

**CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
GUSTAVO DETOGNI DOMINGO**

**INFLUÊNCIA DE MÚLTIPLOS REPROCESSAMENTOS NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DA BLENDAS POLIAMIDA 66/
POLIAMIDA 6 CONTENDO TALCO**

São Bernardo do Campo

2016

GUSTAVO DETOGNI DOMINGO

**INFLUÊNCIA DE MÚLTIPLOS REPROCESSAMENTOS NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DA BLENDAS POLIAMIDA 66/
POLIAMIDA 6 CONTENDO TALCO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica orientado pela Prof. Dra. Adriana M. Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2016

Detogni Domingo, Gustavo.

Influência de múltiplos reprocessamentos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas da blenda poliamida 66/ poliamida 6 contendo talco / Gustavo Detogni Domingo. São Bernardo do Campo, 2016.
97 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientadora: Prof.^a Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

1. Poliamida 6. 2. Poliamida 66. 3. Talco. 4. Reciclagem. 5.
Propriedades mecânicas. I. Martinelli Catelli de Souza, Adriana, orient.
II. Título.

Aluno: Gustavo Detogni Domingo

Matrícula: 213305-6

Título do Trabalho: Influência de múltiplos reprocessamentos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas da blenda poliamida 66/poliamida 6 contendo talco.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof.^a Dr.^a Adriana Martinelli Catelli de Souza

Data da realização da defesa: 19/04/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 19 / 04 / 2016.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Adriana Martinelli Catelli de Souza Ass.: _____

Prof. Dr. Gustavo Henrique Bolognesi Donato Ass.: _____

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Aos meus pais e irmãs, pelo exemplo de dedicação e perseverança.

Aos meus familiares pelo apoio sempre presente.

E à FEI, que disponibilizou todos os alicerces necessários para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde, proteção e entusiasmos dados a mim durante a realização deste trabalho e em minha vida.

Aos meus pais, Maria Irene e Jayme, e às minhas irmãs, Karina e Heloisa, que sempre me apoiaram nos momentos de dificuldade, sendo a base do que sou hoje.

À minha orientadora, Professora Dra. Adriana M. Catelli de Souza, que mesmo com alguns percalços encontrados ao longo da elaboração deste trabalho sempre me auxiliou na solução dos problemas me motivando ainda mais para finalizá-lo. Também agradeço por todo incentivo dado para que eu participasse do Polymer Processing Society Conference 2015, uma experiência única que, sem seu auxílio, não seria possível.

Ao Professor Dr. Gustavo Henrique Bolognesi Donato que sugeriu soluções cruciais para o perfeito desempenho do ensaio de fadiga e na análise de elementos finitos. E em ambos fez questão de estar presente para me auxiliar da melhor forma possível.

A todos os técnicos do Laboratório de Materiais do Centro Universitário FEI (Antônio Magalhães Miron, Geleci Ribeiro da Silva, Fabricio Piedade, Jailson Soares da Gama, Lucian Cordeiro da Silva e Caio Duarte Bezerra) que me auxiliaram em todos os ensaios que precisei fazendo mais do que o combinado para a perfeita finalização destes.

Às funcionárias do Centro de Laboratórios Mecânicos da FEI, Adelaide Bispo de Sá, Cátia Cilene da Silva, Marcela Paschualleto de Lima Gomes, que me ajudaram em todas as questões administrativas.

Aos meus colegas de mestrado e amigos, Elis Almeida Melo e Lucian Mendes Molina, que além de serem para mim exemplos de dedicação e esforço, tornaram as aulas muito mais leves.

Agradeço ao meu amigo e colega, Dijan Vinicius Osti de Moraes, que me incentivou para começar o mestrado e em várias questões técnicas que precisei.

À minha namorada, Patrícia Costa dos Santos e à minha irmã, Karina Detogni Domingo, que além do apoio e motivação, efetuaram a perfeita revisão deste trabalho.

À empresa NZ Cooperpolymer, que doou todo o material para a análise e prestou toda a assistência que precisei durante o trabalho.

“Se você consegue ver uma semente antes dela brotar, então você descobriu o segredo”.

Napoleon Hill

RESUMO

Com o aumento da utilização de polímeros na indústria para diversas aplicações, a variedade de tipos deste material está em constante aumento. Adicionalmente, verifica-se que a gestão de resíduos proveniente da crescente produção de polímeros é uma preocupação mundial, sendo as leis ambientais cada vez mais proibitivas. Somando a alta especificidade e o desafio pela gestão de resíduos industriais, vê-se a necessidade de estudos de propriedades dos polímeros após a reciclagem. Neste sentido, esta pesquisa analisou as propriedades da blenda de poliamida 66/poliamida 6 (PA66/PA6) (ambos os materiais utilizados em peças tanto estruturais como de acabamento), contendo 30% de talco, ao longo de 8 ciclos de reprocessamento em injeção. Este processo foi efetuado utilizando uma injetora horizontal, moinho de facas e estufa para secagem, e foram analisadas as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do material a cada ciclo de reprocessamento. Constatou-se que as propriedades mecânicas analisadas não sofreram alteração até o quarto ciclo, exceto a vida em fadiga que reduziu 59% entre o quarto ciclo e o material virgem. Verificou-se que, após o quinto ciclo de reprocessamento houve decréscimo no módulo elástico tanto em tração como em flexão, na resistência à tração e em flexão e no alongamento máximo. Já a resistência ao impacto apresentou apenas uma leve tendência à diminuição. Constatou-se, também, aumento progressivo do índice de fluidez a partir do quinto ciclo, indicando possível diminuição da massa molar. Outra indicação deste fenômeno foi o resultado do ensaio de TGA, que mostrou decréscimo na temperatura de início de degradação também a partir do quinto ciclo. Por meio do ensaio de DSC observou-se que ao longo dos ciclos de reprocessamento a cristalinidade dos corpos de prova diminuiu com os mesmos parâmetros de injeção. A partir da análise das micrografias de superfícies de fratura, foi constatado o empobrecimento de adesão entre reforço e matriz que possivelmente influenciou no decréscimo das propriedades mecânicas, principalmente fadiga. A melhor dispersão e diminuição no tamanho das partículas de talco observadas eventualmente induziram a recuperação de propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Poliamida 6. Poliamida 66. Talco. Reciclagem. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The range of polymer types has become vast with increasing use of polymers in the industry in many different functions. The management of waste from the continuing increase in automotive production is a global concern, and environmental laws have been increasingly prohibitive. Adding to these specificities found and the challenge for industrial waste management, it is remarkable the necessity of studies in properties of various materials after recycling and the possible use of them. In this study, polyamide 66 (PA66)/ polyamide 6 (PA6) blend (both materials are used in structural and trim parts), containing 30wt% talc was reprocessed via injection molding up to eight processing cycles. The effects of reprocessing were analyzed by mechanical, thermal and morphological properties. It was found that mechanical properties did not change until the fourth cycle, except the fatigue life that was reduced to 59% between the fourth cycle and the virgin material. It was revealed that after the fifth reprocessing cycle the mechanical properties were seriously affected and the grinding process efficiency was also affected. It was observed a reduction in tensile and flexural modulus, tensile and flexural strength and elongation at break. Impact strength presented a slight decrease of the values along the processing cycles. A progressive increase in the melt index from the fifth cycle was observed, indicating a possible decrease in the molar mass. Another indication of this phenomena was the results of the TGA analyses, which showed decrease in the T_{onset} . Through the DSC analysis it was found the decrease in the crystallinity without changing the injection parameters. Based on the analysis of the micrographs it was found that the bonding between matrix and filler became poor, which possibly induced the decrease in some mechanical properties. The better dispersion and the decrease in the talc particle size eventually induced a recovery of mechanical properties.

Keywords: Polyamide 6, Polyamide 66. Talc. Recycling, Mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Grupo Funcional das Poliamidas	19
Figura 2: Polimerização do PA66.....	20
Figura 3: Representação da estrutura do mero de duas poliamidas.....	21
Figura 4: Polimerização por ruptura de anel da PA6.....	22
Figura 5: Representação da estrutura do monômero de duas poliamidas.	23
Figura 6: Variação de energia livre (ΔG) em relação ao raio do núcleo (r).	25
Figura 7: Variação de taxa de nucleação (I^*) e taxa de crescimento (G) de cristais em função da temperatura.	26
Figura 8: Exemplo de distribuição de massa molar de um polímero.	30
Figura 9: Representação da reticulação entre duas cadeias de poliamida durante a degradação térmica.	31
Figura 10: Representação da oxidação da poliamida.	32
Figura 11: Hidrólise da poliamida.	33
Figura 12: Imagem da microscopia (SEM) que mostra a interface entre uma matriz de poliamida 6 e partículas de talco.	37
Figura 13: Injetora horizontal convencional, modelo Battenfeld HM 60/350.	45
Figura 14: Moinho de facas, modelo Mecanofar MF230 R.	46
Figura 15: Equipamento para medição do índice de fluidez, modelo CEAST - melt flow modular line.....	48
Figura 16: Máquina universal de ensaios INSTRON 5567 com conjunto de garras para tração.	50
Figura 17: Esquema do ensaio de flexão de três pontos.....	51
Figura 18: Máquina universal de ensaios INSTRON 5567 com o conjunto de apoio para flexão instalado.....	51
Figura 19: Equipamento de Ensaio de Impacto, modelo INSTRON CEAST 9050.....	53
Figura 20: Máquina de ensaio de resistência à fadiga por flexão.....	54
Figura 21: Representação dimensional do corpo de prova não normalizado para o ensaio de resistência à fadiga.....	54
Figura 22: Indicação de gradiente de tensões observada para a geometria do corpo de prova para o ensaio de resistência à fadiga.....	55
Figura 23: Definição do entalhe do corpo de prova para o ensaio de resistência à fadiga.....	56

Figura 24: Malha de elementos finitos do modelo 3D do corpo de prova para ensaio de fadiga.	56
Figura 25: Região de fixação e aresta para aplicação de esforços para a análise de elementos finitos.	57
Figura 26: Distribuição de tensões [MPa] por meio de análise de elementos finitos.	58
Figura 27: Material após processo de moagem.	60
Figura 28: Alteração de coloração das amostras de acordo com o número de reprocessamentos realizados.	61
Figura 29: Representação gráfica dos resultados do ensaio de fluidez dos ciclos de cada processamento.	61
Figura 30: Espectrogramas obtidos no ensaio de FTIR das amostras do primeiro e do oitavo ciclo de processamento.	63
Figura 31: Detalhe dos espectrogramas do primeiro e oitavo ciclo entre os números de onda 1500 e 1800 cm^{-1}	64
Figura 32: Variação de massa em função da temperatura de PA66 + talco virgem com e sem secagem prévia.	65
Figura 33: Derivada da perda de massa em função da temperatura de PA66 + talco virgem com e sem secagem prévia.	66
Figura 34: Representação gráfica do ensaio de DSC do primeiro e do oitavo ciclo durante o primeiro processo de aquecimento das amostras.	68
Figura 35: Representação gráfica da temperatura de transição vítrea (T_g) no aquecimento de cada ciclo de processamento.	69
Figura 36: Representação gráfica da temperatura de fusão (T_m) de cada ciclo de processamento.	70
Figura 37: Representação gráfica da entalpia de fusão do aquecimento de cada ciclo de processamento.	71
Figura 38: Representação gráfica dos valores de cristalinidade obtida no processo de injeção em cada ciclo de processamento.	72
Figura 39: Curva tensão x deformação de engenharia do primeiro, quarto e oitavo ciclos de reprocessamento.	73
Figura 40: Representação gráfica do módulo elástico obtido em cada ensaio de tração.	74
Figura 41: Representação gráfica dos valores de resistência à tração em cada ciclo de processamento.	76

Figura 42: Representação gráfica dos valores de alongamento máximo na tração em cada ciclo de processamento.	78
Figura 43: Representação gráfica dos valores de módulo em flexão em cada ciclo de processamento.	80
Figura 44: Representação gráfica dos valores do limite de resistência em flexão em cada ciclo de processamento.	82
Figura 45: Representação gráfica dos valores da energia de impacto absorvida na ruptura em cada ciclo de processamento.	83
Figura 46: Representação gráfica dos valores obtidos dos ensaios de resistência à fadiga em flexão.	85
Figura 47: Micrografia da superfície de ruptura do corpo de prova do ensaio de resistência ao impacto do primeiro ciclo de processamento (aumento de 500x).	87
Figura 48: Micrografias das superfícies dos corpos de prova de impacto (aumento de 1.000x e 2.000x).	89
Figura 49: Microscopias das superfícies dos corpos de prova do ensaio de fadiga (aumento de 500x e 2.000x).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das Poliamidas PA66 e PA12.	24
Tabela 2: Comparativo entre as propriedades das poliamidas PA6, PA66 e PA12.	29
Tabela 3: Parâmetro do processo de injeção.	45
Tabela 4: Parâmetros para ensaio de tração.....	50
Tabela 5: Parâmetros do ensaio de flexão.	52
Tabela 6: Resultados da análise termogravimétrica.	67
Tabela 7: Valores obtidos no ensaio de tração para cada ciclo de processamento.....	73
Tabela 8: Análise ANOVA dos valores de módulo elástico obtidos no ensaio de tração apenas dos quatro primeiros ciclos.....	75
Tabela 9: Análise ANOVA dos valores de módulo elástico obtidos no ensaio de tração.....	75
Tabela 10: Análise ANOVA dos valores de resistência à tração obtidos no ensaio de tração apenas dos cinco primeiros ciclos.	77
Tabela 11: Análise ANOVA dos valores de limite de resistência à tração.	77
Tabela 12: Análise ANOVA dos valores de alongamento máximo na tração.	78
Tabela 13: Valores obtidos no ensaio de flexão para cada ciclo de processamento.	79
Tabela 14: Análise ANOVA dos valores de módulo elástico na flexão obtidos no ensaio de flexão apenas dos quatro primeiros ciclos.....	81
Tabela 15: Análise ANOVA dos valores de módulo em flexão considerando os oito ciclos de processamento.....	81
Tabela 16: Análise ANOVA dos valores de limite de resistência em flexão apenas dos quatro primeiros ciclos de processamento.....	82
Tabela 17: Análise ANOVA dos valores de limite de resistência em flexão dos oito ciclos de processamento.....	82
Tabela 18: Análise ANOVA dos valores energia de impacto absorvida na ruptura apenas dos cinco primeiros ciclos de processamento.....	84
Tabela 19: Análise ANOVA dos valores energia de impacto absorvida na ruptura em cada ciclo de processamento.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da curva de TGA
FTIR	Ensaio de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFR	Taxa de fluidez em massa [g/10min]
MVR	Taxa de fluidez em volume [cm ³ /10min]
PA12	Poliamida 12
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PVA	Poli (álcool vinílico)
TGA	Ensaio de Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

G	Taxa de crescimento de cristais
I*	Taxa de nucleação
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
r*	Raio crítico
r _s	Raio estável
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
T _{onset}	Temperatura de início da degradação
X	Fração em massa de cada fase da blenda
X _c	Cristalinidade
ΔG	Varição de energia livre
ΔH ₁₀₀	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
ΔH _m	Entalpia de fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	POLIAMIDA 66.....	19
3.1.1	Polimerização da poliamida 66	20
3.2	POLIAMIDA 6.....	21
3.2.1	Polimerização da poliamida 6	21
3.3	POLARIDADE.....	22
3.3.1	A polaridade da poliamida	22
3.4	CRISTALIZAÇÃO	24
3.4.1	Cristalização da poliamida	27
3.5	ABSORÇÃO DE ÁGUA	28
3.6	MASSA MOLAR.....	29
3.7	DEGRADAÇÃO	30
3.7.1	Degradação da poliamida	30
3.8	BLENDAS.....	33
3.9	TALCO.....	34
3.10	COMPÓSITO	35
3.10.1	Compósitos de poliamida com talco	35
3.11	RECICLAGEM	38
3.11.1	Reciclagem química	39
3.11.2	Reciclagem mecânica	39
3.12	RECICLAGEM DA POLIAMIDA	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	MATERIAIS	44
4.2	MÉTODOS E EQUIPAMENTOS	44
4.2.1	Secagem	44
4.2.2	Injeção dos corpos de prova	44
4.2.3	Moagem	45
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	47

4.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
4.3.4	Ensaio de Índice de Fluidiez	48
4.3.5	Ensaio de Tração.....	49
4.3.6	Ensaio de Flexão	50
4.3.7	Ensaio de Resistência ao Impacto Charpy com entalhe em V.....	52
4.3.8	Ensaio de Resistência à Fadiga	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	REPROCESSAMENTO.....	59
5.2	ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	61
5.3	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	63
5.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	64
5.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	68
5.5.1	Avaliação da Transição Vítea	69
5.5.2	Avaliação da Temperatura de Fusão	69
5.5.3	Avaliação da Entalpia de Fusão e Cristalinidade	70
5.6	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	72
5.6.1	Módulo Elástico (E) em Tração	74
5.6.2	Resistência à Tração	76
5.6.3	Alongamento Máximo na Tração	77
5.7	ENSAIO DE FLEXÃO	79
5.7.1	Módulo Elástico em Flexão	80
5.7.2	Limite de Resistência em Flexão	81
5.8	ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	83
5.9	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FADIGA.....	85
5.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	86
6	CONCLUSÕES	91
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a palavra sustentabilidade já está difundida e largamente utilizada no setor industrial como um todo. Hoje, este conceito é utilizado como meio de comparação entre produtos ou processos, em que um pode assumir caráter mais sustentável que o outro. A produção de bens que não geram danos ao ambiente tem alcançado importância, pois traz ganhos em dois sentidos: na promoção do produto no mercado, por ter uma imagem de “ecologicamente correto” e benefícios por sua produção ser mais eficiente, resultando em menos consumo de energia e recursos e, conseqüentemente, gerar menos custos. Com isso são elaborados muitos trabalhos científicos com este propósito.

Um dos setores que mais investe em sustentabilidade é a indústria automotiva. Para o aumento de eficiência, uma das linhas de pesquisa é a redução de peso das peças com projetos de geometrias mais otimizadas e o projeto de materiais mais leves que atendam às especificações necessárias. Neste sentido, de acordo com Hemais (2003), o emprego de materiais poliméricos em substituição a peças metálicas passou, em média, de 30 para 180 quilos em automóveis entre as décadas de 70 e 90. Hoje, segundo o Conselho Americano de Química (2014), 8,4% (em massa) de um veículo leve são compostos de polímeros ou compósitos poliméricos.

Com o aumento da quantidade de peças poliméricas que compõem os veículos a indústria de manufatura de peças plásticas ganhou importância dentro da indústria automotiva e a necessidade de projetos de sustentabilidade para o setor de manufatura de peças poliméricas foi replicada. O processamento do polímero termoplástico, largamente utilizado na indústria de autopeças, é vantajoso neste sentido, pois tanto os resíduos gerados da produção quanto as próprias peças já utilizadas são passíveis de reciclagem para fins industriais.

A vantagem da reciclagem, porém, vem atrelada a uma possível mudança de propriedades causada pela aplicação de esforços mecânicos e exposição a altas temperaturas que o processo requer. Por isso, com o dinamismo no desenvolvimento de novos polímeros e compósitos, hoje há grande necessidade de estudos da alteração de propriedades e os mecanismos que causaram essa modificação na área do reprocessamento de polímeros.

Dentre os materiais poliméricos e compósitos mais utilizados na indústria automotiva de veículos leves a família das poliamidas é, de acordo com o Conselho Americano de Química (2014), a terceira mais empregada em massa, atingindo, em média, 16 kg, que representam 10,7% dos materiais desse grupo. Por sua estabilidade dimensional e estabilidade

térmica, este polímero tem aplicações para peças funcionais e estruturais do veículo. Dentro deste grupo os dois tipos mais utilizados são a poliamida 66 (PA66) e a poliamida 6 (PA6).

Para a reciclagem destes dois tipos de poliamida há, também, pela similaridade de densidade, segundo Mark (1999), a dificuldade de separação dos dois tipos se forem misturados. Portanto, a análise da blenda dos dois materiais reciclados é muito importante devido à alta possibilidade de mistura das duas poliamidas.

Além da poliamida pura, hoje em dia, são comumente incorporados compostos minerais em forma de partículas para alterar propriedades ou mesmo reduzir o custo do polímero (LEBLANC, 2010). Sendo assim, pode-se apontar mais um fator de possível influência em mudança de propriedade após a reciclagem de um polímero. Um destes compostos bastante utilizado e de baixo custo é o talco.

Considerando todos estes fatores verificou-se que a literatura apresenta pouca análise da reciclagem de blendas de poliamida e nenhum trabalho que analisa a influência do talco em reprocessamentos.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho foi estudada a influência de múltiplos reprocessamentos em injeção nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas da blenda de poliamida 66 e poliamida 6 contendo 30% de talco.

Portanto, foram realizados ensaios para prover a compreensão destes efeitos nas propriedades elencadas:

- a) comportamento mecânico do material ao longo dos vários ciclos de reprocessamento, contemplando os ensaios de tração, flexão, impacto e fadiga por flexão. Estes ensaios promoveram uma compreensão dos efeitos implícitos ao reprocessamento nas propriedades mecânicas e da proporção destes efeitos ao longo dos ciclos de reciclagem.
- b) comportamento térmico do material ao longo dos vários ciclos de reprocessamento, contemplando os ensaios de DSC e TGA. Analisou-se o perfil do fluxo de calor no material em ciclos controlados de aquecimento e o perfil de degradação por meio do ensaio de TGA.
- c) para detectar uma possível mudança de massa molar da poliamida ao longo dos ciclos de reprocessamento, foram realizados ensaios de índice de fluidez.
- d) a morfologia da blenda e das partículas de talco por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de ruptura de corpos de prova.

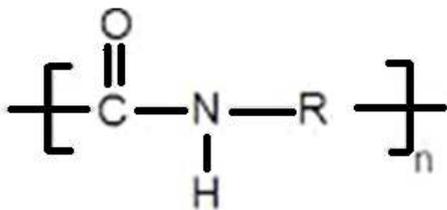
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica e os conceitos fundamentais sobre as principais propriedades e degradação das poliamidas, blendas, talco, compósitos contendo talco, reciclagem e reciclagem de poliamida.

3.1 POLIAMIDA 66

A poliamida 66 ou PA66 é um polímero que está inserido na família das poliamidas por apresentar o grupo amida (Figura 1) em seu mero.

Figura 1: Grupo Funcional das Poliamidas



Fonte: Autor.

A poliamida foi o primeiro polímero de engenharia criado e atualmente ainda é o mais importante e o que tem maior volume de produção, tendo um crescimento anual de 8-9% (MARK, 2004).

A poliamida surgiu com os sucessivos estudos de W.H. Carothers sobre polimerização por condensação. Ele foi responsável pela síntese da poliamida 66 ou PA66 em 1935. Porém este polímero só foi comercialmente produzido em 1939, pela empresa Du Pont, na forma de fibras, nomeado, na época, de Náilon. Para driblar a patente criada pela Du Pont uma empresa alemã, chamada I.G. Farbenindustrie, investigou novas formulações de fibras poliméricas, descobrindo a polimerização da PA6. Da ampla gama de tipos de poliamida a PA66 e a PA6 são os mais comuns e juntas correspondem a mais de 90% da utilização mundial (MARK, 2004).

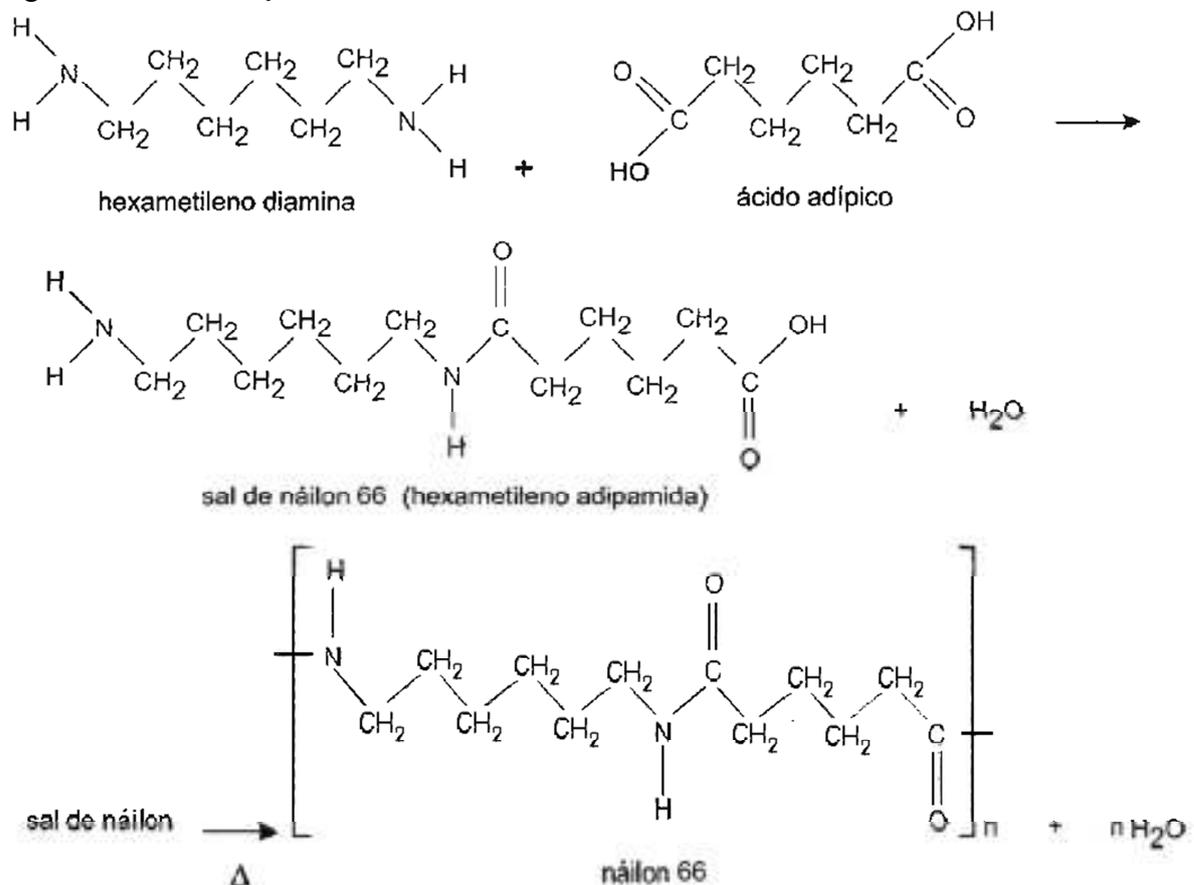
No caso da poliamida 66, a nomenclatura se refere às duas moléculas responsáveis pela formação do monômero que compõe as cadeias do polímero. Na Figura 2 verificam-se moléculas do hexametileno diamina e ácido adípico. O primeiro algarismo 6 da nomenclatura

corresponde aos 6 átomos de carbono presentes na diamina e o segundo algarismo 6 corresponde ao número de átomos de carbono presentes no ácido dicarboxílico.

3.1.1 Polimerização da poliamida 66

A polimerização da PA66 ocorre em duas etapas. A primeira é a condensação dos dois compostos, hexametileno diamina e ácido adípico. O radical amina combinado com o radical ácido resulta em um grupo amida presente na molécula de sal de náilon, e água. Este sal obtido é precipitado. Na segunda etapa o sal de náilon, já seco, é aquecido a altas temperaturas. Este processo promove a ligação entre duas moléculas de sal de náilon, obtendo mais um grupo amida e uma molécula de água. Esta água deve ser continuamente removida para que a velocidade e a intensidade da reação sejam maximizadas. Esta etapa ocorre sucessivas vezes por meio das terminações das cadeias formadas, caracterizando a polimerização da poliamida 66. (CANEVAROLO, 2006). Na Figura 2 são representadas as duas etapas de polimerização da poliamida 66.

Figura 2: Polimerização do PA66.



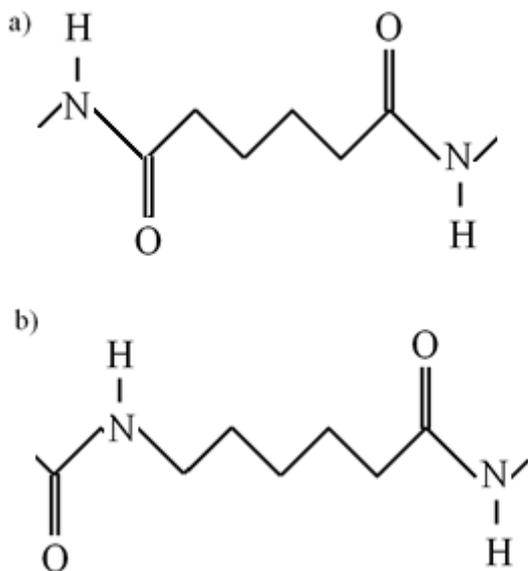
Fonte: Autor "adaptado de" Canevarolo, 2006 p.52.

3.2 POLIAMIDA 6

A poliamida 6 (PA6) tem esta nomenclatura como a poliamida 66, por causa do monômero que a origina, porém a PA6 apresenta apenas um monômero de formação: a Caprolactama.

Apesar das origens da PA6 e da PA66 serem diferentes a estrutura de seus meros é bem próxima, apresentando também 6 carbonos entre os grupos de amida. Diferenciam-se, apenas, pela ordem que cada mero está conectado. É possível verificar na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a diferença entre as duas cadeias.

Figura 3: Representação da estrutura do mero de duas poliamidas.



Fonte: Autor.

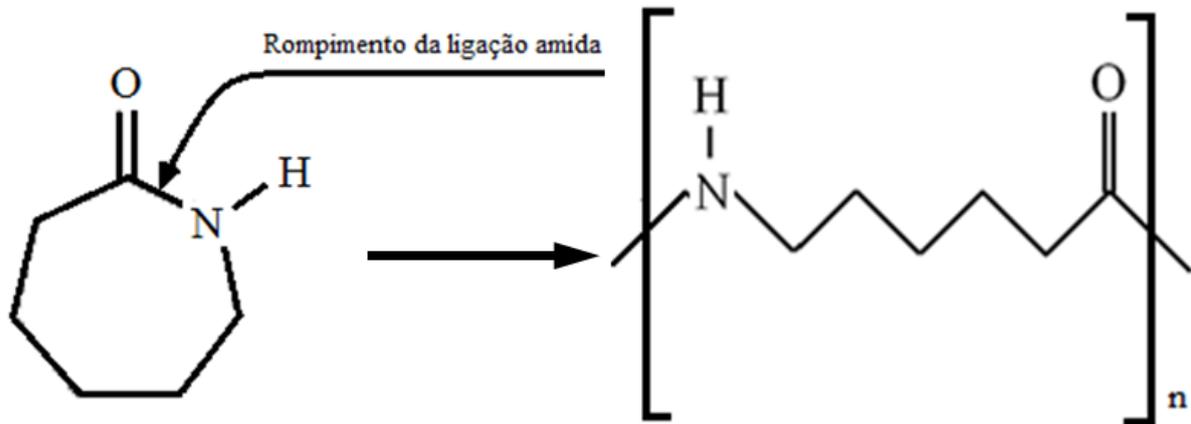
Nota: a) poliamida 66; b) poliamida 6.

3.2.1 Polimerização da poliamida 6

Apesar da estrutura da poliamida 66 e poliamida 6 serem parecidas, o processo de polimerização é diferente. A poliamida 6 é formada a partir da abertura de anéis de Caprolactama. A solução de Caprolactama mais um regulador de peso molecular reagem sob uma cobertura de nitrogênio a 250°C por 12 horas, formando 90% de cadeias com alta massa molar e 10% de moléculas pequenas. Posteriormente, para obter as propriedades esperadas, estas moléculas de menor peso são removidas por processo de filtragem ou destilação a vácuo (BRYDSON, 1999).

Ao elevar a temperatura da solução de Caprolactama, a água, presente na solução, atua no rompimento das primeiras moléculas atuando como agente iniciador da reação. Os anéis são abertos pela ligação amida (-CO-NH-), que tem o nível energético mais baixo (Figura 4). Por meio da bifuncionalidade criada as moléculas reagem entre si, tornando a formar a ligação amida, ocorrendo a polimerização da poliamida 6 (CANEVAROLO, 2006).

Figura 4: Polimerização por ruptura de anel da PA6.



Fonte: Autor.

Muitas das propriedades do polímero são originadas a partir do mero e da estrutura adquirida pela macromolécula após a polimerização, sendo de suma importância que estas características sejam elucidadas de forma geral e, posteriormente, enquadradas no caso do material estudado.

3.3 POLARIDADE

A polaridade em polímeros é causada pela presença de grupos polares no mero. Geralmente este grupo polar apresenta a carbonila (C=O), aumentando a polaridade de acordo com a composição do átomo ligado lateralmente, tendo tendência de doar (N) ou receber (O) elétrons (CANEVAROLO, 2006).

3.3.1 A polaridade da poliamida

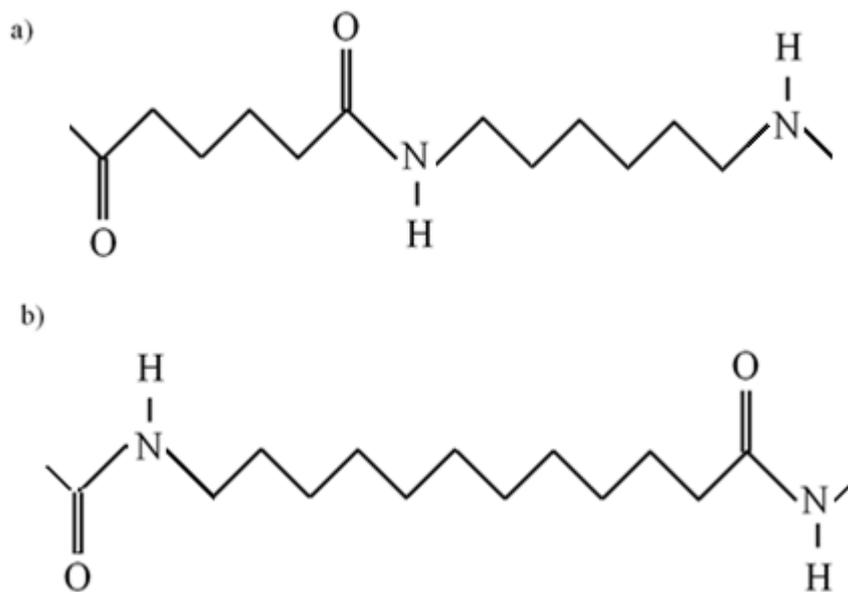
A poliamida apresenta o grupo amida (H-N-C=O) tendo a carbonila ligada a um átomo de nitrogênio, gerando polaridade na molécula.

Esta propriedade confere à estrutura uma maior interação lateral entre as cadeias, formando ligações secundárias mais fortes (pontes de hidrogênio) entre o átomo de oxigênio e o átomo de hidrogênio do grupo NH de outra cadeia ou de um ponto da mesma cadeia que se dobrou.

Portanto, como os grupos polares são responsáveis por proporcionar ligações de ponte de hidrogênio (mais fortes), quanto maior sua concentração em um polímero maior será a força de interação entre as cadeias.

Isto pode ser verificado comparando vários tipos de poliamidas que tenham diferentes concentrações do grupo polar (amida). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a representação de parte da estrutura repetitiva da macromolécula da PA66 e da poliamida 12 (PA12).

Figura 5: Representação da estrutura do monômero de duas poliamidas.



Fonte: Autor.

Nota: a) poliamida 66; b) poliamida 12.

É possível verificar que a proporção de grupos apolares (CH_2) na PA12 é bem maior (11) que no mero da PA66 (4 e 6), apresentando menos concentração de grupos polares se considerarmos as cadeias com o mesmo comprimento. Isso causa menos força de interação entre as moléculas da PA12, tornando-a mais flexível, mais dúctil e menos resistente à tração que a PA66, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades das Poliamidas PA66 e PA12.

Propriedade	Unidade	Teste ASTM	PA 66	PA 12
Tensão limite ao escoamento	lbf/in ² (MPa)	D.638	11.500 ■ (80)	6.600 ■ (45)
Alongamento à fratura	%	D.638	80-100	200
Módulo de elasticidade	lbf/in ² (MPa)	-	4,3x10 ⁵ ■ (3.000)	2x10 ⁵ ■ (1.400)

Fonte: Autor “adaptado de” Brydson, 1999, p.491.

Também é possível verificar que a presença dos grupos polares na poliamida aumenta a interação entre as cadeias se forem comparadas as propriedades térmicas deste polímero com as propriedades de um polietileno de alta densidade, por exemplo. O PEAD tem as cadeias lineares formadas apenas por hidrocarbonetos alifáticos, portanto, a única diferença entre este polímero e a poliamida são os grupos amida. De acordo com Mark (1999), a temperatura de transição vítrea (T_g) do PEAD é 150 K (-123°C) e da poliamida 66 é de 351 K (78°C).

A T_g é a média da faixa de temperatura de transição vítrea. Acima desta faixa as moléculas presentes na fase amorfa tem energia suficiente para se deslocarem entre si por meio de mudanças conformacionais (CANEVAROLO, 2006). Como a T_g do PEAD é mais baixa que a da poliamida 66, verifica-se que a energia para dar mobilidade para as cadeias do PEAD também é menor, provando que os grupos polares (grupo amida) promovem maior interação entre as moléculas do polímero.

3.4 CRISTALIZAÇÃO

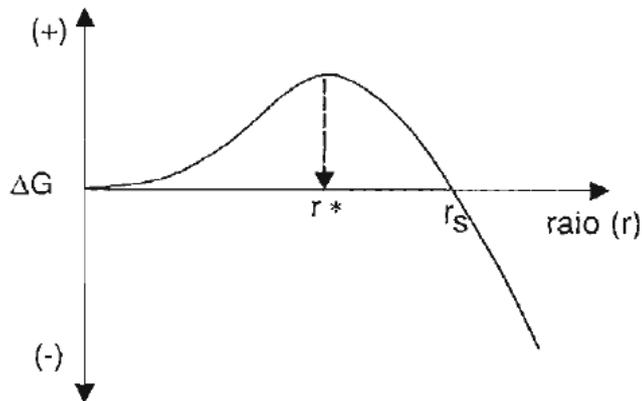
Os polímeros termoplásticos se subdividem em amorfos e semicristalinos, sendo que os semicristalinos são constituídos por regiões organizadas em forma de cristais e regiões amorfas.

O processo de cristalização inicia-se com a formação de lamelas que crescem a partir de um núcleo para a formação dos chamados embriões que, por fim, formam os cristais ou regiões cristalinas. Esta condição de nucleação só é possível se a variação de energia livre do sistema for menor que zero.

Admitindo-se que a formação dos núcleos se dá de forma radial, formando uma esfera, foi obtida a relação entre a variação de energia livre e o raio do núcleo, indicada na Figura 6.

Se o raio do núcleo for menor que o raio crítico (r^*), a variação de energia livre é positiva e para estabilizá-la os núcleos acabam desaparecendo. Já os que apresentam raio acima do raio estável (r_s) são núcleos estáveis que formarão cristais. Alguns que aparecem com raio entre r^* e r_s podem crescer para reduzir a energia e tornarem-se estáveis.

Figura 6: Variação de energia livre (ΔG) em relação ao raio do núcleo (r).



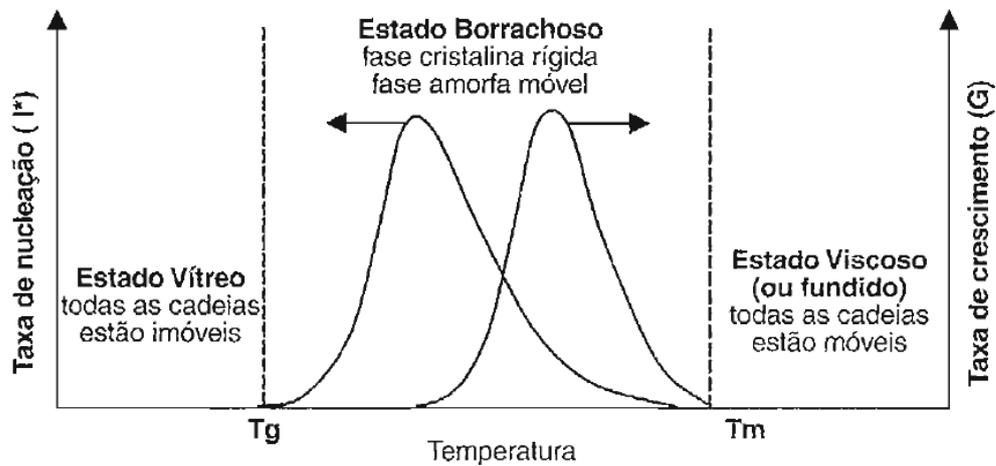
Fonte: Canevarolo, 2006, p.177.

A taxa de nucleação e a taxa de crescimento de cristais estão relacionadas à faixa de temperatura de resfriamento.

É de conhecimento geral que estas temperaturas ficam entre as temperaturas de estado vítreo (T_g) e temperatura de fusão (T_m). Abaixo da T_g as moléculas não apresentam mobilidade, não sendo possível nem a nucleação de novos cristais e nem o crescimento. Já acima da T_m , não há cristais, pois o material se encontra fundido.

Porém, entre estes dois pontos, observa-se que, nas temperaturas próximas à T_g (Figura 7), a taxa de nucleação (I^*) é mais favorecida que a taxa de crescimento dos cristais e em temperaturas mais próximas à T_m é a taxa de crescimento de cristais (G) que é favorecida (CANEVAROLO, 2006).

Figura 7: Variação de taxa de nucleação (I^*) e taxa de crescimento (G) de cristais em função da temperatura.



Fonte: Canevarolo, 2006, p.178.

Alguns fatores como, no caso da poliamida, a polaridade entre as moléculas limita o crescimento de cristais pela rigidez que as moléculas apresentam entre si, restringindo o empacotamento entre elas. Outro fator são partículas ou impurezas incorporadas ao polímero. Ao se iniciar o crescimento de um cristal para que seja dada a continuidade da sequência da estrutura, a partícula precisa ser movida para fora restringindo o crescimento naquele ponto (CANEVAROLO, 2006).

Como nos materiais metálicos, alguns fatores como espessura da peça, taxa de resfriamento e temperatura de resfriamento, acabam promovendo no polímero tamanho de cristais variados ao longo da espessura, sendo que a superfície da peça apresenta maior atividade de nucleação e no interior a taxa de resfriamento diminui favorecendo o crescimento dos cristais. Este fenômeno pode ser freado pela incorporação de agentes nucleantes, que geralmente são formados por partículas semelhantes quimicamente ao polímero (BRYDSON, 1999).

O grau de cristalinidade e a morfologia da estrutura de um polímero têm grandes influências no comportamento mecânico do material. Verifica-se que na faixa de temperatura entre a T_g e T_m , a fase cristalina atua internamente de duas formas: adquire características como se as cadeias estivessem reticuladas e, também, atua como se fossem partículas rígidas sobre a fase amorfa que as cerca (NIELSEN; LANDEL, 1994).

A partir desta associação, segundo Nielsen e Landel (1994), ao se realizar a comparação de um mesmo polímero semicristalino em duas condições de processamento diferentes, uma rapidamente resfriada (não apresenta cristalização) e outra com resfriamento

lento (apresenta esferulitos grandes), quando acima da temperatura de transição vítrea, é possível observar aumento de rigidez e de resistência, porém perda de ductilidade, sendo que o primeiro apresenta caráter de material dúctil e o segundo caráter frágil.

Já em temperaturas abaixo da T_g a cristalinidade causa aumento de rigidez, porém a resistência mecânica diminui. Este fenômeno é explicado pelas tensões transferidas pelos cristais à região amorfa que, abaixo da T_g, não apresenta mobilidade para absorver as tensões impostas (NIELSEN, 1994).

3.4.1 Cristalização da poliamida

Na cristalização da poliamida, a presença de ligações secundárias fortes entre as moléculas possibilita o empacotamento das cadeias. Ao aproximar o grupo amida da parte alifática, o átomo de oxigênio realiza ligação do tipo ponte de hidrogênio com um átomo de hidrogênio presente na região alifática da molécula, tornando ainda mais coesa a estrutura cristalina.

Porém, de acordo com Canevarolo (2006), a polaridade não é fator determinante para a cristalinidade já que o PEAD é apolar e apresenta 90% de polaridade (MARK, 1999). Mas se a comparação for feita entre poliamidas, como, por exemplo, a PA66 e PA12, em que as cadeias têm a mesma estrutura, apenas alterando a intensidade de polaridade, observa-se que a cristalinidade aumenta expressivamente. De acordo com Mark (1999) enquanto a cristalinidade da PA66 chega a 60%, observa-se cristalinidade de 35% na PA12.

O nível de cristalinidade da poliamida pode ser alterado de acordo com o processamento. Controlando-se a taxa de resfriamento é possível chegar ao valor de cristalinidade que apresente as propriedades adequadas para a aplicação. No caso da poliamida 6 com resfriamentos mais lentos é possível atingir até 40% de cristalinidade, e se for aplicado o processo de recozimento chega a 50%. Já o resfriamento rápido consegue níveis abaixo de 10% de cristalinidade (BRYDSON, 1999). Em comparação com a poliamida 66, o trabalho de Rhoades, Williams e Androsch (2014), observou que a cristalização da PA66 é levemente mais rápida que a da PA6 já que em taxas de resfriamento entre 100 e 200 K/s a cristalinidade da PA6 é suprimida e para suprimir a cristalização da PA66 esta taxa precisa ser maior que 200 K/s.

Já o trabalho de Lu et al. (2004) acrescentou que ao se resfriar rapidamente a poliamida 66 a formação de cristais fica muito prejudicada, apresentando na análise de difração de raios-X uma estrutura, basicamente, amorfa. Porém, após ser aplicado um

processo de recozimento do material, observou-se cristalinidade, produzido cristais maiores e com maior perfeição.

Outro fator que é passível de modificação por meio do controle de processo é o tamanho dos cristais formados. Ao se aplicar um processo de resfriamento longo, são gerados cristais maiores. Este fenômeno é comumente observado no processo de injeção, onde se tem taxa de resfriamento rápido na superfície da peça e mais lenta no interior, apresentando tamanhos de cristais diferentes entre a superfície e a parte interna (HARPER, 2004).

Uma característica de grande importância, com referência aos cristais da poliamida 66, é seu polimorfismo. Conforme Ramesh, Keller e Eltink (1993), há a transição de estrutura cristalina chamada de transição de Brill. Esta transformação consiste na mudança da estrutura da célula unitária do cristal em temperatura próxima a 200°C no aquecimento e é reversível.

A forma inicial é bidimensional triclinica de camadas ligadas por pontes de hidrogênio. Já para a segunda estrutura existem pesquisas divergentes que descrevem a célula unitária como sendo hexagonal e outros trabalhos mostram a estrutura como sendo ainda triclinica, porém as pontes de hidrogênio alinhadas em camadas na projeção do eixo da cadeia principal tendo simetria hexagonal (RAMESH; KELLER; ELTINK, 1993).

3.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Esta característica da poliamida também está relacionada com a polaridade. Moléculas de água, que são polares, são atraídas pelo grupo amida entrando no lugar das pontes de hidrogênio formadas entre as cadeias (MARK, 2004). Porém, este fenômeno ocorre apenas na fase amorfa, pois há maior espaçamento entre as cadeias, possibilitando a difusão das moléculas de água.

Ao se alojarem no lugar das pontes de hidrogênio a fase amorfa ganha mobilidade com a presença das moléculas de água, diminuindo a rigidez do polímero. Nota-se também que a Tg diminui, por ter menos interações entre as macromoléculas da fase amorfa.

Outro ponto importante é a concentração máxima de água absorvida pela poliamida. Esta quantidade atinge um valor máximo que depende tanto da cristalinidade quanto da concentração de grupos amida presentes no polímero. Estas duas dependências são claramente vistas se forem comparados os valores de absorção máxima da PA6 com a PA66, conforme Tabela 2. Os dois materiais apresentam a mesma concentração de grupo amida devido ao intervalo de 5 grupos carbonila entre os grupos amida, no caso da PA6 e, no caso da PA66 são 4 e 6 grupos carbonila entre os grupos amida em cada mero, porém como a cristalinidade da

PA66 é maior a absorção de água é menor, pois há menos fase amorfa para ocorrer difusão de água.

Outro exemplo é da poliamida 66 comparada com a PA12. Mesmo tendo menos cristalinidade, a PA12 absorve muito menos água, pois a concentração de grupo amida é muito menor que da poliamida 66, comportando menor quantidade de moléculas de água difundidas.

Tabela 2: Comparativo entre as propriedades das poliamidas PA6, PA66 e PA12.

Propriedades	Unidade	PA 6	PA 66	PA 12
Cristalinidade	%	50	60	35-40
Absorção de água (saturação)	wt%	9,5	8,5	1,5
Ponto de Fusão	K	493	542,5	448 - 453

Fonte: Autor “adaptado de” MARK (1999).

3.6 MASSA MOLAR

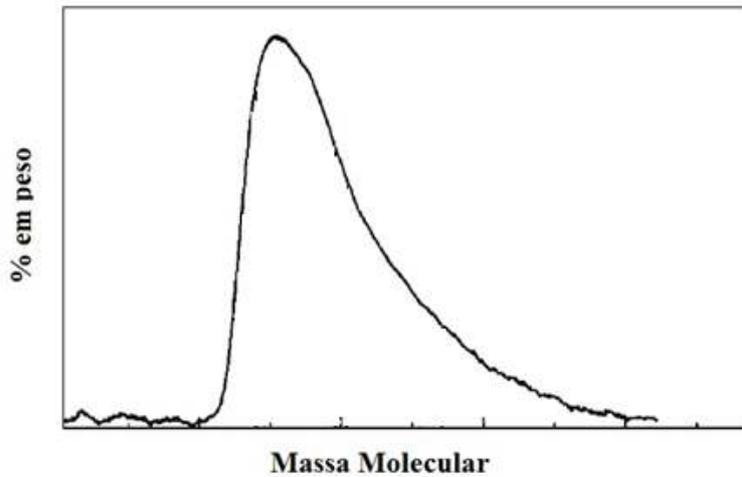
No processo de polimerização as macromoléculas crescem de forma simultânea e aleatória até que o centro reativo se estabilize. Por ser um processo aleatório a massa de cada cadeia tem variações, chegando a um valor médio da massa das cadeias.

A massa molar média é importante como referência, pois muitas das características de um polímero dependem do tamanho da cadeia, porém esta informação deve ser analisada juntamente com a distribuição deste parâmetro. A variação da distribuição da massa molar é decisiva na determinação das propriedades, pois moléculas com valores de massa molar muito distantes da média influenciam nas propriedades mesmo estando em menor número.

Na

Figura 8 é possível verificar um exemplo de como se comporta a distribuição de massa molar.

Figura 8: Exemplo de distribuição de massa molar de um polímero.



Fonte: Autor “adaptado de” Canevarolo, 2006, p.132.

É de suma importância a análise da massa molar para o estudo das propriedades mecânicas de um polímero. Nos polímeros amorfos o aumento de massa molar está relacionado com o aumento de rigidez e resistência mecânica. As cadeias, sendo mais longas, tem emaranhamento maior entre elas tornando a estrutura mais rígida. Já nos semicristalinos este aumento não é tão significativo, pois a fase cristalina já promove rigidez.

Inclusive, é possível ser observada uma relação inversa. Na estrutura semicristalina as moléculas menores tendem a ficar entre os esferulitos e apresentando massa molar média menor, essas regiões intermediárias se tornam menos conformáveis e, portanto, mais rígidas. E, além disso, moléculas de menor comprimento são mais facilmente empacotadas, aumentando a suscetibilidade à cristalização (NIELSEN; LANDEL, 1994). Portanto, a cristalinidade também está, de certa forma, relacionada com a massa molar.

3.7 DEGRADAÇÃO

Existem várias formas de degradação de um polímero, dependendo das características do material, este pode sofrer tipos específicos de degradação. Porém, cada tipo depende de condições externas particulares para ocorrer.

3.7.1 Degradação da poliamida

A poliamida pode sofrer degradação térmica, mecânica, química, fotodegradação, oxidação e hidrólise.

Focando neste trabalho de reprocessamento e em concordância com o trabalho de Goitisoló, Eguiazábal e Nazábal (2008) os meios de degradação que são possíveis de ocorrer no reprocessamento da poliamida são a degradação mecânica, térmica, oxidação, tendo em vista que o material, a cada reprocessamento, é severamente cisalhado pela rosca de injeção e também pelo moinho e é levado a altas temperaturas na presença de ar. Adicionalmente, no trabalho de La Mantia, Curto e Scaffaro (2001) também é ressaltado que se não for aplicada a secagem adequada da poliamida antes do processamento, esta é fortemente afetada pela hidrólise.

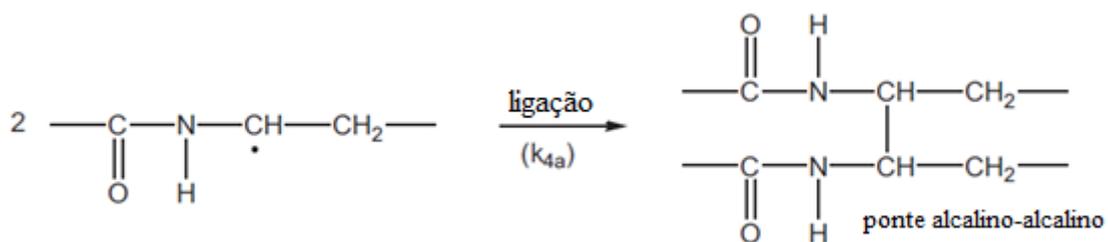
Outras formas de degradação não são significativas para possíveis perdas de propriedade no caso do procedimento de reciclagem adotado. Portanto, focando no presente trabalho, cada meio de degradação possível deve ser detalhado como segue:

- a) degradação térmica: a degradação do náilon pode ocorrer pela permanência deste material em temperatura de fusão por longo período de tempo ou à exposição a temperaturas acima da temperatura de fusão (MARK, 2004).

Na maioria dos polímeros a degradação térmica causa a cisão da macromolécula, podendo ser de três maneiras: cisão da ligação mais fraca, cisão randômica da cadeia ou despolimerização por meio da liberação de monômeros pela ponta ativa da cadeia (FRIED, 1995).

Além da cisão de cadeia, a poliamida também pode apresentar a reticulação como forma de degradação. De acordo com El-Mazry et al. (2012), em altas temperaturas e em ausência de oxigênio, íons de hidrogênio são liberados, formando radicais livres e, assim, promovendo a ligação entre duas moléculas de poliamida (Figura 9).

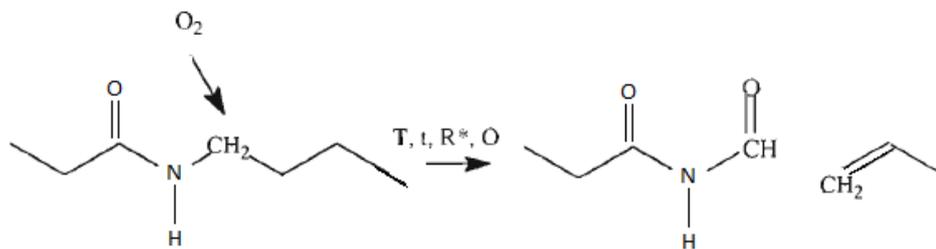
Figura 9: Representação da reticulação entre duas cadeias de poliamida durante a degradação térmica.



Fonte: El-Mazry et al. (2012).

- b) oxidação: a poliamida, após fundir, está suscetível à ação da degradação oxidativa. Esta ocorre a partir da formação de um radical livre no carbono subseqüente ao grupo NH, formando um peróxido que promove a cisão da cadeia (Figura 10). Se estiver em contato com o ar o processo de degradação ocorre até o material ser resfriado a menos de 60°C (MARK, 2004). Este fenômeno é macroscopicamente visualizado pela mudança de cor do material (obtendo tons de amarelo).

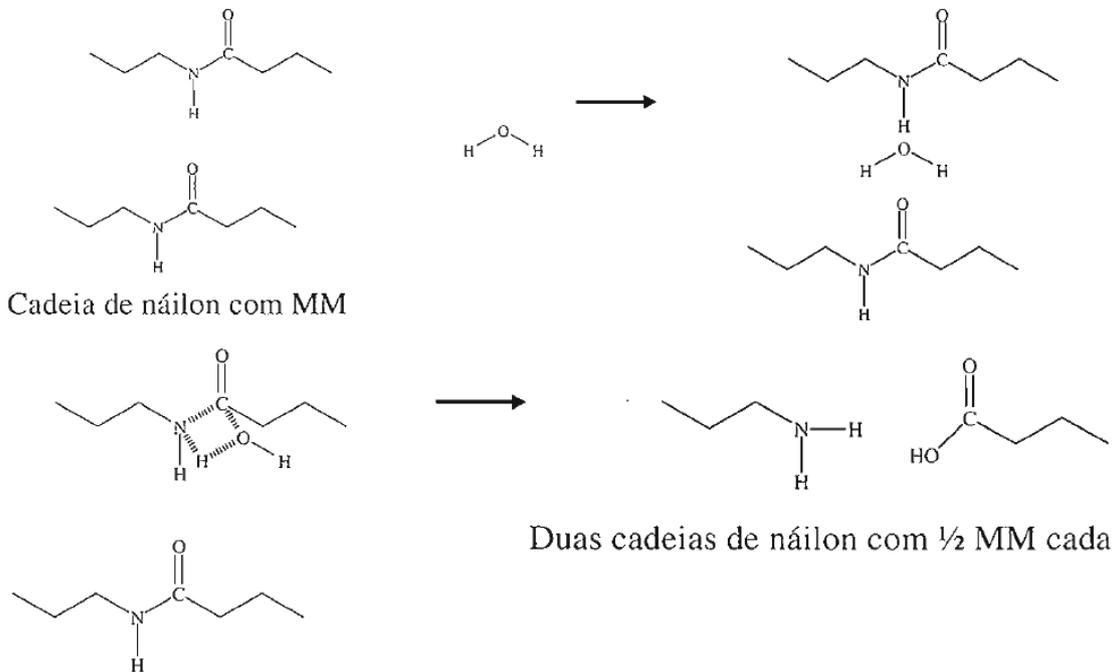
Figura 10: Representação da oxidação da poliamida.



Fonte: Autor.

- c) degradação mecânica: é a cisão randômica de cadeias pela aplicação de esforços mecânicos, podendo estar tanto na forma fluida como sólida. Em condições fluidas, geralmente esta degradação ocorre por esforços de cisalhamento e em forma sólida ocorre em processo de moagem, tração, fadiga, rasgamento, abrasão e desgaste. De acordo com Russo et al. (2007), que analisou comparativamente, a extrusão da poliamida 6 com um equipamento de mono rosca e outro com dupla rosca, foi observado que a poliamida que passou pela dupla rosca teve maior fluidez após o reprocessamento, observando que após maiores esforços de cisalhamento tem-se possível diminuição de massa molar.
- d) hidrólise: ocorre comumente com polímeros obtidos por polimerização de condensação como poliésteres e poliamidas (FRIED, 1995). Como indicado na Figura 11, em conjunto com altas temperaturas as moléculas de água absorvidas pela poliamida atuam bem na ligação do grupo amida CO-NH (70kcal/mol) rompendo esta ligação e conseqüentemente, cisalhando a macromolécula neste ponto (CANEVAROLO, 2006).

Figura 11: Hidrólise da poliamida.



Fonte: Canevarolo, 2006, p.123.

3.8 BLENIDAS

Blendas correspondem à mistura de dois ou mais polímeros diferentes com a intenção de produzir um material que alcance propriedades específicas com menor custo e levando menos tempo que o desenvolvimento de um único material (HARPER, 2004).

As blendas podem ser classificadas em dois tipos: miscíveis ou imiscíveis. Quando o par de polímeros é miscível a mistura forma apenas uma fase, sendo a mistura em nível molecular. Portanto, a energia para que as moléculas ganhem mobilidade corresponde a contribuição ponderal de cada polímero (CANEVAROLO, 2006). Por isso, nestas blendas, observa-se apenas um valor de Tg. Já quando o par de polímeros é imiscível, a blenda apresentará duas transições vítreas correspondentes a cada componente. O mesmo conceito não se aplica à fusão do material, se os constituintes forem semi cristalinos, mesmo que sejam miscíveis ou não, a blenda apresentará dois valores de Tm (HARPER, 2004).

No caso de polímeros imiscíveis, se formam duas fases distintas na mistura e a morfologia que adquirem pode ser na forma de esferas, lamelar ou fases contínuas (HARPER, 2004).

De acordo com a teoria de Flory-Huggins, o nível de miscibilidade de dois polímeros depende da energia de interação entre os dois. Se esta energia não ultrapassar o valor crítico

os dois componentes são termodinamicamente miscíveis. No caso de a energia de interação passar levemente o valor crítico, a compatibilidade dos dois polímeros ainda é alta, sendo a tensão interfacial das duas fases pequena. Por este motivo é possível obter uma dispersão fina das duas fases e com a interface forte. Quanto maior o valor da energia menos dispersão é observada e a interface entre as fases se torna mais fraca ocorrendo perdas de propriedades (PAUL; BUCKNALL, 1999).

A qualidade de dispersão das fases depende além da interatividade dos dois polímeros também do processo de mistura. No caso do trabalho de Kuram et al. (2014), que analisou as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas após a reciclagem das blendas binária de PA6 e ABS e ternária de PA6, PA66 e ABS, a mistura das blendas foi realizada por meio de extrusão, obtendo uma boa dispersão das fases. Porém, após cinco reprocessamentos de moldagem, houve um empobrecimento da dispersão, formando esferas maiores e mais espaçadas.

3.9 TALCO

As cargas de enchimento brancas geralmente são utilizadas nos termoplásticos para redução de custos, porém em alguns casos, estas são utilizadas para alterar alguma propriedade específica do polímero (LEBLANC, 2010).

A composição deste aditivo mineral varia, no entanto, é basicamente composta por cristais de silicato de magnésio [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]. Sua estrutura é lamelar intercalada de estruturas octaédricas de óxido de magnésio e estruturas tetraédricas de sílica conectadas por ligações secundárias de Vander Waals, conferindo a dureza relativamente baixa deste material. Esta formação confere às lamelas de talco estrutura tri octaédrica promovendo também, alta área superficial (LAPCIK et al., 2008).

Dependendo do processo produtivo as partículas podem variar de tamanho, variando entre 2 e 15 μm , e de formato, apresentando possível alteração no valor de razão de aspecto, o que terá influência em quanto ativo será o talco no composto (LAPCIK et al., 2008).

O talco é comumente formado também por partículas de impureza que são intrínsecas do processo de obtenção deste mineral. Porém a obtenção do talco puro confere superfície de partículas bem mais hidrofílicas a este aditivo, o que promove maior caráter de barreira física ao composto (LEBLANC, 2010).

3.10 COMPÓSITO

“É o material composto por dois ou mais componentes que constituem duas ou mais fases” (NIELSEN; LANDEL, 1994, p. 377).

Ao encontro de Nielsen e Landel (1994), Callister (2008) define os compósitos como qualquer material que apresente duas ou mais fases e que as propriedades do material tenham contribuição de todas as fases que o compõe, ou seja, que estas nivelem as diversas propriedades, tanto mecânicas, térmicas ou químicas, aplicando o princípio da ação combinada das fases, adequando o material para a aplicação específica.

3.10.1 Compósitos de poliamida com talco

O náilon é muito utilizado em aplicações de engenharia devido à sua combinação de boas propriedades mecânicas e de processabilidade. Com o objetivo de melhorar ainda mais o desempenho deste polímero ou simplesmente para reduzir o seu custo, várias cargas fibrilares e particuladas são frequentemente adicionadas a ele como fibras de vidro, esferas de vidro, caulim, wollastonita, mica, talco, alumina trihidratada, carbonato de cálcio, argilas, sílica e whiskers (UNAL, 2003).

De acordo com Lapcik et al. (2008), os avanços obtidos tanto nos compostos minerais, no processamento dos polímeros como no ramo da química, possibilitaram a utilização dos aditivos minerais na forma de partículas para imprimir características específicas ao compósito, tanto mecânicas como físico-químicas.

A incorporação de um mesmo aditivo mineral em um polímero pode alterar ou não propriedades diferentes dependendo de vários fatores como tipo de polímero selecionado, interface entre matriz e aditivo, adesão da interface, razão de aspecto do composto mineral, qualidade da distribuição deste aditivo na matriz e da quantidade incorporada (KODAL et al., 2015).

Uma destas variáveis é o tamanho das partículas que são incorporadas, proporcionando duas categorias a este tipo de material: os compósitos por dispersão e os compósitos de partículas grandes (CALLISTER, 2008). No primeiro caso a dispersão ocorre em nível atômico, já no caso das partículas grandes, estas têm sua própria estrutura cristalina, criando-se uma interface entre a partícula e a matriz.

Em compósitos de matriz polimérica, as propriedades que podem ser alteradas com incorporação do talco são (LEBLANC, 2010):

- a) rigidez.
- b) resistência ao impacto.
- c) resistência à fluência.
- d) temperatura de distorção térmica.
- e) nucleação.
- f) propriedades de barreira.
- g) resistência química.
- h) índice de fluidez.

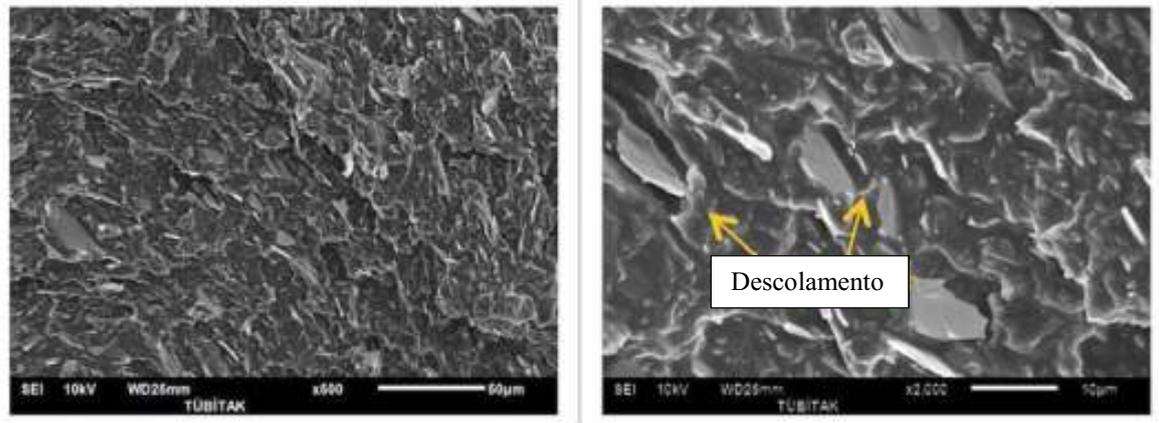
Castillo, Barbosa e Capiati (2012) estudaram o compósito de matriz de polipropileno (PP) com adição de talco. Para que fosse possível a interação da matriz com o talco foi necessária a utilização de surfactantes como tratamento da superfície das partículas, criando a afinidade química entre matriz e aditivo mineral. Os autores observaram que se partículas de talco estiverem bem distribuídas e dispersas na matriz, estas atuam como agente nucleante facilitando a cristalização do PP. Também foi observado que existe uma quantidade de saturação de partículas de talco, a partir da qual as partículas começam a formar aglomerados e o composto mineral perde a qualidade de agente nucleante.

No trabalho de Kodál et al. (2015) foi observado que um compósito de PA6 reforçado com 40% de material particulado, utilizando-se uma extrusora de rosca dupla para incorporação, apresentou uma dispersão do talco bem homogênea, conseguindo quebrar os seus aglomerados, sobrando apenas as partículas em forma de placa que constituem o composto originalmente. Porém a interface entre a matriz e as partículas foi de caráter fraco, sendo possível observar na Figura 12 que existem espaços não aderidos entre o polímero e as partículas de talco.

Foi também verificado no trabalho de Kodál et al. (2015) que a incorporação do talco resultou numa maior viscosidade do compósito comparado com a poliamida 6 pura, observando-se redução do MVR (equivalente ao índice de fluidez, porém medido em volume, $\text{cm}^3/10\text{min}$) em mais de 28%. Outra característica observada foi que a qualidade da dispersão do talco na matriz resultou num aumento tanto no módulo de flexão como na resistência ao impacto do compósito. De acordo com os autores, as partículas deste material dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas, resultando num aumento do módulo de flexão. No caso da resistência ao impacto, este material particulado pode ter atuado de duas formas para aumentar a tenacidade. Uma delas, como indicado Figura 12, foi a energia despendida para desassociar (descolar) as partículas da matriz e a outra foi o mecanismo de dificultar a

propagação da trinca. Pela boa dispersão das partículas a movimentação de trincas foi prejudicada, aumentando a tenacidade.

Figura 12: Imagem da microscopia (SEM) que mostra a interface entre uma matriz de poliamida 6 e partículas de talco.



Fonte: Autor “adaptado de” KODAL et. al. (2015).

Outra mudança de característica levantada por Mimaroglu, Sem e Unal (2008) foi a alteração na propriedade tribológica da poliamida quando talco é incorporado. Ao se analisar a resistência à abrasão verificou-se que a incorporação de 20% em massa de talco na poliamida 6 resultou em 33% de aumento na resistência ao desgaste.

São poucos os estudos feitos para o compósito de poliamida e talco, porém uma característica levantada pelo trabalho de Wang, Wang e Li (2013), que estudaram os compósitos de PVA (Polyvinylalcohol) e talco e PVA e CaCO_3 (carbonato de cálcio) foi de grande importância para o presente trabalho. Como o PVA, a poliamida 66 e a poliamida 6, previamente detalhadas, tem grande polaridade. O caráter polar tanto da matriz como do composto mineral iônico gera afinidade entre as duas partes sendo a dispersão e a distribuição do reforço feitas com maior facilidade se comparado a uma matriz apolar.

Porém, apenas a polaridade não define que a interação entre a matriz e o composto mineral será de boa qualidade, pois a matriz polimérica pode apresentar certa incompatibilidade por ser orgânica enquanto as moléculas do composto mineral apresentam caráter inorgânico. No trabalho feito por Cayer-Barrioz et al. (2006), que estudou o comportamento mecânico e micro estrutural do compósito formado por poliamida 66 e CaCO_3 , verificou-se a necessidade de tratamento da superfície do composto mineral para melhor compatibilizar com a matriz, adquirindo melhor adesão das duas fases.

3.11 RECICLAGEM

De acordo com Candido (2011), a crescente preocupação com o meio ambiente em todos os âmbitos da sociedade somando-se a legislações, cada vez mais restritas quanto à preservação ecológica, causam um movimento cada vez maior das empresas em repensar nos processos produtivos para torná-los mais sustentáveis.

Com este objetivo houve a criação do método de Ecodesign que consiste em aplicar conceitos de sustentabilidade no projeto de um produto com igual peso de todas as premissas de projeto como aplicação, eficiência, vida útil e custo.

Dos conceitos aplicados, um largamente difundido é a política 3Rs, que nada mais é que a instauração de três palavras na concepção do produto e em toda sua vida útil, a partir da aquisição da matéria prima até o pós-consumo deste item. Estas palavras são redução, reutilização e reciclagem.

A aplicação de redução no projeto pode corresponder à diminuição de matéria prima necessária no projeto; redução dos tipos de matérias primas facilitando a posterior reciclagem; redução de energia; e insumos necessários para a fabricação, utilização e destinação após o uso.

A reutilização consiste em utilizar novamente o produto sem mudar sua forma original podendo se estender ao material utilizado. Deve-se, conforme Candido (2011), atentar-se a algumas limitações como a vida útil dos produtos, que são cada vez menores. Esta limitação deve ser somada às colocações de Domingo (2008), que ressalta a grande variedade de materiais que compõe um mesmo item e, também, a viabilidade de desmontagem ou separação do produto.

Por fim, a reciclagem, que é o foco deste trabalho, consiste na passagem do produto por reprocessamento para uma nova utilização.

Este método, aplicado para polímeros, foi subdividido pela ASTM D5033-00 (2000) em quatro categorias:

- a) reciclagem primária: consiste no reprocessamento de resíduos poliméricos industriais logo após a produção, utilizando método convencional e obtendo produtos com propriedades semelhantes ao inicial.
- b) reciclagem secundária: é aplicada a produtos pós-uso. Por meio de uma sucessão de processos o produto retorna à sua forma de matéria prima que é utilizada na fabricação de um produto diferente. Geralmente as propriedades obtidas da matéria prima reciclada são inferiores das observadas inicialmente.

- c) reciclagem terciária: é um processo químico no qual seu resultado são insumos químicos para a produção de novas matérias primas ou até energia.
- d) reciclagem quaternária: consiste na recuperação de energia por meio da combustão controlada dos resíduos do produto já utilizado.

Spinacé e De Paoli (2004) acrescentam que as duas primeiras reciclagens aplicam métodos apenas termomecânicos enquanto a reciclagem terciária é considerada um processo químico e a quaternária, um processo energético.

3.11.1 Reciclagem química

Conforme Spinacé e De Paoli (2004) esta reciclagem consiste em reduzir o polímero a produtos químicos. Porém, de acordo Bernasconi et al. (2006) também pode ser considerada como reciclagem química a reconstituição do polímero puro por meio da remoção de qualquer tipo de reforço ou composto. Este processo é executado a partir da solubilização do material e posterior separação dos compostos e, ao final, a liberação do solvente.

Esta reciclagem envolve alto custo pela grande quantidade de solvente utilizado, além do risco ao meio ambiente e à segurança do processo (BERNASCONI et al., 2006).

3.11.2 Reciclagem mecânica

É mais comumente utilizada na indústria, porém, no Brasil, de acordo com Plastivida (2013), a reciclagem mecânica atinge apenas 20,9% do montante de polímeros processados. Somado a este fator, dentre o montante produzido, poucas empresas recicladoras realizam triagem e transformação do material, empregando e desenvolvendo pouca tecnologia nesta área.

Por esta razão, muitos dos materiais reprocessados podem apresentar degradação, proveniente tanto da exposição do produto, em sua utilização, a condições que promoveram certo grau de degradação e, também, o próprio processo de reciclagem pode ser responsável pela degradação parcial do material. A degradação no reprocessamento é comum quando a composição do polímero a ser reciclado não é identificada corretamente ou há mistura de polímeros diferentes, não identificada, no montante reciclado.

Domingo (2008) acrescenta que é necessário adotar na concepção do produto o método de projeto para reciclagem (Design for Recycling), ou seja, os componentes do

produto devem ser de fácil dissociação, principalmente para peças da indústria automotiva que apresentam componentes poliméricos e metálicos em uma mesma peça.

A reciclagem mecânica é composta pelos seguintes processos básicos: separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento (SPINACÉ; DE PAOLI, 2004).

Portanto, se este material for um compósito não é feita a separação do reforço que o constitui. Ao se aplicar esforços mecânicos para realizar a reciclagem, as ligações entre o reforço e a matriz são afetadas. No caso de reforços em forma de fibras, há também o possível encurtamento destas. Somado a isto, ao se efetuar o processamento do material a distribuição do reforço é prejudicada (BERNASCONI et al., 2006).

Todos estes fatores afetam negativamente as propriedades obtidas no material reprocessado, não sendo possível reproduzir as propriedades uma vez apresentadas pelo material virgem.

3.12 RECICLAGEM DA POLIAMIDA

Para a realização deste trabalho é muito importante reunir de forma sucinta os resultados obtidos por trabalhos anteriores com temas relacionados à reciclagem da poliamida.

Verifica-se, porém, que poucos estudos abordam a reciclagem de blendas de poliamida 66 e poliamida 6, utilizada neste trabalho, ressaltando a importância de realizá-lo.

Um dos trabalhos elaborados na área da reciclagem de PA66 é o de Eriksson et al. (1996) que observou a influência do múltiplo reprocessamento da PA66 reforçado com 30% em massa de fibras curtas de vidro. O material foi reprocessado sete vezes e constatou-se, quanto às propriedades mecânicas, que ensaiando as amostras secas, as resistências à tração e ao impacto diminuíram enquanto o alongamento à ruptura aumentou. Já o ensaio de resistência ao impacto com o material estabilizado em ambiente com 50% de umidade, resultou em aumento de tenacidade ao longo dos reprocessamentos.

O trabalho de Eriksson et al. (1996), todavia, atribuiu as mudanças de propriedade apenas à diminuição de comprimento das fibras de vidro incorporadas que, apresentando menor área de contato diminuíram sua atuação como reforço tornando a matriz mais dúctil.

Contudo, o presente trabalho analisou, além das propriedades mecânicas, as propriedades térmicas e possíveis mudanças na morfologia da blenda, estudando prováveis efeitos combinados que o reprocessamento possa causar.

Foram também levados em consideração, trabalhos que abordaram o reprocessamento da poliamida 6, constituinte da blenda analisada neste trabalho.

No trabalho de Lozano-González et al. (1999) foram feitos 10 ciclos de reprocessamento utilizando uma poliamida 6 pura. Para cada ciclo de reciclagem foram analisados os resultados do comportamento mecânico do material. Combinando os resultados dos ensaios de cromatografia de permeação em gel, índice de fluidez e volume de gel, foi analisada, também, a evolução da massa molar. Além disso, foram feitas análises de microscopia ótica. Foi observado que a resistência à tração e o módulo elástico aumentaram ao longo dos ciclos. Já o alongamento máximo em tração e a resistência ao impacto tiveram decréscimo. Estas alterações de propriedade foram mais expressivas a partir do sétimo ciclo de reprocessamento.

Este resultado foi explicado pela degradação ocorrida por meio do reprocessamento. Constatou-se que houve um aumento de massa molar ($M_w=17\%$ e $M_n=14\%$) indicando que foram obtidos fenômenos de degradação combinados (reticulação e cisão de cadeia). A partir do sétimo ciclo o modo de degradação de reticulação foi mais significativo que a cisão de cadeias. Também se registrou por meio de micrografia ótica com luz polarizada que foram obtidos esferulitos menores ao longo dos ciclos. Este fenômeno foi explicado pela ação de agentes nucleantes constituídos pelas partículas formadas por moléculas que sofreram reticulação e não fundiram quando reprocessadas.

Su, Lin, J. H. e Lin, C. C. (2007) também estudaram as propriedades da poliamida 6 pura em múltiplos reprocessamentos. Comparado com os resultados obtidos por Lozano-González et al. (1999), foi observado o mesmo comportamento de degradação combinada entre a oxidação e a degradação termomecânica pelos resultados obtidos do volume de gel e pelo índice de fluidez. Porém, no caso de Su, constatou-se que o processo de cisão de cadeias foi predominante em relação à reticulação. Observou-se também que a distribuição de massa molar se tornou mais larga ao longo dos ciclos de reprocessamentos.

Na análise de propriedades mecânicas Su, Lin, J. H. e Lin, C. C. (2007) observaram aumento de rigidez e fragilidade, verificando decréscimo do alongamento máximo e resistência ao impacto e aumento da resistência à tração e módulo elástico. Este comportamento foi explicado pela alteração observada na cristalização do polímero. Foi verificado pelo ensaio de DSC que a cristalinidade aumentou e o início da cristalização ocorreu em temperaturas menores. Somado a isto, observou também, que foram formadas duas morfologias de cristais diferentes. Isto se deve à diminuição da massa molar das cadeias

e a memória dos processos anteriores promovendo maior mobilidade às moléculas, o que possibilitou a formação de cristais menores e mais imperfeitos e o aumento da fase cristalina.

O trabalho de Crespo et al. (2013) mostrou que múltiplos reprocessamentos da poliamida 6 causam aumento na rigidez, porém diminuição da tenacidade do material. Os autores também observaram aumento de cristalinidade e a maior velocidade de cristalização se comparados com o material virgem. Atribuiu-se este efeito a três fenômenos: a cristalização mais rápida foi obtida por impurezas incorporadas ao material ao longo dos processamentos; a memória do recozimento promovida por múltiplos reprocessos acarretou no aumento de cristalinidade; e a presença de cadeias mais curtas e, conseqüentemente, com maior mobilidade, promoveu maior e mais rápida cristalização.

Crespo et al. (2013), acrescentaram a análise de TGA para cada reprocessamento. Este ensaio mostrou diminuição nas temperaturas do final da degradação e de ponto de inflexão da curva logo nas amostras dos primeiros ciclos. Isto indicou que há cisão de cadeias mesmo nos primeiros reprocessamentos.

É de grande importância descrever o trabalho realizado por Russo et al. (2007) que reciclou o nano compósito de poliamida mais particulado mineral (silicato). Foram realizados reprocessamentos utilizando-se uma extrusora mono rosca e uma extrusora de dupla rosca. Em cada extrusora realizou-se dois reprocessamentos a partir do compósito virgem. Foram analisadas as propriedades mecânicas por meio de ensaio de tração e avaliou-se também a dispersão do particulado por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

Constatou-se que o menor cisalhamento causado pela mono rosca não provocou degradação significativa da matriz, porém, o material particulado criou aglomerados, diminuindo a dispersão. Isto causou a diminuição do alongamento máximo. Este fenômeno é explicado pela ação dos aglomerados que atuam como concentradores de tensão, tornando o material menos dúctil. Já a reciclagem com dupla rosca aumentou a ductilidade a cada ciclo de reciclagem pela boa esfoliação das partículas de silicato. Porém, o alto cisalhamento causou a degradação da matriz (cisão de cadeias) observada por meio da diminuição da viscosidade.

Uma questão muito importante tratada no trabalho de La Mantia, Curto e Scaffaro (2001) é o processo de secagem do material antes de cada reprocessamento. Neste trabalho foram testadas amostras de quatro reprocessamentos que antes de cada ciclo foram secas, bem como amostras reprocessadas sem secagem.

Foi observado que, devido à degradação por hidrólise, a viscosidade do material reprocessado sem a secagem decresce em uma taxa muito maior que o material seco

anteriormente. Também constatou-se que a resistência à tração aumentou em maior taxa. Este fenômeno é explicado pela cisão de cadeias por meio da degradação, o que facilitou, e assim, aumentou a cristalinidade.

O trabalho de Kuram et al. (2014), que analisaram as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do múltiplo reprocessamento das blendas binária de PA6 e ABS e a blenda ternária de PA6, PA66 e ABS, dá uma contribuição de grande valia ao presente trabalho.

Primeiramente, Kuram et al. (2014) verificaram que, por meio do ensaio de FTIR, o material não sofreu degradação suficiente para que ocorresse alteração química significativa, apresentando espectros iguais nos cinco ciclos de reprocessamento aplicados tanto na blenda binária quanto na ternária.

Outra característica observada foi a micrografia da superfície de fratura que indicou um empobrecimento da dispersão das fases da blenda ternária comparando o primeiro ciclo de reprocessamento com o quinto ciclo.

Uma observação importante do trabalho de Kuram et al. (2014) é que a resistência ao impacto da blenda ternária teve redução bem maior que da blenda binária. Adicionalmente, o ensaio de índice de fluidez mostrou que a blenda ternária teve um aumento de fluidez bem maior que a blenda binária. Estes dois resultados mostram que a provável diminuição de cadeia foi mais acentuada na blenda ternária que na blenda binária.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo os materiais e métodos utilizados no presente trabalho serão apresentados.

4.1 MATERIAIS

Foi utilizado neste trabalho o composto formado pela blenda de PA66 / PA6 contendo 30% em massa de talco, fornecido pelo Grupo NZ Cooperpolymer.

4.2 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

Neste item são detalhados os métodos e equipamentos utilizados tanto para a realização do reprocessamento como para a análise das propriedades do material resultante de cada ciclo.

4.2.1 Secagem

Inicialmente foram secos 15 kg do material a 100°C por quatro horas em estufa à vácuo do tipo bandeja, modelo MMM Vacucell. Este processo, de acordo com as recomendações do fabricante do material, garante a retirada de umidade, prevenindo falhas de injeção nos corpos de prova.

4.2.2 Injeção dos corpos de prova

Na sequência foram injetados corpos de prova de tração e impacto em injetora horizontal convencional, modelo Battenfeld HM 60/350 (Figura 13). A Tabela 3 apresenta os parâmetros de regulagem da injetora utilizados para a injeção dos corpos de prova.

Foram mantidos os mesmos parâmetros para todos os ciclos de reprocessamento para que as possíveis alterações de propriedades do material fossem apenas função do número de ciclos de reprocessamento (moagem e injeção).

No primeiro, no quarto e oitavo ciclos também foram injetados corpos de prova para o ensaio de fadiga.

No primeiro ciclo foram injetados os 15 kg de material. O número de corpos de prova necessários para a realização dos ensaios foi numerado e separado. O excedente dos corpos de prova sofreu processo de moagem para ser injetado novamente.

Figura 13: Injetora horizontal convencional, modelo Battenfeld HM 60/350.



Fonte: Autor.

Tabela 3: Parâmetro do processo de injeção.

Parâmetro	Unidade	Valor
Pressão de injeção	bar	800
Vazão de injeção	cm ³ /s	20
Velocidade de injeção	mm/s	150
Pressão de recalque	bar	600
Volume de recalque	cm ³	7,3
Tempo de recalque	s	10
Tempo de resfriamento no molde	s	5
Temperatura do bico	°C	265
Temperatura da Zona 1	°C	265
Temperatura da Zona 2	°C	245
Temperatura da Zona 3	°C	215
Temperatura do Molde	°C	70

Fonte: Autor.

4.2.3 Moagem

A quantidade de corpos de prova excedente de cada ciclo do reprocessamento foi picotado mecanicamente por um moinho de facas, modelo Mecanofar MF230 R (Figura 14). Foi utilizada uma peneira de tamanho intermediário (7,5 mm) em todos os sete processos de

moagem para manter-se constante o tamanho dos grânulos em todos os ciclos de reprocessamento.

Figura 14: Moinho de facas, modelo Mecanofar MF230 R.



Fonte: Autor.

Uma amostra do material moído foi separada para a realização do ensaio de Índice de Fluidez.

O restante do material picotado foi seco novamente e os processos foram repetidos até obter o total de oito processamentos.

Para a realização dos ensaios foi padronizado que tanto os corpos de prova produzidos em um processo de injeção quanto o material utilizado para esta injeção fossem nomeados como ciclos sequenciais, como, por exemplo, na primeira injeção, tanto o material virgem quanto os corpos de prova pertencem ao ciclo de número 1 e assim sucessivamente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

A seguir, são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas num Espectrofotômetro FT-IR Nicolet 6700 modelo Magna 560 pertencente ao Centro Universitário FEI. O espectro foi obtido no modo Transmissão e consistiu de um acúmulo de 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Foram utilizados filmes finos obtidos em placa quente.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas utilizando-se o equipamento SDT Q600 TA Instruments. Analisou-se cada ciclo de processamento removendo uma amostra do centro de um corpo de prova injetado (com massa entre 6 e 10 mg), climatizado em ambiente a 21°C e com umidade de 50%. A amostra foi depositada em uma panela de alumina e o teste teve início em temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) aquecendo a amostra até 550°C com uma taxa de 20°C/min.

Foram obtidas as principais informações por meio da curva termogravimétrica: temperatura de início da degradação (T_{onset}), resíduo da degradação na temperatura final, e possível volume de umidade presente na amostra. Para meio de comparação fixou-se o intervalo de temperatura para obter-se a umidade e o resíduo, de 50°C a 250°C e do início até 525°C, respectivamente.

Da curva termogravimétrica foi extraída a sua derivada, possibilitando visualizar as etapas características de degradação do material analisado bem como o ponto de máxima variação de massa.

Também foi realizado o mesmo ensaio para analisar o material virgem seco (4 horas a 100°C em estufa a vácuo) para verificar a possível influência da água no processo de degradação resultante do ensaio.

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para cada ciclo de processamento, utilizando-se um equipamento Q20 da TA Instruments. Analisou-se cada ciclo de processamento removendo uma amostra do centro de um corpo de prova injetado (com massa entre 6 e 10 mg). As amostras foram secas em estufa a vácuo, modelo MMM Vacucell por 10 horas a 70°C para eliminar toda a umidade absorvida que poderia distorcer o resultado do ensaio.

Optou-se por utilizar a temperatura de 70°C nesta secagem, pois é menor que a T_g da PA66 e da PA6 e assim foi possível inibir a cristalização das amostras, não perdendo o histórico de cristalização ocorrido durante o processo de injeção dos corpos de prova.

Para mapear as influências do reprocessamento nas propriedades adquiridas durante o processo de injeção padronizado inicialmente, a análise foi feita aplicando os seguintes parâmetros: primeiramente o material foi estabilizado em 0°C, então foi iniciado o aquecimento com taxa de 10°C/min até atingir temperatura de 290°C. O aquecimento

apresentou a transição vítrea e a fusão do material a partir do histórico deixado pelo processo de injeção realizado. Todo o ensaio ocorreu em atmosfera de nitrogênio.

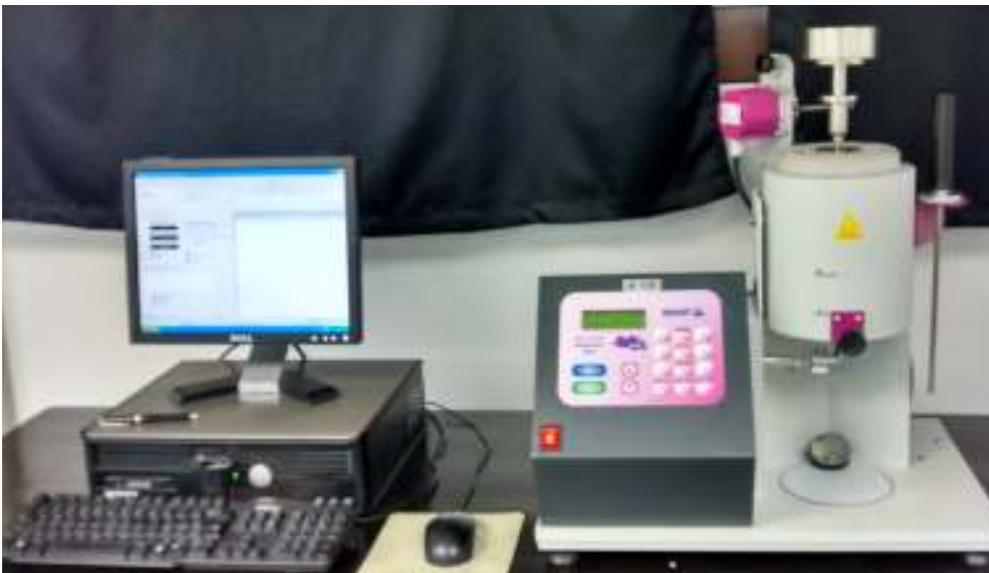
4.3.4 Ensaio de Índice de Fluidiez

O ensaio de índice de fluidez consiste na passagem do termoplástico em forma fluida por uma matriz com diâmetro e comprimento conhecidos sendo controlada a temperatura e a carga aplicada na amostra.

O equipamento utilizado foi o CEAST – melt flow modular line (Figura 15), no qual é possível aplicar o procedimento da medição do índice de fluidez de acordo com a norma ASTM D1238-13 (2013).

Para que não houvesse a degradação do material pela presença de umidade na amostra, antes dos ensaios, as amostras foram secas em estufa a vácuo a 100°C por 4 horas, mesmo procedimento adotado para o processo de injeção do material.

Figura 15: Equipamento para medição do índice de fluidez, modelo CEAST - melt flow modular line.



Fonte: Autor.

Foram consideradas para a análise uma temperatura de 260°C e carga de 2,16 kg. O material utilizado era constituído de partículas trituradas dos compostos.

Foram realizadas três medições para cada amostra dos oito reprocessamentos, mantendo-se todas as condições do ensaio iguais.

Como as condições de ensaio foram mantidas iguais e a composição do material não foi alterada, com os resultados é possível ter um indicativo de alteração de massa molar ou distribuição da massa molar causada pelos múltiplos processamentos.

4.3.5 Ensaio de Tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de esforço uniaxial ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova à taxa de deslocamento constante, comumente até a sua fratura (CALLISTER, 2008).

A deformação considerada no ensaio é medida ao longo da região central, mais esbelta do corpo de prova, que tem seção transversal constante.

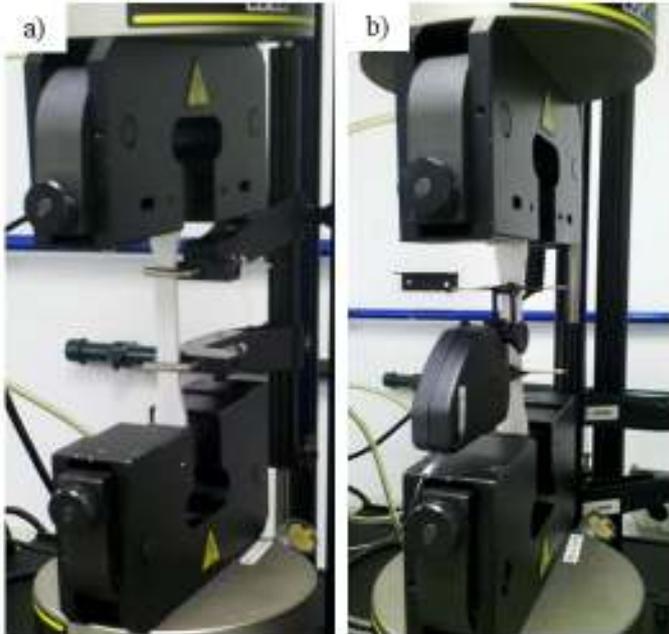
Este ensaio pode ser considerado de difícil interpretação, pois em dado momento o corpo de prova pode perder a homogeneidade pela aparição de descontinuidades como a estrição por exemplo, que além da tensão na direção do esforço, causa tensões triaxiais que não são mensuradas no ensaio. O que dificulta também são vários processos de deformação que podem ocorrer no polímero durante o teste como o escorregamento ou a quebra de esferulitos ou lamelas, no caso dos semicristalinos, reorientação da estrutura amorfa e, ainda, como os mecanismos de deformação dos polímeros são altamente dependentes do tempo, a taxa de deslocamento deve ser levada em conta como variável para os valores encontrados e a evolução da curva tensão deformação resultante (NIELSEN; LANDEL, 1994).

Por este motivo foram realizados os testes seguindo parâmetros normalizados pela ASTM D638-02a (2002), inclusive a geometria e dimensões dos corpos de prova. Os parâmetros foram mantidos iguais para todas as amostras provenientes dos oito ciclos de reprocessamento.

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios, modelo INSTRON 5567 e dois tipos de extensômetros (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). O primeiro tem limite de deformação de 500%, sendo utilizado para mensurar o alongamento na ruptura e o limite de resistência.

Para mensurar o módulo elástico do material foi utilizado um extensômetro de 10% de limite de deformação, aumentando a precisão na região de pequena deformação, região com grande incidência de deformação elástica.

Figura 16: Máquina universal de ensaios INSTRON 5567 com conjunto de garras para tração.



Fonte: Autor.

Nota: a) Extensômetro de 500% de alongamento; b) Extensômetro de 10 % de alongamento.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados nos ensaios de tração.

Tabela 4: Parâmetros para ensaio de tração.

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura ambiente	°C	20
Célula de carga	kN	5
Velocidade de deslocamento do travessão	mm/min	5
Pré carga	N	30
Número de ensaios	Unidade	5
Extensômetro	% alongamento máximo	10 ou 500

Fonte: Autor.

4.3.6 Ensaio de Flexão

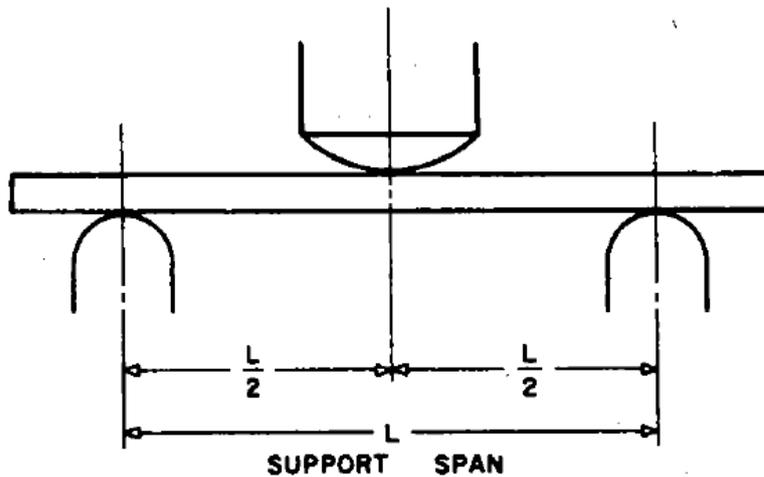
Para este ensaio foram seguidos os parâmetros especificados na norma ASTM D790-02 (2002).

Como mostrado na Figura 17, o ensaio consiste na aplicação de carga no centro de um corpo de prova na forma de barra retangular bi apoiado com taxa de deslocamento constante (1,3 mm/min).

O ensaio é finalizado ao ocorrer a falha do corpo de prova ou o valor da deformação chegar a 5%. Após este valor podem ocorrer desvios no resultado do ensaio.

Nos dois casos, em estudos comparativos, é possível considerar o módulo a flexão e a resistência à flexão máxima (ASTM D790-02, 2002).

Figura 17: Esquema do ensaio de flexão de três pontos.



Fonte: American Society for Testing and Material – ASTM D790-02 (2002).

Para a realização do ensaio foi utilizada uma máquina universal de ensaios, modelo INSTRON 5567 com o conjunto para ensaio de flexão (Figura 18).

Figura 18: Máquina universal de ensaios INSTRON 5567 com o conjunto de apoio para flexão instalado.



Fonte: Autor.

Foi realizado o ensaio com os parâmetros da Tabela 5, calculados de acordo com a norma ASTM D790-02 (2002).

Tabela 5: Parâmetros do ensaio de flexão.

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura ambiente	°C	20
Célula de carga	kN	5
Velocidade de deslocamento do travessão	mm/min	1,3
Número de ensaios	Unidade	5
Distância entre apoios	mm	50
Deformação máxima	%	5

Fonte: Autor.

4.3.7 Ensaio de Resistência ao Impacto Charpy com entalhe em V

O ensaio é feito por meio de um equipamento que tem um pêndulo com massa padronizada que é solto de uma altura conhecida. Este pêndulo atinge um corpo de prova de dimensões normalizadas que está bi apoiado. Ao se romper, este corpo absorve energia, que é calculada pelo equipamento por meio da diferença de altura que o pêndulo atinge após o impacto com a amostra.

O corpo de prova deve ter um entalhe que atua como concentrador de tensões, reduzindo a deformação plástica, guiando a fratura para a área após o entalhe (ASTM D6110-10, 2010).

O modelo do equipamento utilizado é INSTRON CEAST 9 050 (Figura 19) e o ensaio foi parametrizado de acordo com a norma ASTM D6110-10 (2010). A distância entre o apoio do corpo de prova e o centro de rotação do pêndulo foi de 120 mm e utilizou-se um pêndulo de 5,4 J. O entalhe foi feito em forma de V com 45° e profundidade de 2 mm, no centro do corpo de prova com um entalhador da marca Instron.

Foi feito um primeiro ensaio para aprovar a utilização do pêndulo de 5,4 J, pois pela norma ASTM D6110-10 (2010), a energia após o impacto não deve ultrapassar 85% da inicial. Este primeiro ensaio aprovou a utilização deste pêndulo.

Figura 19: Equipamento de Ensaio de Impacto, modelo INSTRON CEAST 9050.



Fonte: Autor.

4.3.8 Ensaio de Resistência à Fadiga

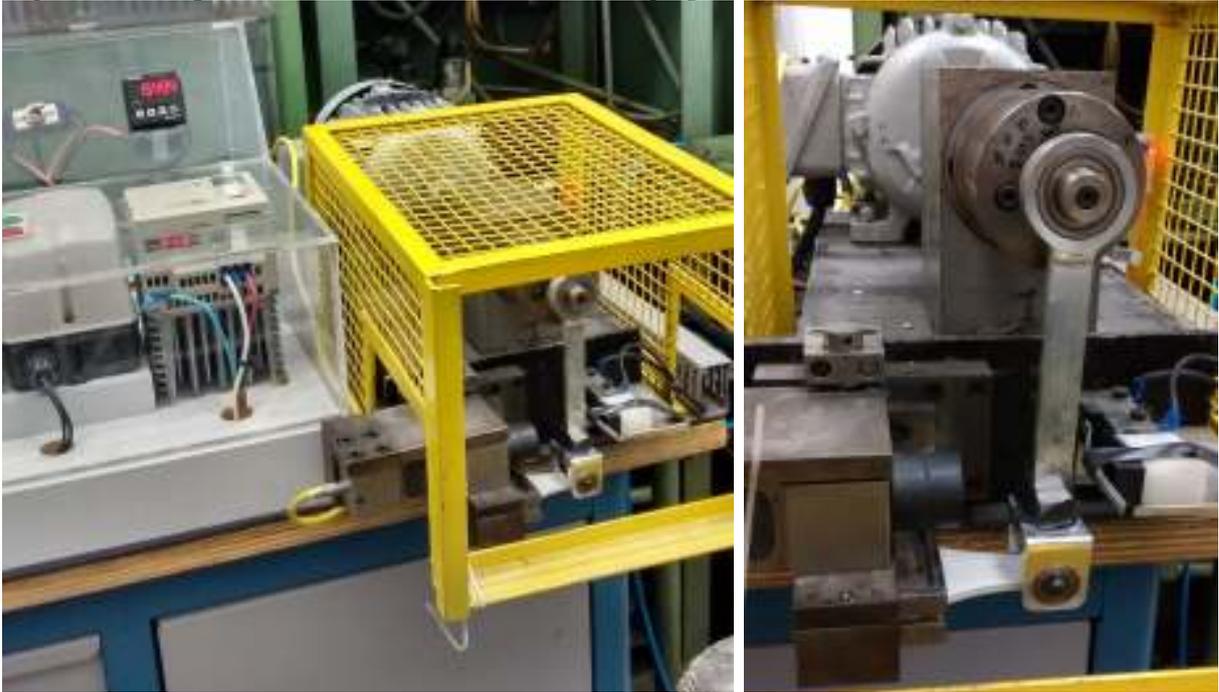
O ensaio de fadiga de um material consiste na ruptura de um corpo de prova por esforços cíclicos. Portanto, é determinada a resistência à fadiga como o número de ciclos que o material resiste até a ruptura, sendo fixado um valor máximo ou de tensão ou de deformação aplicada no corpo de prova (NIELSEN; LANDEL, 1994). Além da possibilidade de controlar o ensaio de fadiga por tensão ou deformação, o ensaio também pode ser realizado nos três modelos de esforços: tração, flexão ou torção (CALLISTER, 2008).

No presente trabalho, este ensaio foi realizado na máquina de ensaios de fadiga flexional desenvolvida no Centro Universitário FEI (Figura 20). Este equipamento fixa a parte de trás do corpo de prova e, por meio do conjunto biela manivela, movimenta a parte da frente de forma cíclica e simétrica. O esforço aplicado no corpo de prova é de flexão controlada pela amplitude de deslocamento do conjunto biela manivela, ou seja, o controle é feito pela deformação. A amplitude de deslocamento da biela é regulável entre 6 mm e 12 mm.

Nesta máquina, a frequência de rotação também é regulável, de modo a possibilitar o controle da taxa de deformação.

Ao ligar o equipamento, é feita a contagem automática de ciclos até o rompimento do corpo de prova.

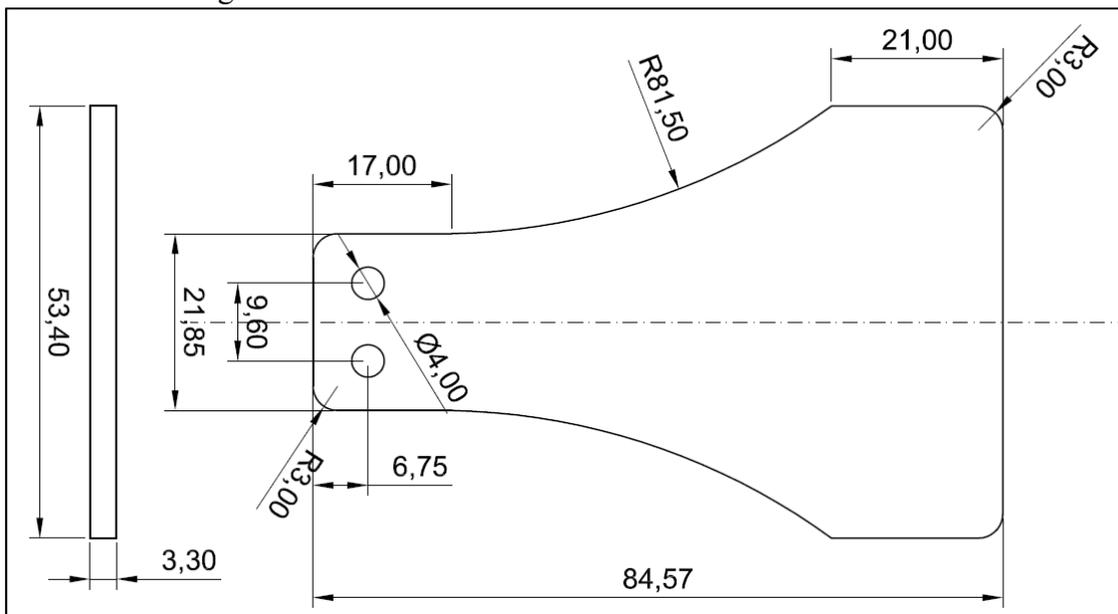
Figura 20: Máquina de ensaio de resistência à fadiga por flexão.



Fonte: Autor.

A geometria dos corpos de prova foi desenvolvida especificamente para este ensaio, no Centro Universitário FEI, validada no trabalho de Moraes (2013) e, portanto, foi utilizada a mesma geometria para esta análise (Figura 21).

Figura 21: Representação dimensional do corpo de prova não normalizado para o ensaio de resistência à fadiga.



Fonte: Autor.

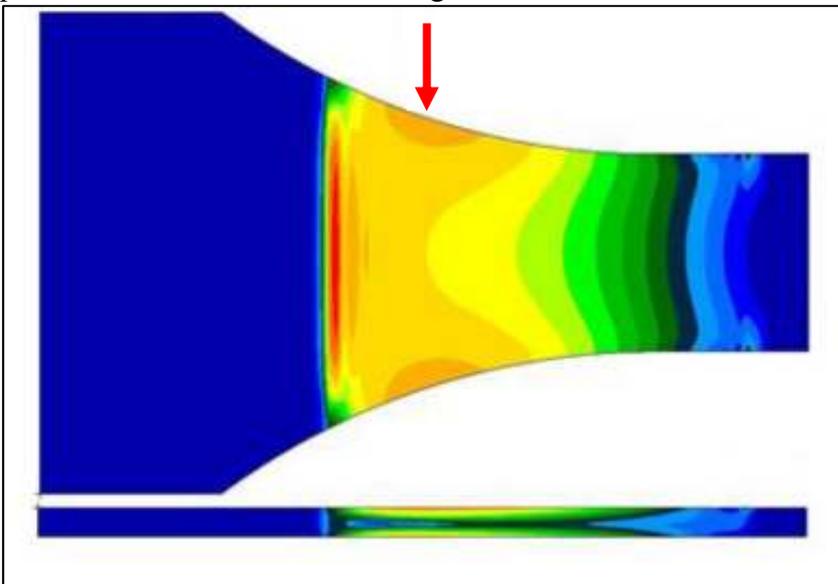
Inicialmente, foram feitos ensaios com a máxima amplitude de deslocamento (12 mm) e com frequência de 10 Hz. Optou-se por uma frequência baixa para minimizar os efeitos do aumento de temperatura da peça ao se aplicar esforços cíclicos.

Nestes primeiros ensaios foi analisado o comportamento dos ciclos de reprocessamento mais distintos, o corpo de prova da primeira injeção e o corpo de prova da oitava injeção e foi observado que não houve ruptura de nenhum dos corpos de prova mesmo após mais de um milhão de ciclos.

Para que a falha fosse viabilizada e se obtivessem resultados de cunho comparativo entre os ciclos de reprocessamento foi projetada a execução de um entalhe nos corpos de prova para provocar um concentrador de tensão controlado para que, assim, fosse possível a análise qualitativa do perfil de resistência à fadiga ao longo dos ciclos de reprocessamento.

O entalhe utilizado foi um corte em V de 1 mm em cada peça e seu posicionamento foi determinado de acordo com o ponto de máxima tensão analisado por método de elementos finitos realizado no trabalho de Moraes (2013), região indicada na Figura 22, resultando no projeto de execução do entalhe de acordo com a Figura 23.

Figura 22: Indicação de gradiente de tensões observada para a geometria do corpo de prova para o ensaio de resistência à fadiga.

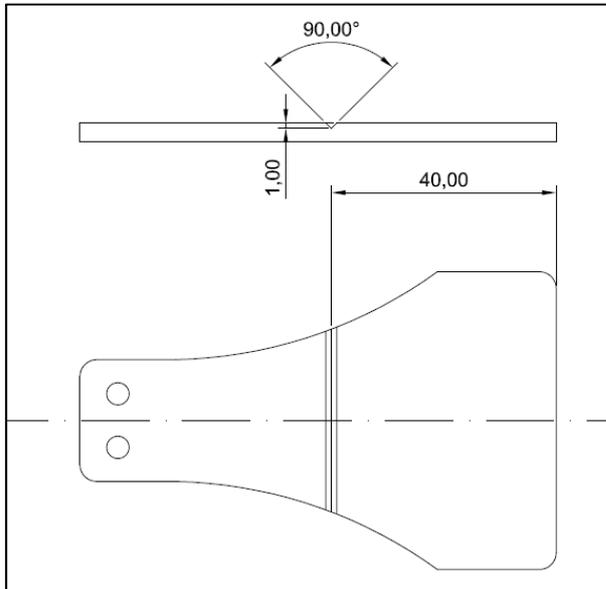


Fonte: Autor “adaptado de” Moraes, 2013, p.202.

É importante frisar que a região que mostra níveis de tensão mais altos, ou seja, em vermelho, é apenas um erro causado pelo método de fixação utilizado na análise, pois o software considera que neste ponto ocorre uma concentração de tensão devido ao engaste que,

na prática, não ocorre, pois foi previsto para o sistema de fixação um raio de concordância em sua extremidade, eliminando este efeito.

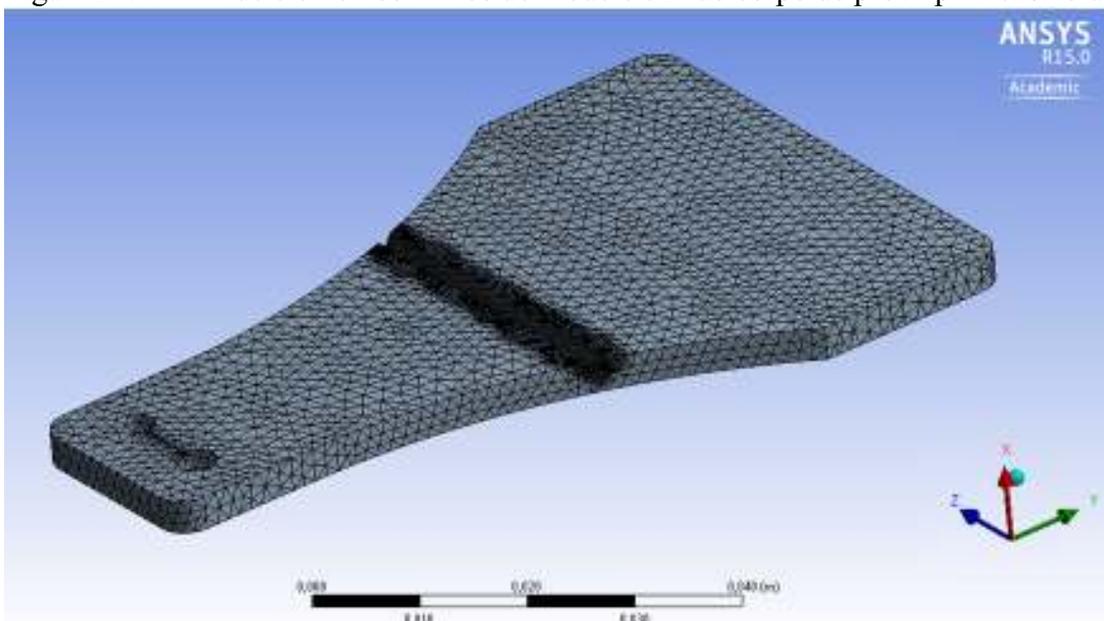
Figura 23: Definição do entalhe do corpo de prova para o ensaio de resistência à fadiga.



Fonte: Autor.

Após definido o projeto do entalhe, foi elaborado o modelo do corpo de prova em 3D. Foi elaborada a malha de elementos finitos refinando a região do entalhe, obtendo-se 120 mil nós e 75 mil elementos tetraédricos de 10 nós (Figura 24).

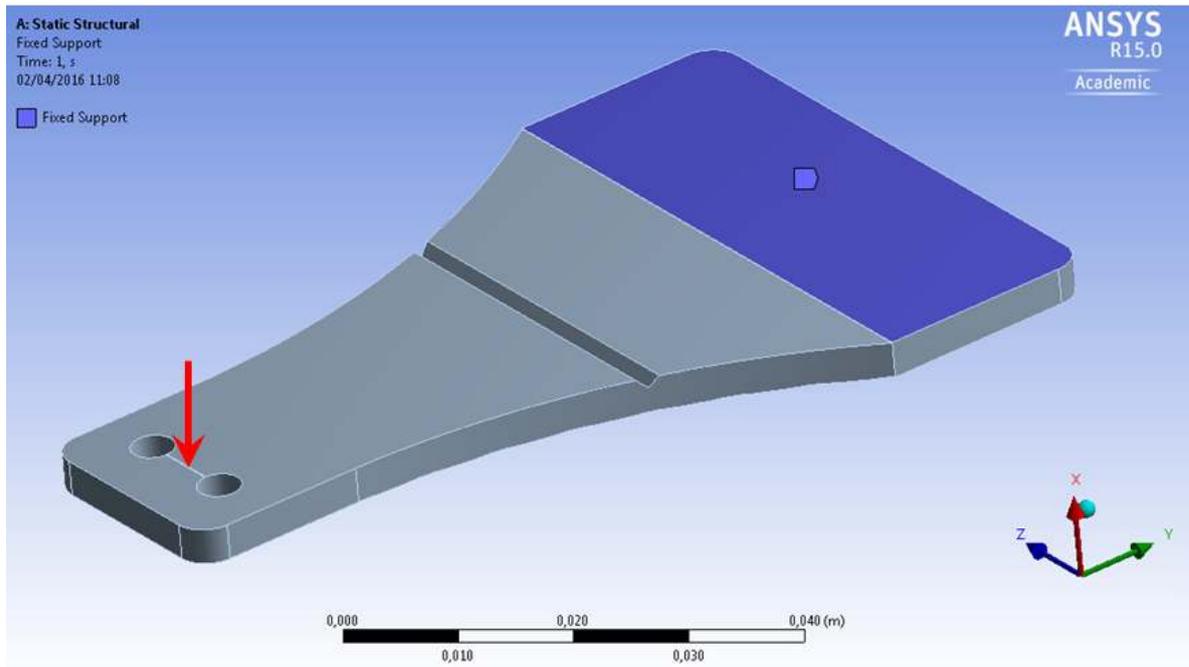
Figura 24: Malha de elementos finitos do modelo 3D do corpo de prova para ensaio de fadiga.



Fonte: Autor.

A análise por elementos finitos foi realizada aplicando o deslocamento na região da fixação por parafusos (seta vermelha) e engastado pela região em lilás conforme a Figura 25, de acordo com as condições projetadas para o ensaio .

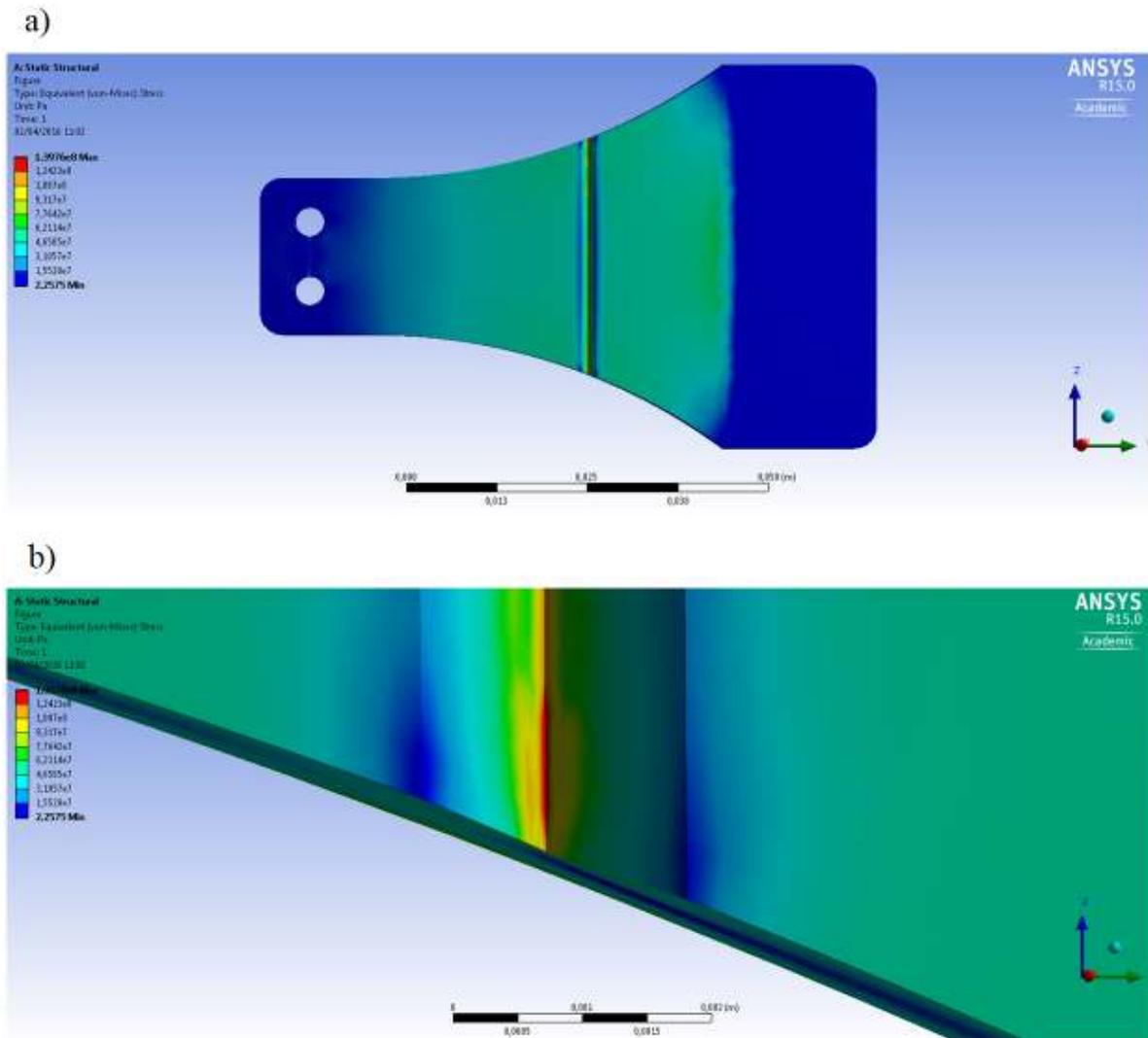
Figura 25: Região de fixação e aresta para aplicação de esforços para a análise de elementos finitos.



Fonte: Autor.

A análise foi realizada utilizando o deslocamento mínimo reproduzido pela máquina e o resultado pode ser observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Verifica-se que o entalhe realmente produziu uma concentração de tensão como objetivado, validando o corpo de prova para a execução dos ensaios.

Figura 26: Distribuição de tensões [MPa] por meio de análise de elementos finitos.



Fonte: Autor.

Nota: a) Distribuição no corpo de prova; b) Concentração de tensão no entalhe.

Foi feito um ensaio inicial com um corpo do primeiro ciclo de processamento com entalhe a 10 Hz, porém com 6 mm de amplitude de deslocamento e obteve-se ruptura com aproximadamente 100.000 ciclos, aprovando o entalhe e os parâmetros do ensaio para fins de análise comparativa com os outros ciclos.

Nesta segunda etapa de ensaios, foram selecionados três corpos de prova do primeiro, quarto e oitavo ciclos de processamento, mantendo a frequência em 10 Hz e o amplitude de deslocamento de 6 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de índice de fluidez, de propriedades mecânicas (ensaios de tração, flexão, impacto e fadiga), ensaios térmicos (TGA e DSC) e, por último, a análise das micrografias das superfícies de ruptura dos corpos de prova dos ensaios de impacto e fadiga, obtidas por MEV.

Como o material é um compósito polimérico processado especificamente para este trabalho, é importante ressaltar que todos os parâmetros, tanto do processamento como dos ensaios, foram rigorosamente mantidos para os oito conjuntos de amostras para que os resultados fossem comparativos entre si.

5.1 REPROCESSAMENTO

Foram realizados oito ciclos de reprocessamento mantendo-se as mesmas condições em todos eles, porém, observou-se que o material apresentou comportamento diferente durante o processo de moagem ao longo dos reprocessamentos.

Pelo atrito entre as peças e as facas do moinho há um aquecimento do equipamento após algum tempo de contínua moagem. Observou-se que a partir do sexto ciclo, após este aquecimento do moinho, as peças estavam sendo moídas com maior dificuldade.

Notou-se que apenas com a temperatura das facas as peças estavam se deformando em vez de romperem, como observado nos ciclos anteriores. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível observar este efeito.

Após ser constatado este efeito, foi removido o material deformado e para a moagem do sexto ciclo e dos ciclos seguintes, as peças injetadas foram moídas uma a uma com espaço de tempo maior entre a deposição de cada peça no moinho para que a temperatura das facas não se elevasse e a moagem ocorresse mais facilmente, evitando deformações.

Figura 27: Material após processo de moagem.



Fonte: Autor.

Nota: a) Material após o primeiro ciclo de moagem; b) Material após o sexto ciclo de moagem.

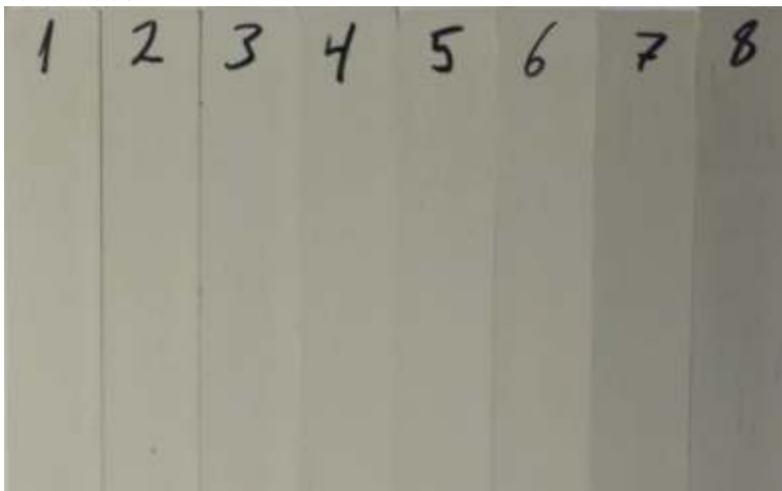
Também foi possível observar que o material apresentou escurecimento da cor original com o aumento dos ciclos de reprocessamento, conforme Figura 28.

Conforme observado nos estudos de Lozano-González et al. (1999), que analisaram as propriedades da PA6 em múltiplos reprocessamentos e de Goitisoló, Eguiazábal e Názabal (2008), que estudaram os efeitos de múltiplos reprocessamentos de um nanocompósito de PA6 e argila montmorilonita, a degradação por oxidação da poliamida formando peróxidos causando o amarelamento da poliamida, diferente da alteração apresentada neste trabalho.

O escurecimento observado é, possivelmente, originado da incorporação de impurezas provenientes das sucessivas passagens do material pelo moinho de facas.

O trabalho de Goitisoló, Eguiazábal e Názabal (2008) analisou quimicamente o material virgem após cinco processamentos por meio do ensaio de FTIR e verificaram que esta suposta degradação não foi possível de ser observada. De acordo com os autores, a quantidade de material degradado poderia ser muito pequena para ser identificada neste ensaio. Também foi realizada a análise de FTIR para esta pesquisa para identificar tanto degradação como outra substância possivelmente incorporada e o resultado é apresentado no item 5.3.

Figura 28: Alteração de coloração das amostras de a cordo com o número de reprocessamentos realizados.

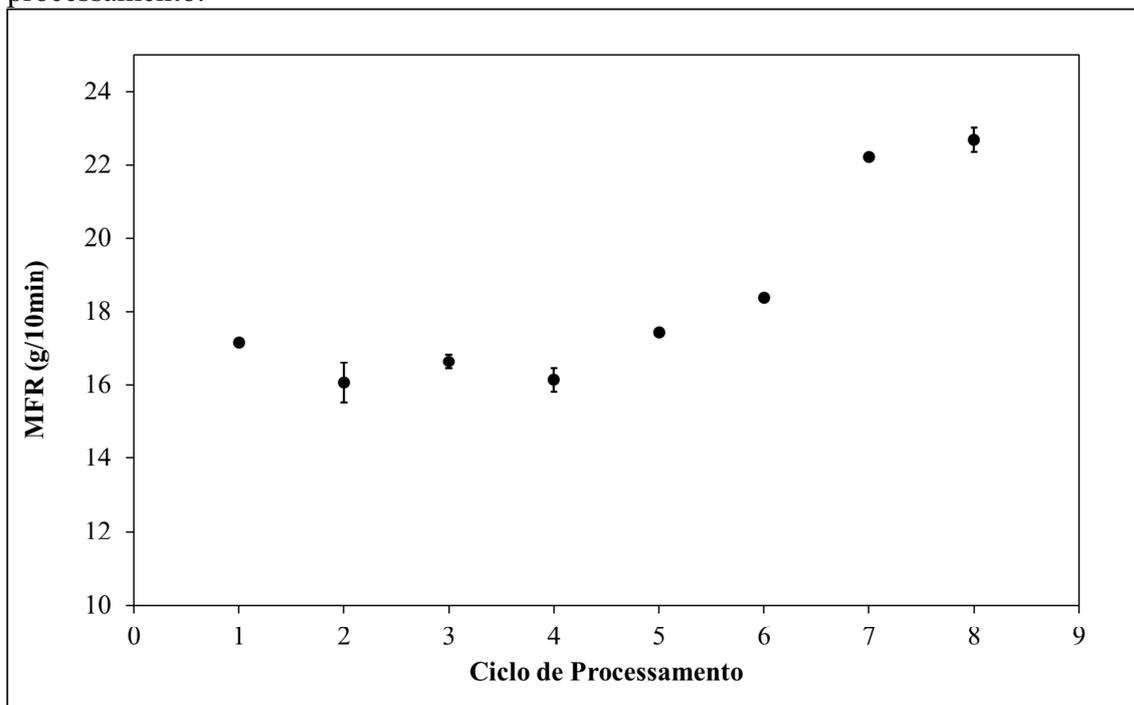


Fonte: Autor.

5.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ

A Figura 29 apresenta os resultados dos ensaios de índice de fluidez para os oito ciclos de processamento. Para cada ciclo foi calculado o desvio padrão para 10 medições.

Figura 29: Representação gráfica dos resultados do ensaio de fluidez dos ciclos de cada processamento.



Fonte: Autor.

É possível verificar que o índice de fluidez se manteve estável nos primeiros ciclos, porém, a partir do quinto ciclo, houve um pequeno aumento, sendo mais acentuado no sétimo ciclo.

Verifica-se que entre o primeiro e o sétimo ciclo há aumento de 29% no valor do índice de fluidez.

De acordo com Badía et al. (2008), este aumento da fluidez do material está relacionado à degradação termomecânica que ocorre durante os múltiplos reprocessamentos.

Esta degradação causa a cisão de cadeias poliméricas que, em larga proporção, acarreta em diminuição da massa molar média do material, resultando em queda das propriedades físico-mecânicas (CANEVAROLO, 2006). O aumento do índice de fluidez do material pode ser explicado pelo possível menor tamanho das moléculas. Quando o material está em sua forma líquida e escoando, as moléculas tendem a se alinhar na direção do fluxo. Com um menor comprimento esse fluxo se torna mais fácil, pois a resistência que uma molécula aplica sobre a outra é menor.

A degradação da poliamida pode ocorrer pela hidrólise do grupo -CO-NH- com moléculas de água presentes no ar e às altas temperaturas (CANEVAROLO, 2006) aplicadas no canhão de injeção. Isto somado com o esforço mecânico de cisalhamento da rosca de injeção que tenciona as cadeias poliméricas, potencializando a degradação.

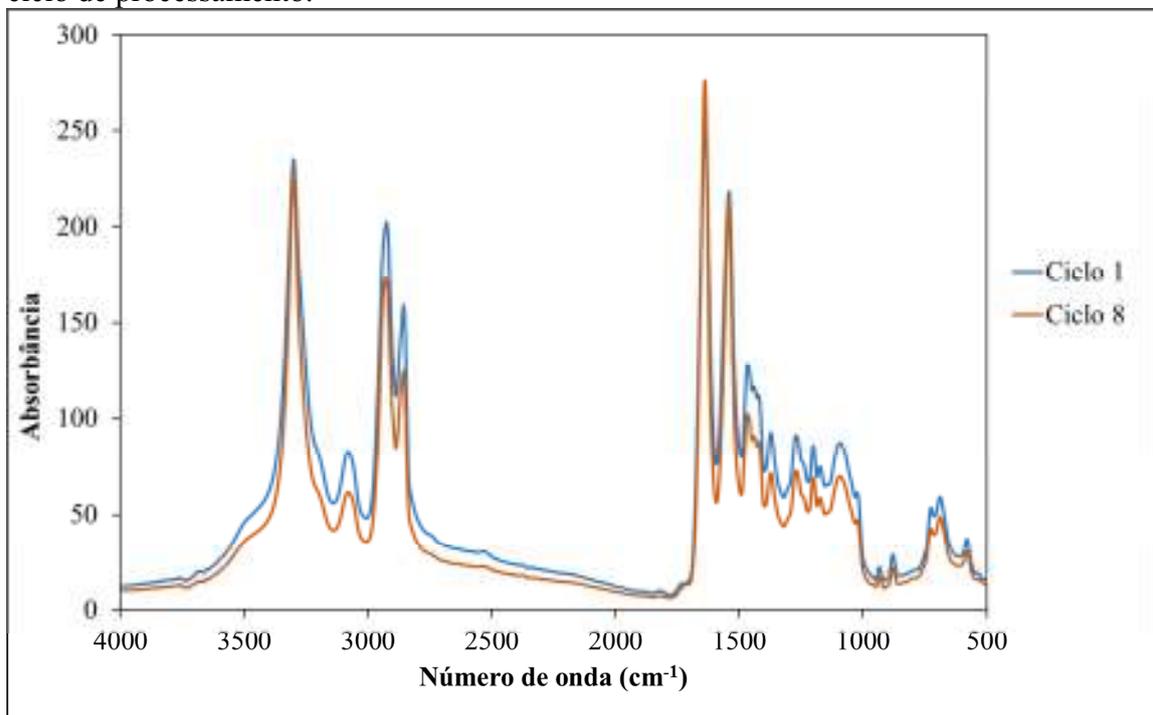
Na pesquisa de Lozano-González et al. (1999), que realizaram o estudo de propriedades de múltiplos reprocessamentos da poliamida 6 pura, foi verificado que, ao contrário deste trabalho, houve diminuição do índice de fluidez ao longo dos ciclos de processamento. No caso da poliamida 6 estudada em 1999, a pesquisa constatou que ocorreram dois fenômenos diferentes na degradação do polímero, o de cisão de cadeias e o de formação de ligações cruzadas entre as cadeias. Porém, no caso de Lozano-González foi constatado que o processo de formação de ligações cruzadas foi mais intenso que o de cisão de cadeias aumentando a massa molar média e, com isso, ofereceu mais resistência ao fluxo no ensaio de índice de fluidez, diminuindo este valor ao longo dos ciclos de processamento.

Já no trabalho de Goitisoló, Eguiazábal e Nazábal (2008), que estudaram os efeitos nas propriedades e estrutura de um nano compósito de poliamida 6, observou-se que o reprocessamento em altas temperaturas e esforços mecânicos, aplicados durante o processamento do material, resultaram em decréscimo da massa molar e, portanto, na obtenção de um maior índice de fluidez.

5.3 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de verificar possíveis mudanças estruturais que ocorreram durante o reprocessamento do material. A Figura 30 apresenta os espectrogramas de FTIR da amostra da blenda de PA6 e PA66 contendo talco, submetida ao primeiro e ao oitavo ciclo de injeção.

Figura 30: Espectrogramas obtidos no ensaio de FTIR das amostras do primeiro e do oitavo ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

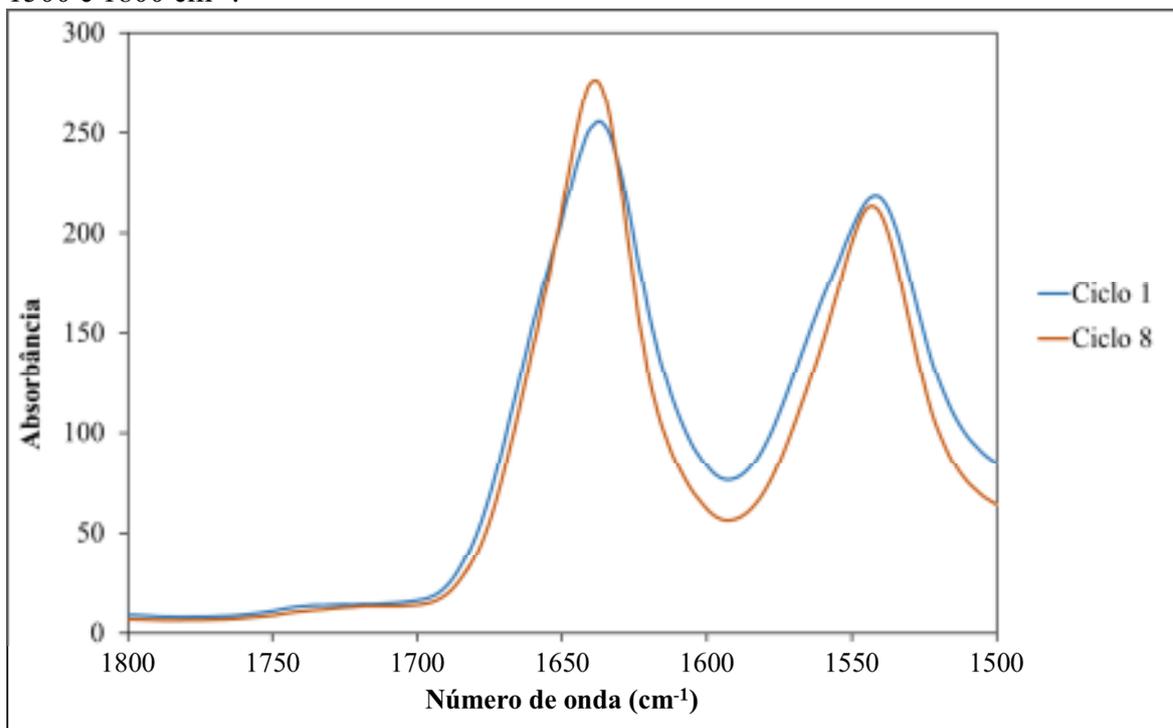
Neste espectrograma é possível observar os principais picos característicos da poliamida analisados nos trabalhos anteriores: 3080 e 3290 cm^{-1} (deformações axiais N-H), 2850 e 2920 cm^{-1} (deformações axiais assimétricas e simétricas de CH_2), 1638 cm^{-1} (C=O, amida I – simétrica), 1557 cm^{-1} (C=O, amida II – assimétrica), 1465 cm^{-1} (deformação angular de CH_2), (KALLIO et al., 2008; BAENA; JARAMILLO; CALDERÓN, 2012; SU; LIN, J. H.; LIN, C. C., 2007).

De acordo com a literatura (DONG; GIJSMAN, 2010), a degradação termo-oxidativa da PA6 resulta na formação compostos de carbonila como as cetonas. Estes produtos podem oxidar-se e resultar em ácidos carboxílicos e outros compostos contendo carbonila que

apresentam bandas de absorção nos espectros de infra-vermelho na região de 1710 cm^{-1} a 1760 cm^{-1} . Para facilitar a análise, a região de 1800 a 1500 cm^{-1} foi ampliada e está apresentada na Figura 31.

Através da análise comparativa dos espectros não foi possível detectar mudanças significativas na estrutura do material ao longo dos ciclos de reprocessamento. Goitisoló et al. (2008), também não observaram mudanças na estrutura da PA6 contendo nanopartículas de argila montmorilonita quando submetida a 5 ciclos de injeção. De acordo com os autores, a presença argila pode ter dificultado a visualização dos picos ou a quantidade de grupos funcionais, formados devido a degradação, não foi suficiente para ser detectado pelo equipamento de FTIR.

Figura 31: Detalhe dos espectrogramas do primeiro e oitavo ciclo entre os números de onda 1500 e 1800 cm^{-1} .



Fonte: Autor.

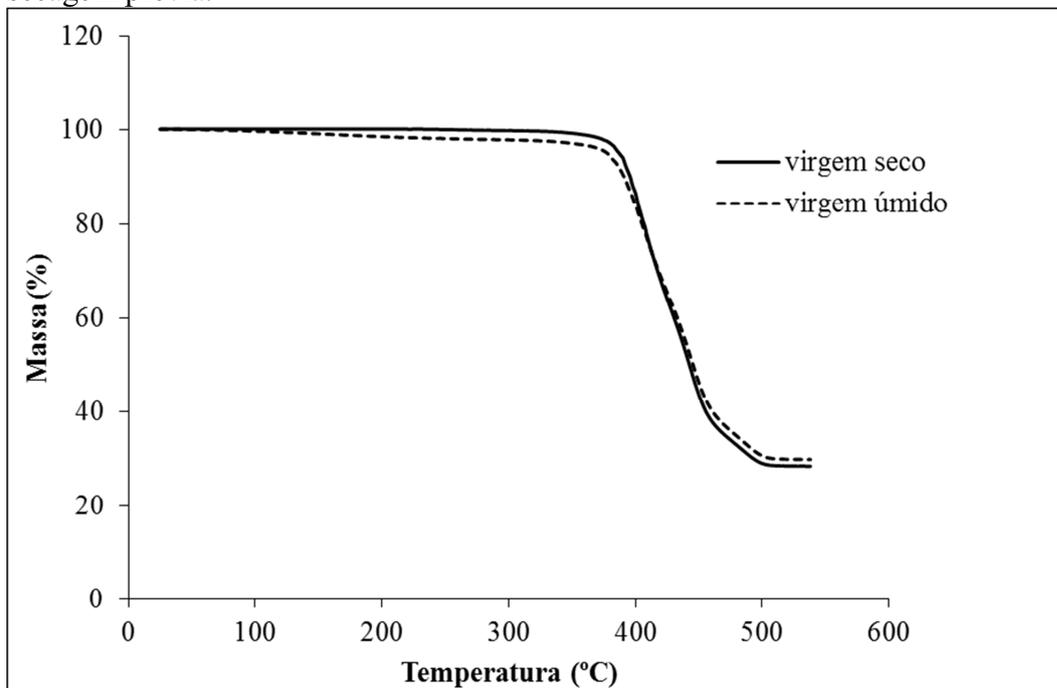
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 32 apresenta curvas de variação de massa em função das temperaturas obtidas nos ensaios de Termogravimetria (TGA) para a blenda PA66/PA6 + 30% de talco virgem com e sem secagem prévia. A Figura 33 apresenta as derivadas das curvas de TGA (DTG) para facilitar a visualização e análise. Pode-se observar que ambas as curvas

apresentaram dois picos, ou seja, duas etapas de degradação. De acordo com o estudo de Smogór (2012), o primeiro refere-se à degradação da PA6 e o segundo refere-se à degradação da PA66.

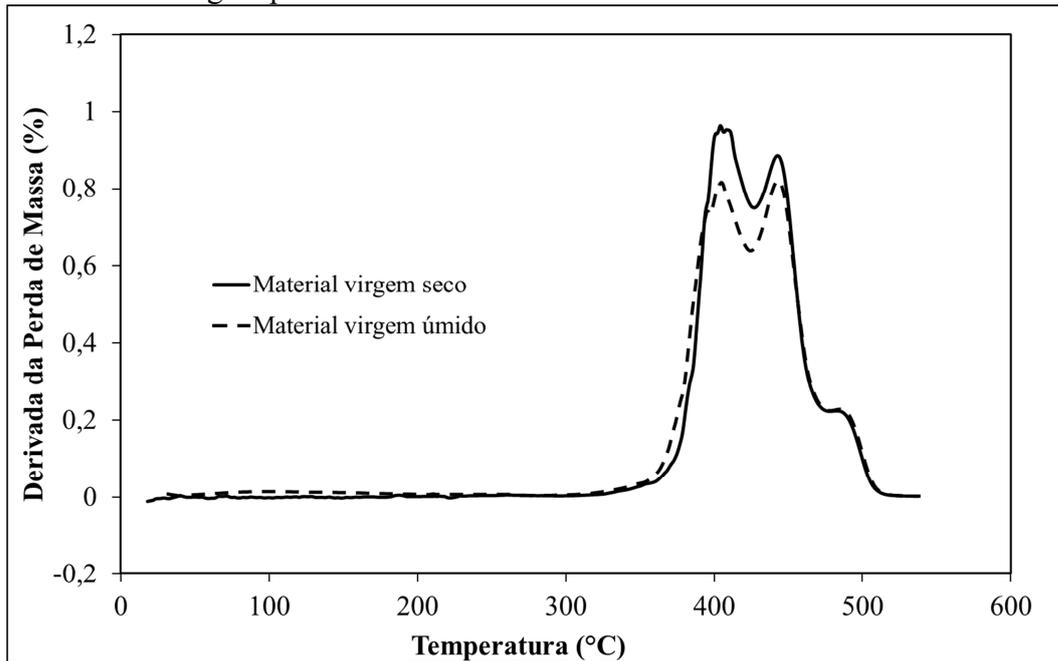
Uma diferença observada entre as curvas é o teor de umidade presente nas amostras que pode ser observado e calculado pela variação da massa ocorrida entre 50 e 250°C aproximadamente. Porém, a Figura 33 mostra que a degradação, tanto no material seco como úmido, apresenta o mesmo perfil. Portanto, a presença de água no interior do material não muda o perfil da degradação dos dois polímeros.

Figura 32: Variação de massa em função da temperatura de PA66 + talco virgem com e sem secagem prévia.



Fonte: Autor.

Figura 33: Derivada da perda de massa em função da temperatura de PA66 + talco virgem com e sem secagem prévia.



Fonte: Autor.

A partir das análises de TGA foi possível adquirir a porcentagem de cada poliamida que compõe a blenda estudada. Verificou-se que a blenda é composta de aproximadamente 36% de PA6 e 34% de PA66. É importante frisar que esta porcentagem se manteve igual em todos os ciclos de processamento analisados.

A Tabela 6 apresenta os resultados numéricos das curvas de TGA e DTG do material virgem com e sem secagem prévia e dos materiais reprocessados sem secagem prévia. O teor de talco adicionado ao composto também foi investigado na análise de resíduo, obtida por meio da curva de TGA. Para obter um dado comparativo, o teor de umidade foi calculado pela variação da massa fixando a faixa de temperatura entre 50 e 250°C.

Comprova-se que a diferença entre as curvas de material virgem seco e de material virgem úmido corresponde à água absorvida comparando os valores obtidos para a variação de massa na faixa entre 50 e 250°C, que foi de 0,3% e 2,0%, respectivamente.

Outra relação possível de ser feita é entre as temperaturas de início de degradação (T_{onset}) do material virgem com e sem secagem prévia. Observa-se que o material úmido apresentou uma temperatura de degradação ligeiramente menor, provavelmente pela umidade favorecer o processo de hidrólise.

Ainda sobre a temperatura T_{onset} , ao se apurar os valores referentes aos materiais reprocessados, estes se apresentaram menores em comparação ao material virgem úmido.

Observou-se um pequeno decréscimo da T_{onset} a partir do quinto ciclo de reproprocessamento. O mesmo efeito foi observado no trabalho de Crespo et al. (2013) onde foram comparadas as curvas de degradação da PA6 submetidas a cinco ciclos de reproprocessamento. Foi possível observar que a velocidade de degradação aumentou, provavelmente devido à cisão de cadeias durante o reproprocessamento. Ao apresentar cadeias menores, a energia para se iniciar a degradação do polímero tende a ser menor. Este efeito se sustenta no presente trabalho pela análise de índice de fluidez do compósito, que apresentou aumento de MFR a partir do quinto reproprocessamento.

Tabela 6: Resultados da análise termogravimétrica.

Material	Temperatura de degradação			Umidade (% em massa)	Talco (% em massa)
	T onset	Pico 1	Pico 2		
Virgem com secagem prévia	381	404	443	0,3	28,4
Virgem sem secagem prévia	377	405	443	2,0	30,0
Ciclo 1	373	408	444	2,1	29,7
Ciclo 2	374	405	444	1,8	30,2
Ciclo 3	373	406	444	3,5	29,5
Ciclo 4	372	406	444	2,7	29,5
Ciclo 5	370	403	442	3,5	30,0
Ciclo 6	370	402	441	3,2	30,1
Ciclo 7	371	397	442	2,2	30,0
Ciclo 8	367	398	442	2,5	30,0

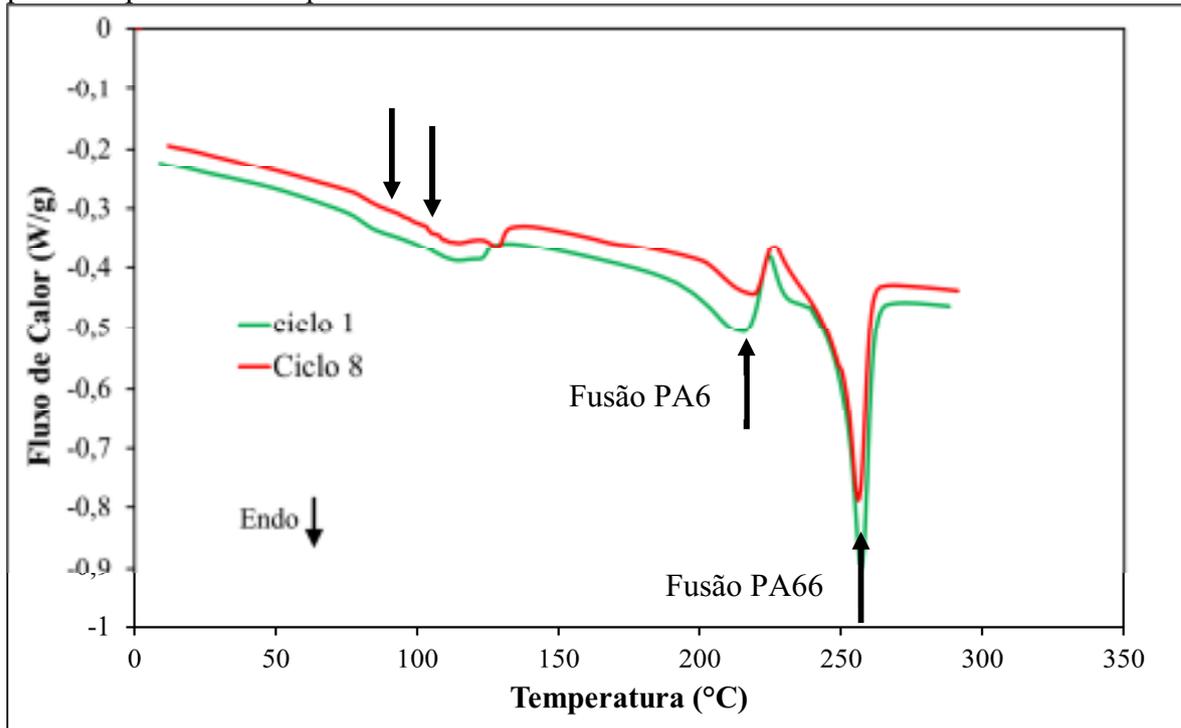
Fonte: Autor.

A manutenção do teor de talco mostra que o processo de reciclagem não resultou em contaminação do polímero com partículas minerais ou metálicas que resultassem em alteração destes valores.

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Na Figura 34 é possível observar um exemplo do perfil da variação do fluxo de calor no aquecimento do material.

Figura 34: Representação gráfica do ensaio de DSC do primeiro e do oitavo ciclo durante o primeiro processo de aquecimento das amostras.



Fonte: Autor.

Por meio de ambas as curvas é possível observar duas inflexões da linha base correspondentes às temperaturas de transições vítreas da PA6 e da PA66. De acordo com Canevarolo (2006), isto é um indício de que a blenda não se apresenta de forma miscível, ou seja, o material apresenta duas fases distintas, uma a de PA6 e outra de PA66.

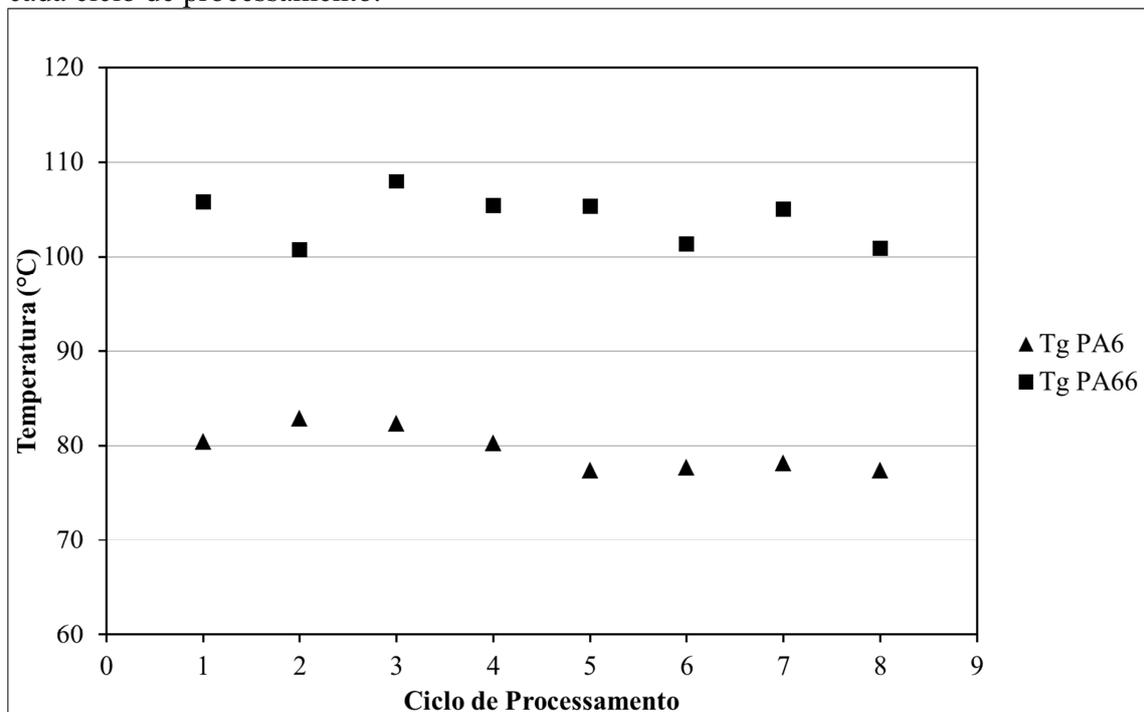
Também, observa-se na curva a presença de dois picos endotérmicos: o primeiro correspondente à temperatura de fusão da PA6 (aproximadamente 220°C de acordo com Mark (1999)) e o segundo correspondente à temperatura de fusão da PA66 (aproximadamente 260°C conforme Ellis e Smith (2008)).

Levando em consideração que os ensaios de todos os ciclos de processamento apresentaram o mesmo perfil da curva de fluxo de calor aplicando os mesmos parâmetros de ensaio, foi possível analisar a alteração das propriedades encontradas ao longo dos ciclos de reciclagem.

5.5.1 Avaliação da Transição Vítreia

A Figura 35 apresenta a variação das temperaturas de transição vítreia das duas fases da blenda (PA6 e PA66) em função dos ciclos de injeção. É possível verificar que os valores de Tg tanto da PA6 quanto da PA66 se mantiveram praticamente estáveis havendo uma pequena oscilação entre os ciclos. Este comportamento também foi observado no trabalho de Domingo (2008), que analisou o múltiplo reprocessamento do poliestireno de alto impacto (HIPS). Como, neste trabalho, observou-se que a Tg oscilou no máximo em 5°C, pode-se admitir que esta propriedade se manteve estável no caso das duas fases.

Figura 35: Representação gráfica da temperatura de transição vítreia (Tg) no aquecimento de cada ciclo de processamento.



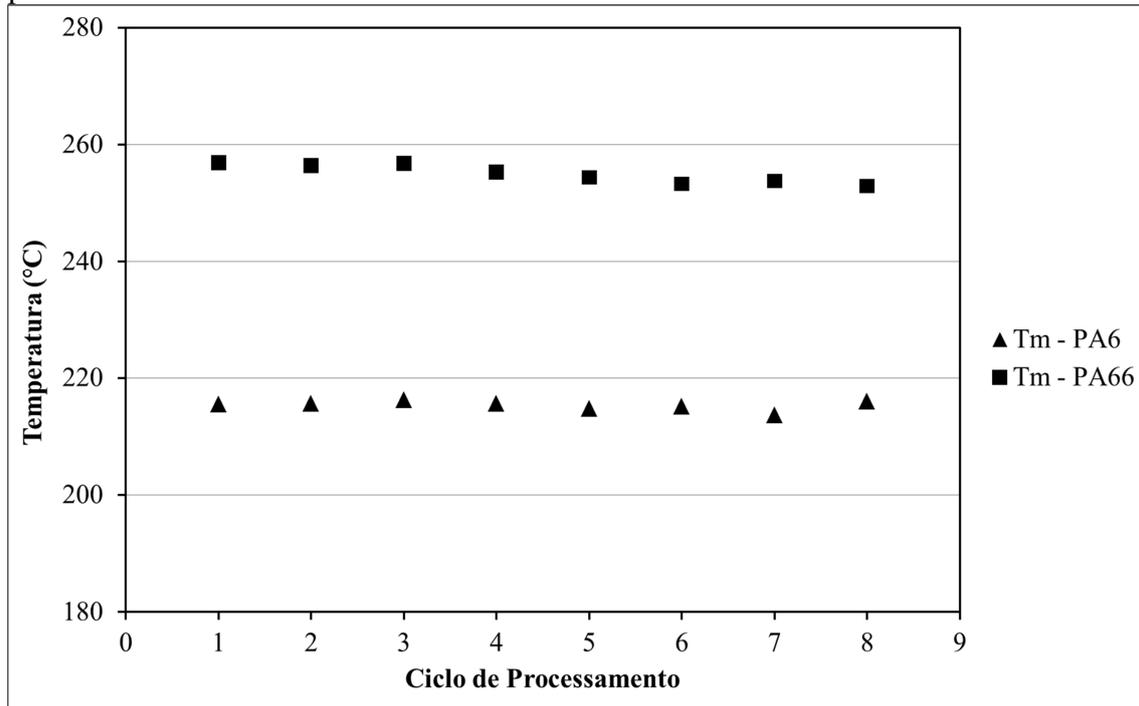
Fonte: Autor.

5.5.2 Avaliação da Temperatura de Fusão

A Figura 36 apresenta a variação das temperaturas de fusão em função dos ciclos de injeção da PA6 e da PA66.

Verifica-se que as temperaturas de fusão são bem próximas as constatadas no trabalho de Kuram et al. (2014), que analisaram o reprocessamento das blendas de PA6/ABS e PA6/PA66/ABS, obtendo 210°C para o PA6 e 255°C para o PA66. As temperaturas de fusão não se alteram com relação aos múltiplos reprocessamentos.

Figura 36: Representação gráfica da temperatura de fusão (T_m) de cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

5.5.3 Avaliação da Entalpia de Fusão e Cristalinidade

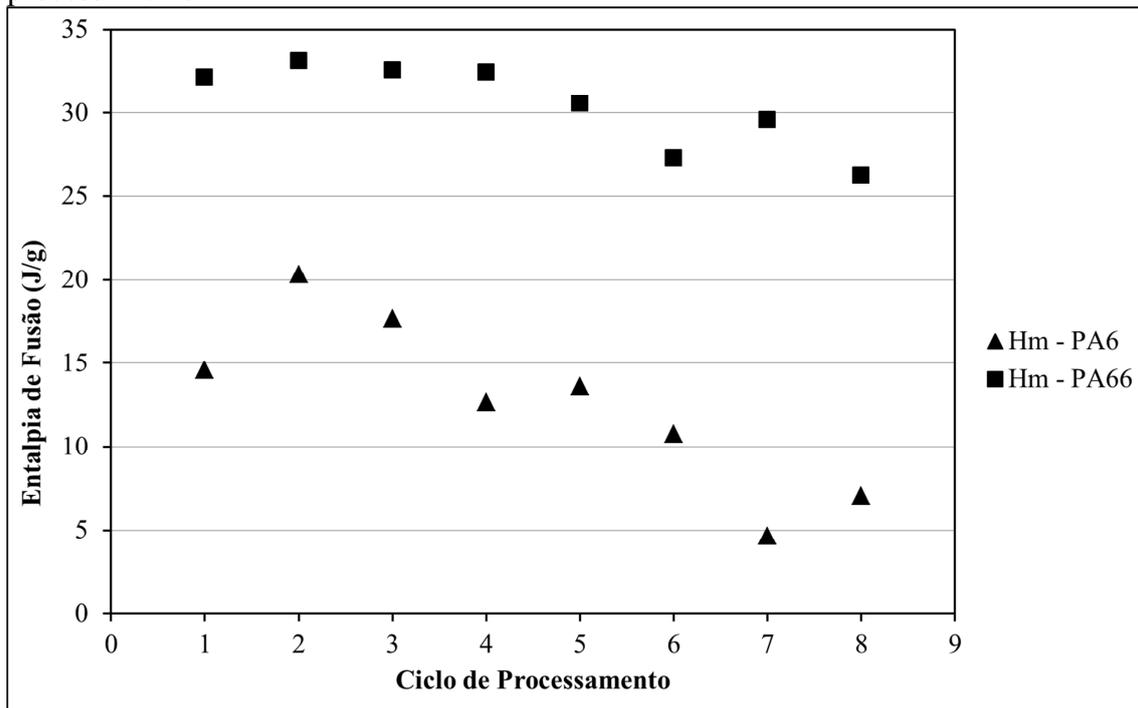
Na Figura 37 é possível observar a entalpia de fusão de cada fase da blenda em função do número de ciclos de processamento.

Os dados mostram a tendência de diminuição da entalpia de fusão da PA6 e da PA66 a partir do sexto ciclo de processamento, sendo que a redução mais acentuada pode ser observada para a PA6.

Este resultado é discordante com o estudo feito para a poliamida 6 pura dos trabalhos de La Mantia, Curto e Scaffaro (2002) e Su, Lin J.H. e Lin C.C. (2007). Nos dois trabalhos foi notado aumento da cristalinidade do polímero ao longo de seis reprocessamentos, explicando que o motivo para este fenômeno foi a redução de tamanho de cadeias que favoreceu ao aumento da cristalinidade do material.

Já no caso do estudo de Goitisoló, Eguiazábal e Nazábal (2008), que estudaram os efeitos do reprocessamento em um nano compósito de poliamida e argila montmorilonita, observaram que a cristalinidade do material não apresentou alteração significativa até o quinto ciclo de reprocesso, diferentemente do apresentado no presente trabalho.

Figura 37: Representação gráfica da entalpia de fusão do aquecimento de cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

Com os valores de entalpia obtidos no ensaio de DSC e a composição do material, pelo ensaio de TGA, foi possível calcular a variação de cristalinidade relativa das duas poliamidas a partir da equação a:

a)

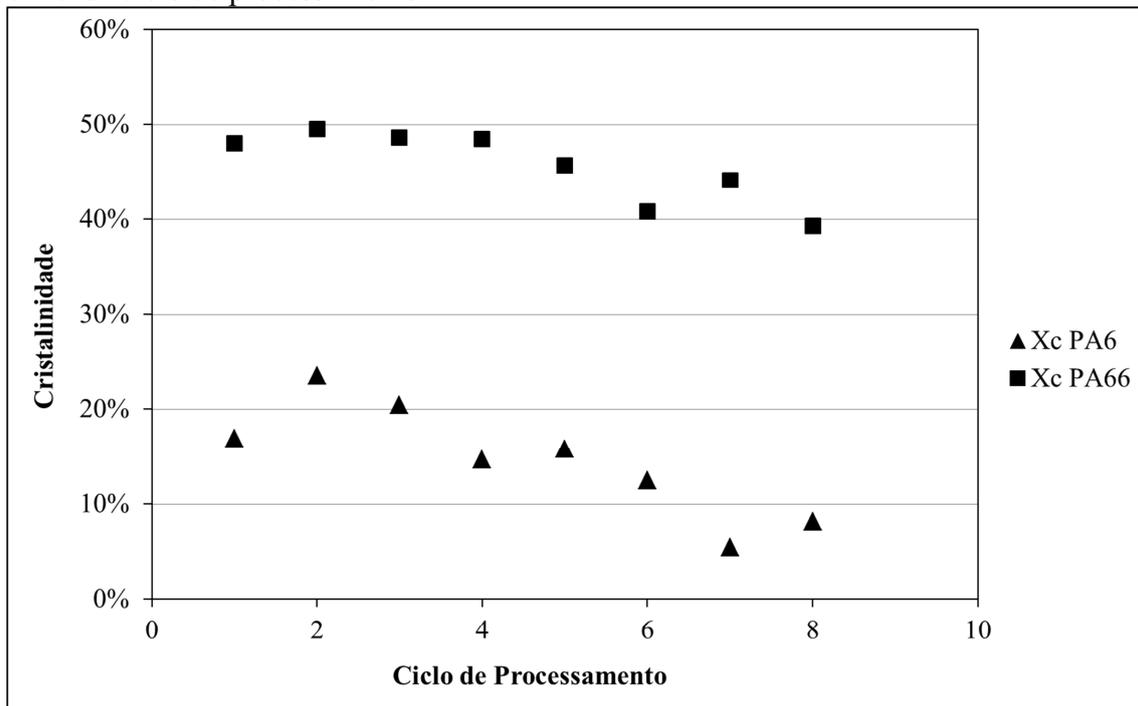
$$X_{CPA6} = 100 \times \frac{\Delta H_{mPA6}}{\Delta H_{100PA6} \times X_{PA6}}$$

Sendo ΔH_m = entalpia de fusão obtida pelo DSC; ΔH_{100} = entalpia de fusão do polímero 100% cristalino e X = fração em massa de cada fase.

Foram utilizados para o cálculo os valores teóricos de entalpia de fusão para as poliamidas 100% cristalinas, $\Delta H_{100PA6} = 230 \text{ J/g}$ e $\Delta H_{100PA66} = 226 \text{ J/g}$, ambos os valores foram retirados da análise de Blaine (TA Instruments).

A Figura 38 apresenta os valores de cristalinidade obtidos no processo de injeção das amostras em cada ciclo de processamento.

Figura 38: Representação gráfica dos valores de cristalinidade obtida no processo de injeção em cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

Foi verificado que a cristalinidade dos dois polímeros após o processo de injeção apresentou queda ao longo dos ciclos de processamento, porém nota-se que a PA6 foi mais sensível e teve variação maior de cristalinidade que a PA66.

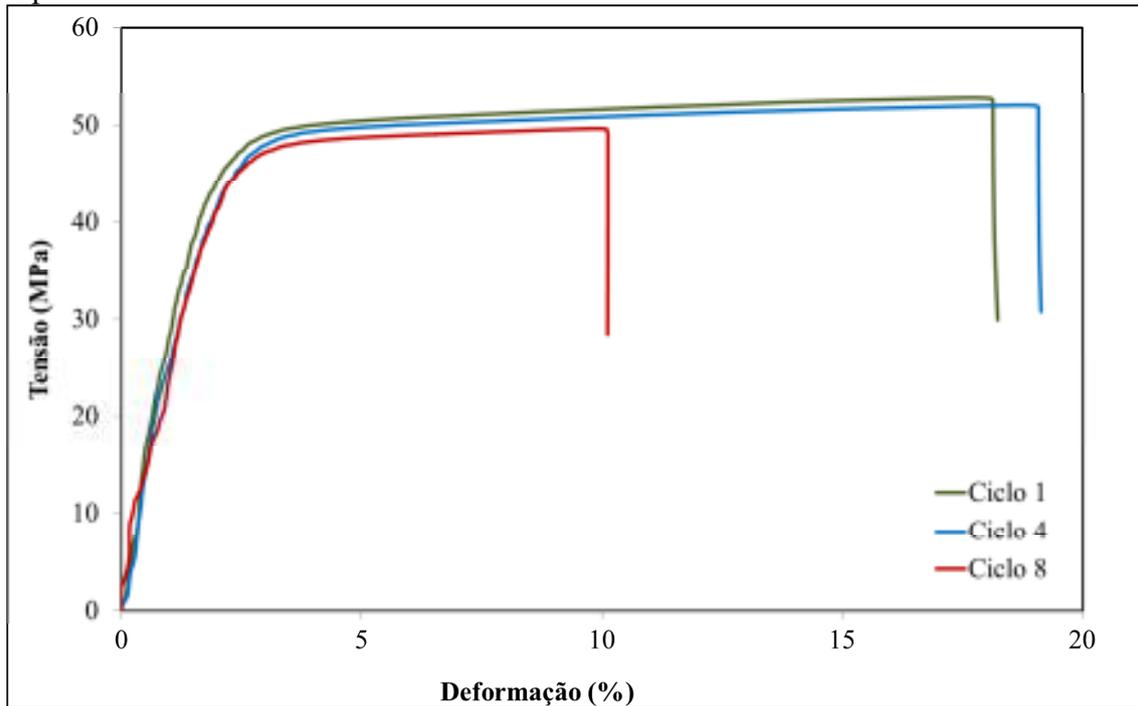
5.6 ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 39 apresenta três curvas tensão x deformação obtida nos ensaios de tração do primeiro, quarto e oitavo ciclo de reprocessamento. As amostras obtidas a partir dos demais ciclos de reciclagem apresentaram perfil semelhante.

Nota-se que o perfil das curvas é de um material dúctil e na região de deformação plástica verifica-se que o tipo de deformação é uniforme, ou seja, não ocorre estricção do corpo de prova (NIELSEN; LANDEL, 1994).

Analisando a região elástica das curvas, verifica-se o perfil característico dos termoplásticos, uma leve curvatura dada pelos efeitos visco-elástico e plástico. Como o efeito viscoso varia de acordo com o tempo de deformação e temperatura, foram fixados os valores de taxa de deformação e temperatura (ambiente), gerando um dado comparativo entre os ensaios.

Figura 39: Curva tensão x deformação de engenharia do primeiro, quarto e oitavo ciclos de reprocessamento.



Fonte: Autor.

Os resultados do ensaio de tração estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores obtidos no ensaio de tração para cada ciclo de processamento.

Ciclo de Processamento	Módulo Elástico em Tração (GPa)		Limite de Resistência à Tração (MPa)			Alongamento Máximo (%)		
1	3,65	± 0,10	52,29	± 0,40	15,70	± 1,62		
2	3,58	± 0,08	52,15	± 0,18	17,78	± 2,44		
3	3,53	± 0,07	51,79	± 0,65	15,81	± 0,96		
4	3,66	± 0,06	52,15	± 0,15	18,61	± 1,67		
5	2,99	± 0,09	52,12	± 1,08	17,35	± 1,29		
6	3,12	± 0,17	47,17	± 0,22	11,45	± 2,79		
7	3,25	± 0,18	48,06	± 0,75	13,46	± 0,68		
8	3,62	± 0,08	49,18	± 0,69	9,59	± 0,65		

Fonte: Autor.

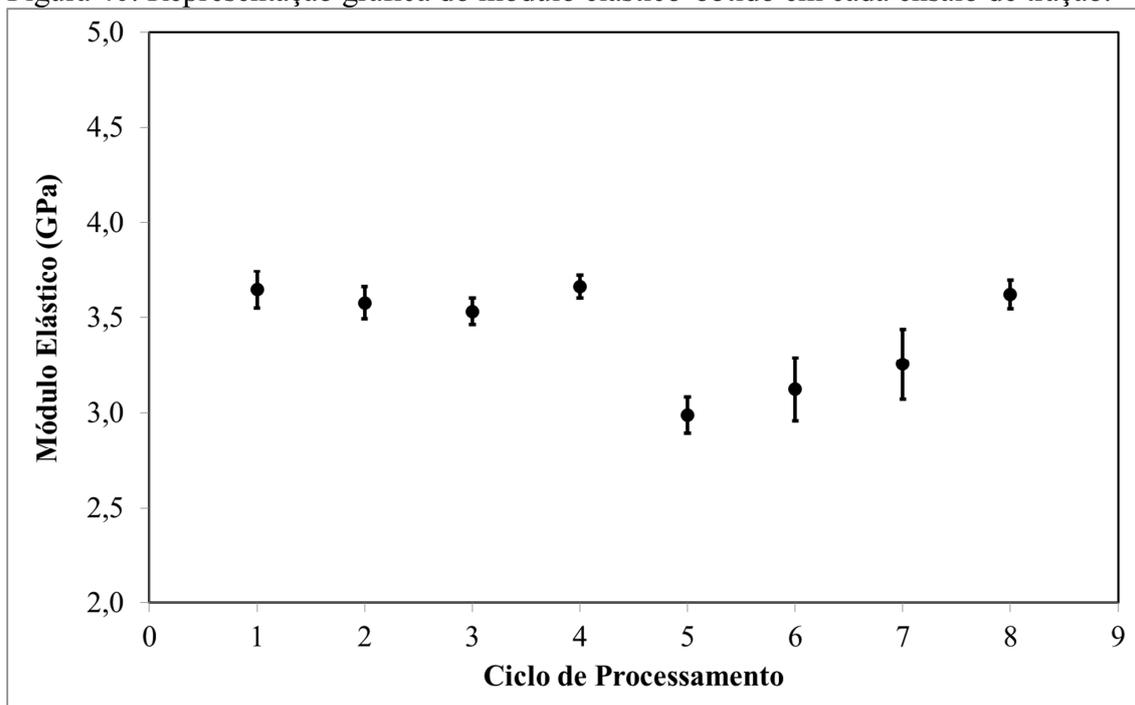
A seguir, o comportamento do módulo elástico, resistência à tração e alongamento máximo são discutidos separadamente.

5.6.1 Módulo Elástico (E) em Tração

O módulo elástico foi calculado a partir do coeficiente angular da reta que compreende a região de proporcionalidade da curva tensão-deformação. Por conta do efeito de viscoelasticidade, esta região se limita a um valor de deformação entre zero a 0,3% (0,003). O método para obtenção da reta e cálculo do módulo elástico foi fazer a regressão da curva de tensão-deformação desta região para uma função de primeiro grau, garantindo que o coeficiente de aderência da curva R^2 não fosse menor que 0,99. O valor do coeficiente angular da reta convertido para GPa corresponde ao módulo elástico da amostra testada.

A Figura 40 apresenta os resultados de módulo de elástico em função do número de ciclos de processamento.

Figura 40: Representação gráfica do módulo elástico obtido em cada ensaio de tração.



Fonte: Autor.

Por meio da Figura 40 observa-se uma provável manutenção dos valores do módulo elástico até o quarto ciclo. Para atestar que a variação dos valores até o quarto ciclo não foi significativa, foi feita a análise de variância – ANOVA com aderência de 0,05, conforme indicado na Tabela 8. O valor de p foi de aproximadamente 0,067, maior que 0,05, ou seja, que a variação dos pontos não é significativa e, portanto, que há a manutenção do valor de módulo elástico até o quarto ciclo.

Tabela 8: Análise ANOVA dos valores de módulo elástico obtidos no ensaio de tração apenas dos quatro primeiros ciclos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,05434	3	0,01811	2,906	0,066873	3,2388715
Dentro dos grupos	0,09972	16	0,00623			
Total	0,15406	19				

Fonte: Autor.

Após o quarto ciclo, há queda do valor de módulo elástico sendo que do quarto para o quinto ciclo o módulo diminui 31%, porém, nos três últimos ciclos observa-se um aumento gradativo.

As diferenças obtidas entre todos os 8 ciclos são significativas de acordo com a análise de variância realizada considerando todos os ciclos de processamento ($p < 0,05$), conforme indicado na Tabela 9.

Tabela 9: Análise ANOVA dos valores de módulo elástico obtidos no ensaio de tração.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,4358	7	0,34797	27,7374	7,1988E-12	2,31274
Dentro dos grupos	0,4014	32	0,01255			
Total	2,8372	39				

Fonte: Autor.

Até o quinto ciclo é possível observar que o comportamento acompanhou o perfil do ensaio de fluidez. Verifica-se este mesmo perfil para os valores de cristalinidade observados nos ensaios de DSC. De acordo com Canevarolo (2006), tanto o decréscimo da massa molar quanto a queda de cristalinidade estão possivelmente relacionados com a queda de módulo a partir do quinto ciclo.

Porém, nos ciclos subsequentes observa-se um novo aumento do módulo elástico, ou seja, o material apresentou uma recuperação de sua rigidez.

De acordo com Badía et al. (2008), a recuperação nos valores de módulo elástico pode estar relacionada com o possível aumento de cristalinidade. A cisão das cadeias possibilita o maior empacotamento das cadeias poliméricas, aumentando a fase cristalina. Ao aumentar a cristalinidade tanto o módulo elástico como a resistência à tração e o limite ao escoamento de um polímero aumentam (CANEVAROLO, 2006).

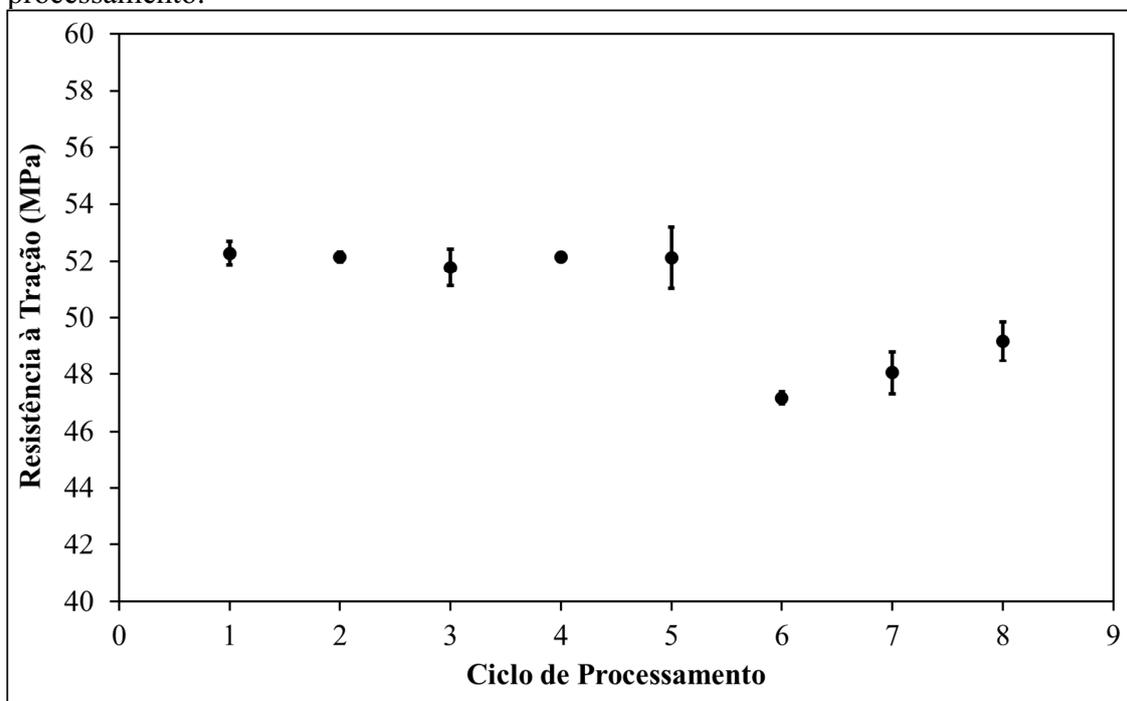
Porém, neste trabalho não se observou recuperação de cristalinidade e sim apenas estabilização nos dois últimos ciclos. Já Russo et al. (2007), que analisaram as propriedades de um nano compósito de PA6 em extrusora mono rosca e dupla rosca, atrelou o aumento de rigidez à maior dispersão do particulado causada pelo cisalhamento do reprocesso. Explicou-se que, ao se obter partículas mais dispersas, sua atuação como reforço se eleva, causando aumento de rigidez.

Nota-se que foi obtido perfil diferente ao encontrado por Eriksson et al. (1996), que estudaram os efeitos do reprocessamento nas propriedades mecânicas da poliamida 66 reforçada com fibras de vidro curtas. No caso de Eriksson, a redução de comprimento de fibras teve maior influência, reduzindo o valor do módulo elástico a cada reprocessamento.

5.6.2 Resistência à Tração

A Figura 41 apresenta os resultados de resistência à tração, obtidos em cada ciclo de processamento.

Figura 41: Representação gráfica dos valores de resistência à tração em cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 41 que os valores da resistência à tração do primeiro ao quinto ciclo não sofreram variações significativas que foram comprovadas pela análise de variância

realizada considerando os valores até o quinto ciclo de processamento ($p > 0,05$), conforme indicado na Tabela 10.

Tabela 10: Análise ANOVA dos valores de resistência à tração obtidos no ensaio de tração apenas dos cinco primeiros ciclos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,69	4	0,17233	0,477704	0,75169335	2,86608
Dentro dos grupos	7,21	20	0,36074			
Total	7,90	24				

Fonte: Autor.

No sexto ciclo de processamento nota-se que a resistência à tração diminuiu consideravelmente, com 9,8% de decréscimo, se comparada com o primeiro ciclo, porém nos ciclos subsequentes há um crescimento da resistência.

As diferenças dos valores obtidos nos 8 ciclos são significativas de acordo com a análise de variância realizada considerando todos os ciclos de processamento ($p < 0,05$), conforme indicado na Tabela 11.

Tabela 11: Análise ANOVA dos valores de limite de resistência à tração.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	157,133	7	22,4476	53,7335	6,7143E-16	2,31274
Dentro dos grupos	13,3682	32	0,41776			
Total	170,501	39				

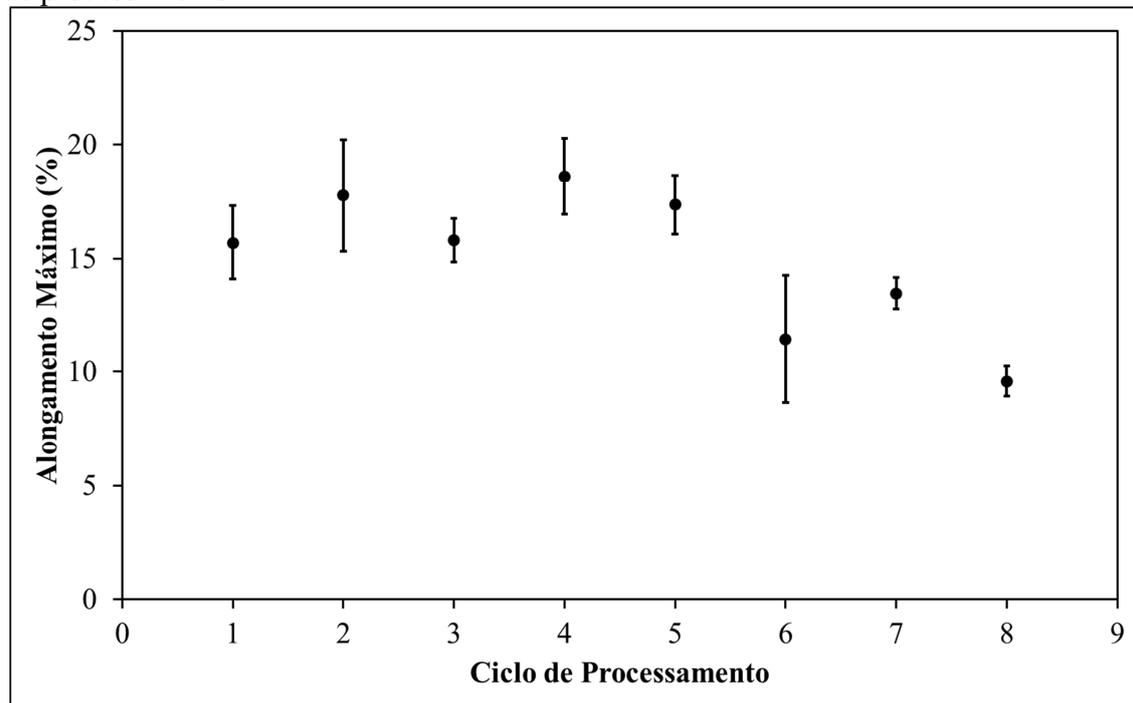
Fonte: Autor.

Da mesma forma que o módulo elástico, o limite de resistência mecânica aumenta provavelmente devido ao aumento de dispersão das partículas de talco, mostrando que há coerência nesta hipótese.

5.6.3 Alongamento Máximo na Tração

Na Figura 42 estão plotadas as médias dos valores de alongamento máximo até a ruptura dos corpos de prova em cada ciclo de processamento.

Figura 42: Representação gráfica dos valores de alongamento máximo na tração em cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

É possível visualizar na Figura 42 que os valores de alongamento decrescem a partir do sexto ciclo. Neste ciclo foi observado um grande desvio entre os valores de alongamento. Já no sétimo e oitavo ciclos verifica-se um menor desvio entre os valores obtidos. Observou-se queda de 39% de alongamento entre o primeiro e o oitavo ciclo. As diferenças obtidas são significativas de acordo a análise de variância realizada considerando todos os ciclos de processamento ($p < 0,05$), conforme indicado na Tabela 12.

Tabela 12: Análise ANOVA dos valores de alongamento máximo na tração.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	358,11	7	51,1589	18,05402	1,8159E-09	2,31274
Dentro dos grupos	90,68	32	2,83366			
Total	448,79	39				

Fonte: Autor.

A queda do alongamento está diretamente ligada com a queda da massa molar. Com a diminuição das cadeias, há menos filamentos amorfos entre os esferulitos da fase semicristalina. Isto causa menos mobilidade entre os esferulitos. Com a aplicação de esforço a

movimentação entre os cristais é mais limitada, promovendo menores deformações (CANEVAROLO, 2006).

No trabalho de Eriksson et al. (1996) foi observado que o alongamento máximo aumentou, pois a restrição feita pelas fibras diminuiu devido ao menor comprimento das fibras em relação ao comprimento inicial. Se comparado com os ensaios realizados para a blenda de PA66/PA6 com talco são observados valores de alongamento bem maiores que o compósito de fibra de vidro, sendo a restrição à de formação imposta pelo talco bem menor.

5.7 ENSAIO DE FLEXÃO

Em nenhum ensaio de flexão foi observada a ruptura do corpo de prova até a deformação de 5%. Portanto, o ensaio foi finalizado ao se atingir a deformação de 5%. Foram obtidos por meio deste ensaio os valores de tensão máxima em flexão e módulo em flexão conforme ASTM D790-02 (2002).

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios de flexão.

Tabela 13: Valores obtidos no ensaio de flexão para cada ciclo de processamento.

Ciclo de Processamento	Módulo em flexão à 0,3%			Máxima Tensão à 5% de deformação em flexão		
	(GPa)			(MPa)		
1	2,74	±	0,12	82,78	±	1,02
2	2,81	±	0,05	79,83	±	0,98
3	2,67	±	0,04	77,76	±	1,08
4	2,66	±	0,08	77,73	±	1,30
5	2,88	±	0,01	83,40	±	0,35
6	2,01	±	0,06	59,96	±	0,74
7	1,72	±	0,04	54,18	±	0,49
8	2,02	±	0,03	62,65	±	0,34

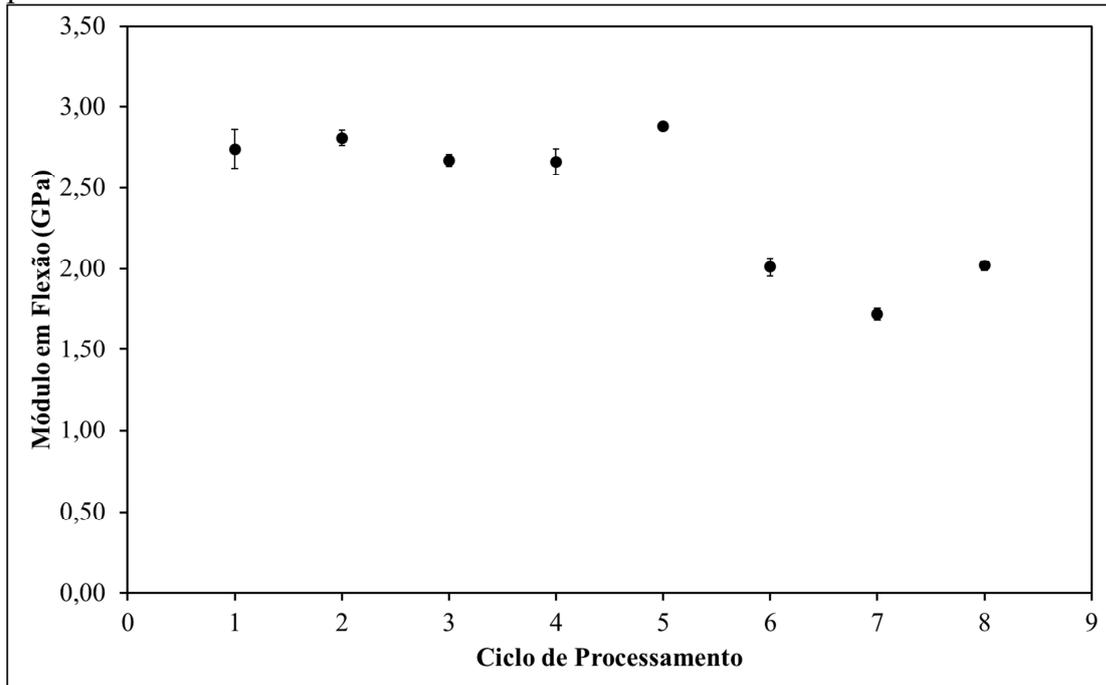
Fonte: Autor.

A seguir, o módulo elástico em flexão e a resistência à flexão são discutidos separadamente.

5.7.1 Módulo Elástico em Flexão

A Figura 43 apresenta os valores do módulo em flexão para cada ciclo de processamento.

Figura 43: Representação gráfica dos valores de módulo em flexão em cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

É possível verificar que os valores do módulo elástico em flexão se mantêm relativamente constante até o quarto ciclo de processamento. Conforme indicado na Tabela 14, de acordo com a análise de variância realizada, considerando valores até o quarto ciclo de processamento, as diferenças obtidas não foram significativas ($p > 0,05$). No quinto ciclo há um leve acréscimo no valor do módulo e depois deste ciclo há uma queda brusca. Entre o primeiro ciclo e o sexto ciclo de processamento verifica-se queda de 27%.

As diferenças dos valores obtidos para os 8 ciclos são significativas de acordo com a análise de variância apresentada na Tabela 15 ($p < 0,05$).

Tabela 14: Análise ANOVA dos valores de módulo elástico na flexão obtidos no ensaio de flexão apenas dos quatro primeiros ciclos.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	71146,39	3	23715,462	3,86121	0,02972878	3,23 8871517
Dentro dos grupos	98271,58	16	6141,974			
Total	169418	19				

Fonte: Autor.

Tabela 15: Análise ANOVA dos valores de módulo em flexão considerando os oito ciclos de processamento.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7027055	7	1003865	267	1,5997E-26	2,313
Dentro dos grupos	120349,3	32	3761			
Total	7147404	39				

Fonte: Autor.

Obteve-se similaridade de comportamento dos módulos tanto para a tração como para a flexão. Porém, no sétimo ciclo houve queda de módulo na flexão diferentemente do apresentado no ensaio de tração.

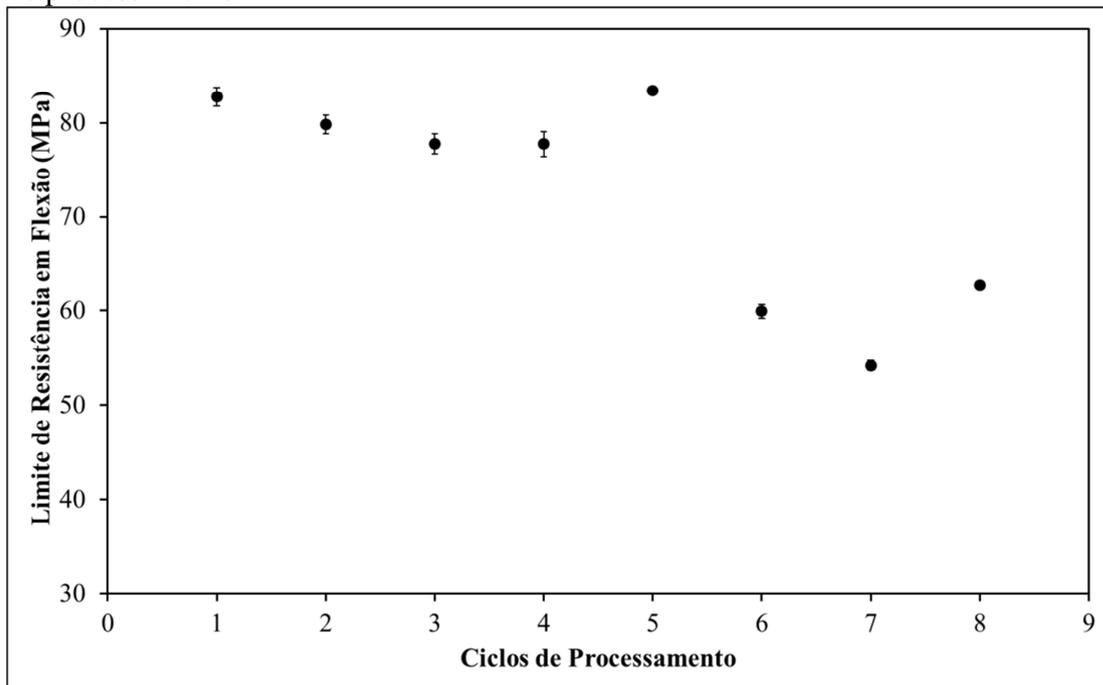
5.7.2 Limite de Resistência em Flexão

Na Figura 44 estão apresentadas as médias dos valores de resistência em flexão para cada ciclo de processamento.

Como pode ser observado na Tabela 16, que mostra a análise de variância dos quatro primeiros ciclos de processamento, a diferença entre os valores de resistência obtidos é relevante, ou seja, o limite de resistência em flexão, de fato, apresentou decréscimo nos quatro primeiros ciclos, acentuando a tendência mostrada pelos valores de resistência à tração. No quinto ciclo há recuperação e uma queda brusca no sexto ciclo similar ao comportamento do módulo elástico, a partir deste ciclo. Comparando o primeiro com o sexto ciclo de processamento, observa-se queda de 28%.

As diferenças entre os valores encontrados nos oito ciclos são significativas de acordo com a análise de variância apresentada na Tabela 17 ($p < 0,05$).

Figura 44: Representação gráfica dos valores do limite de resistência em flexão em cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

Tabela 16: Análise ANOVA dos valores de limite de resistência em flexão apenas dos quatro primeiros ciclos de processamento.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	85,0853753	3	28,3618	23,31686	4,39755E-06	3,23887
Dentro dos grupos	19,461823	16	1,21636			
Total	104,547198	19				

Fonte: Autor.

Tabela 17: Análise ANOVA dos valores de limite de resistência em flexão dos oito ciclos de processamento.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4613,755	7	659,108	895,3101	7,75045E-35	2,313
Dentro dos grupos	23,558	32	0,736			
Total	4637,313	39				

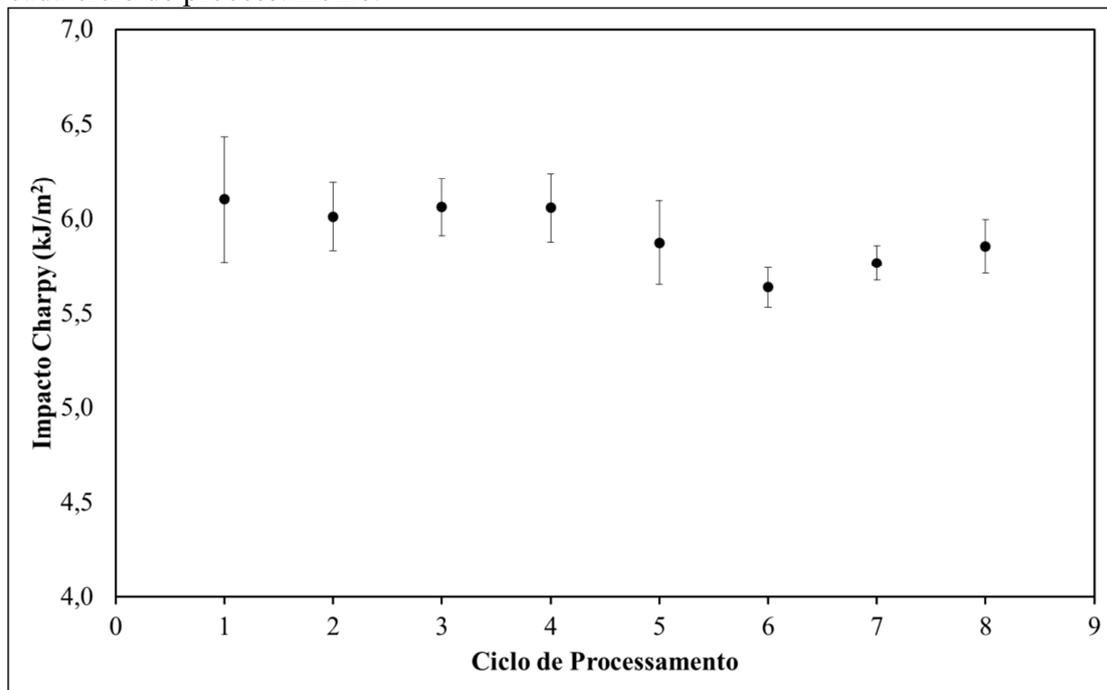
Fonte: Autor.

5.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A Figura 45 apresenta os valores de resistência ao impacto obtidos. Todos os corpos de prova romperam e foi observada pouca deformação plástica ao analisar, a olho nu, a fratura.

É possível verificar que, diferente da PA6 e PA66, o material estudado apresenta baixos valores de tenacidade. Este resultado corrobora o trabalho de Unal, Mimaroglu e Alkan (2003) que observaram queda na absorção de impacto ao incorporar talco à poliamida 6. Para o material puro obteve-se aproximadamente $10,5 \text{ kJ/m}^2$ e com a incorporação de 25% de talco este valor caiu, obtendo valores menores que 8 kJ/m^2 .

Figura 45: Representação gráfica dos valores da energia de impacto absorvida na ruptura em cada ciclo de processamento.



Fonte: Autor.

Uma possível causa para esta queda de tenacidade neste trabalho é a grande quantidade de material cerâmico que compõe o composto (30% talco).

Este componente particulado, conforme se constatou no ensaio de tração, foi responsável pela rigidez e, conseqüentemente, pela estabilidade dimensional do material. No ensaio de impacto ocorre o mesmo efeito. A deformação plástica necessária para a absorção do impacto é restrita pelo material particulado rígido, e como o efeito viscoso do polímero

depende de tempo, com a velocidade do impacto verifica-se que o compósito se comporta como material frágil, absorvendo pouca energia.

Do primeiro ao quinto ciclo verifica-se a manutenção dos valores da energia absorvida pelas amostras, como mostrado pela análise de variância na Tabela 18 ($p > 0,05$). Este efeito pode estar relacionado com dois fatores simultâneos: a diminuição de massa molar e a diminuição de cristalinidade. Com a redução do comprimento de cadeia há menos incidência de filamentos amorfos entre os cristais diminuindo a ductilidade do material e consequentemente a absorção de energia de impacto é prejudicada (CANEVAROLO, 2006). Porém, há a possível interferência da diminuição de cristalinidade constatada no ensaio de DSC que pode ter agido a favor da absorção de energia no impacto mantendo os valores de resistência ao impacto, relativamente, constantes.

Tabela 18: Análise ANOVA dos valores energia de impacto absorvida na ruptura apenas dos cinco primeiros ciclos de processamento.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,03298	3	0,01099	0,22409	0,878835	2,94669
Dentro dos grupos	1,37377	28	0,04906			
Total	1,40675	31				

Fonte: Autor.

Após o sexto ciclo de processamento observa-se gradativa recuperação nos valores de absorção de impacto. De acordo com Nielsen e Landel (1994), a resistência ao impacto de materiais contendo material particulado depende do tamanho de partícula e dispersão destas na matriz polimérica. Quanto maior a partícula ou mais aglomerada ela se apresenta, maior será a atuação do particulado como concentrador de tensões acarretando em menor resistência ao impacto. Portanto há a possibilidade do reprocessamento ter tornado as partículas de talco mais dispersas na matriz, contribuindo a favor do aumento dos valores de resistência ao impacto. Neste caso, este efeito se contrapõe ao efeito do decréscimo da massa molar.

Na Tabela 19 segue análise ANOVA para os valores obtidos dos oito ciclos de processamento seguindo os padrões utilizados para os outros resultados analisados. É possível verificar que o valor-p obtido é menor que 0,05, portanto pode se afirmar que as diferenças observadas entre as amostras são significativas.

Tabela 19: Análise ANOVA dos valores energia de impacto absorvida na ruptura em cada ciclo de processamento.

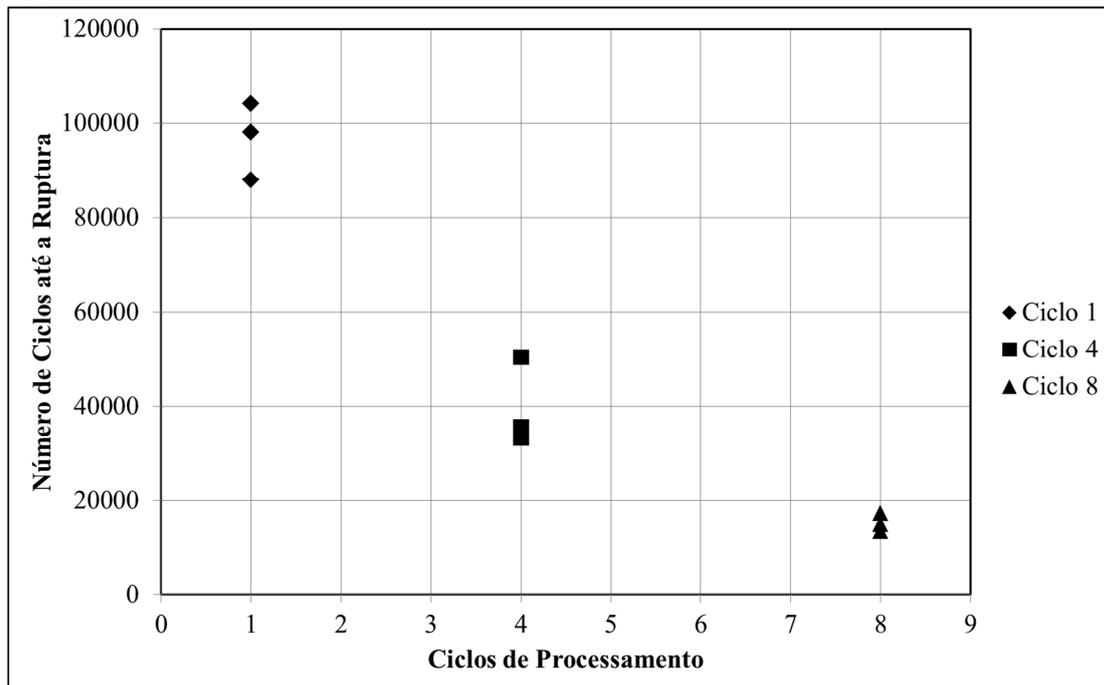
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,51588	7	0,21655	6,08737	2,6286E-05	2,17816
Dentro dos grupos	1,99217	56	0,03557			
Total	3,50805	63				

Fonte: Autor.

5.9 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FADIGA

A Figura 46 apresenta os valores obtidos nos ensaios de resistência à fadiga por flexão com entalhe, todos ensaiados com os mesmos parâmetros, provendo subsídio para a análise do efeito da reciclagem na propriedade de resistência à fadiga deste polímero.

Figura 46: Representação gráfica dos valores obtidos dos ensaios de resistência à fadiga em flexão.



Fonte: Autor.

É possível verificar que ao se aumentar os ciclos de processamento há decréscimo expressivo da resistência à fadiga. Comparando a média dos valores do primeiro ciclo com a média dos valores do quarto ciclo, verifica-se a perda de aproximadamente 59%. Diferente das outras propriedades a resistência em fadiga foi seriamente afetada já nos primeiros ciclos

de reprocessamento e continuou decrescendo após o quarto ciclo. Ao se comparar o primeiro ciclo com o oitavo verificou-se decréscimo de 84% desta propriedade.

O trabalho de Bernasconi et al. (2006), que analisou o efeito da quantidade de material reprocessado na resistência à fadiga de um compósito de poliamida 66 contendo 35% de fibra de vidro, verificou-se que quanto mais material reprocessado era misturado ao material virgem menor era a vida em fadiga do material. Este efeito foi atribuído ao alargamento da distribuição de comprimento de fibras. Ao diminuir a média da área de interface entre as fibras, é reduzida a ação de reforço destas, possibilitando mais facilmente a propagação de trincas pela matriz.

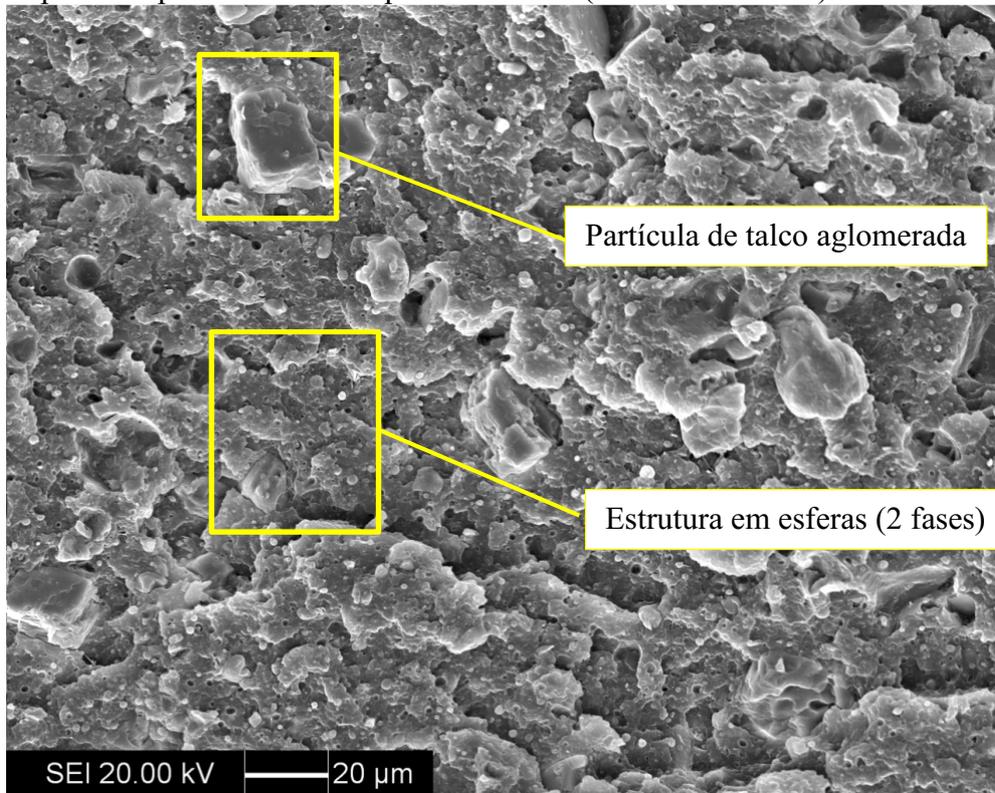
Já no caso do material estudado, a hipótese de diminuição de razão de aspecto para o reforço particulado não é tão provável. A diminuição da vida em fadiga nestas condições está ligada à possível diminuição de massa molar. Menores cadeias tendem a ser menos enveladas, sendo mais suscetíveis à formação de trincas.

Outro fator que influencia na resistência à fadiga é a interface entre o polímero e as partículas de reforço. Quando o compósito apresenta pouca interação entre as duas fases os esforços não são transferidos da matriz para o reforço e a partícula acaba atuando como um concentrador de tensão possibilitando o início ou a propagação de uma trinca (CHAWLA, 1998; NIELSEN; LANDEL, 1994).

5.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 47 apresenta uma micrografia da superfície de ruptura do corpo de prova de impacto obtido no primeiro ciclo de processamento em aumento de 500 vezes. Constatou-se que a blenda de PA6/PA66 apresenta uma morfologia de dispersão de gotas numa matriz, ou seja, duas fases poliméricas, confirmando o resultado obtido pelo ensaio de DSC que mostrou, no aquecimento, dois processo de transição vítrea. Também se verifica que as partículas de talco estão pouco esfoliadas se confrontado com o trabalho de Wang, B., Wang, Q e Li, L. (2013), que analisou as diferenças entre as propriedades dos compósitos de PVA com talco e com carbonato de cálcio em várias composições.

Figura 47: Micrografia da superfície de ruptura do corpo de prova do ensaio de resistência ao impacto do primeiro ciclo de processamento (aumento de 500x).



Fonte: Autor.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível comparar as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova do primeiro, quarto e oitavo ciclos de processamento com aumentos de 1.000 vezes e 2.000 vezes. Constatou-se que as partículas de talco do primeiro ciclo mostraram melhor aderência à matriz se comparadas com as do oitavo ciclo. Esta constatação valida a hipótese do empobrecimento da interface entre as partículas de talco e a matriz polimérica ser uma das causas para a diminuição da vida em fadiga.

Observa-se também, comparando o primeiro com o oitavo ciclo, que a dispersão das partículas de talco aumentou e seus tamanhos diminuíram. O aumento de dispersão e a diminuição do tamanho de partícula podem ter influenciado na manutenção dos valores de resistência ao impacto observados, mostrando um possível efeito que contrapôs ao efeito da redução de massa molar.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra as micrografias da superfície de ruptura dos corpos de prova de fadiga para o primeiro, quarto e oitavo ciclos de processamento com aumentos de 500 vezes e 2.000 vezes. Primeiramente, é possível observar que as superfícies de ruptura não apresentaram deformação plástica por meio de

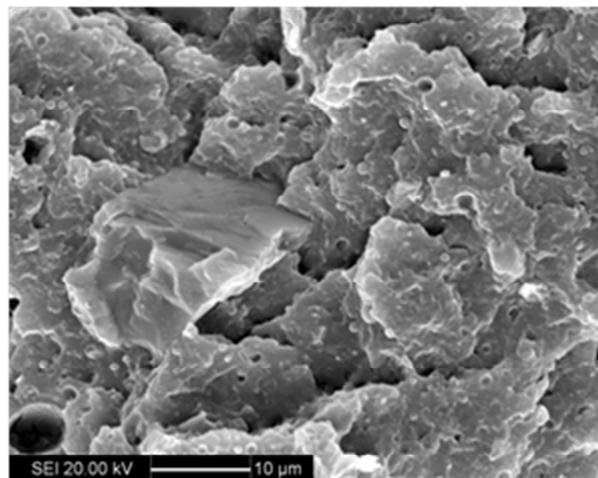
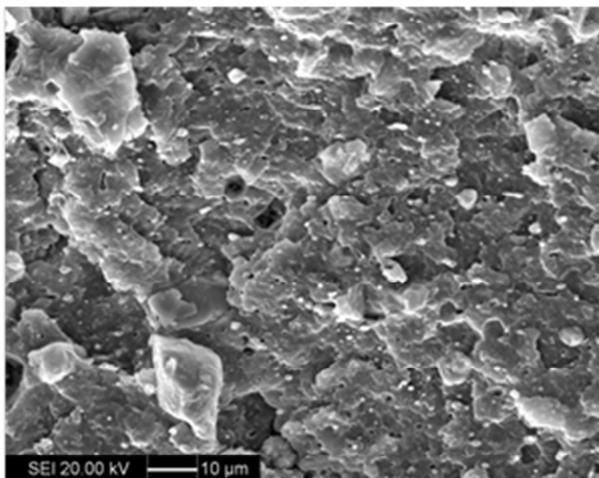
fibrilamentos, descartando a possibilidade de ocorrência de fadiga com influência de efeitos térmicos (MORAES, 2013).

Ao se comparar as micrografias de fratura por impacto com as de fadiga, observam-se diferenças no aspecto da fratura. Este efeito ocorre pela mudança no tipo de esforço aplicado em cada ensaio. Esta alteração é explicada pelos micromecanismos de fratura atuantes em cada um dos ensaios. Como o esforço de impacto ocorre em um curto intervalo e o efeito visco-elasto-plástico dos polímeros é dependente do tempo, há a tendência de ocorrer ruptura de caráter frágil. Já no caso do ensaio de resistência à fadiga, que imprime esforço cíclico de menor velocidade, é possível ocorrer o micromecanismo chamado *crazes*, que são microfissuras causadas pela concentração de tensão em impurezas ou defeitos superficiais. Ao ocorrer estas fissuras o estado de tensão na região passa a ser triaxial aumentando a tensão hidrostática, ocorrendo deformação plástica preferencialmente nesta região, até a ruptura. Por apresentar este tipo de micromecanismo, a blenda, ao exibir deformação plástica, dificultou a visualização da fase dispersa na matriz (ROESLER; HARDERS; BAEKER, 2006).

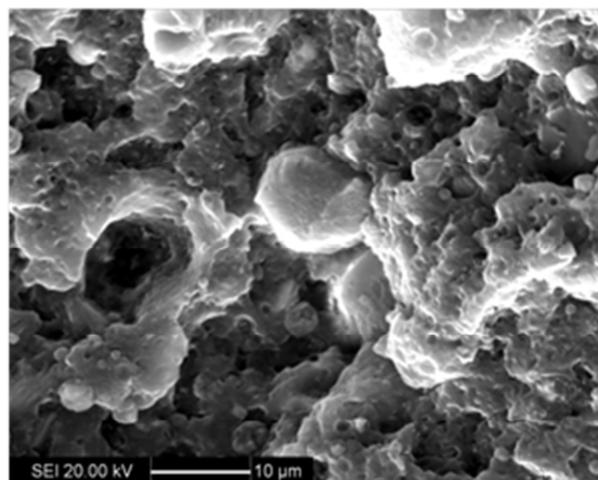
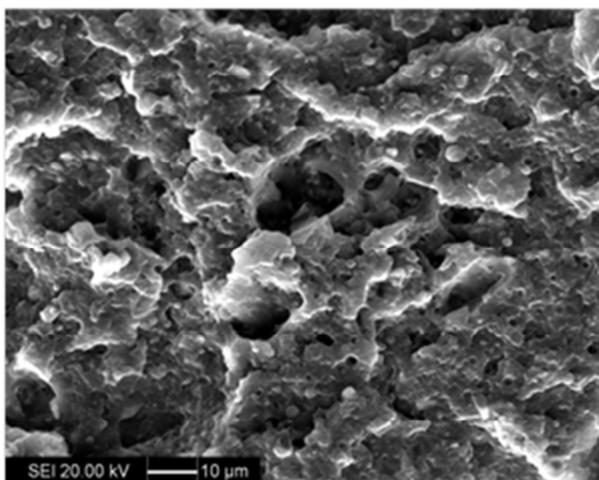
As micrografias indicam também que a interação entre as partículas de talco e a matriz polimérica é fraca, sendo possível observar espaços entre a matriz e o reforço (CHAWLA, 1998). Esta baixa interface entre as partículas e o polímero fica mais evidente no oitavo ciclo de processamento da mesma forma que na resistência ao impacto.

Figura 48: Micrografias das superfícies dos corpos de prova de impacto (aumento de 1.000x e 2.000x).

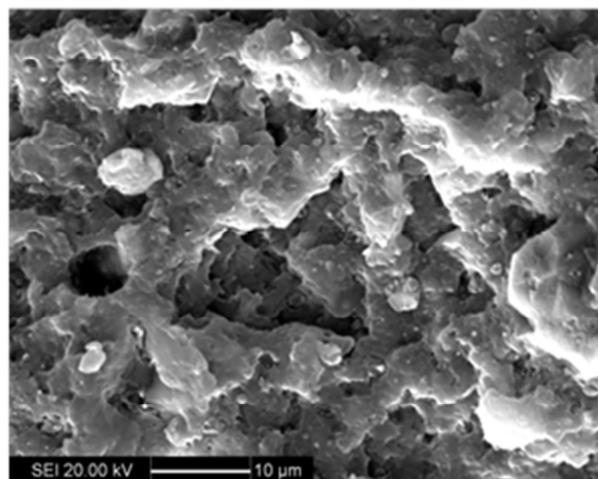
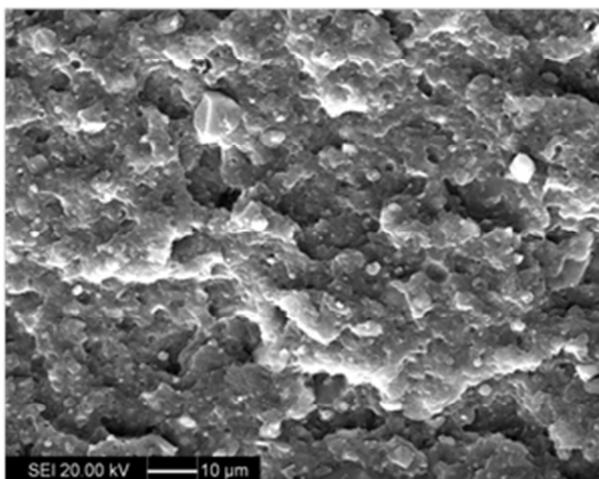
a)



b)



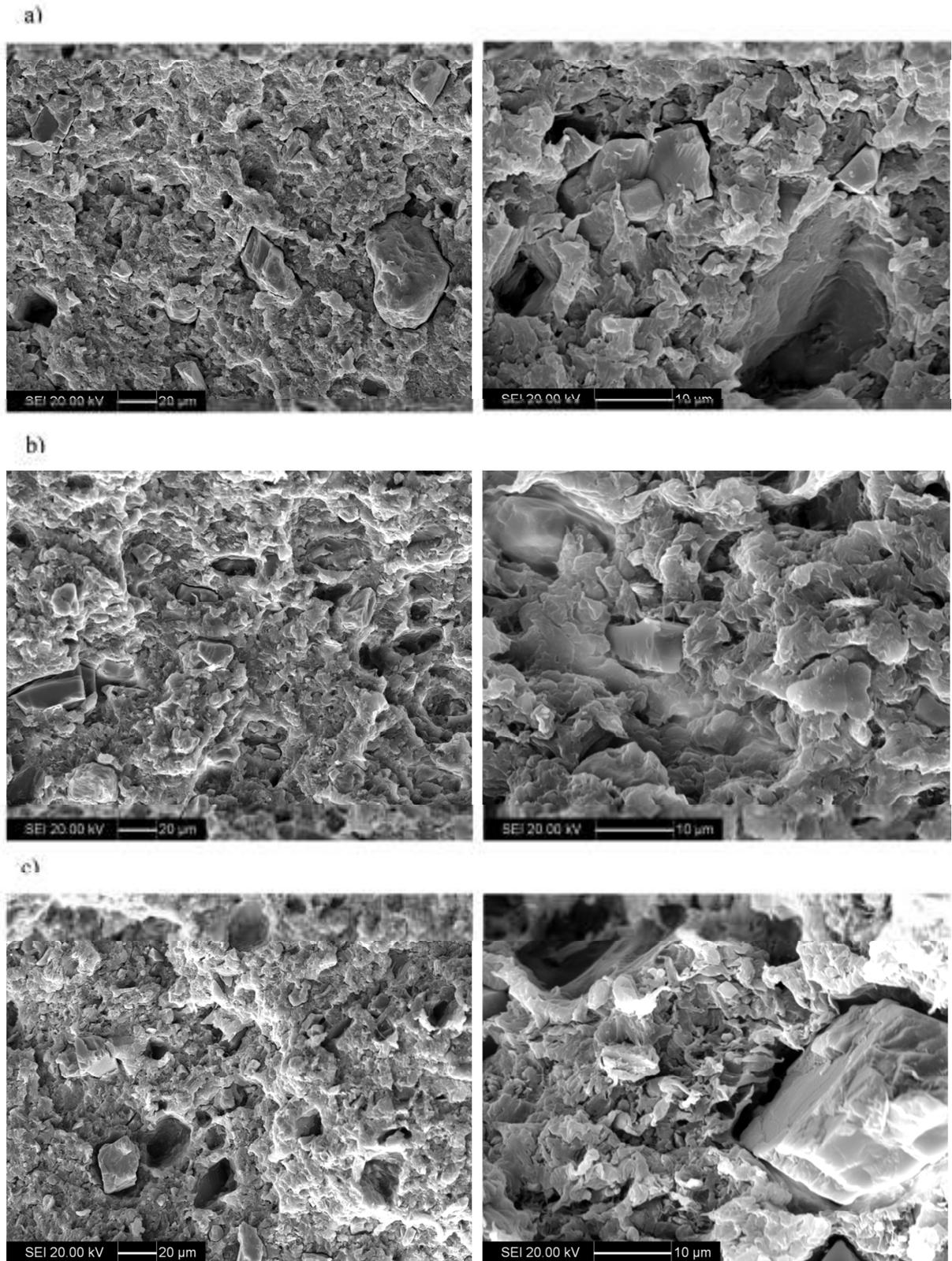
c)



Fonte: Autor.

Nota: a) ciclo de processamento 1, b) ciclo de processamento 4 e c) ciclo de processamento 8.

Figura 49: Microscopias das superfícies dos corpos de prova do ensaio de fadiga (aumento de 500x e 2.000x).



Fonte: Autor.

Nota: a) ciclo de processamento 1, b) ciclo de processamento 4 e c) ciclo de processamento 8.

6 CONCLUSÕES

Neste capítulo estão listadas todas as conclusões que foram obtidas relacionando os ensaios realizados, características de processamento e comparações com resultados obtidos em trabalhos anteriores.

- a) foi claramente observado neste trabalho que a reciclagem deste compósito não apresentou alterações das propriedades investigadas até o quarto ciclo de processamento, exceto a resistência a fadiga, portanto há viabilidade de utilização do material reprocessado quatro vezes caso a aplicação não sofra esforços cíclicos;
- b) quanto ao processamento, utilizando os mesmos parâmetros fixados inicialmente, se torna impraticável a reciclagem do compósito a partir do sexto ciclo em processo de injeção de ciclo fechado, ou seja, realizar a moagem do canal de injeção logo após retirá-lo do molde. Nos primeiros ciclos o material, mesmo em temperatura elevada, apresentou rigidez necessária para romper ao sofrer o esforço de cisalhamento aplicado pelas facas do moinho. Já o material dos ciclos, a partir do sexto, era apenas deformado ao ser depositado no moinho;
- c) quanto às propriedades mecânicas do material, foi observado alteração a partir do quinto ciclo, sendo que o módulo elástico, módulo em flexão, as resistências à tração e flexão sofreram redução a partir deste ponto e uma posterior recuperação de parte do valor. Concluiu-se que este efeito inicial de perda de propriedade pode ser causado pela possível queda de massa molar e queda de cristalinidade, porém, a posterior recuperação pode estar ligada com uma possível melhora da dispersão do talco na matriz;
- d) no caso do alongamento máximo na tração, o reprocessamento resultou em decréscimo desta propriedade. Verificou-se também queda nos valores de resistência ao impacto. Esses fatores mostram que o reprocessamento causou fragilidade. Porém, o decréscimo da resistência ao impacto foi baixo sustentando a hipótese de que o talco mais disperso agiu como agente tenacificante em meio à matriz;
- e) na análise de FTIR concluiu-se que o material não sofreu oxidação ou hidrólise em volume considerável até o oitavo ciclo de reprocessamento estudado mantendo a mesma estrutura desde o primeiro ciclo;

- f) quanto às propriedades térmicas verificou-se que o reprocessamento não alterou as temperaturas características de transição vítrea e fusão, porém, foi observado que a cristalinidade do material, mantendo-se o mesmo processo de injeção, diminuiu. Verificou-se, ainda, que o início da degradação térmica com o aumento de ciclos de reciclagem é desencadeado em temperaturas mais baixas, podendo ser mais um indício de diminuição da massa molar do polímero;
- g) o reprocessamento causa grande diminuição da vida em fadiga deste material, sendo constatada a redução de 59% da vida em fadiga entre o primeiro e o quarto ciclo de reprocessamento, sendo de suma importância considerar esta característica na destinação de um material reciclado para uma determinada aplicação (acabamento/estrutural);
- h) pelas micrografias foi constatado o empobrecimento da interface da matriz e do material particulado que contribui para a redução de propriedades mecânicas, inclusive da resistência à fadiga. Também foi possível observar a formação de duas fases da blenda de poliamida 6 e poliamida 66 nas condições de processamento e composição estudada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho permite sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- a) terminar as curvas de deformação por número de ciclos à falha por fadiga de cada amostra do reprocessamento, possibilitando a análise das alterações no perfil da curva de fadiga do material após reciclagem.
- b) analisar as tensões aplicadas no corpo de prova durante o ensaio de fadiga para cada ponto da curva do item anterior por análise de elementos finitos elasto-plástica não linear desenvolvendo a curva ϵ/N característica deste ensaio.
- c) alterar a frequência de oscilação do ensaio de fadiga para analisar a influência deste fator no aumento de temperatura do corpo de prova e consequentemente analisar a possível ocorrência de fadiga térmica.
- d) realizar o reprocessamento apenas da blenda de poliamida 6 e poliamida 66 possibilitando analisar a influência do talco no material reprocessado.
- e) realizar reprocessamento após submeter material a condições de envelhecimento, reproduzindo a reciclagem após o uso do material e analisar suas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-02a**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, PA, USA, 2002.
- _____. **ASTM D790-02**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, West Conshohocken, PA, USA, 2002.
- _____. **ASTM D1238-13**, Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, West Conshohocken, PA, USA, 2013.
- _____. **ASTM D5033-00**, Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics, West Conshohocken, PA, 2000.
- _____. **ASTM D6110-10**, Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, West Conshohocken, PA, USA, 2010.
- BAENA, L; JARAMILLO, F.; CALDERÓN, J. A. Aggressive ness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts: II Behavior of polymeric materials. **Fuel**. London, UK. v. 95, p. 312 – 319, 2012.
- BADÍA, J.D.; et al. Thermal analysis as a quality tool of thermo-mecanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). **Polymer Testing**. Valencia, Spain, v. 28, p. 169–175, Nov. 2008.
- BERNASCONI, A.; et al. Effect of reprocessing on the fatigue strength of a fiberglass reinforced polyamide. **Composites: Part A**, Milan, Italy, v. 38 (2007), p. 710–718, Sep. 2006.
- BLAINE, Roger L. **Polymer heat of fusion**. TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA.
- BRYDSON, J.A., **Plastic materials**. 7 ed. London, UK: Butterworth-Heinemann, 1999.
- CALLISTER, W.D.Jr., **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 7 ed. Utah, EUA.: John Wiley & Sons, 2008.
- CANDIDO, L. H. A. **Estudo do ciclo de reciclagem de materiais em blend as acrilonitrila-butadieno-estireno / policarbonato**. 2011. 129 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- CANEVAROLO, S., **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Carlos, BR: Artliber, 2006.
- CASTILLO, L. A.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Bahia Blanca, Argentina, v. 126, p. 1763-1772, Dec. 2012.
- CAYER-BARRIOZ, J.; et al. Microstructure and mechanical behavior of polyamide 66 - Precipitated calcium carbonate composites: influence of the particle surface treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, Lyon, France, v. 100, p. 989–999. Jan. 2006.

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

CRESPO, J. E.; et al. Study of rheological, thermal, and mechanical behavior of reprocessed polyamide 6. **Polymer Engineering and Science**. Alcoy, Spain, p. 679-688. 2013.

DOMINGO, F. J. V. – **Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene (HIPS)**. 2008. 248 f. Tese (Doutorado). Universitat Politecnica de Valencia.

DONG, W.; Gijnsman, P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. **Polymer Degradation and Stability**. Eindhoven, Nederland, vol. 95, p. 1054-1062. Mar. 2010.

ECONOMICS & STATISTICS DEPARTMENT – AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Plastics and Polymer Composites in Light Vehicles**. Washington, DC, 2014.

EL-MAZRY, C.; et al. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. **Polymer Degradation and Stability**, Nantes Cedex, France, vol. 98, p. 22-36, Nov. 2012.

ELLIS, B.; SMITH, R. **Polymers: A Property Database**. 2. ed. Florida, USA: Taylor & Francis Group, 2008.

ERIKSSON, P.A.; et al. Prediction of mechanical properties of recycled fiberglass reinforced polyamide 66. **Polymer Composites**, Stockholm, Sweden, v. 17, n. 6, p. 830-839, Dec. 1996.

FRIED, J.R. **Polymer science and technology**, 1. ed. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1995.

GOITISOLO, I; EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, San Sebastián, Spain, v. 93, p. 1747–1752, Aug. 2008.

HARPER, C. A. – **Handbook of plastics, elastomers e composites**. 2. ed. New York, USA: McGraw-Hill, 2004.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Rio de Janeiro, Brasil, v. 13, n. 2, p. 107-114, fev. 2003.

KALLIO, K.J et al. Ageing properties of polyamide -12 pipes exposed to fuels with and without ethanol. **Polymer Degradation and Stability**, London, UK, v. 93, p.1846 – 1854, 2008.

KODAL, M.; et al. Properties of talc/wollastonite/polyamide 6 hybrid composites. **Polymer Composites**, Kocaeli, Turkey, v. 36, p. 739–746, 2015.

KURAM, E; et al. Mechanical, chemical, thermal, and rheological properties of recycled PA6/ABS binary and PA6/PA66/ABS ternary blends. **J. Applied Polymer Science**. Gebze Kocaeli, Turkey, v. 40810, p. 1-8, Mar. 2014.

LA MANTIA, F.P.; CURTO, D.; SCAFFARO, R. Recycling of dry and wet polyamide 6. **Journal of Applied Polymer Science**, Palermo, Italy, v. 86, p. 1899–1903, Oct. 2001.

LAPCIK, L. Jr.; et al. Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Zlín, Czech Republic, v. 110, p. 2742–2747, May. 2008.

LEBLANC, J. L. **Filled polymers science and industrial application**. 1. ed. Florida, USA: Taylor & Francis Group, 2010.

LOZANO-GONZÁLEZ, M.; et al. Physical–mechanical properties and morphological study on Nylon-6 recycling by injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**, Saltillo, Coahuila, Mexico, v. 76, p. 851–858, June 1999.

LU, Y.; et al. Influence of thermal processing on the perfection of crystals in polyamide 66 and polyamide 66/clay nanocomposites. **Polymer**, Beijin, ROC, v. 45, p. 8999–9009, Nov. 2004.

MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 3. ed. USA: John Wiley Reference, 2004.

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 1. ed. Cincinnati, USA: Oxford University Press, 1999.

MIMAROGLU, A.; SEN, U.; UNAL, H. Abrasive wear volume maps for PA6 and PA6 composites under dry working condition. **Applied Composites Material**, Adapazari, Turkey, v. 15, p. 13–25, Mar. 2008.

MORAES, D. V. O. de. **Avaliação de propriedades de fadiga de compósitos de polipropileno reforçado com fibra de coco**. 2013. 218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo.

NIELSEN, L. E., LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. ed. New York, USA: Marcel Dekker, 1994.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends: Formulation**. 1. ed. Bedford, UK: Wiley, 1999.

PLASTIVIDA INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. **Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil**. São Paulo, 2013.

RAMESH, C.; KELLER, A.; ELTINK, S. J. E. A. Studies on the crystallization and melting of nylon-6,6: 1. The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature. **Polymer**, Bristol, UK, v. 35, n. 12, p. 2483–2487, June 1993.

RHOADES, A. M.; WILLIAMS, J. L.; ANDROSCH, R. Crystallization kinetics of polyamide 66 at processing-relevant cooling conditions and high supercooling. **Thermochimica Acta**, Pennsylvania, USA, v. 603, p. 103–109, Oct. 2014.

ROESLER, J.; Harders, H.; Baeker, M. **Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers and Composites**. 1. ed. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007.

RUSSO, G.M.; et al. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. **Polymer Degradation and Stability**, Fsciano, Italy, v. 92, p. 1925-1933, July 2007.

SMOGÓR, H. **Thermal analysis on polymers fild – processing, quality control, failure analysis and recycling**. Netzsch in Kraków (2012). Disponível em: <http://pg.gda.pl/info/polimery/files/2013/10/im-swp-1-002b.pdf>. Acesso em: 6 abr. 2016.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, Campinas, Brasil, v. 28, n. 1, p. 65-72, Nov. 2004.

SU, K. H.; LIN, J. H.; LIN, C. C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. **Journal of Materials Processing Technology**, Taiwan, ROC, v. 192–193, p. 532–538, 2007.

UNAL, H.; MIMAROGLU, A.; ALKAN, M. Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites. **Polymer International**, Adapazari, Turkey, v. 53, p. 56–60, Nov. 2003.

WANG, B.; WANG, Q; LI, L. Morphology and properties of highly talc- and CaCO₃-filled poly(vinyl alcohol) composites prepared by melt processing. **Journal Applied Polymer Science**, Chengdu, China, v. 130, p. 3050-3057, June 2013.