (MMA-MA)**. Polímeros [online]. 2002, vol.12, n.2, pp.102-108. ISSN 0104-1428. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000200009>>. Acesso em: 29 maio 2018.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymers science**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- BOEDEKER PLASTICS, INC. **Annealing (Stress-Relief) for Plastics Stock Shapes**. 2018. Disponível em: <<https://www.boedeker.com/Technical-Resources/Technical-Library/Plastic-Annealing-Guidelines>>. Acesso em 04 dez. 2018.
- BRYDSON, J. A. **Plastic Materials**. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**. 2 nd ed. New York: Springer, 1998.

COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Efeito da montmorilonita organofílica na compatibilização e nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de PA6/PEBD. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 3, p. 410-416, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000300019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 29 set. 2018.

COSTA, H. M. et al. Otimização de propriedades mecânicas de misturas ternárias de polipropileno (PP)/borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM)/pó de pneus (SRT) sob tração e impacto usando a metodologia da superfície de resposta (MSR). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 1, p. 27-33, 2012. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/files/v22n1/v22n1a05.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2018.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 01-13, Jan. 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 04 nov. 2018.

CUCCHIARA, M. G.; BONSE, B. C. **Propriedades de PEAD contendo XLPE proveniente de revestimento de fios e cabos elétricos**. 2015. 40 f. Iniciação Científica (Engenharia de Materiais) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

DANIELETTO, J. R. B. **Manual de tubulações de polietileno e polipropileno: característica, dimensionamento e instalação**. São Paulo: Editora Linha Aberta, 2007

ELINOR. The Nylon Swish Blog. **The invention of nylon stockings**. 2018. Disponível em: <<https://thenylonswish.com/2018/01/26/the-invention-of-nylon-stockings/>>. Acesso em: 31 jul. 2018.

FARIAS, J. X. N.; SANSON, F. K.; CALUMBY, R. B. R. **Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM): propriedades, processamento e aplicações**. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/687.pdf>>. Acesso em: 05 de nov. 2018.

FONSECA, L. F. V.; BONSE, B. C. Incorporação de polietileno reticulado (XLPE) provenientes de revestimentos de fios e cabos elétricos em matriz de polietileno de baixa densidade. 2015. 26 f. Iniciação Científica (Engenharia de Materiais) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

FREITAS, R. S. **Efeito do teor e do tamanho de partícula do polietileno reticulado (XLPE) nas propriedades de engenharia de Polietileno de alta densidade (HDPE)**. 2017. 89 f. Mestrado em Engenharia Mecânica (materiais) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2017.

GORNI, A. A. Introdução aos plásticos. Antonio Gorni On Line. **Recursos básicos sobre plásticos e polímeros: introdução aos plásticos**. 2003. Disponível em: <<http://www.gorni.eng.br/textpol.html>>. Acesso em: 02 ago. 2018.

GOUTTEFARDE, R. M. **Mechanical Recycling of XLPE from cable production waste. Department of Materials and Manufacturing Technology**. Chalmers University Of Technology, 2009.

GULMINE, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura propriedades do XLPE**. 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. Editor-in-Chief Technology Seminars, Inc. Lutherville, Maryland. 4.ed., 2004

LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**, ASM International: Materials Park, 2003.

LEBLANC, J. L. **Filled Polymers: Science and Industrial Applications**. Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.

LEFTERI, C. **Materiais em Design: 112 materiais para design de produtos**. São Paulo: Blucher, 2017.

LEITE, V. C. M. **Efeito do tamanho de partícula de XLPE (polietileno reticulado) nas propriedades de PEAD (polietileno de alta densidade)**. 2017. 89 f. TCC (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2017.

LESKO, J. **Design Industrial: guia de materiais e fabricação**. 2ª ed. São Paulo: Blucher, 2012.

LISBÃO, A. S.. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EduFSCar, 2012.

LOKENSFARD, E. **Plásticos Industriais: teoria e aplicações**. 5ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

MEOLA, C. CARLOMAGNO, G. GIUSEPPE, G. **Encyclopedia of Chemical Processing**. Vol. 1, Chapter: Cross-Linked Polyethylene. Taylor & Francis. Editors: Sunggyu Lee, pp.577-588. Jan 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/271428396_Cross-Linked_Polyethylene>. Acesso em: 20 out. 2018.

MORAES, E. **Incorporação de polietileno reticulado em compósito de matriz polimérica termoplástica de PP/EPDM/Talco**. 2017. 118 f. TCC (Pós-Graduação em Materiais

Poliméricos) - Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental Mario Amato, São Bernardo do Campo, 2017.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

NEXANS BRASIL. **Soluções personalizadas de fios e cabos**. 2008. Disponível em: <https://www.nexans.com.br/SouthAmerica/2008/Comparing_pt_5.pdf>. Acesso em: 29 jun. 2018.

NUNES, E. C. D. LOPES, F. R. S. **Polímeros: conceitos estrutura molecular, classificação e propriedades**. 1 ed. São Paulo: Érica, 2014.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Proprieties, and applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.

Plastic Pipe and Fittings Association - PPFA. **History of PEX**. 2014. Disponível em: <<https://www.ppfahome.org/pep/historypep.aspx>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

PLÁSTICO INDUSTRIAL. São Paulo: Aranda Editora, ano 19, número 229, set. 2017. Disponível em: <<http://www.arandanet.com.br/assets/revistas/pi/2017/setembro/index.php>>. Acesso em: 30 set. 2018.

PLÁSTICO INDUSTRIAL. São Paulo: Aranda Editora, ano 20, número 240, ago. 2018. Disponível em: <<http://www.arandanet.com.br/assets/revistas/pi/2018/agosto/index.php>>. Acesso em: 08 ago. 2018.

PLÁSTICO INDUSTRIAL. São Paulo: Aranda Editora, ano 21, número 241, set. 2018. Disponível em: <<http://www.arandanet.com.br/assets/revistas/pi/2018/setembro/index.php>>. Acesso em: 28 set. 2018.

RABELLO, M.; De PAOLI, M. A. **Aditivção de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

ROMAN, A. **Polietileno PEBD: processos de transformação**. 2^a. ed. São Paulo: Érica, 1997.

ROSATO, D. V. **Rosato's plastics encyclopedia and dictionary**. Munich; Vienna; New York; Barcelona, Oxford: Hanser, 1993.

ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. **Reinforced plastics handbook**. 3rd ed. Oxford: Elsevier, 2004.

SILVA, L. M. R. **Resíduo de Polietileno Reticulado (XLPE) como modificador de impacto em polipropileno**. 2018. 132 f. Mestrado em Engenharia Mecânica (materiais) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais: introdução à ciência dos materiais para engenheiros**. 6ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SIMIPELLI, E. R.; SANTOS, P. A. **Plásticos de engenharia: principais tipos e sua moldagem por injeção**. São Paulo: Artliber Editora, 2010.

SOARES, A; FONSECA, A; SOUSA, B; CARVALHO, C; DELDUQUE, N. **Produção de Nylon**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Porto: 2010. 24 pág. Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/cd_2010_11/files/QUI610_relatorio.pdf>. Acesso em: 24 out. 2018.

SOARES, E. A. **Aplicativo revista Plástico Industrial**. Polímeros. PA6. Disponível em: <189.8.80.150:7023/pa6.html>. Acesso em: 01 jun. 2018.

SPECIALCHEM. **Polyethylene (PE) – Complete Guide**. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic#XLPE>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

SPERLING, L. H.. **Introduction to physical polymer science**. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

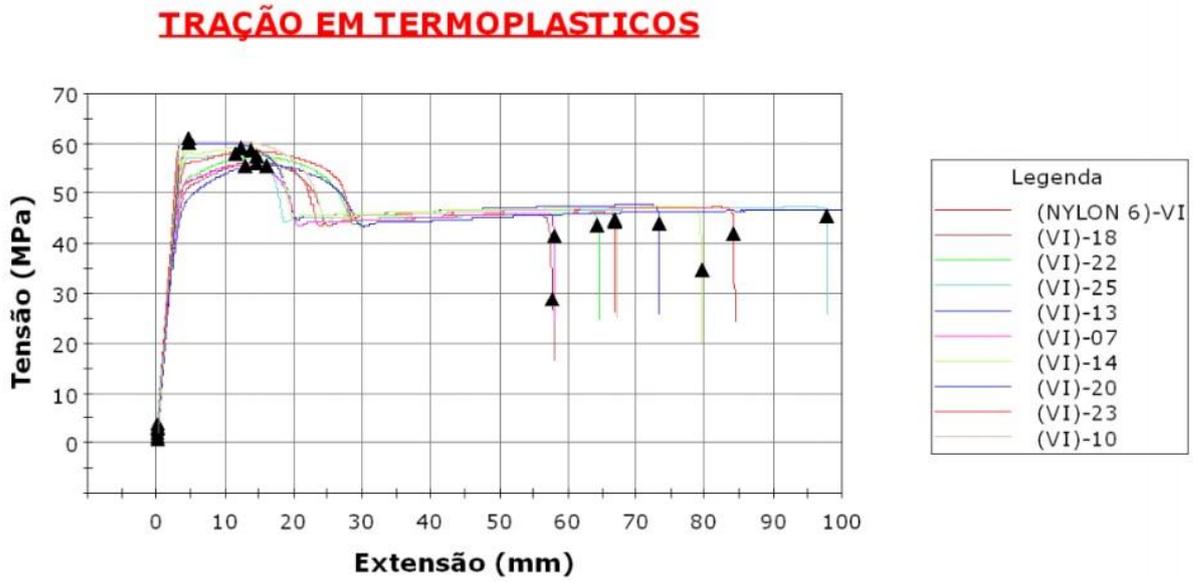
STRONG, A. B. **Plastics: Materials and Processing**, Brigham Young University, 1996.

TAMBOLI, S. M.; MHASKE, S. T.; KALE, D. D. Crosslinked polyethylene. **Indian Journal of Chemical Technology**. Mumbai, v.11, p.853-864, Nov. 2004.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

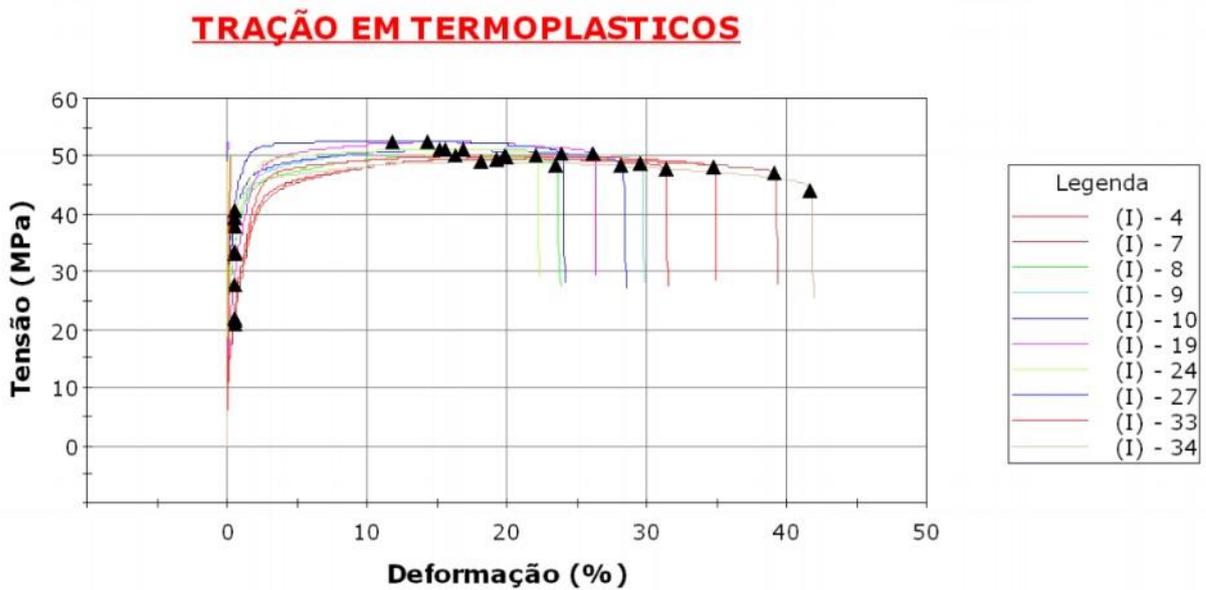
APÊNDICE A – CURVAS DO ENSAIO DE TRAÇÃO

Figura 57 – Curva de ensaio de tração da formulação 0/0



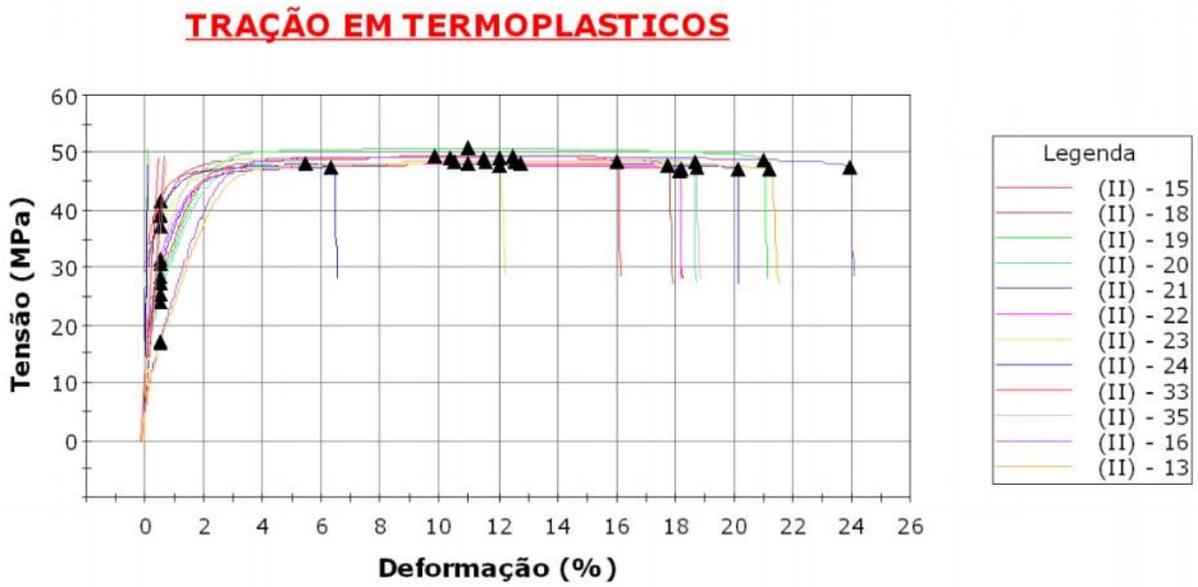
Fonte: Autor

Figura 58 – Curva de ensaio de tração da formulação 5/2



Fonte: Autor

Figura 59 – Curva de ensaio de tração da formulação 5/6



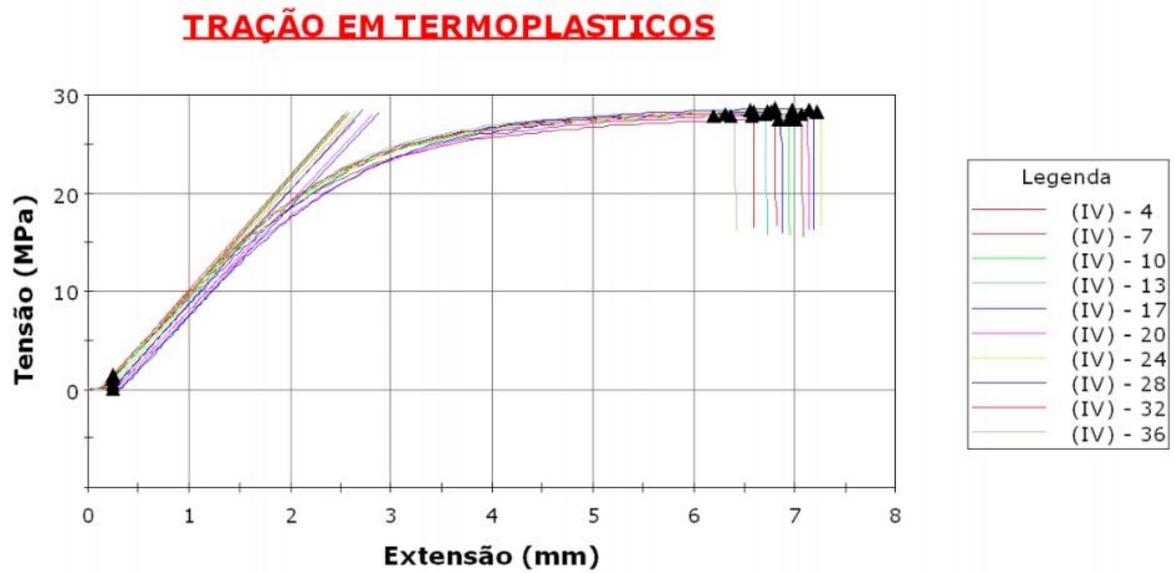
Fonte: Autor

Figura 60 – Curva de ensaio de tração da formulação 15/4



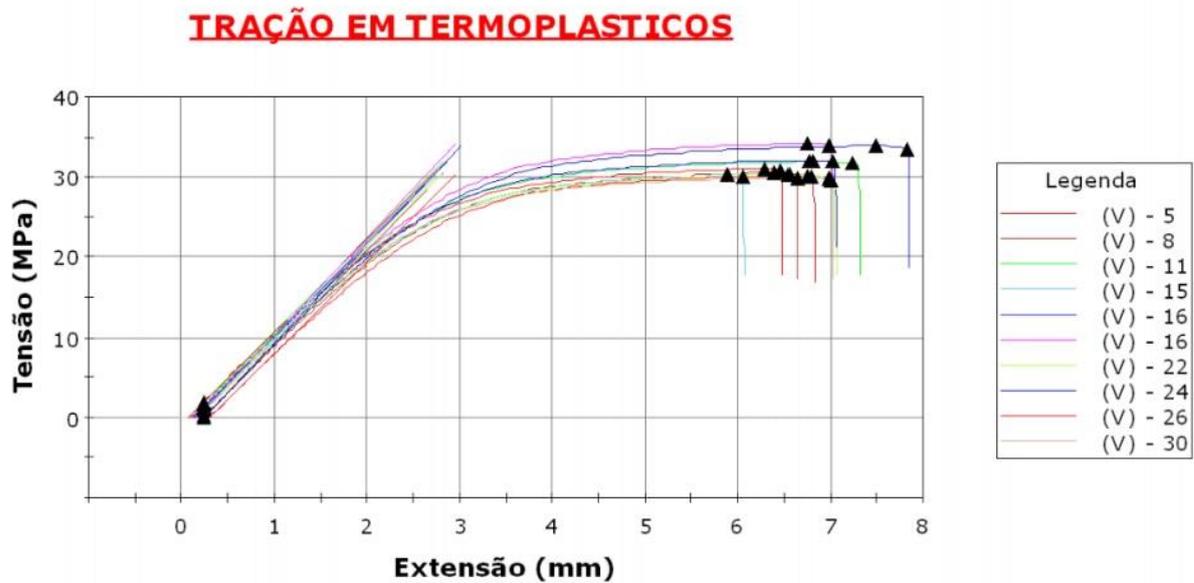
Fonte: Autor

Figura 61 – Curva de ensaio de tração da formulação 25/2



Fonte: Autor

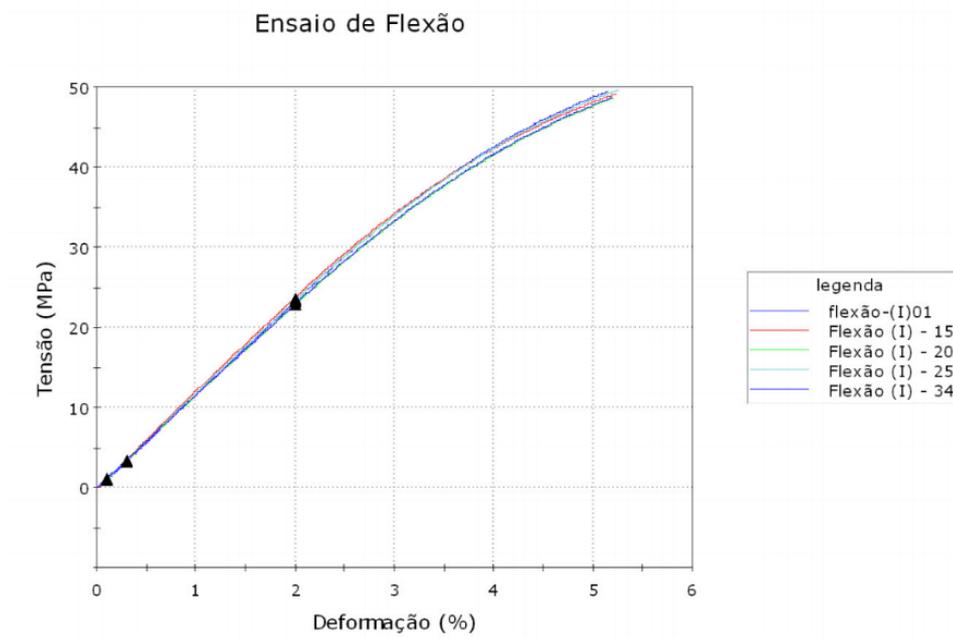
Figura 62 – Curva de ensaio de tração da formulação 25/6



Fonte: Autor

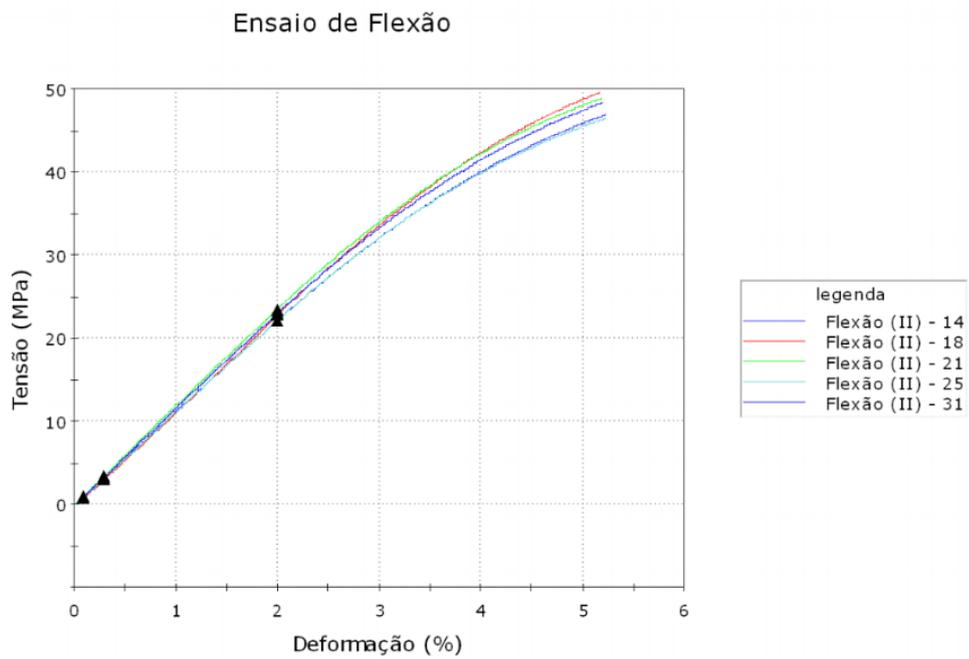
APÊNDICE B – CURVAS DO ENSAIO DE FLEXÃO

Figura 63 – Curva de ensaio de flexão da formulação 5/2



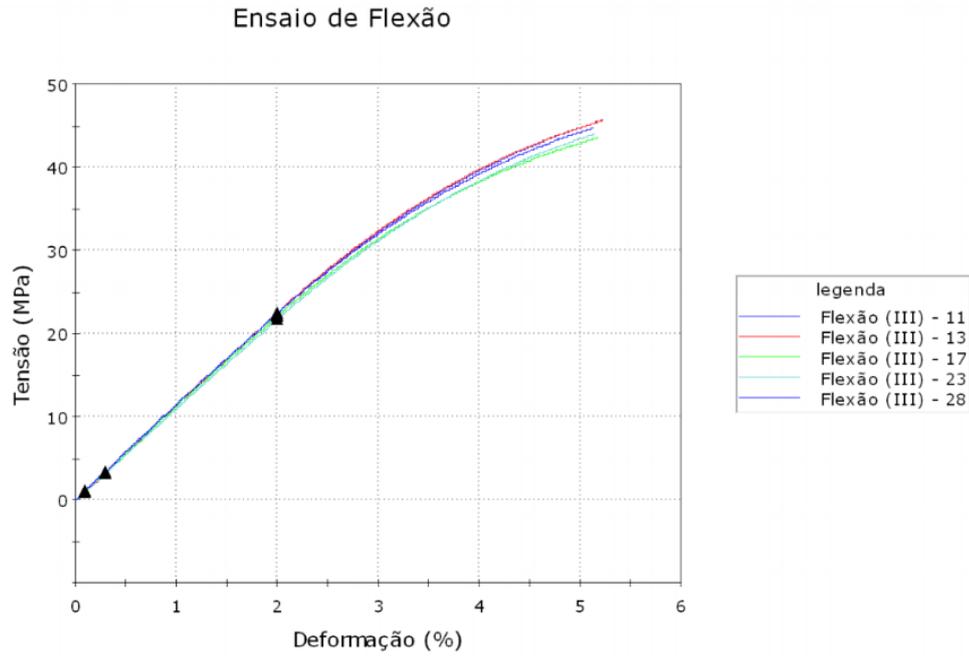
Fonte: Autor

Figura 64 – Curva de ensaio de flexão da formulação 5/6



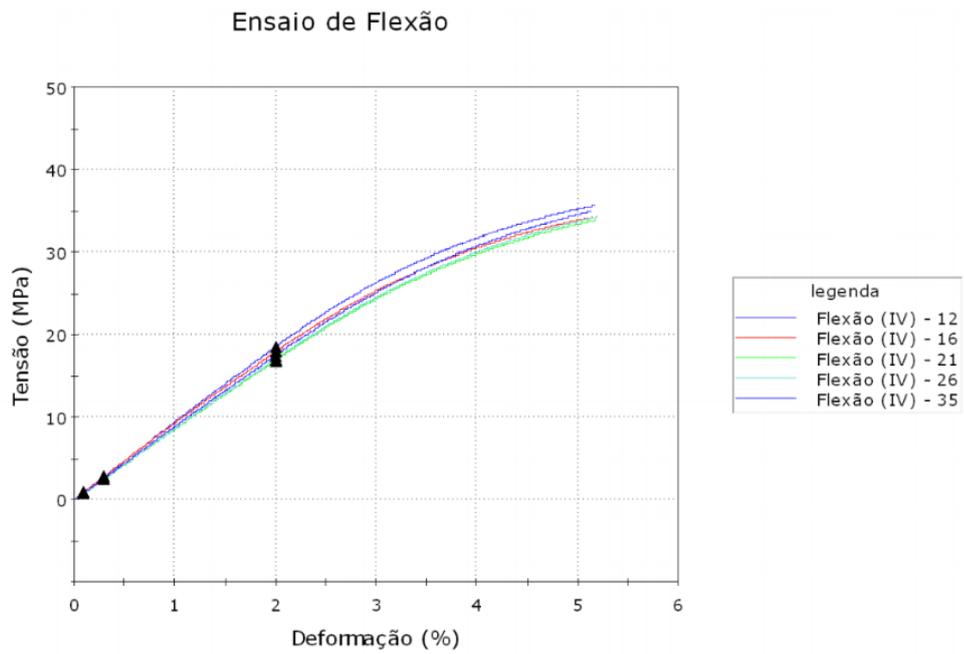
Fonte: Autor

Figura 65 – Curva de ensaio de flexão da formulação 15/4



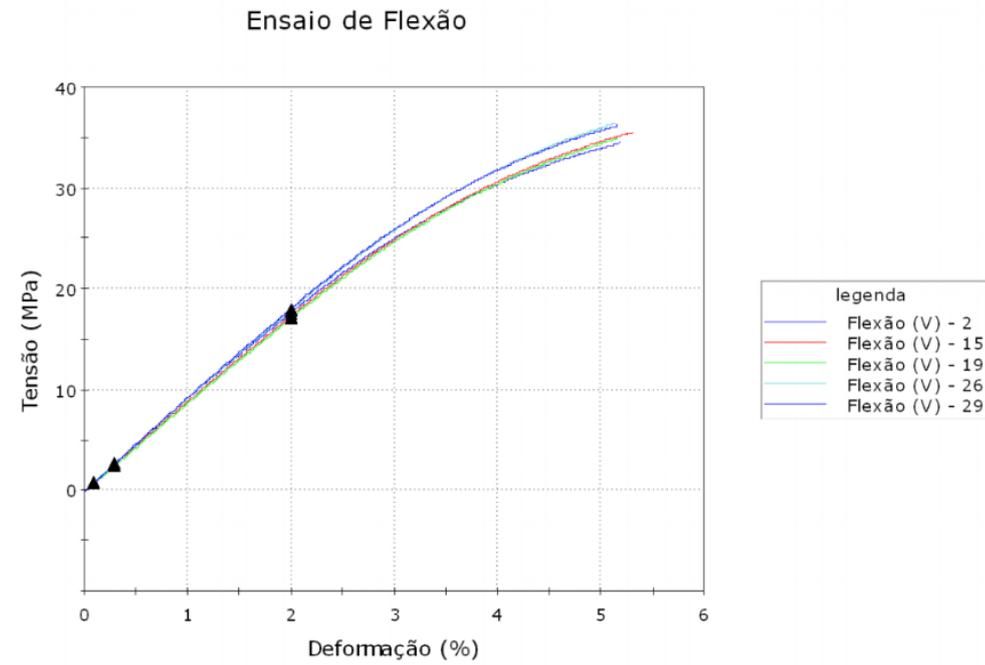
Fonte: Autor

Figura 66 – Curva de ensaio de flexão da formulação 25/2



Fonte: Autor

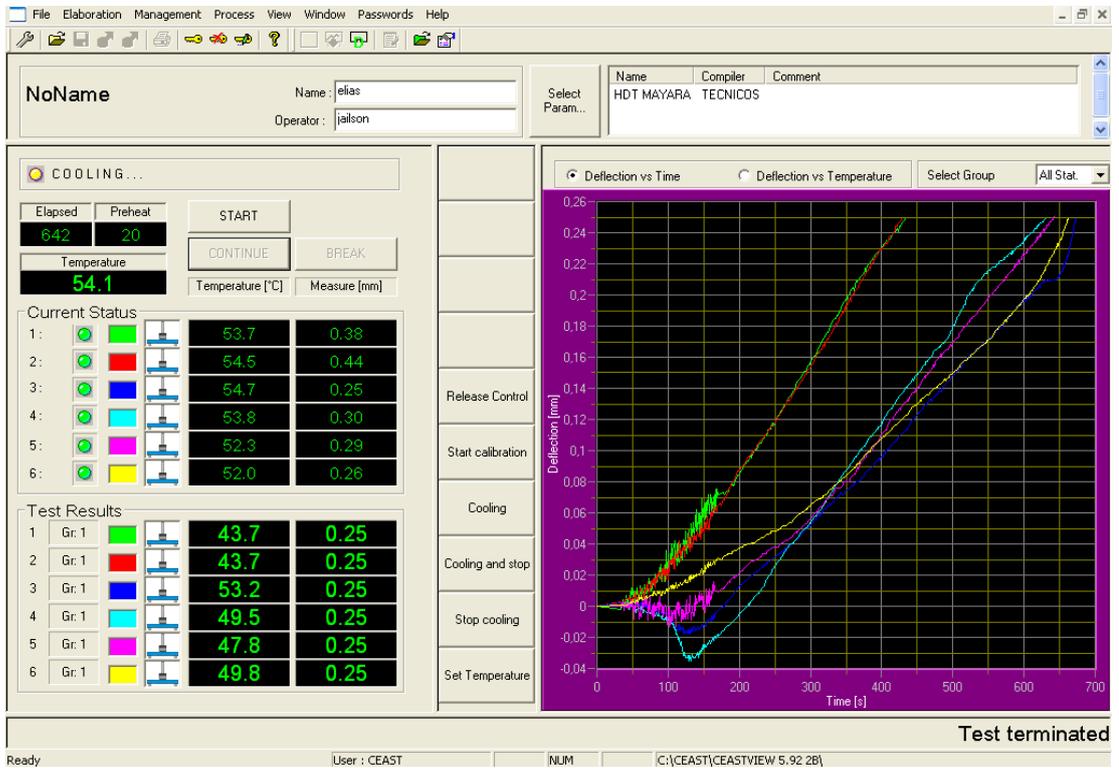
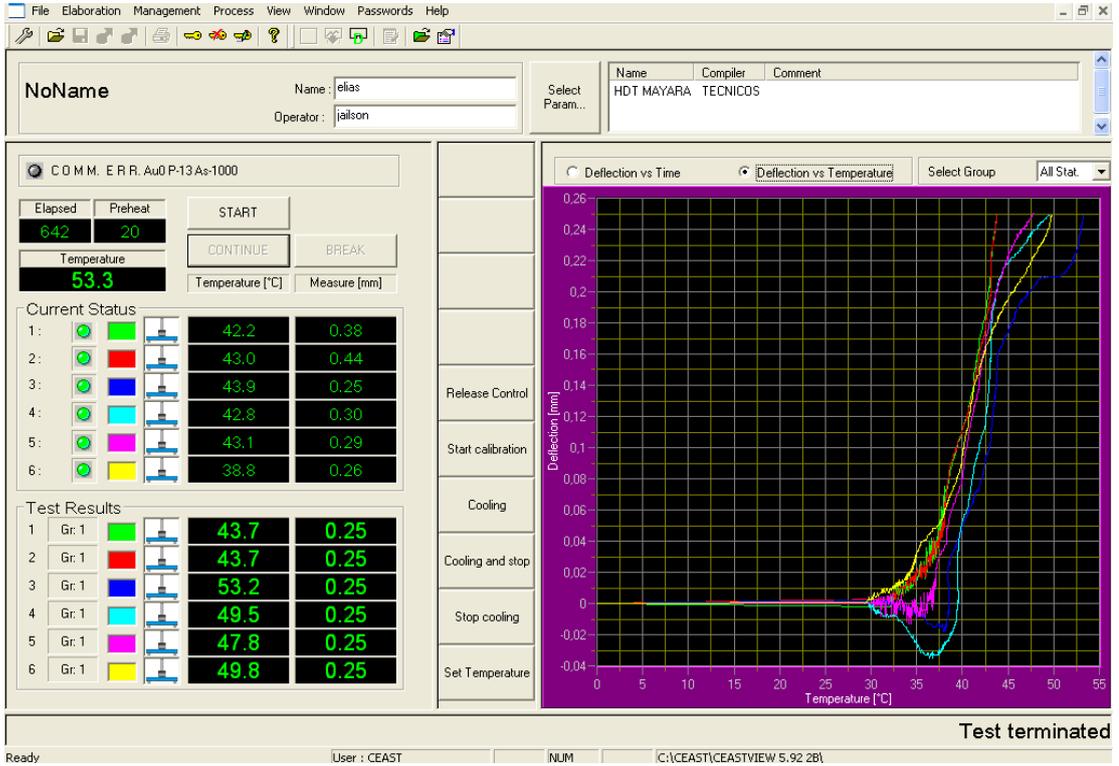
Figura 67 – Curva de ensaio de flexão da formulação 25/6



Fonte: Autor

APÊNDICE C – CURVAS DO ENSAIO DE HDT

Figura 68 – Curvas do primeiro ensaio de deflexão térmica



Fonte: Autor

Figura 69 – Curvas do segundo ensaio de deflexão térmica

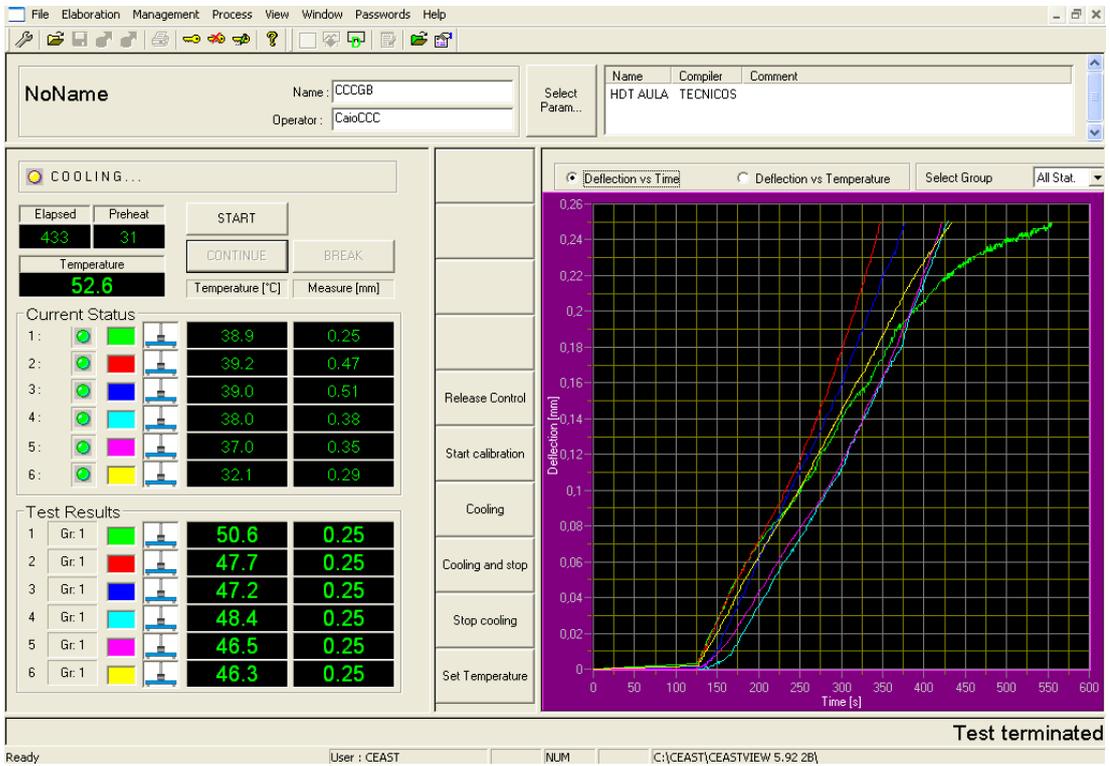
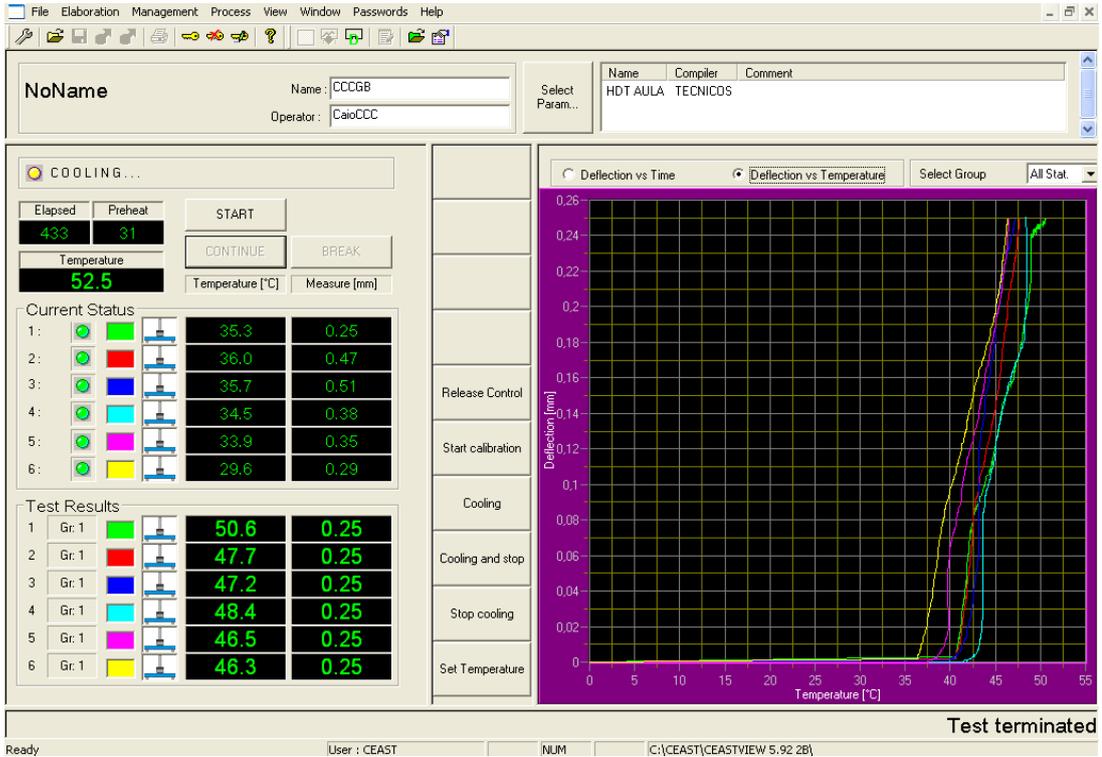
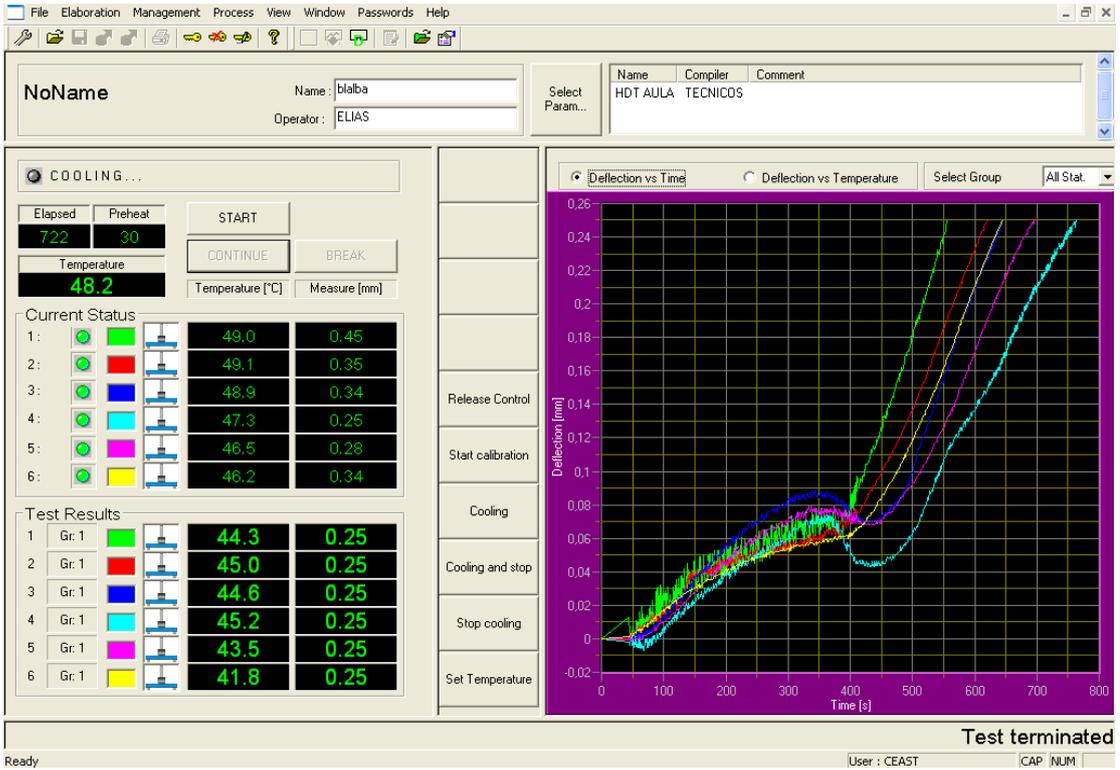
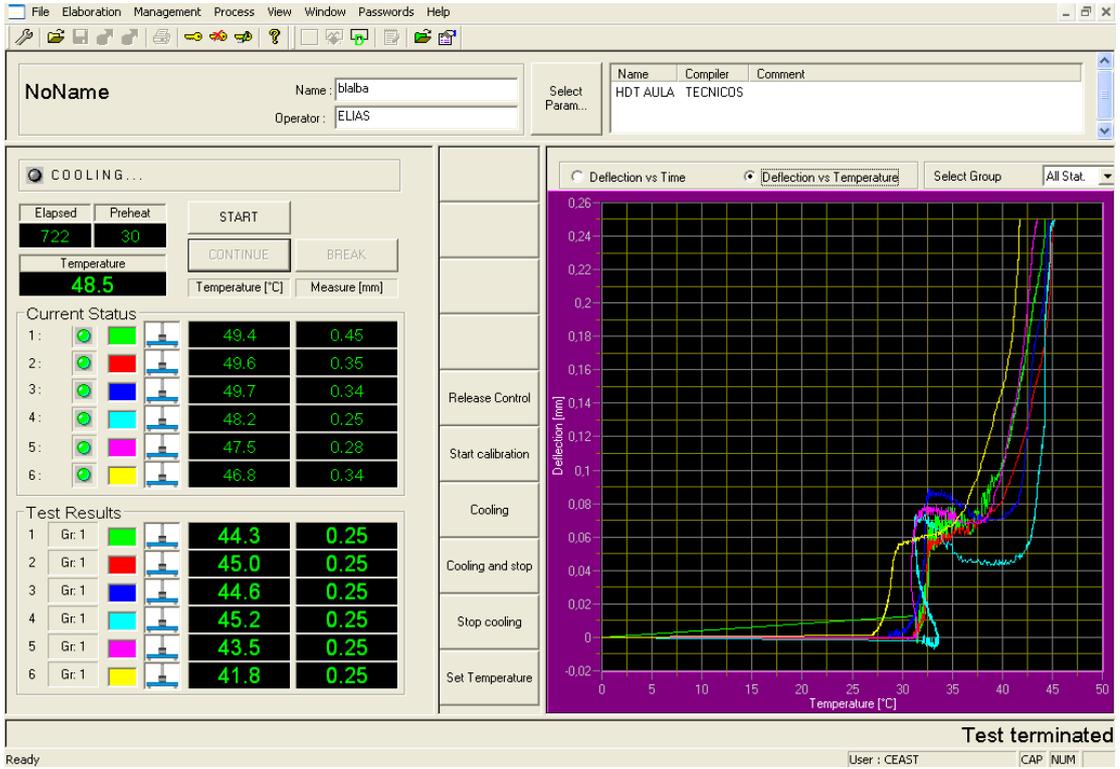


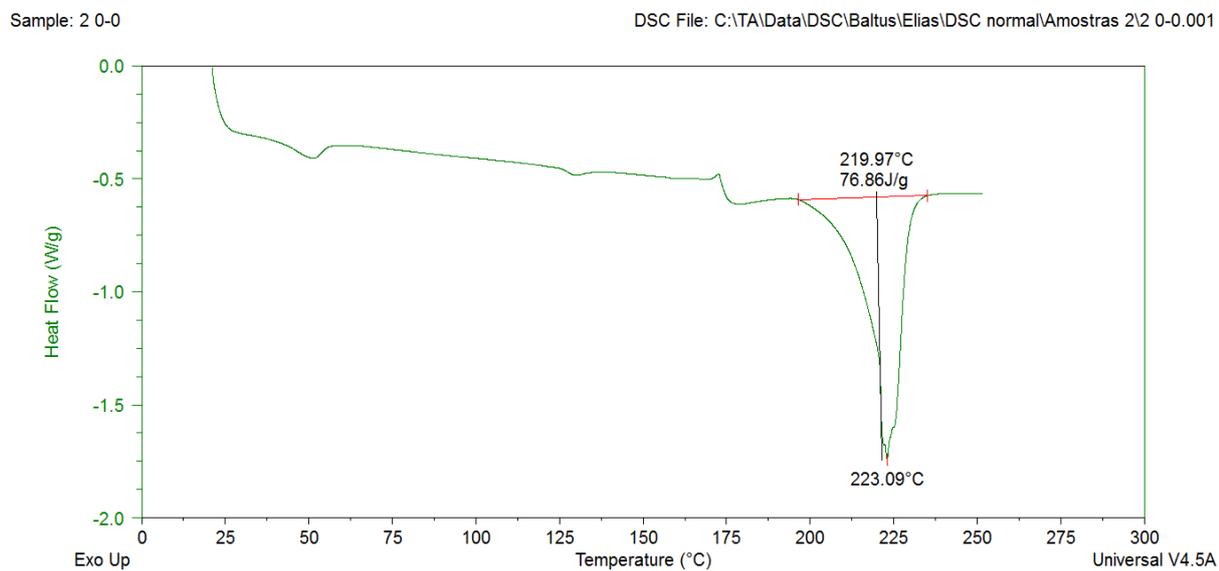
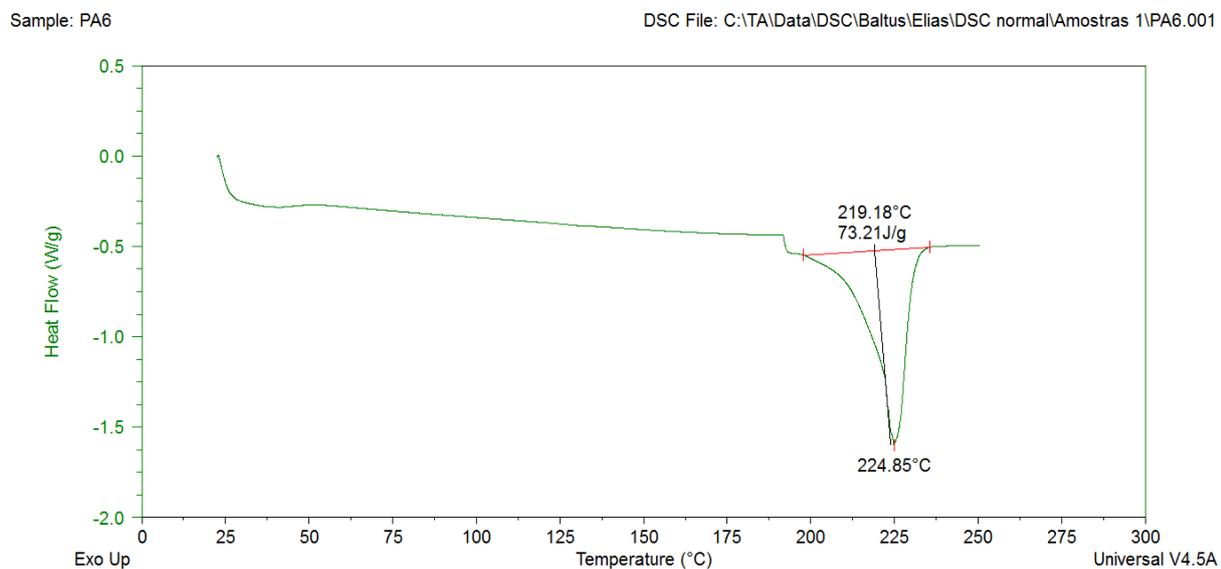
Figura 70 – Curvas do terceiro ensaio de deflexão térmica



Fonte: Autor

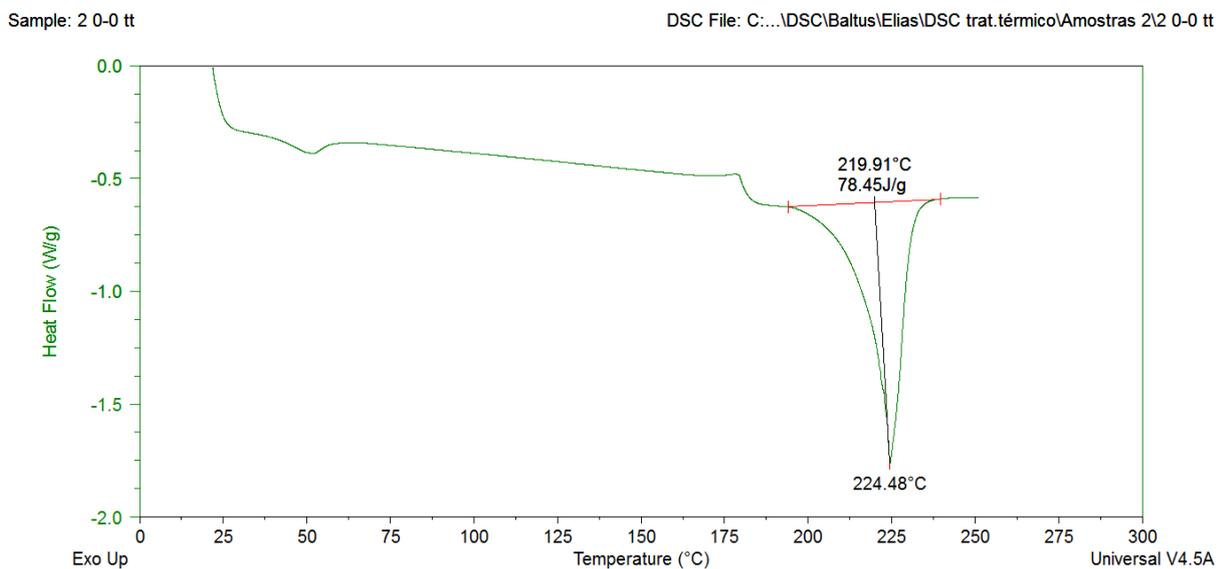
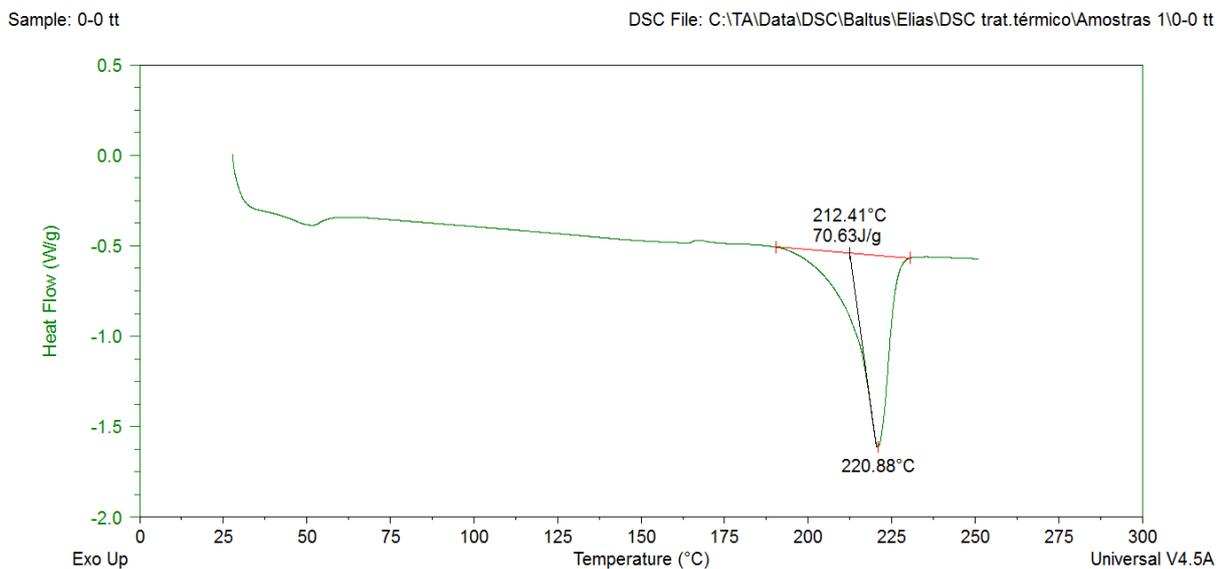
APÊNDICE D – CURVAS DO ENSAIO DE DSC

Figura 71 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 0/0



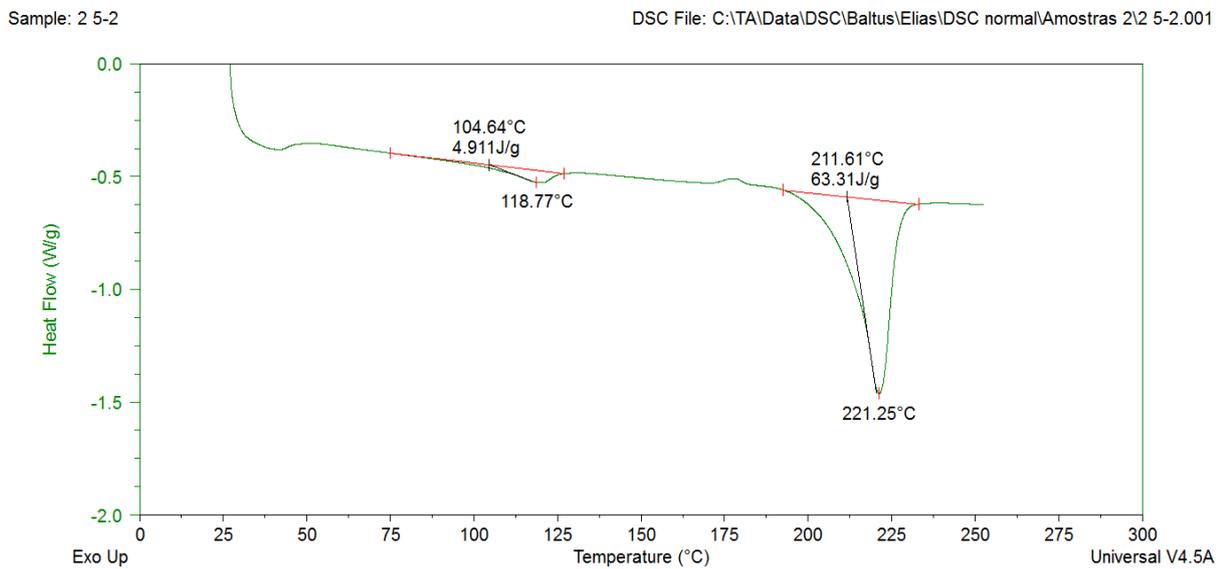
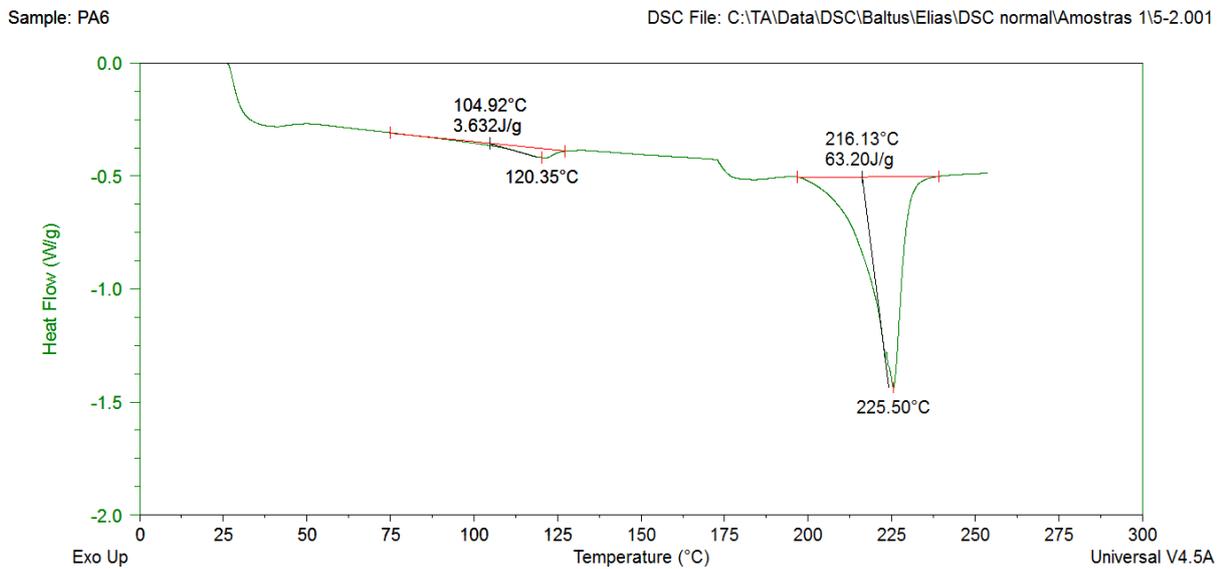
Fonte: Autor

Figura 72 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 0/0 com tratamento térmico



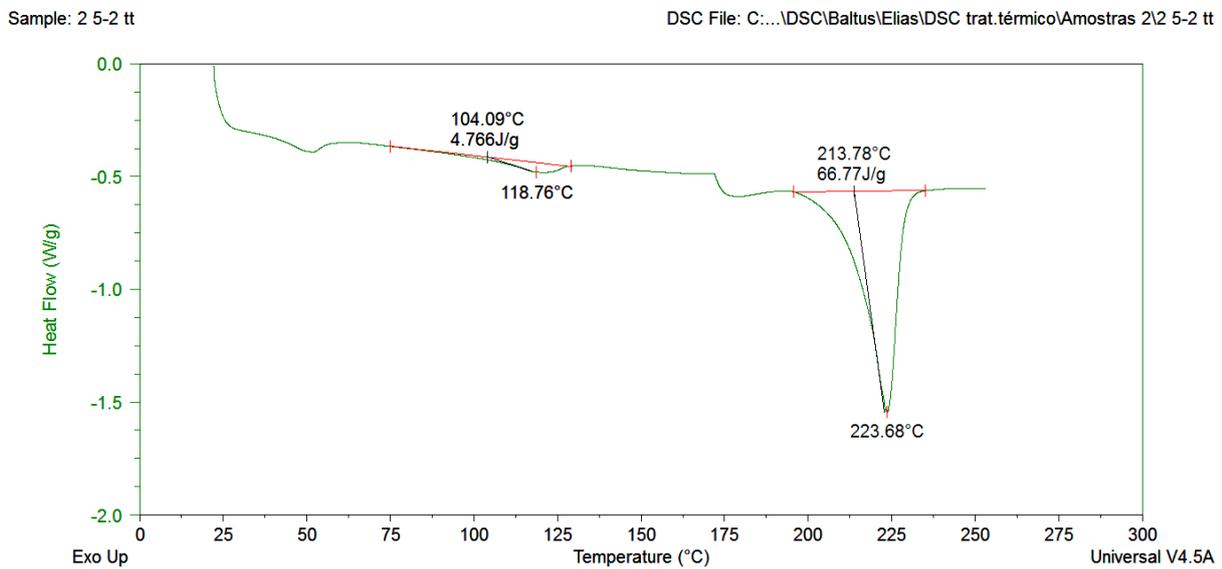
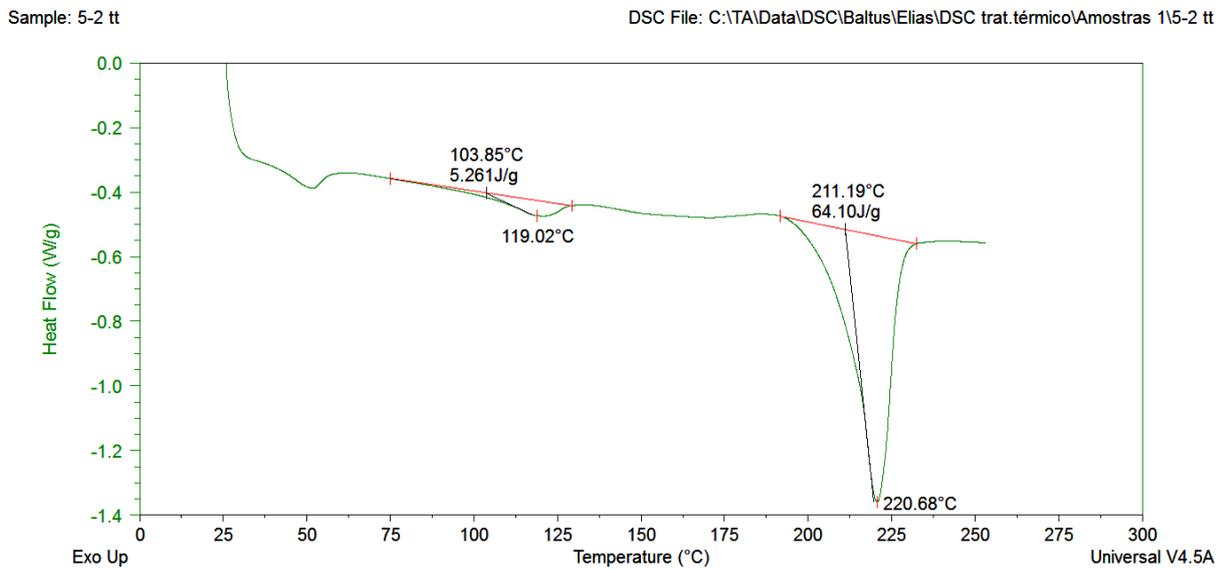
Fonte: Autor

Figura 73 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/2



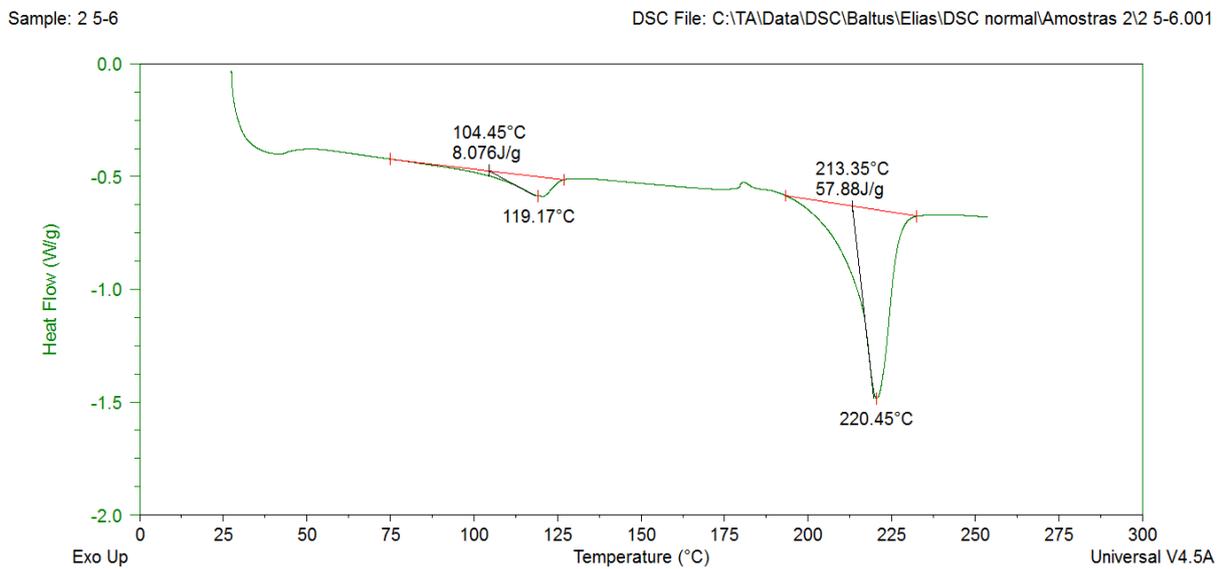
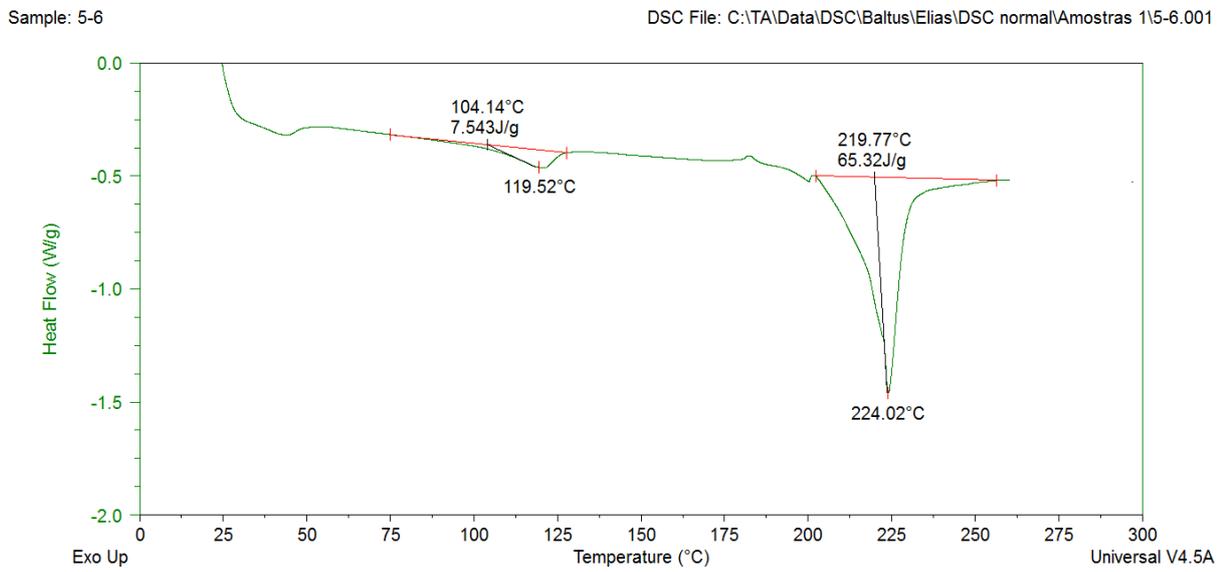
Fonte: Autor

Figura 74 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/2 com tratamento térmico



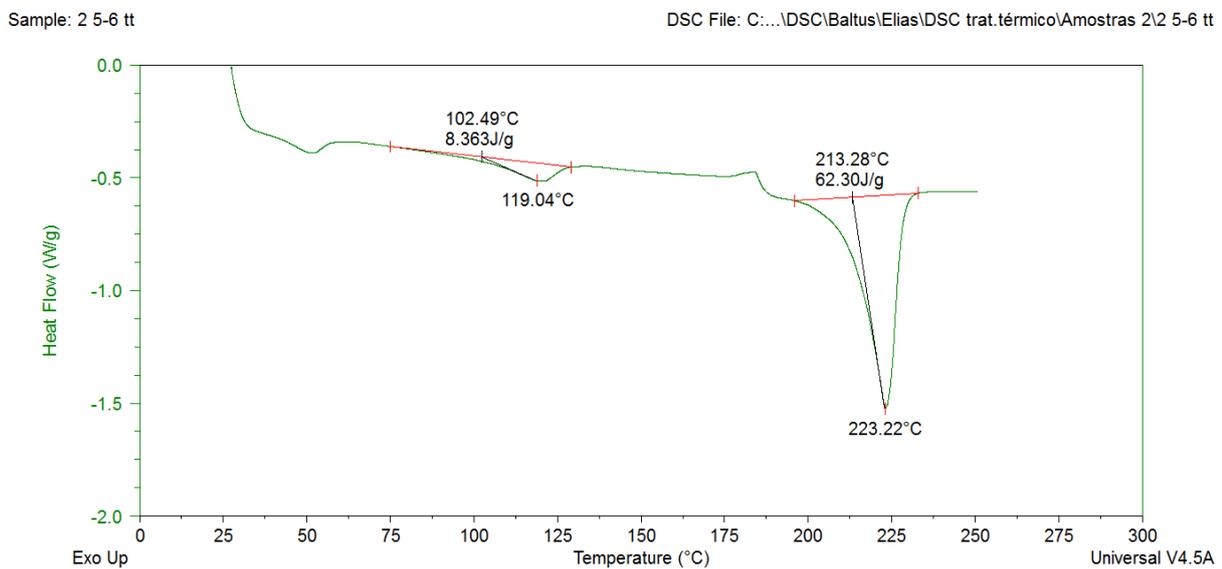
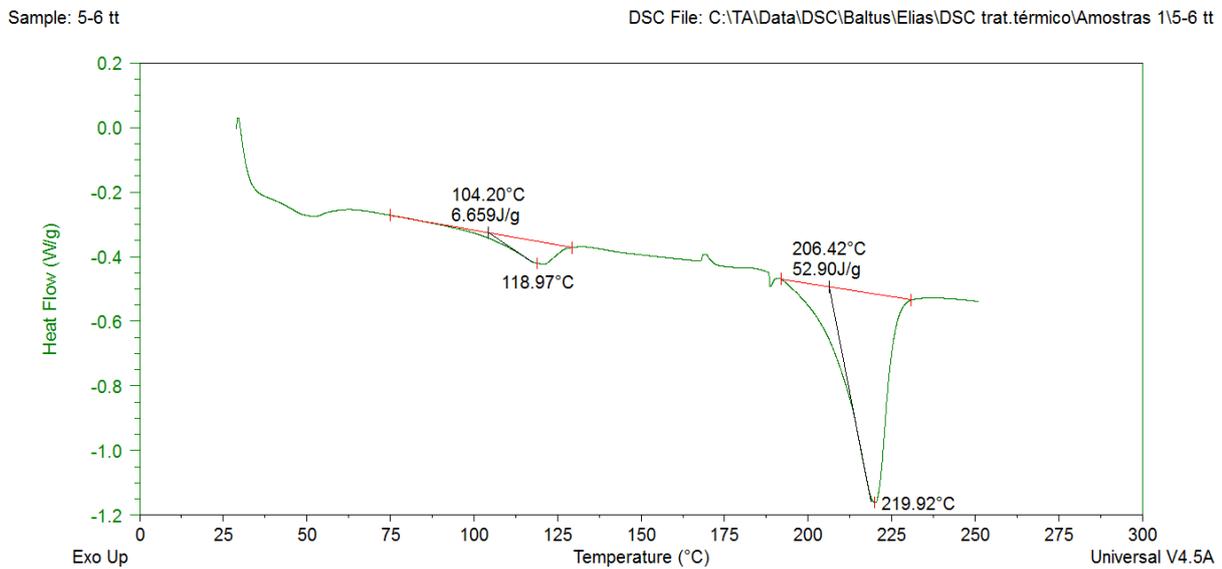
Fonte: Autor

Figura 75 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/6



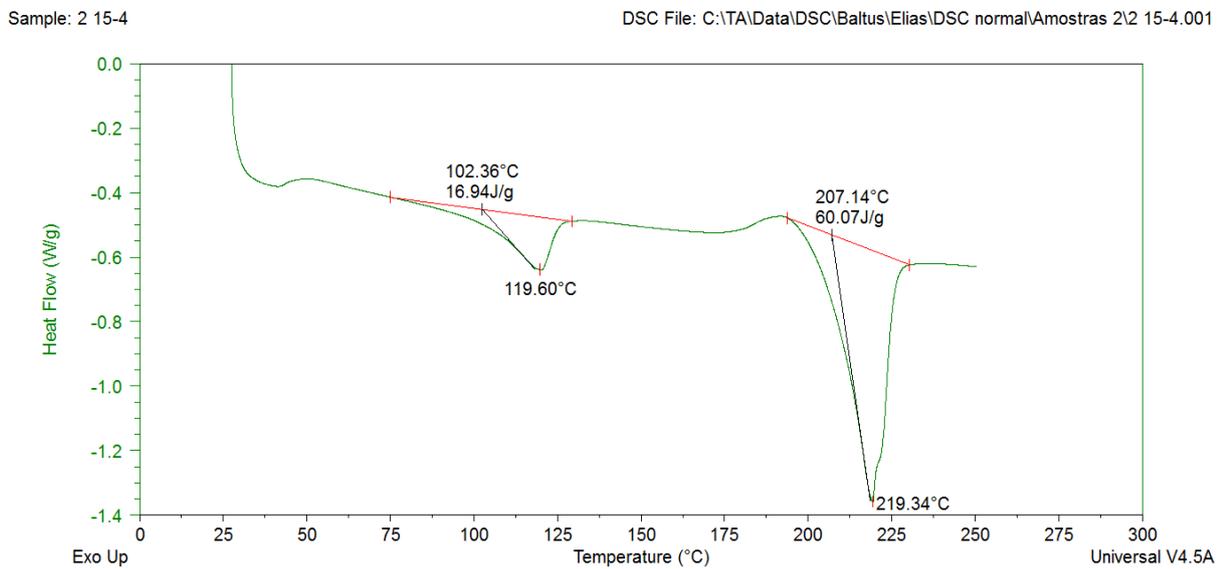
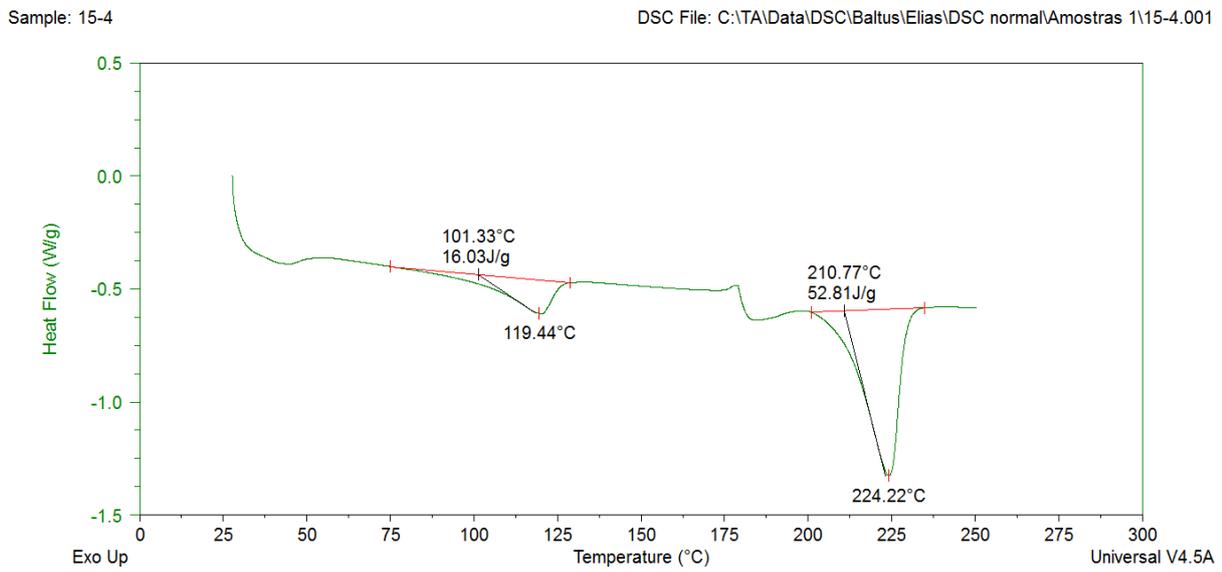
Fonte: Autor

Figura 76 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 5/6 com tratamento térmico



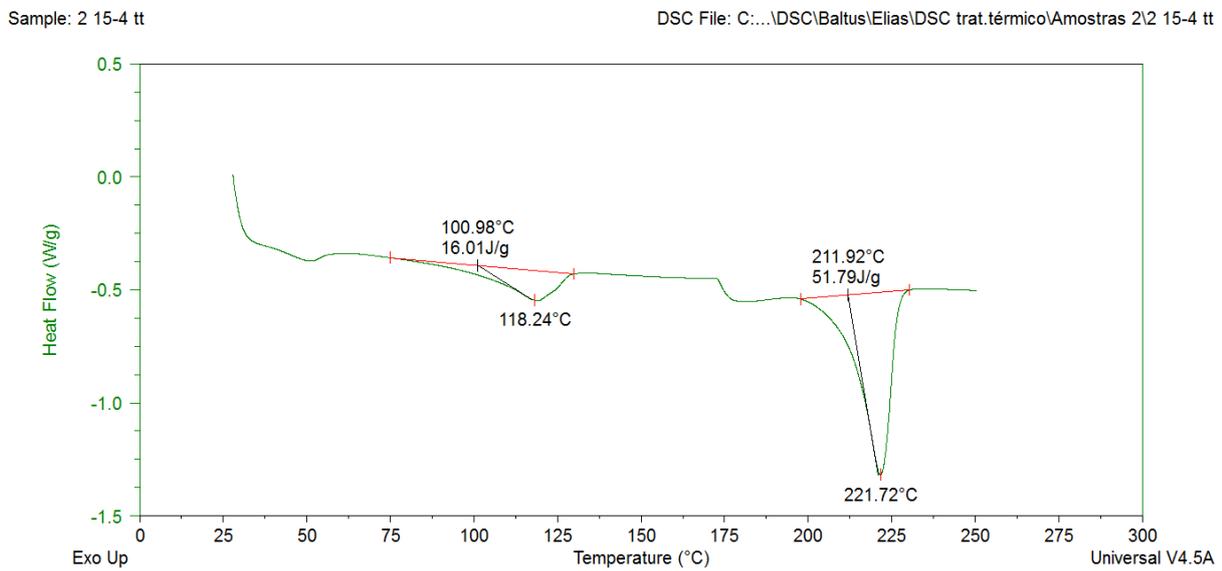
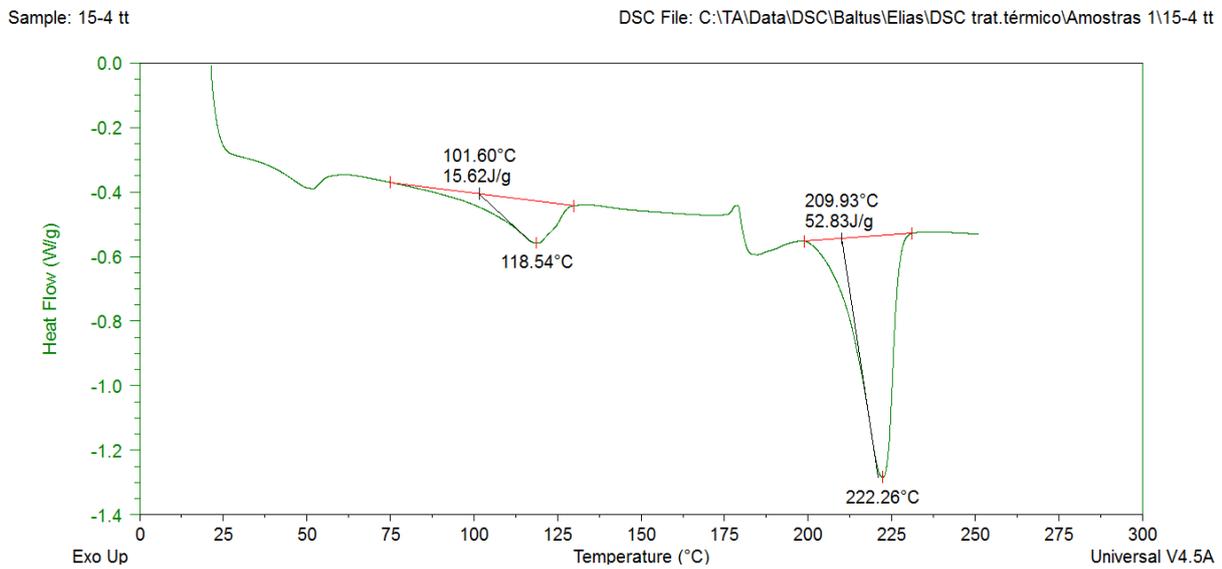
Fonte: Autor

Figura 77 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 15/4



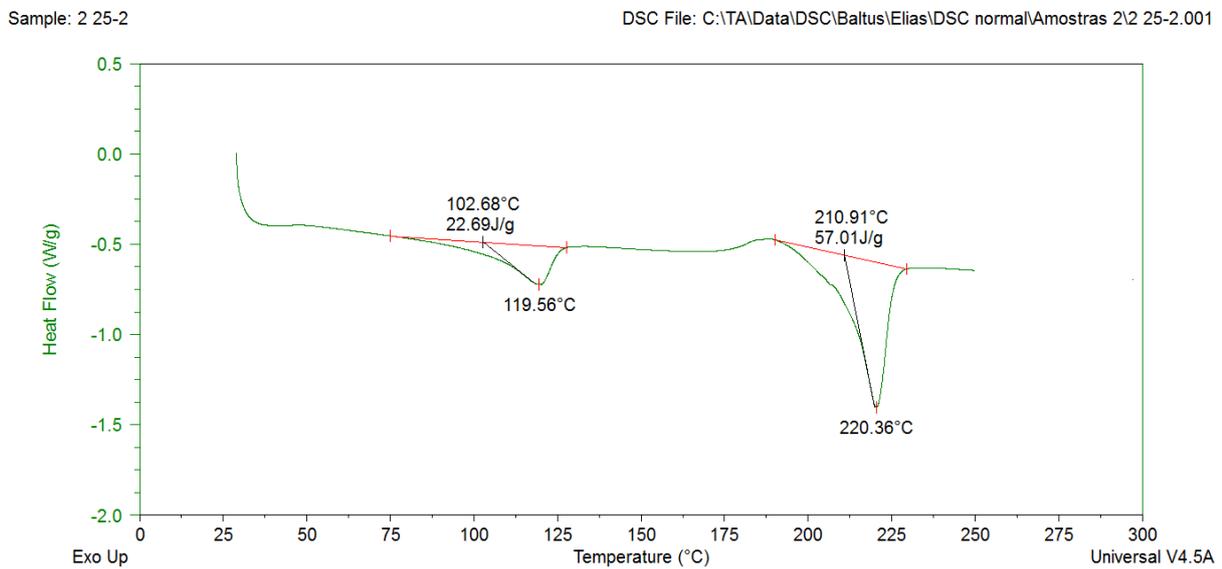
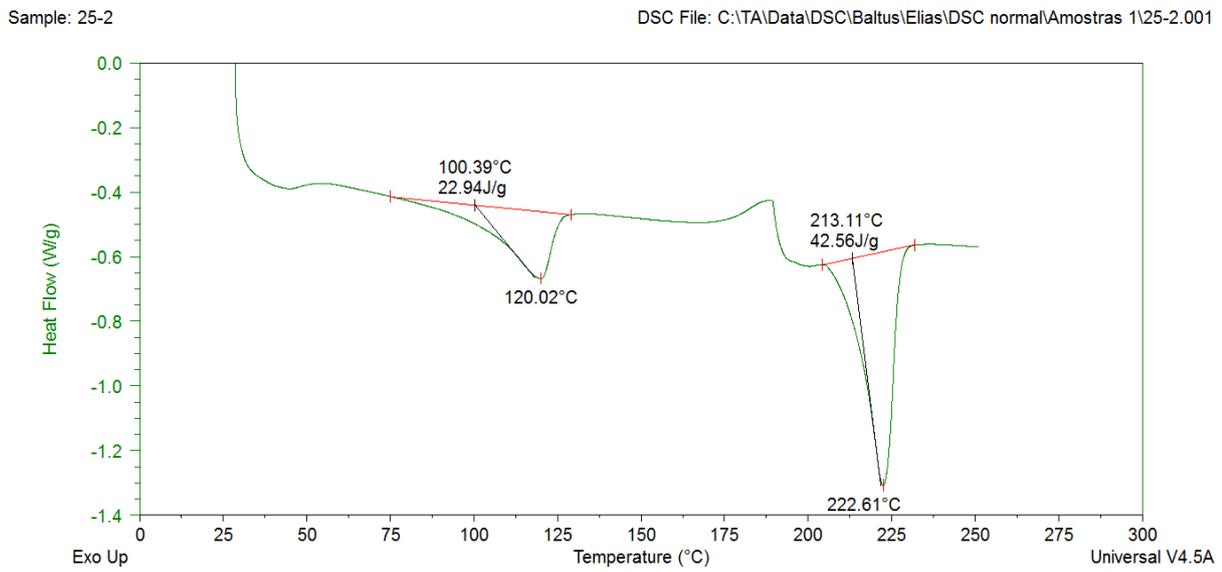
Fonte: Autor

Figura 78 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 15/4 com tratamento térmico



Fonte: Autor

Figura 79 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/2

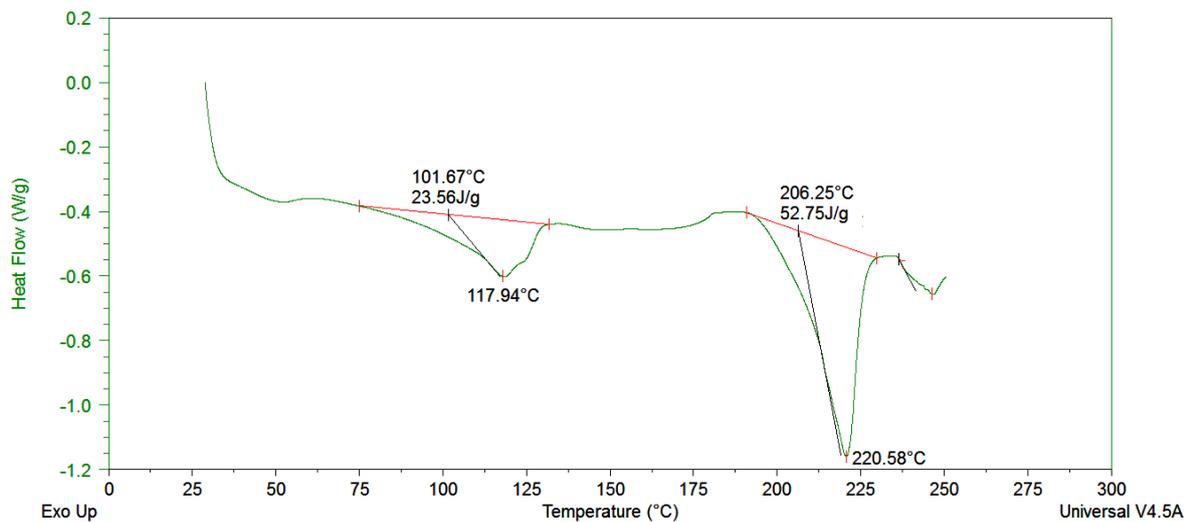


Fonte: Autor

Figura 80 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/2 com tratamento térmico

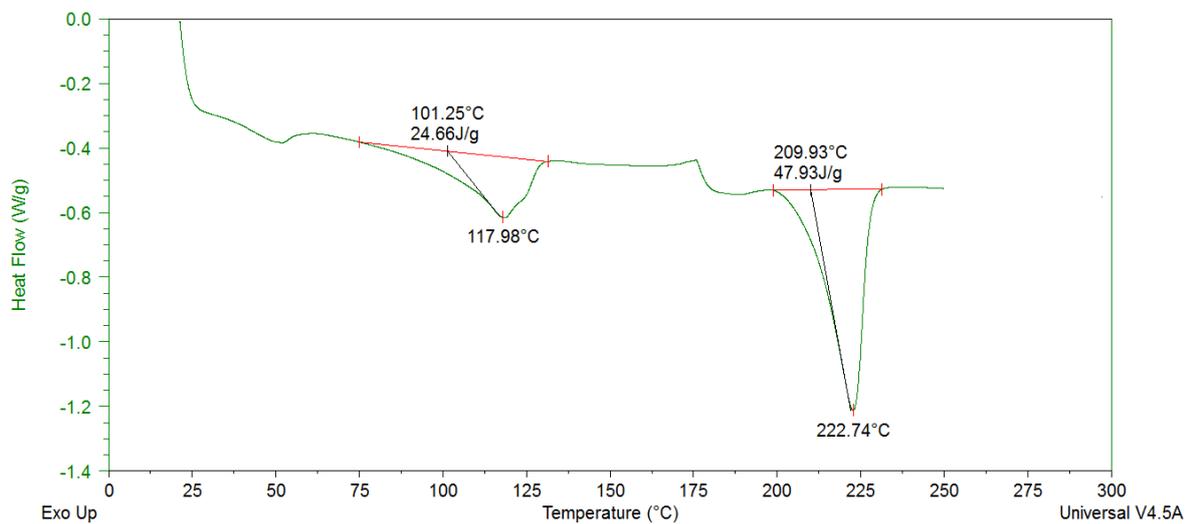
Sample: 25-2 tt

DSC File: C:\TA\Data\DSC\Baltus\Elias\DSC trat.térmico\Amostras 1\25-2 tt



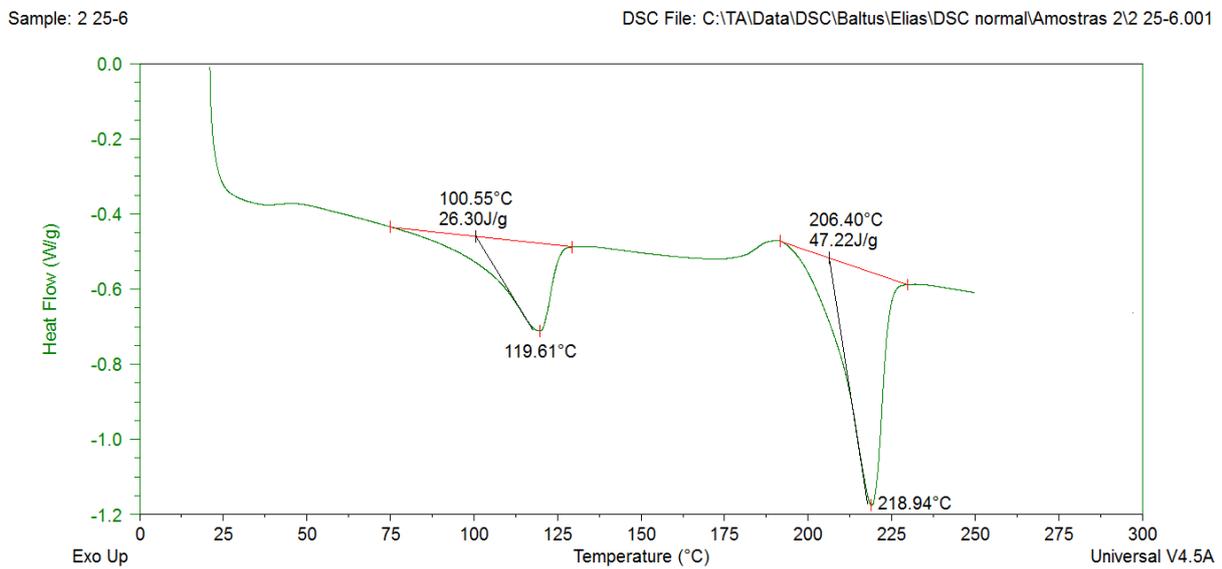
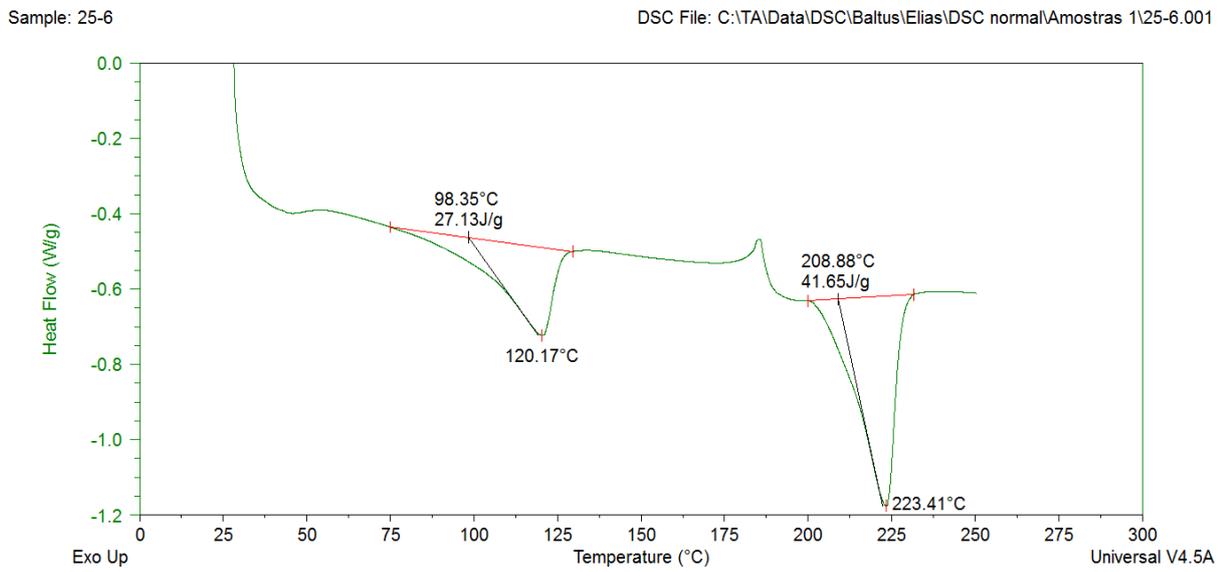
Sample: 2 25-2 tt

DSC File: C:\...DSC\Baltus\Elias\DSC trat.térmico\Amostras 2\2 25-2 tt



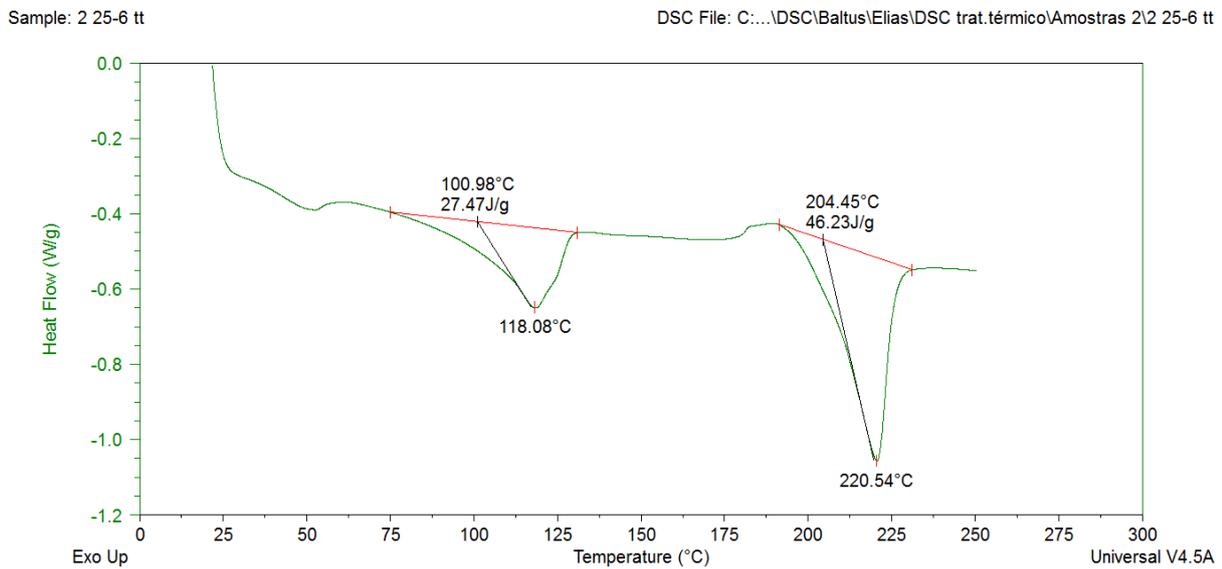
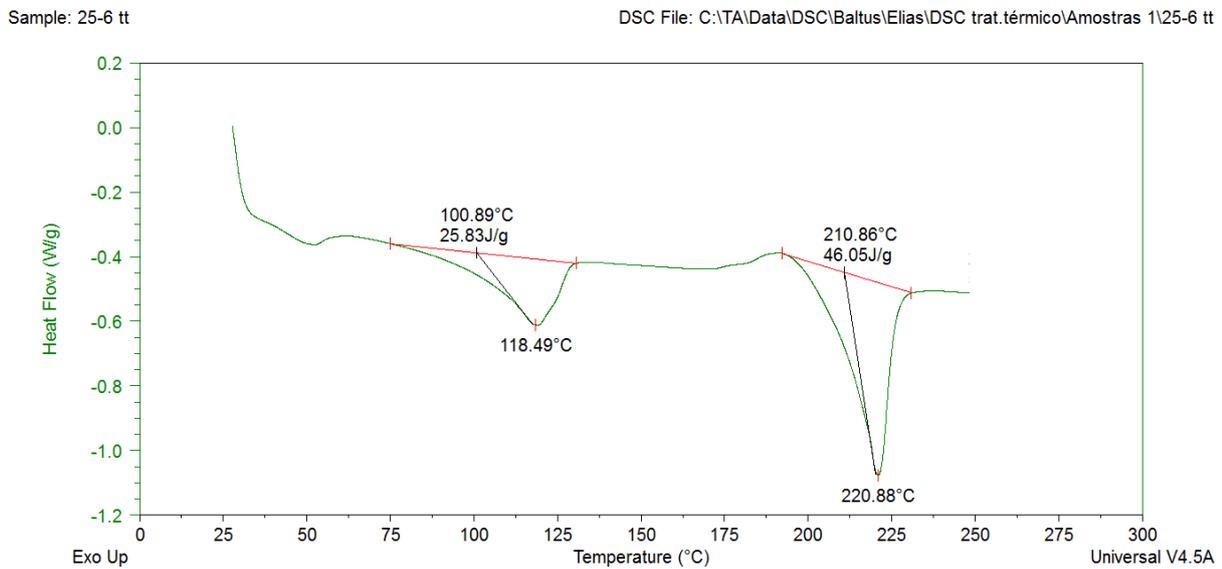
Fonte: Autor

Figura 81 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/6



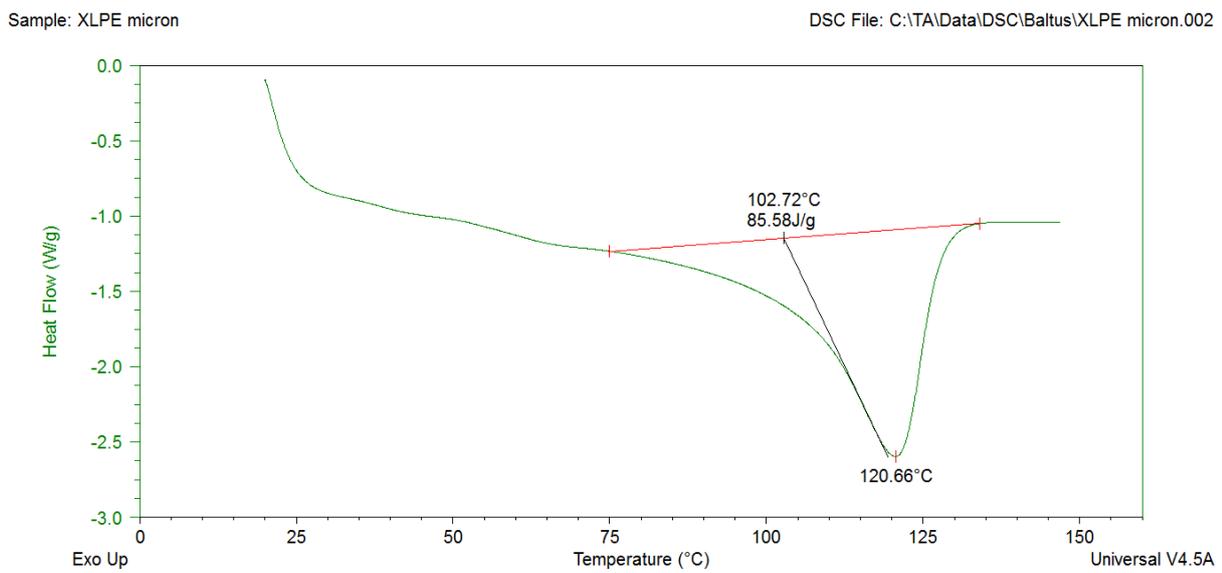
Fonte: Autor

Figura 82 – Curvas de ensaio de DSC: formulação 25/6 com tratamento térmico



Fonte: Autor

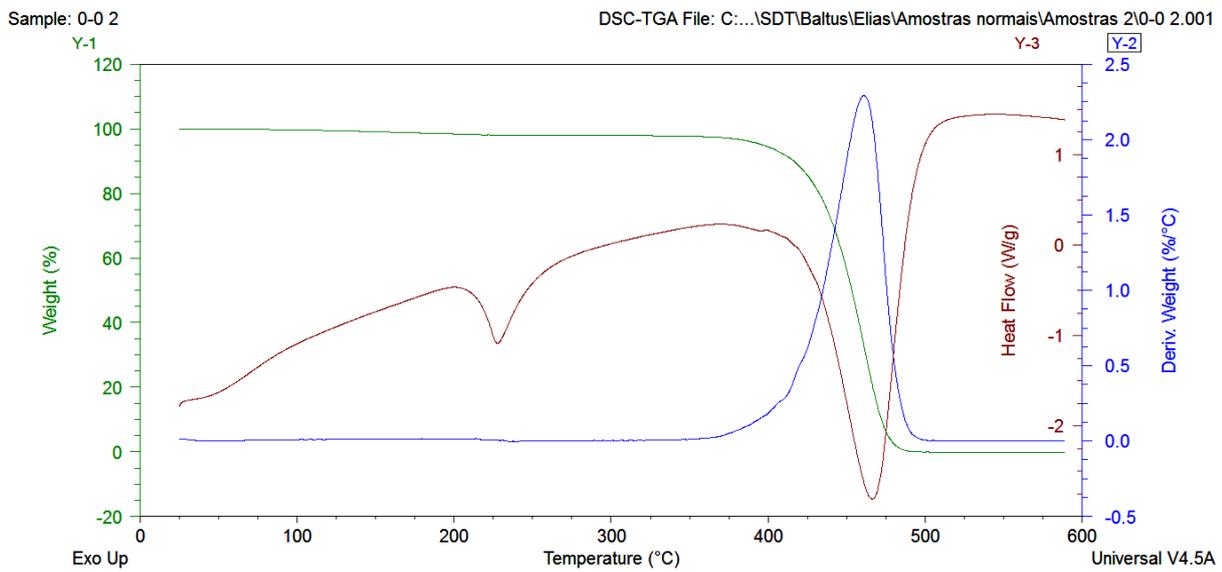
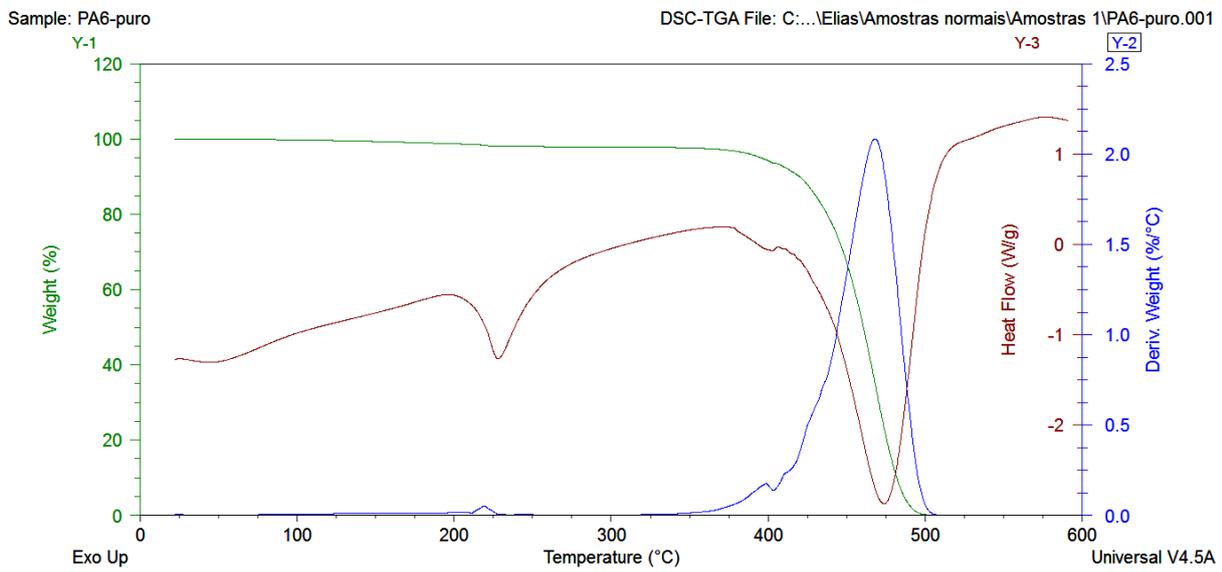
Figura 83 – Curva de ensaio de DSC do XLPE



Fonte: Autor

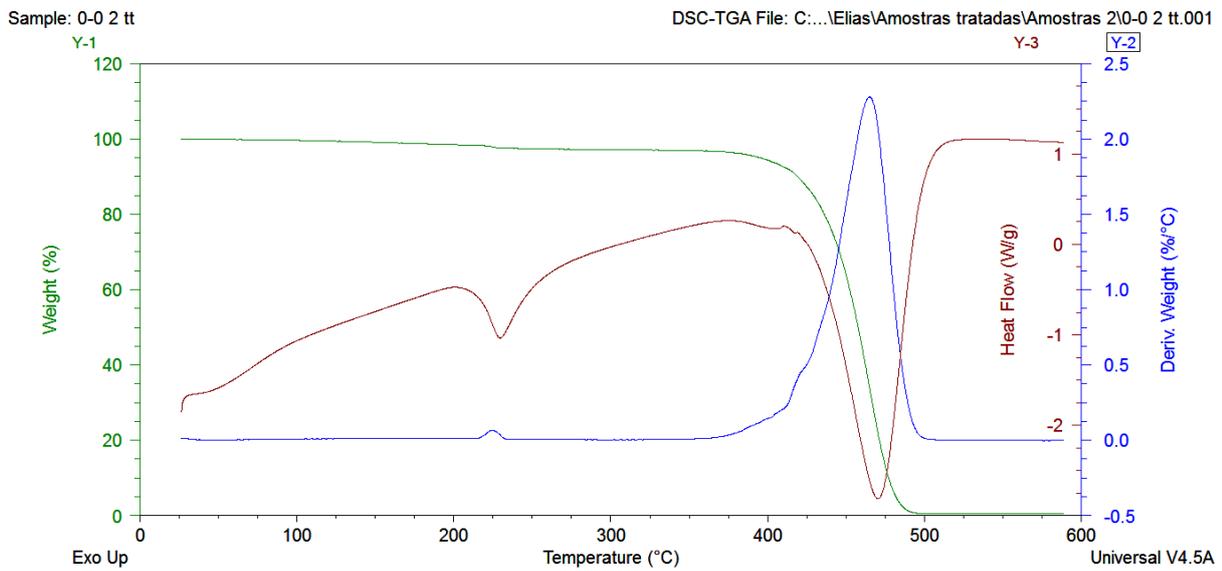
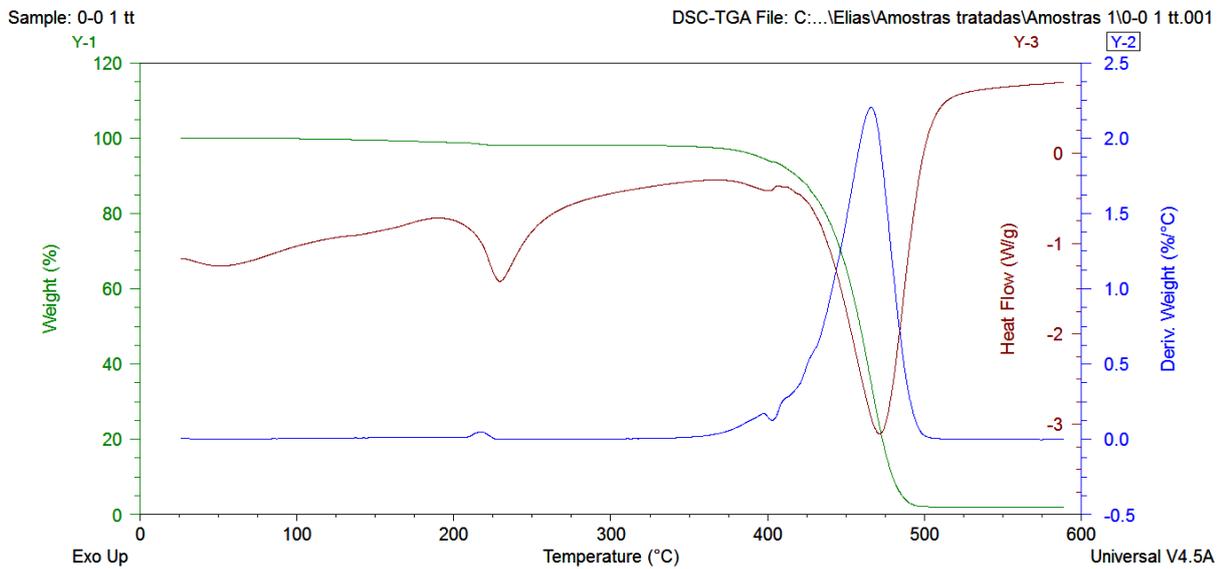
APÊNDICE E – CURVAS DO ENSAIO DE TGA

Figura 84 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 0/0



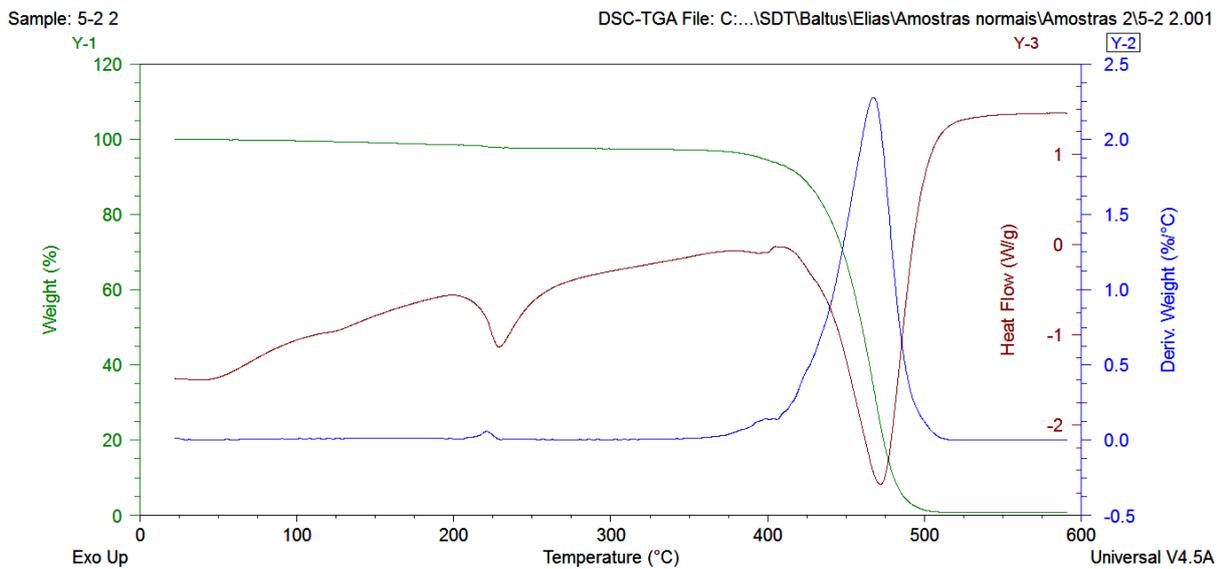
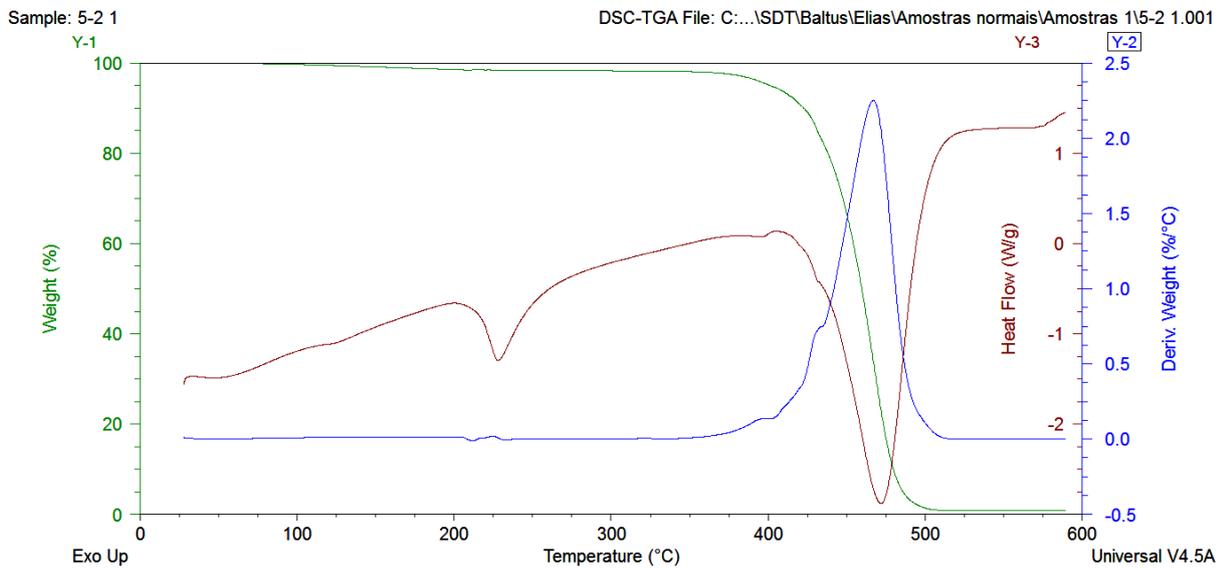
Fonte: Autor

Figura 85 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 0/0 com tratamento térmico



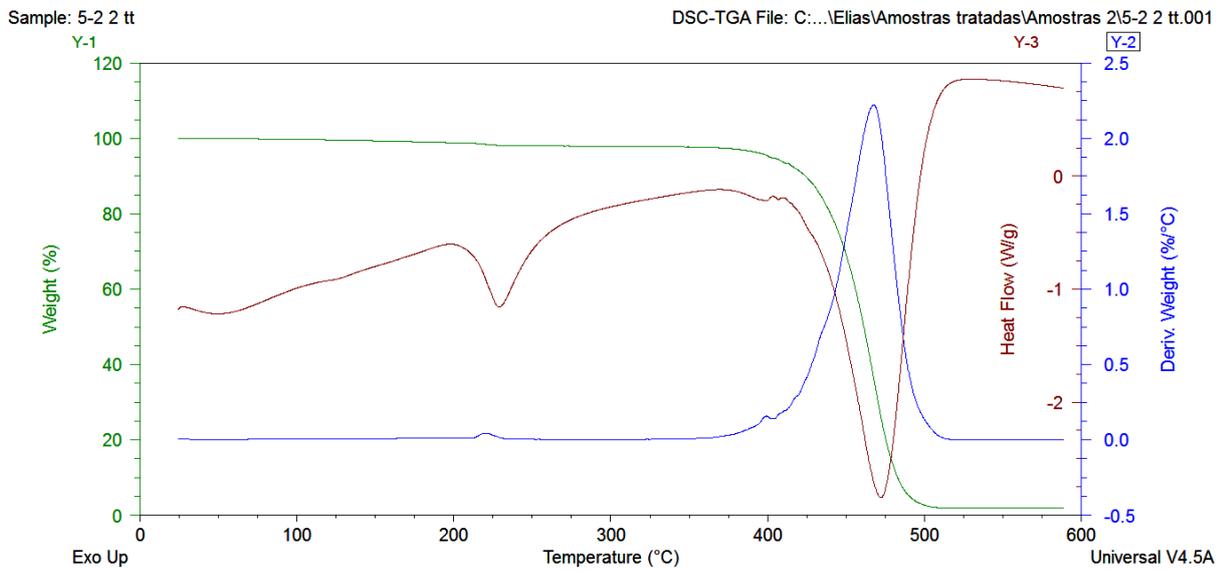
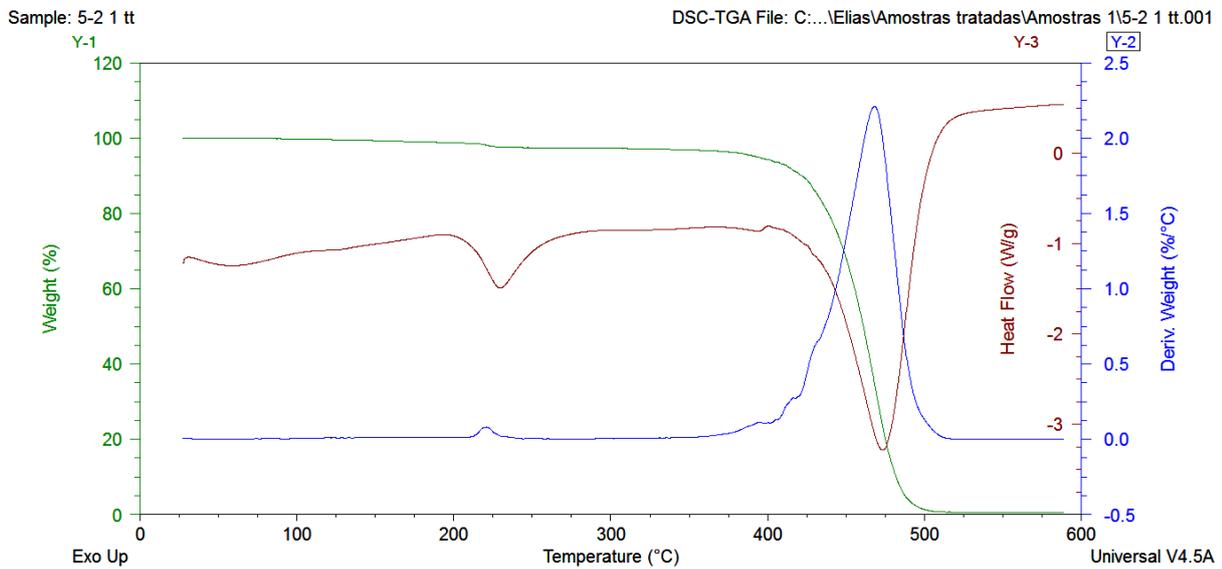
Fonte: Autor

Figura 86 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/2



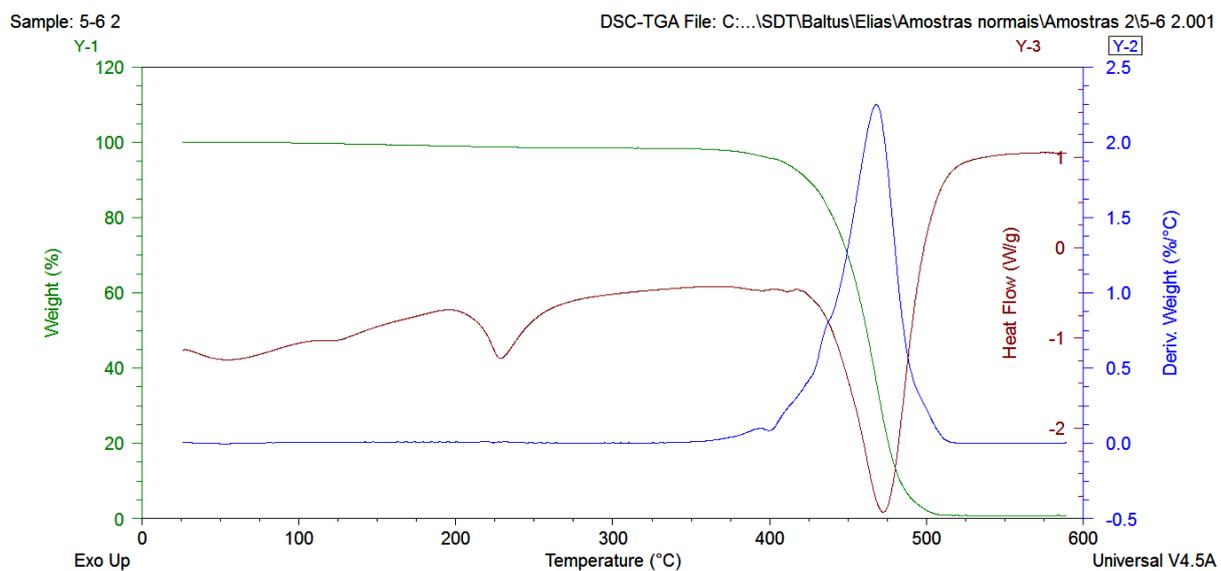
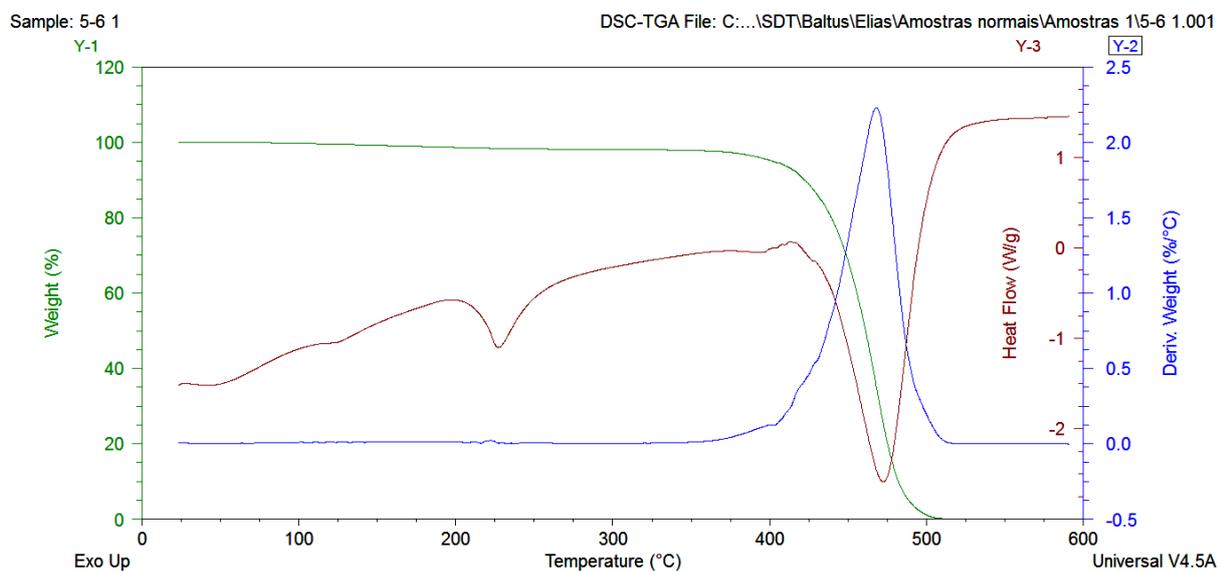
Fonte: Autor

Figura 87 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/2 com tratamento térmico



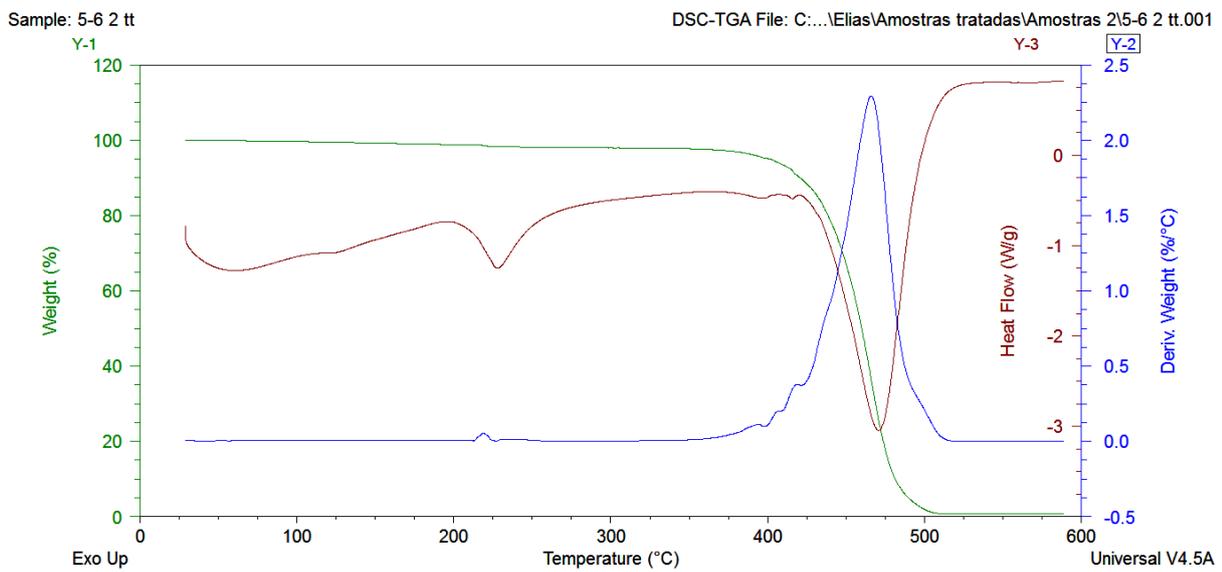
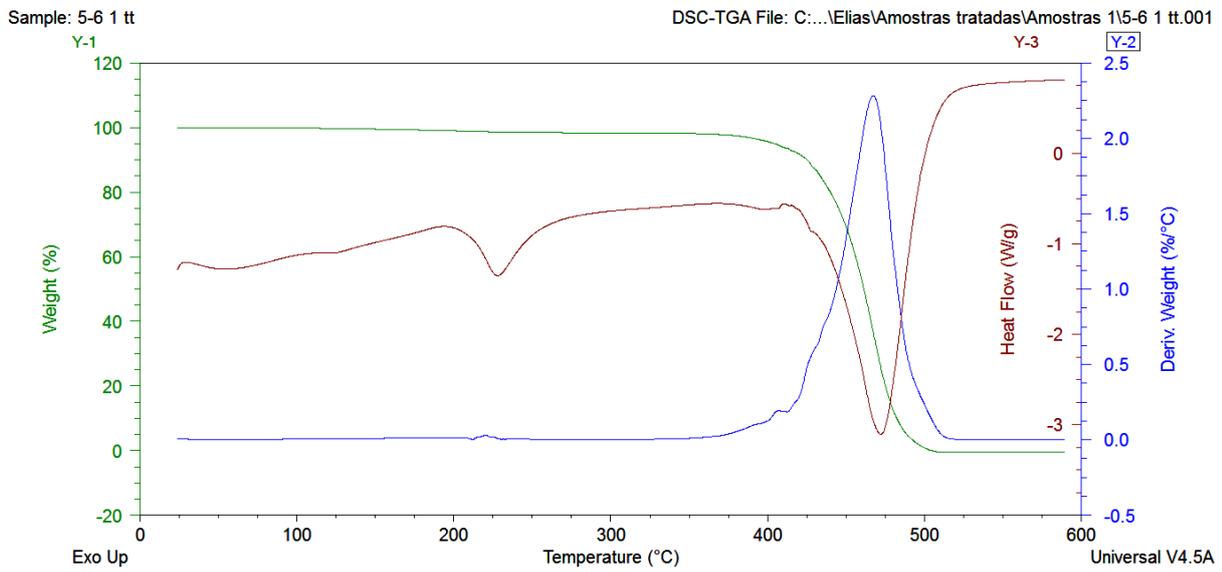
Fonte: Autor

Figura 88 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/6



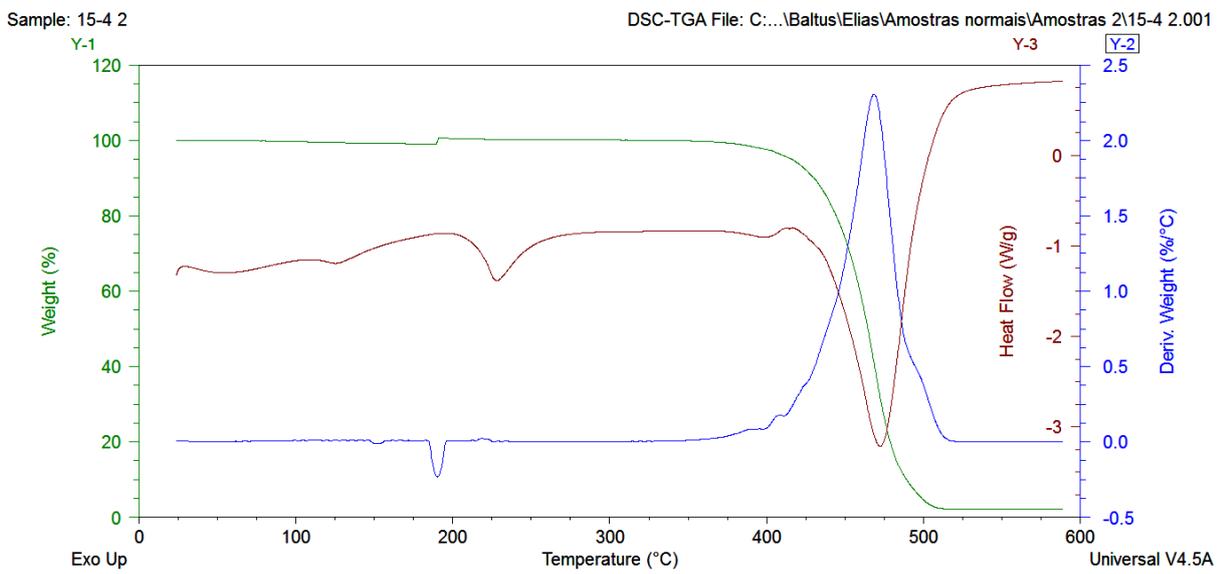
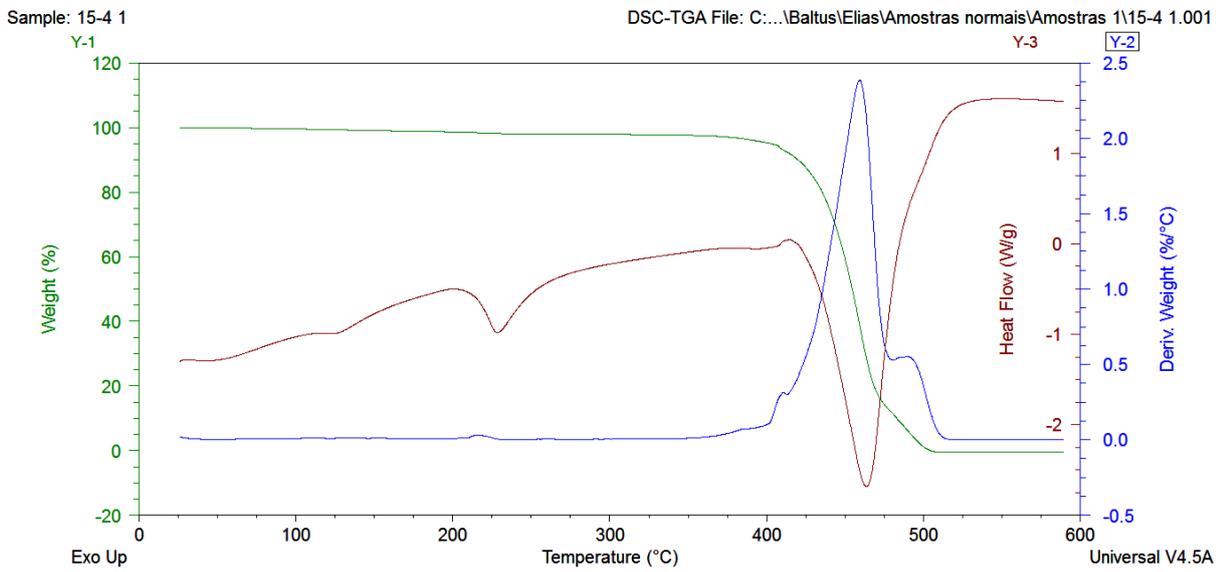
Fonte: Autor

Figura 89 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 5/6 com tratamento térmico



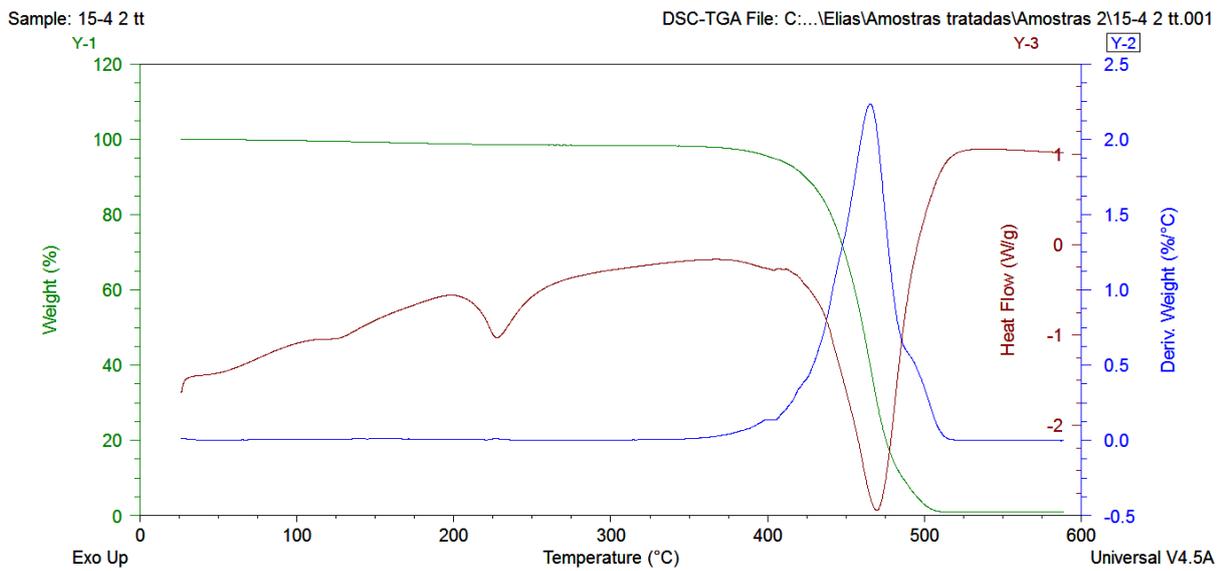
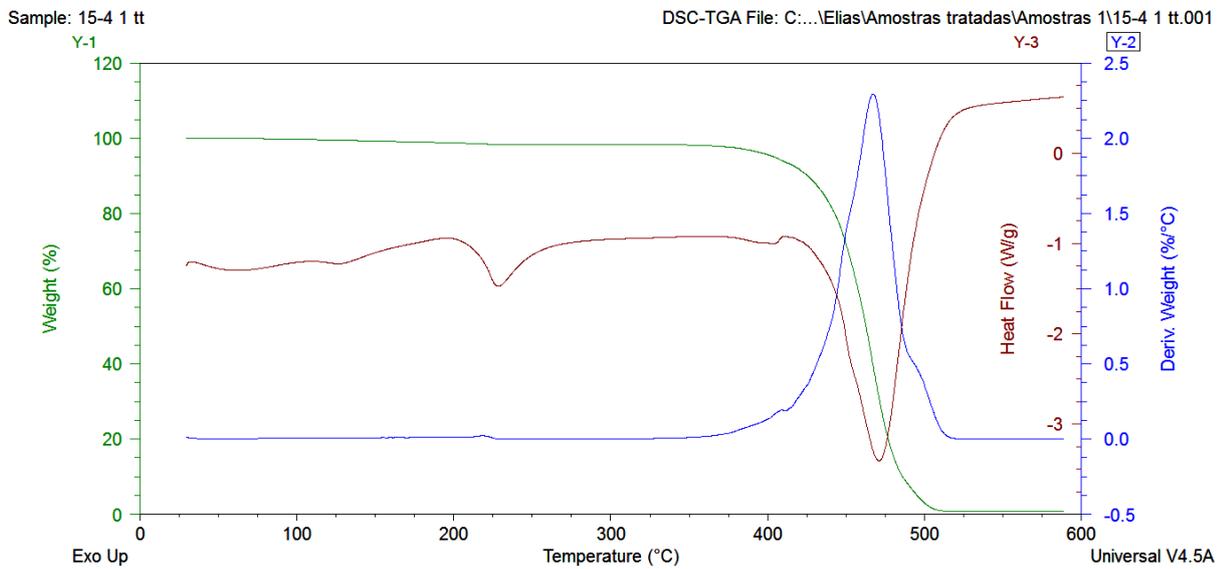
Fonte: Autor

Figura 90 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 15/4



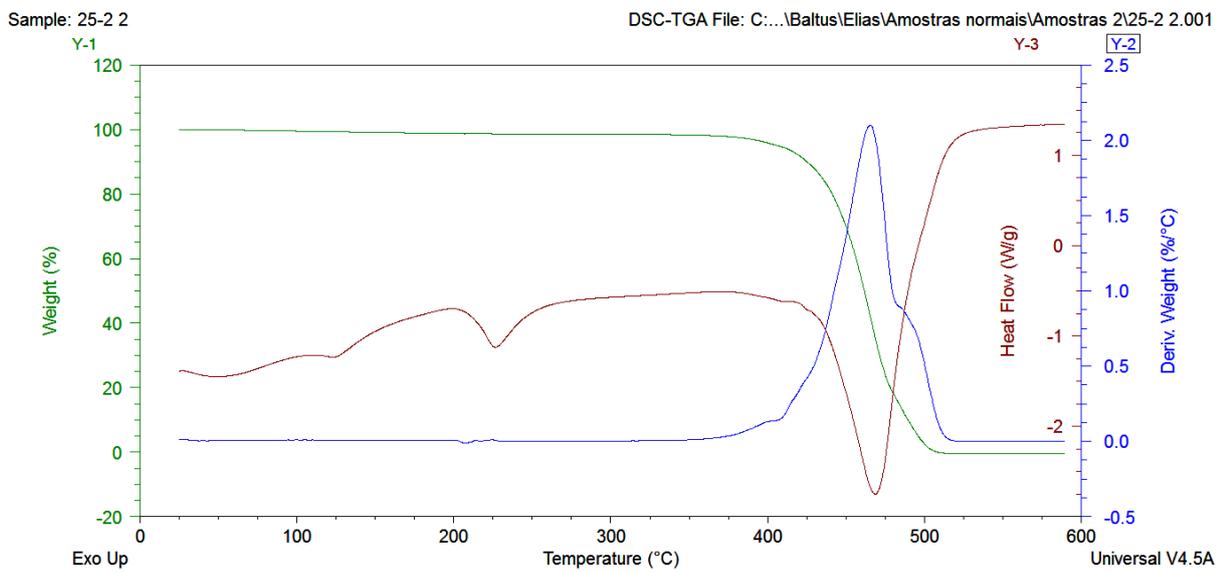
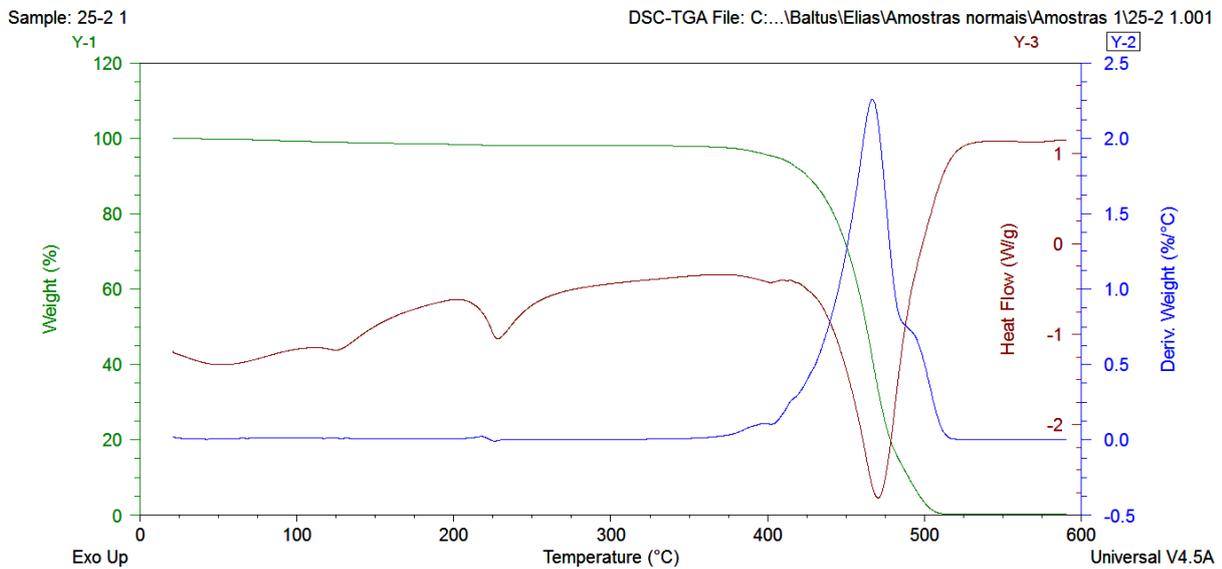
Fonte: Autor

Figura 91 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 15/4 com tratamento térmico



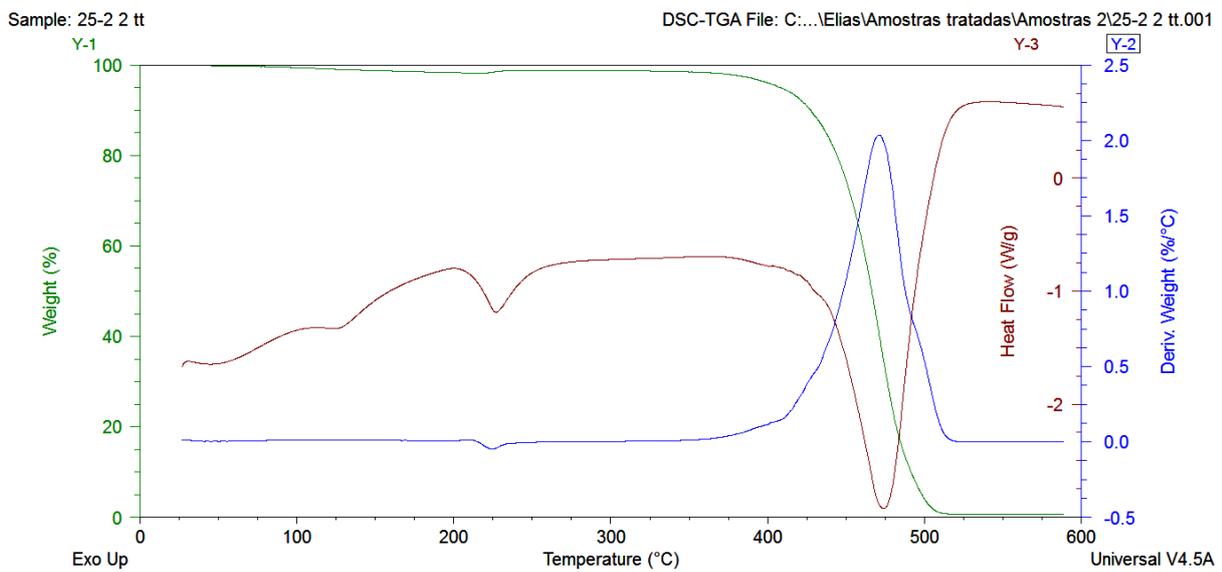
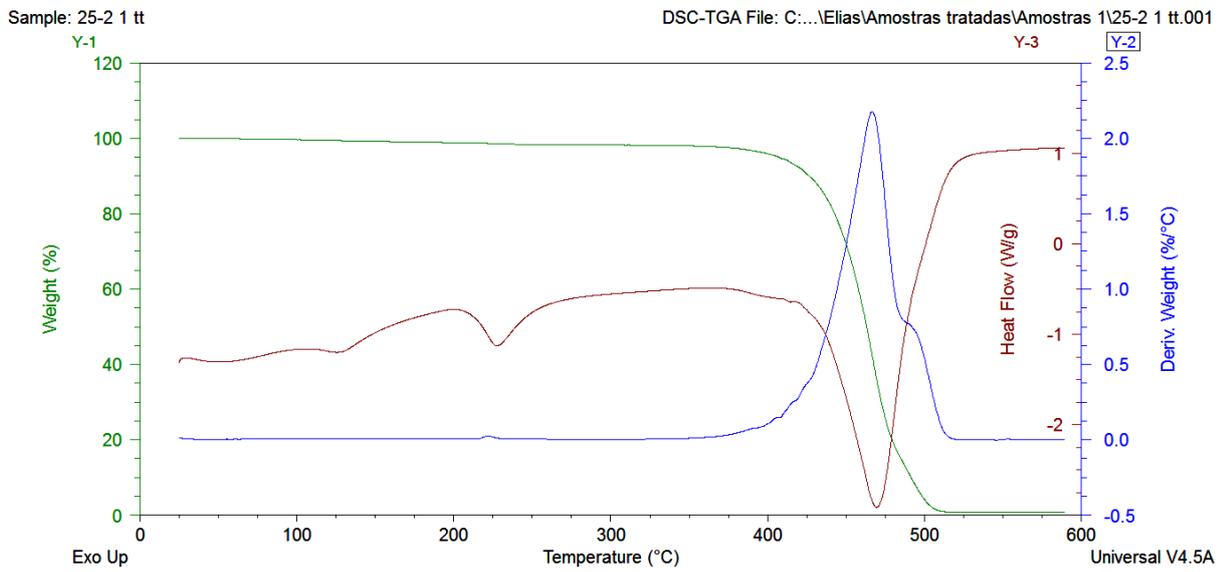
Fonte: Autor

Figura 92 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/2



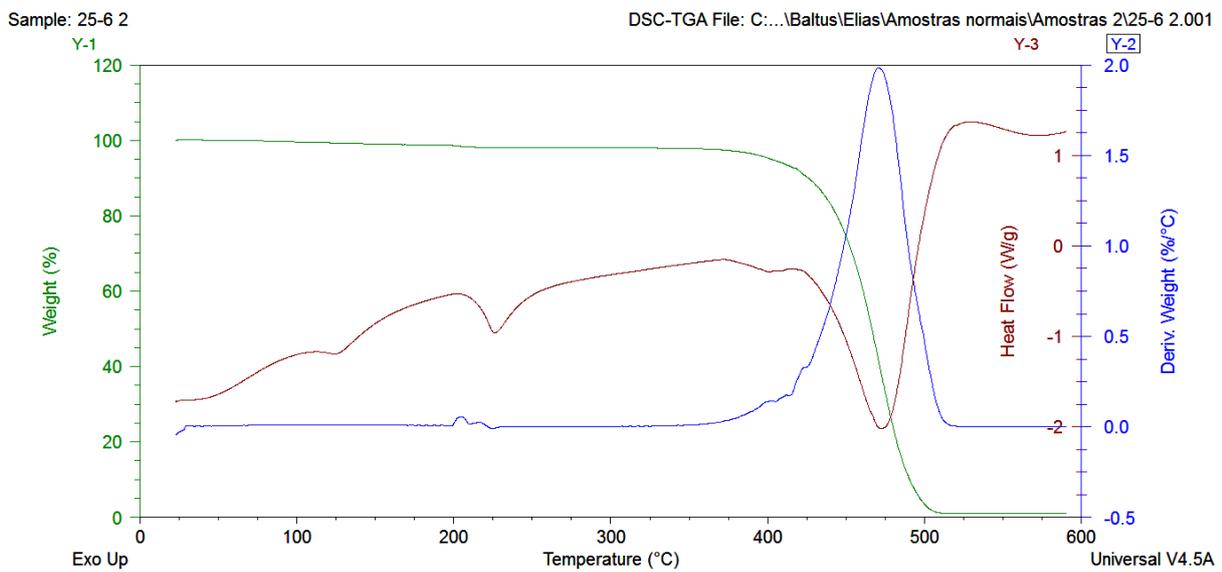
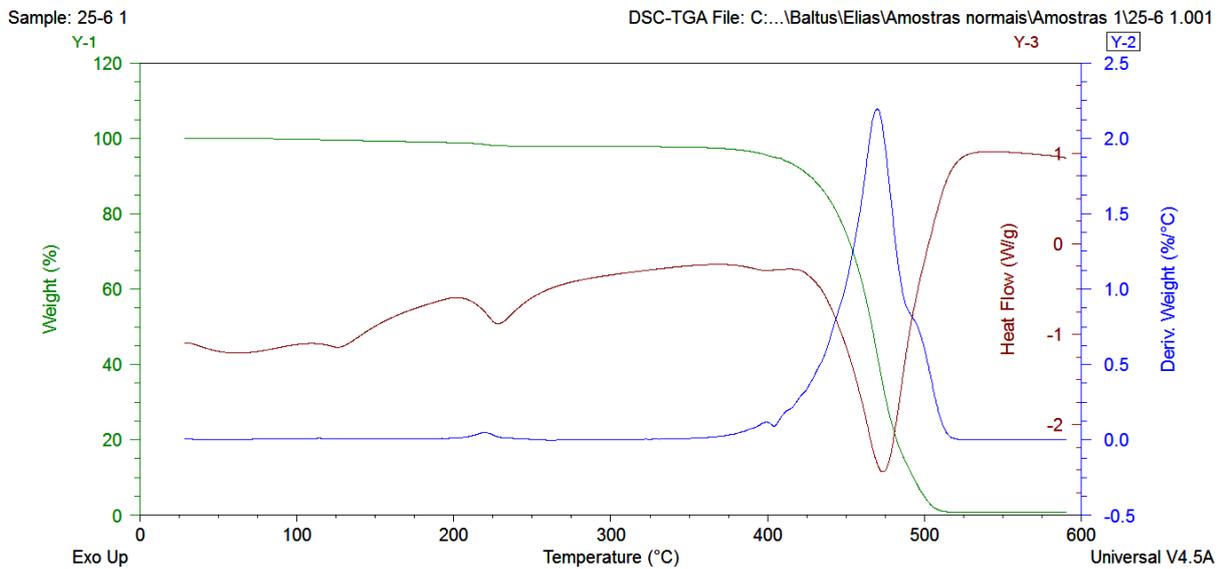
Fonte: Autor

Figura 93 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/2 com tratamento térmico



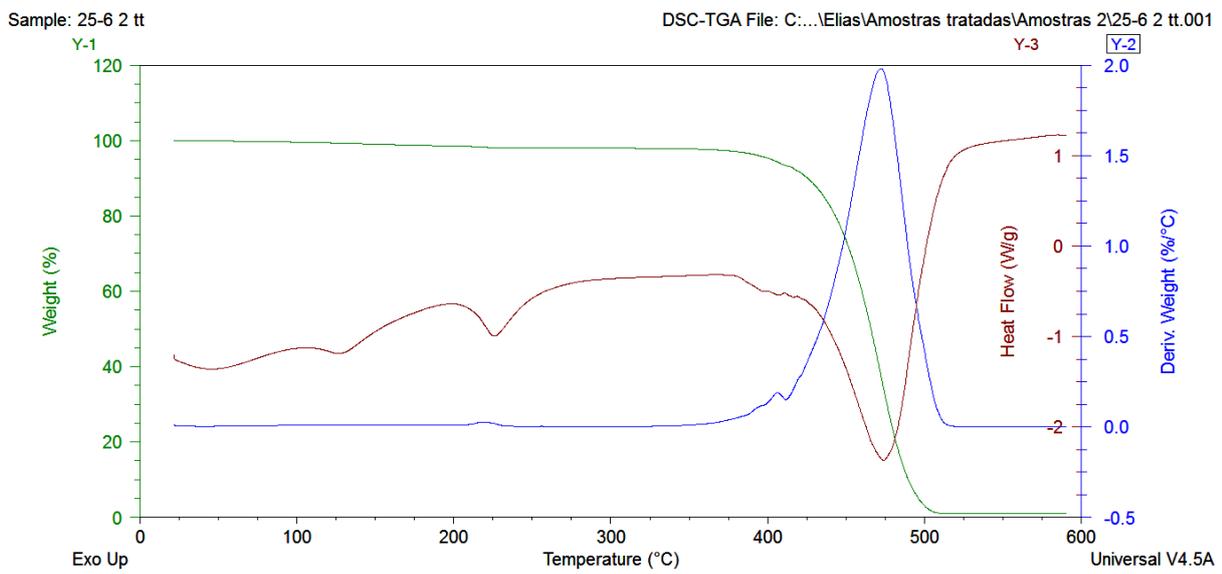
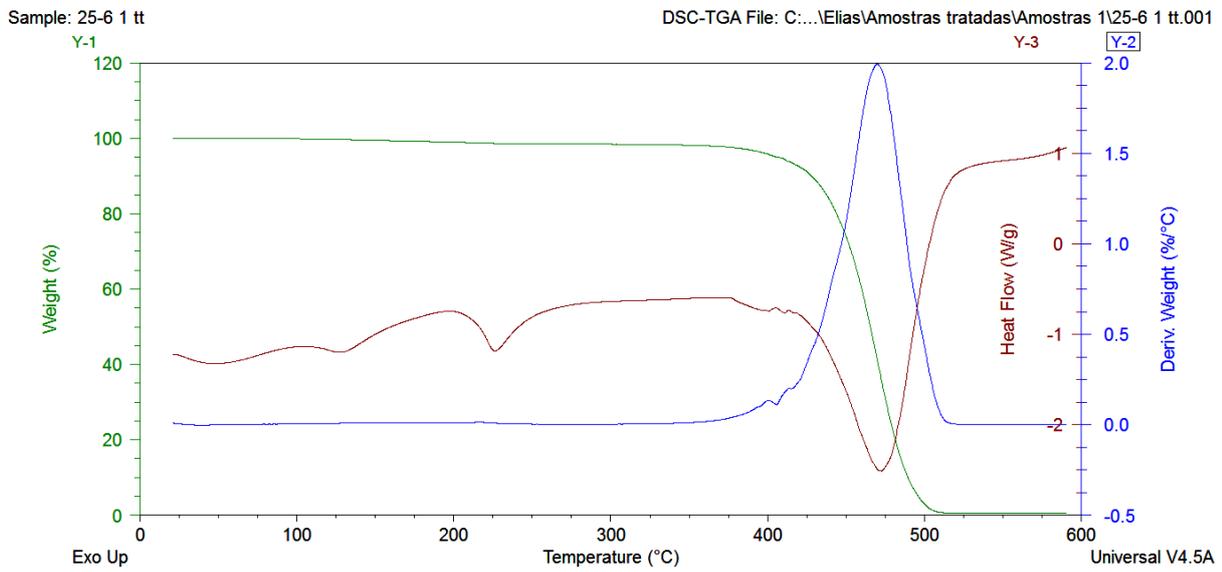
Fonte: Autor

Figura 94 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/6



Fonte: Autor

Figura 95 – Curvas de ensaio de TGA: formulação 25/6 com tratamento térmico



Fonte: Autor

**ANEXO A – TABELA DE ENERGIA DE LIGAÇÃO DE LIGAÇÕES COVALENTES
COMUNS EM POLÍMEROS**

Tabela 19 – Ligações covalentes comuns em polímeros

Ligação	Energia de ligação (Kcal/mol)	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C	Distância de ligação (Å)	Exemplo de polímero	Posição da ligação (*)
C≡N	213	Mais estáveis	1,16	PAN	GL
C≡C	194		1,20		
C=O	171		1,23	Poliéster	GL
C=N	147		1,27		CP, GL
C=C	147		1,34	Polidienos	CP, GL
C-F	120		1,35	Polifluorados	GL
C=S	114		1,71		
O-H	111		0,96	Polióis	GL
C-H	99		1,09	PE	GL
N-H	93		1,01	Náilons	GL
Si-O	88		1,64	Siliconas	CP
C-O	84		1,43	Poliéter, Poliéster	CP, GL
C-C	83			1,54	Polietileno PE
S-H	81	Mais instáveis	1,35		
C-Cl	79**		1,77	PVC	GL
C-N	70		1,47	Náilons	CP
C-Si	69		1,87	Silicona	GL
C-S	62		1,81	Borracha vulcanizada com S	GL
S-S	51		2,04	Ponte de S	GL
O-O	33		1,48	Peróxidos	CP

Fonte: CANEVAROLO JR., 2013

*CP = cadeia principal; GL = grupo lateral;

**depende da ligação vizinha, por exemplo reduz para 70 Kcal/mol na presença de HCl

ANEXO B – DATASHEET DA PA6

Product Information

page 1 of 2

August 2015



We create chemistry

® - registered trade mark of
BASF SE

Ultramid® B27 E

Product description

Ultramid® B27 E is a polyamide 6 grade of low viscosity that is well suited for compounding and the production of monofilaments.

Specification

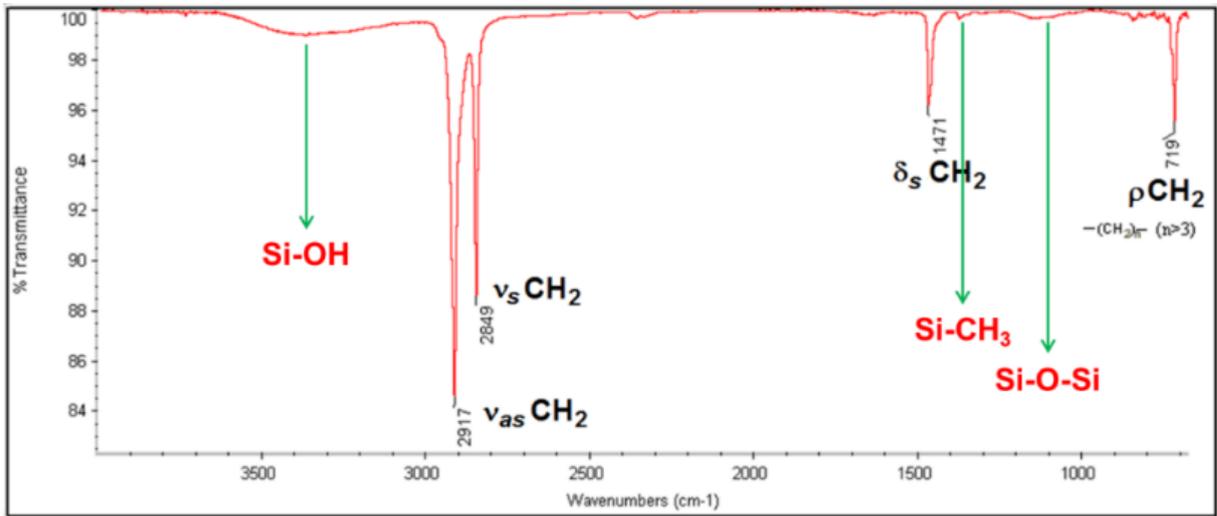
	Test method	Unit	Value
Relative Viscosity (RV) 1% [m/v] in 98% [m/m] sulfuric acid	According to ISO 307 (calculated by Huggins method)		2.62 - 2.83
Viscosity Number (VN) 0,5% [m/v] in 98% [m/m] sulfuric acid	According to ISO 307	ml/g	142 - 158
Moisture content	According to ISO 15512	% [m/m]	max. 0.10
Extractables	According to ISO 6427- chips not ground/18h	% [m/m]	max. 0.6

General properties

	Test method	Unit	Typical value
Melting point	According to ISO 3146	°C	220
Density	According to ISO 1183	g/cm ³	1.12 - 1.15
Bulk density		kg/m ³	780
Pellet size		mm	2 - 2.5
Pellet shape			round
Water absorption, 23°C/50% rh		%	2.2
Water absorption, saturation in water 23°C		%	8.5

Supply form and storage	Ultramid® B27 E is supplied pre-dried and ready for processing in a variety of moisture proof containers, such as boxes, bigbags (Asia) and bulk containers. The material must be protected against moisture during storage. A storage time of 6 months should not be exceeded. Opened bags should be used up immediately in order to prevent moisture pickup.	
Food legislation	Ultramid® film grades (Ultramid® B, C) comply with the current legislation on plastics in contact with food in Europe, USA and China. If you need details on the food approval status of a particular Ultramid® grade, please contact BASF directly at plastics.safety@basf.com . We will be happy to provide you with an up-to-date declaration of conformity based on the current legal regulations.	
Disclaimer	While the descriptions, designs, data and information contained herein are presented in good faith and believed to be accurate, it is provided for your guidance only. Because many factors may affect processing or application/use, we recommend that you make tests to determine the suitability of a product for your particular purpose prior to use. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH, OR THAT THE PRODUCTS, DESIGNS, DATA OR INFORMATION MAY BE USED WITHOUT INFRINGING THE INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS OF OTHERS. IN NO CASE SHALL THE DESCRIPTIONS, INFORMATION, DATA OR DESIGNS PROVIDED BE CONSIDERED A PART OF OUR TERMS AND CONDITIONS OF SALE. Further, you expressly understand and agree that the descriptions, designs, data and information furnished by BASF hereunder are provided gratis and BASF assumes no obligation or liability for the description, designs, data and information given or results obtained, all such being given and accepted at your risk.	
Medical disclaimer	BASF has not developed or tested its plastics especially for the use in medical devices (defined in risk classes I to III according to the European and US Medical Device legislation) and pharmaceutical applications. Therefore BASF makes no warranties, express or implied, concerning the suitability of any BASF plastics for use in any medical device and pharmaceutical applications. BASF does not supply its plastics for the manufacture of implants of any risk class. Please inform us in advance, if you intend to use BASF plastics in medical devices or pharmaceutical applications.	
Further information	<p>Europe: www.basf.de extrusion.ultramid@basf.com</p> <p>NAFTA: www.basf.com www.plasticsportal.com</p> <p>Asia: www.basf.com polymer-hk@basf.com</p>	<p>Tel.: +49 621 60 42888</p> <p>Tel.: +1 800 527 8324</p> <p>Tel.: +852 2731 1247</p>

ANEXO C – ESPECTRO FTIR DO XLPE



Fonte: SILVA, 2018

ANEXO D – DATASHEET DO PEgMA



FOLHETO TÉCNICO

Masterfil Adibond PE - M9594

O produto M9594 é um agente acoplante (compatibilizante) que tem a função de melhorar a interação das poliolefinas, que são polímeros apolares, com outros materiais que apresentem polaridade. O Masterfil Adibond PE pode melhorar as propriedades mecânicas de compostos com fibras, cargas minerais, retardantes de chama, além de melhorar a interação com tintas seja pelo processo de impressão ou processo de pintura convencional.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	VALORES TÍPICOS
Cor	-	Natural (amarelada)
Dosagem	%	1,0 – 3,0
Densidade	g/cm ³	0,94 ± 0,02
Teor de Princípio Ativo	%	1,5
Veículo	-	Polietileno

Seu manuseio não requer medidas especiais de segurança, além das precauções normais que devem ser observadas no manuseio de substâncias químicas.

Prazo de validade: 12 meses a partir da embalagem do produto.

Produto disponível em sacos plásticos valvulados de 25 kg.

As informações contidas neste folheto representam o atual estágio de conhecimento e são dadas de boa fé. Não nos responsabilizamos por experiências realizadas fora de nosso âmbito de controle.

Aditive Plásticos

A Aditive é uma empresa brasileira em atividade desde 1998. Focada no mercado de concentrados de aditivos e compostos termoplásticos mantém seu elevado padrão de qualidade ao utilizar somente produtos de alta performance. A Aditive investe constantemente em novas tecnologias de engenharia de materiais, buscando alcançar soluções para polímeros especiais.

Aditive Plásticos Ltda. R. Alexandre de Gusmão, 210 São Paulo/SP T 11 5545 4300
www.aditive.com.br

