



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE POLIAMIDA 6 RECICLADA EM
MISTURAS COM POLIAMIDA VIRGEM NAS PROPRIEDADES DE PEÇAS
DE ENGENHARIA**

Ricardo Postali Curra
00221053

Orientador(a): Ruth M. C. Santana

Janeiro, 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, pela oportunidade de estudo e pelo apoio em minha vida acadêmica.

À minha namorada, Renata, por estar presente em todos os momentos, por todo apoio e incentivo e pela paciência, compreensão e companheirismo.

À minha orientadora, Ruth Marlene Campomanes Santana, pela dedicação, pelo auxílio imprescindível em cada etapa do trabalho, pelas correções e sugestões, e por todo o aprendizado que me proporcionou.

À empresa Braslux, e todos os seus colaboradores, pela disponibilidade, fornecimento de materiais e instalações e por toda a contribuição ao meu crescimento profissional.

Ao Vinícius Castagna e Caio Chinelato, pelas sugestões e encaminhamento do tema do trabalho. Em especial ao Vinícius Castagna e ao Guilherme Guarese, por todo auxílio no processo de injeção e pelas discussões sobre o trabalho.

Ao Lapol, e todos os seus colaboradores, pela ajuda nos processamentos e caracterizações.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 2 | OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.1 | Objetivos específicos | 12 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 13 |
| 3.1 | Polímeros | 13 |
| 3.1.1 | Polímeros termoplásticos | 14 |
| 3.1.2 | Polímeros termofixos | 15 |
| 3.1.3 | Polímeros de engenharia..... | 16 |
| 3.2 | Poliamidas..... | 17 |
| 3.3 | Poliamida 6 | 23 |
| 3.3.1 | Características e propriedades da poliamida 6..... | 24 |
| 3.3.2 | Produção de poliamida 6 | 25 |
| 3.4 | Aditivos..... | 27 |
| 3.5 | Processamento de poliamidas e a influência da absorção de água.... | 28 |
| 3.6 | Reciclagem de polímeros termoplásticos..... | 30 |
| 3.7 | Estudo estatístico | 31 |
| 4 | EXPERIMENTAL | 33 |
| 4.1 | Materiais..... | 33 |
| 4.2 | Métodos de Processamento..... | 34 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2.1 | Seleção da Peça..... | 36 |
| 4.2.2 | Preparação das misturas..... | 37 |
| 4.2.3 | Processamento..... | 38 |
| 4.3 | Métodos de caracterização | 43 |
| 4.3.1 | Ensaio Físicos..... | 43 |
| 4.3.2 | Ensaio Mecânicos..... | 44 |
| 4.3.3 | Ensaio Térmicos | 48 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 5.1 | Comportamento térmico..... | 49 |
| 5.2 | Comportamento mecânico | 52 |
| 5.2.1 | Ensaio de resistência a tração..... | 52 |
| 5.2.2 | Ensaio de dureza..... | 56 |
| 5.2.3 | Ensaio de resistência ao Impacto | 57 |
| 5.3 | Comportamento Físico | 59 |
| 5.3.1 | Ensaio de absorção de água | 59 |
| 5.4 | Estudo estatístico..... | 60 |
| 6 | COMENTÁRIOS GERAIS | 62 |
| 7 | CONCLUSÃO | 64 |
| 8 | TRABALHOS FUTUROS | 65 |
| 9 | REFERÊNCIAS..... | 66 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Reação de formação da poliamida 6,6 (Kohan, 1973). | 23 |
| Figura 2: Produção de PA 6 a partir do ácido ϵ -aminocapróico (Painter & Coleman, 1998). | 25 |
| Figura 3: Produção de PA 6 a partir da polimerização da caprolactana. | 26 |
| Figura 4: Diagrama do processo de polimerização hidrolítico da caprolactama, produzindo a PA 6 (Pereira de Oliveira, 2013). | 26 |
| Figura 5: Esquema da penetração das moléculas de água entre as cadeias da poliamida, formando pontes de hidrogênio e plastificando a mesma (Pereira de Oliveira, 2013). | 29 |
| Figura 6: Estudo estatístico da propagação do uso de 50% de material reciclado no processo de injeção (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012). | 32 |
| Figura 7: Estudo estatístico da propagação do uso de 20% de material reciclado no processo de injeção (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012). | 32 |
| Figura 8: Fluxograma dos procedimentos adotados para a realização desta pesquisa. | 35 |
| Figura 9: Peça moldada por injeção selecionada para o estudo. | 36 |
| Figura 10: Molde utilizado para injeção das peças. | 37 |
| Figura 11: Desumidificador Piovan DS 503-507. | 38 |
| Figura 12: Peça injetada em cavidade dupla, contendo os canais de injeção. | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 13: Injetora Sandretto Sb Uno 612/165 utilizada para o processamento das peças..... | 40 |
| Figura 14: Corpo de prova, com entalhe, para o ensaio de impacto Izod. | 41 |
| Figura 15: Corpo de prova para o ensaio de tração. | 41 |
| Figura 16: Equipamento utilizado para o ensaio de resistência ao impacto Izod. | 46 |
| Figura 17: Termografia das amostras de PA 6 virgem/PA 6 reciclada. | 50 |
| Figura 18: Derivada de massa das amostras de PA 6 virgem/PA 6 reciclada.. | 51 |
| Figura 19: Deformação na ruptura em relação ao teor de PA 6 reciclada..... | 53 |
| Figura 20: Tensão no escoamento em relação ao teor de PA 6 reciclada. | 53 |
| Figura 21: Módulo de elasticidade (Young) em relação ao teor de PA 6 reciclada. | 54 |
| Figura 22: Dureza superficial em relação ao teor de PA 6 reciclada. | 56 |
| Figura 23: Resistência ao impacto IZOD (com entalhe) em relação ao teor de PA 6 reciclada. | 57 |
| Figura 24: Corpo de prova sem entalhe não rompido após ensaio de resistência ao impacto IZOD. | 58 |
| Figura 25: Absorção de água em relação ao teor de PA 6 reciclada. | 59 |

LISTA DE TABELA

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Propriedades físicas de poliamidas (Brydson, 1985)..... | 20 |
| Tabela 2: Valores de propriedades da resina polimérica de PA 6 da Basf (Fornecedor Confidencial, 2017)..... | 34 |
| Tabela 3: Composições mássicas das misturas de PA 6 virgem com PA 6 reciclado e nomenclatura utilizada. | 38 |
| Tabela 4: Parâmetros utilizados no processamento das peças por injeção. | 40 |
| Tabela 5: Condições de processamento que sofreram variação durante o processamento das amostras. | 42 |
| Tabela 6: Resultados das análises térmica das composições. | 52 |
| Tabela 7: Tabela dos resultados obtidos no ensaio de resistência a tração. ... | 55 |
| Tabela 8: Resultados do ensaio de resistência ao impacto IZOD. | 58 |
| Tabela 9: Estudo estatístico da propagação do uso de 70% de PA 6 reciclada no processo de injeção. | 61 |

RESUMO

Dentre os polímeros, utilizados para fabricação produtos de engenharia, uma classe de polímeros que cada vez mais ganha aplicações é a poliamida (PA). Uma vez que, ela possui boas propriedades mecânicas tais como uma considerável resistência ao impacto, resistência à abrasão e ao desgaste. Uma das aplicações para os polímeros de engenharia é a indústria automobilística. O processo de fabricação mais utilizado na indústria, para a produção de produtos automobilísticos, em PA, é a moldagem por injeção. Devido ao aumento do uso de polímeros na indústria, aumenta-se em proporção semelhante os resíduos sólidos gerados. A PA apresenta boa relação entre custo e desempenho para determinadas peças de veículos, além do aspecto ambiental, pois é possível seu reaproveitamento por meio de fusão em novo processamento. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência, nas propriedades finais de peças de engenharia, do uso de matéria-prima reciclada de poliamida 6 adicionada a poliamida 6 virgem. Além disso, uma avaliação do processo de injeção utilizando o material reciclado como matéria-prima. As composições utilizadas foram de 100, 70, 50, 30 e 0% em peso de poliamida 6 reciclada. Para avaliar as propriedades das peças foram realizados ensaios físicos, térmicos e mecânicos. Pode se concluir que com a utilização de material reciclado em teor de até 70%, existe uma perda em propriedades mecânicas e térmicas. Porém, mantém suas propriedades acima das necessárias para as aplicações de engenharia, necessitando apenas serem especificadas as normas técnicas da aplicação.

Palavras chave: Polímeros, Poliamida, Poliamida 6 e Reciclagem.

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, os polímeros vêm substituindo os metais e as cerâmicas nas mais diversas aplicações. Os mesmos são utilizados desde em produtos commodities até produtos de engenharia. Esses dois extremos são divididos quanto a sua escala de aplicação. Os polímeros de engenharia são para substituição, na maioria dos casos, dos metais, visando à redução de custos e o aumento da qualidade dos processos e produtos na indústria (Wiebeck & Harada, 2005).

Dentre estes polímeros, utilizados para fabricação produtos de engenharia, uma classe de polímeros que cada vez mais ganha aplicações é a poliamida (PA). Uma vez que, ela possui boas propriedades mecânicas tais como uma considerável resistência ao impacto, resistência à abrasão e ao desgaste (Kalin & Pogačnik, 2012).

A poliamida é um termoplástico que pode assumir inúmeras utilidades, como por exemplo, pode ser usado como ferro de passar roupas, produtos de cozinha, capinhas de celulares, sacos de lixo, componentes em aparelhos eletrônicos, entre várias outras possibilidades. Os termoplásticos podem servir de matéria-prima para inúmeras funcionalidades (Piatti & Ferreira Rodrigues, 2005).

Uma das aplicações para os polímeros de engenharia é a indústria automobilística. Nesta classe de produtos, são produzidos desde produtos estruturais até produtos do ramo de iluminação interna e externa de veículos. O processo de fabricação mais utilizado na indústria, para a produção de produtos

automobilísticos, em PA, é a moldagem por injeção. Este processo possui vantagens em custos e em qualidade a outros existentes no setor (ABIPLAST, 2010). A PA apresenta boa relação entre custo e desempenho para determinadas peças de veículos, além do aspecto ambiental, pois é possível seu reaproveitamento por meio de fusão e novo processamento (Simielli & Santos, 2010).

Devido ao aumento do uso de polímeros na indústria, aumenta-se em proporção semelhante os resíduos sólidos gerados. O processo de fabricação é um fator determinante para a proporção de resíduo gerado. Assim, algumas perdas de material são geradas no processo de injeção. Entre elas, os canais de injeção (mais conhecidos como “galhos” ou “galhadas”) (Kovacs Scalice & Gesser, 2007). Estes, caso forem descartados podem significar uma alta taxa de perda de matéria-prima, além de tornarem-se resíduos sólidos.

A geração contínua de resíduos sólidos pode gerar uma série de problemas ambientais. Devem ser realizadas as devidas contenções e esforços para minimização dos resíduos (Milanez & Miyoko Massukado, 2012). A reutilização de matérias-primas injetadas que se tornam rejeitos, no próprio processo pode ser uma alternativa para a redução da geração de resíduos. A reutilização dos mesmos diretamente no processo é uma alternativa também para redução de perdas e custos de produção (Simielli & Santos, 2010).

Sendo assim, será realizado o estudo para validar a reutilização dos “galhos” no processo de injeção, assim como material reciclado de poliamida 6, e se a mesma pode impactar diretamente nas propriedades do produto final e em sua aplicação. Portanto, é de extrema importância o estudo de variações

possíveis para a reutilização dos mesmos no próprio processo, visando menores perdas para a empresa, em termos de custos e qualidade de produtos.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da reutilização de rejeitos dos canais de injeção, de peças de poliamida 6 gerados diretamente no processo de moldagem por injeção, assim como de poliamida 6 reciclada, em misturas com poliamida virgem, com a mínima variação nas propriedades do produto final.

2.1 Objetivos específicos

Tendo em vista os objetivos gerais descritos anteriormente, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Comparar as propriedades finais dos produtos injetados variando o teor de rejeito em mistura com poliamida 6 virgem;
- Desenvolver uma curva com a proporção máxima do rejeito injetado que possa ser utilizado mantendo as propriedades do produto final estabelecidas para a aplicação;
- Comparar o processo de injeção utilizando como matéria-prima material virgem e material virgem adicionado a poliamida reciclada;
- Validar as propriedades do produto final através de teste físicos, mecânicos e térmicos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre os polímeros e suas características para uso em engenharia. O enfoque maior é na poliamida 6 sendo revisada suas propriedades, características e processamento. Além disso, também apresenta revisão sobre a reciclagem dos polímeros diretamente no processo de injeção.

3.1 Polímeros

O termo polímero origina-se do grego *poli*, equivalente a muitos e *mero*, equivalente a unidade de repetição. Assim, o polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas *meros*, ligas por ligação covalente. A matéria prima para produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição, *mono* (Canevarolo Junior, 2006). Os polímeros, então, são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares. O número de meros na cadeia polimérica é denominado grau de polimerização. Na grande maioria dos polímeros industrializados, a massa molar se encontra entre 1.000 e 1.000.000. São materiais solúveis e fusíveis, de peso molecular médio a alto, que amolecem gradualmente por aquecimento e são insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos (Mano & Mendes, 1999).

Atualmente os polímeros são utilizados em muitas aplicações industriais, nos mais diversos setores. Muitos deles são considerados materiais de engenharia. Este fato se deve às excelentes propriedades físicas e químicas dos

polímeros em geral, que somadas à facilidade de processamento e o baixo custo, fazem dos mesmos materiais inigualáveis à muitas aplicações (Mano & Mendes, 1999).

3.1.1 Polímeros termoplásticos

Polímeros termoplásticos, diferentemente dos chamados termofixos, são polímeros com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Estes materiais são normalmente fabricados e moldados pela aplicação simultânea de calor e pressão (Callister, 1991). Após os polímeros passarem por este aumento de temperatura e pressão, com o resfriamento, estes solidificam-se em um produto com formas definidas. Com uma nova aplicação de temperatura e pressão, o mesmo efeito é observado, produzindo amolecimento e fluxo. O aquecimento, gera uma diminuição das forças intermoleculares e este enfraquecimento, torna os polímeros flexíveis e móveis (Crawford, 1987). Esta alteração é uma transformação física, reversível. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. Sendo assim, os polímeros chamados termoplásticos, são solúveis, fusíveis e recicláveis (Canevarolo Junior, 2006).

A poliamida se encaixa neste grupo de polímeros, por suas características físicas. A característica de poder ser aquecido e moldado, dá ao polímero termoplástico uma ampla variedade de aplicações, alta versatilidade.

Também é um tipo de material que pode assumir inúmeras utilidades. Por exemplo, pode ser usado como ferro de passar roupas, produtos de cozinha, capinhas de celulares, sacos de lixo, componentes em aparelhos eletrônicos,

entre várias outras possibilidades. Os termoplásticos podem servir de matéria-prima para inúmeras funcionalidades, estes, têm ampliado seu escopo de aplicações e muitas vezes substituído os metais, pela melhoria sistemática de propriedades como a resistência mecânica, a tenacidade e a estabilidade dimensional (da Silva, 2003).

3.1.2 Polímeros termofixos

Polímeros termorrígidos se tornam permanentemente duros quando calor é aplicado, não amolecendo no subsequente aquecimento (Callister, 1991). Os polímeros termorrígidos ou termofixos são polímeros que amolecem uma única vez, com o aquecimento. Após, com o resfriamento, sofrem um processo de cura no qual se tem uma transformação química irreversível. Esta transformação forma ligações cruzadas, fazendo o polímero tornar-se rígido. Posteriormente, novos aquecimentos não alteram o estado físico do polímero, ou seja, não amolecem mais o mesmo. Sendo assim, os polímeros se tornam insolúveis ou infundíveis (Canevarolo Junior, 2006).

A transformação química na cura do polímero, reticulação, também pode formar ligações covalentes fortes ou ligações de hidrogênio. No caso de polímeros com ligações de hidrogênio em suas cadeias, os mesmos podem ser solúveis em alguns tipos de solventes, com características específicas, como ser altamente polares, com a capacidade de evitar que as ligações de hidrogênio sejam formadas entre as cadeias da reticulação (Mano & Mendes, 1999).

3.1.3 Polímeros de engenharia

De acordo com Wiebeck: “Os polímeros de engenharia vêm para substituição, na maioria dos casos, dos metais, visando à redução de custos e o aumento da qualidade dos processos e produtos na indústria” (Wiebeck & Harada, 2005).

Por apresentarem propriedades requeridas as aplicações de engenharia, estes polímeros estão sendo cada vez mais usados. O módulo de elasticidade elevado, mesmo em altas temperaturas; a boa resistência ao impacto; resistência a tração e flexão; resistência a degradação térmica e oxidação; a estabilidade dimensional a altas temperaturas e a resistência a ataques químicas são características que fazem dos polímeros de engenharia, tal nomenclatura.

Geralmente os polímeros de engenharia possuem T_g acima de 60°C , módulo de elasticidade acima de 20.000 Kgf/cm^2 e resistência de tensão de tração acima de 500 Kgf/cm^2 . Em comparação ao aço SAE 1020, por exemplo, onde o módulo de elasticidade é aproximadamente de 170 GPa , os polímeros ficam abaixo, porém com um peso específico muitas vezes menor (Wiebeck & Harada, 2005).

Sendo assim, os plásticos de engenharia são definidos como sendo materiais estáveis, por determinados períodos, em aplicações onde podem sofrer esforços mecânicos, térmicos, elétricos, químicos e ambientais (Crawford, 1987); (Wiebeck & Harada, 2005).

Um dos plásticos que se destacam nesta classe são as poliamidas (PA), as propriedades e características das mesmas serão revisadas mais à frente no presente trabalho.

3.2 Poliamidas

As poliamidas foram os primeiros materiais a serem reconhecidos como termoplásticos de engenharia, devido às suas boas propriedades mecânicas, especialmente em aplicações expostas ao calor e contato com solventes orgânicos. Estas propriedades permitem que as poliamidas sejam usadas em aplicações atendidas anteriormente apenas por materiais metálicos. (Brydson, 1985)

Evidenciado por diversos autores, (Murase, Myashita, & Kimura, 2002); (Bassani, Pessan, & Hage, 2002); (Kohan, 1973) a poliamida (PA) ou náilon constitui uma classe de polímeros bastante atraente para aplicações de engenharia devido à combinação de propriedades. Entre as propriedades combinadas estão: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe, excelente resistência química, elevada resistência à tensão e à flexão e o fácil processamento (Radici, 2001). Porém, as poliamidas são altamente sensíveis ao entalhe, ou seja, são dúcteis quando não entalhadas, mas se tornam frágeis quando com entalhe presente, devido a sua baixa resistência à propagação de trincas (Bassani, Pessan, & Hage, 2002). As poliamidas também são altamente higroscópicas, isto é, têm a tendência a absorção de água. Devido ao seu caráter hidrofílico, as propriedades como estabilidade dimensional, densidade, resistência mecânica e resistência elétrica variam de acordo com a

umidade presente (Bassani, Pessan, & Hage, 2002); (Murase, Myashita, & Kimura, 2002).

A primeira poliamida foi sintetizada por um químico chamado Wallace Hume Carothers, em 1935, na DuPont. Vendida pela DuPont a poliamida foi batizada com o nome de *Náilon*. As poliamidas começaram a ser usadas como fibras sintéticas, e muito utilizadas na fabricação de meias. Com o passar dos anos, passaram a ser utilizadas na manufatura tradicional dos plásticos. (Brydson, 1985)

Nos dias atuais, a poliamida tem relação próxima com uma família de polímeros chamados poliamídicos, e o seu processamento é feito a partir de quatro elementos básicos: carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Estes elementos são extraídos respectivamente do: petróleo (ou gás natural), do benzeno, do ar e da água. Os mesmos são combinados por processos químicos especiais, dando origem a compostos conhecidos como o ácido adípico, hexametileno diamina, caprolactana, entre outros. Estes que, por sua vez, passam por reações químicas, formando as macromoléculas que constituem a poliamida (Hermes, 1996).

As poliamidas são constituídas basicamente de segmentos de polietileno (grupos metilenos $-(CH_2)_n-$) separados por unidade de peptídeos (grupos funcionais amida $(-CONH-)$). Tais polímeros são denominados de poliamidas alifáticas, enquanto que as poliamidas que apresentam anéis benzênicos em suas unidades de repetição são poliamidas aromáticas. Podem-se classificar as poliamidas em dois grupos: (a) polímeros produzidos a partir da reação de

policondensação entre diaminas e ácidos dicarboxílicos e (b) polímeros produzidos a partir da policondensação de aminoácidos (Hermes, 1996).

A nomenclatura das poliamidas é definida pelo número de átomos de carbonos que separam o grupo amida de repetição na cadeia polimérica (Chemsystems, 2009). No caso de poliamidas com dois precursores, o primeiro algarismo indica o número de átomos de carbono presentes na diamina usada como monômero, enquanto que o segundo algarismo indica o número de átomos de carbono do ácido dicarboxílico. No caso de poliamidas produzidas por aminoácidos, a nomenclatura indica o número de átomos de carbono presentes no aminoácido. Portanto PA 4,6, PA 6,6, PA 6,10, PA 6,12, assim com PA 6, PA 7, PA 11 e PA 12 são alguns polímeros que fazem parte da família das poliamidas (Araújo, 2002).

As unidades de peptídeos presentes nas poliamidas possibilitam a ligação de hidrogênio com a cadeia do polímero, proporcionando a PA algumas propriedades típicas. Ou seja, a poliamida é um termoplástico composto por monômeros de amida conectados por ligações peptídicas, podendo conter outros agrupamentos (Hermes, 1996).

Diferentemente da maior parte dos polímeros atualmente, como o polietileno, as poliamidas são semicristalinas, e podem ter seu grau de cristalinidade controlado em larga escala. Esta característica é permitida devido a poliamida apresentar uma estrutura linear que contém os grupos polares amidas, espaçados em intervalos regulares ao longo da cadeia polimérica, o que permite uma cristalização parcial do polímero com elevada atração intermolecular (Dasgupta, Hammond, & Goddard III, 1996). As seqüências

metilênicas presentes nas moléculas das poliamidas conferem flexibilidade molecular nas regiões amorfas do polímero, em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. A combinação destas duas características resulta em um material de alta tenacidade e ótimo desempenho mecânico de uma forma geral.

O espaçamento dos grupos amida ao longo da cadeia do polímero é uma característica determinante das propriedades de cada tipo de poliamida, uma vez que quanto menor a sequência de grupos metilênicos entre os grupos amida, maior será a concentração destes grupos polares em polímeros com cadeias de tamanhos semelhantes. Portanto, poliamidas com grupos amidas mais próximos possuem maior energia coesiva que poliamidas com sequências metilênicas maiores, e conseqüentemente maior densidade, rigidez, resistência à tração e compressão, temperatura de fusão e deflexão ao calor, resistência a hidrocarbonetos, e capacidade de absorção de umidade (Dasgupta, Hammond, & Goddard III, 1996). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas das poliamidas mais usadas atualmente.

Tabela 1: Propriedades físicas de poliamidas (Brydson, 1985).

| PROPRIEDADE | PA 6,6 | PA 6 |
|--------------------------------------|--------|------|
| Densidade [g/cm ³] | 1,14 | 1,13 |
| Grau de cristalinidade (aprox.) [%] | 50 | 50 |
| Temperatura de fusão [°C] | 264 | 215 |
| Temperatura de transição vítrea [°C] | 65 | 58 |
| Absorção de umidade (em 50% RH) [%] | 2,3 | 2,8 |

A elevada energia de coesão entre as moléculas, induzidas pela presença de ligações secundárias do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos amida das cadeias, gera um material de alta temperatura de fusão, acima de 200°C. Entretanto, no estado fundido o material apresenta uma viscosidade relativamente baixa em relação aos polímeros obtidos pelo processo de poliadição, devido à baixa massa molar (Brydson, 1985).

Devido à natureza de suas ligações secundárias, as poliamidas são materiais higroscópicos e o teor de umidade absorvido pelo material afeta significativamente as propriedades mecânicas, bem como as dimensões do produto, uma vez que ocorre um inchamento do material após a absorção. A água exerce um efeito plastificante nas poliamidas, já que estas moléculas se alojam entre as cadeias macromoleculares, reduzindo as forças de atração entre elas e aumentando a mobilidade molecular do polímero. Resultando assim, no aumento da tenacidade e na redução da resistência à tração, compressão e flexão, do módulo de elasticidade e da temperatura de transição vítrea (Tg) (Brydson, 1985).

A elevada energia coesiva e a cristalinidade das poliamidas são as razões da grande resistência a solventes deste tipo de material, uma vez que apenas poucos líquidos apresentam parâmetros de solubilidade similares ao do polímero, sendo capazes de solubilizá-lo (Araújo, 2002).

Atualmente, existem diferentes tipos de poliamidas, entretanto, as mais comuns e representativas deste grupo são a poliamida 6 e a poliamida 6,6. O Náilon 6 e o Náilon 6,6 respondem atualmente por cerca de 95% da produção mundial de poliamidas. Deste total, 62% são destinados para aplicação no setor

de fibras e 38% no setor de resinas, em processos de moldagem por injeção e extrusão (Chemsystems, 2009). Estas apresentam estrutura linear e conformação das cadeias em zigue-zague com pontes de hidrogênio entre grupo funcionais (Dasgupta, Hammond, & Goddard III, 1996). São muito utilizadas por possuírem custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção dos seus monômeros, além da possibilidade de ganhos em propriedades com um peso específico considerado baixo (Industrial, 2000).

As poliamidas atualmente formam uma ampla gama de materiais, a depender dos monômeros envolvidos no processo de polimerização. A PA 6,6, ou náilon-6,6 em nome comercial, é produzida a partir da policondensação do ácido adípico com hexametileno diamina (Hadjuk, 2002); (Davenport, Riepl, & Sasano, 2001). A poliamida 6,6 é obtida a partir de um ácido dicarboxílico, o ácido adípico, que possui seis átomos de carbono, e uma diamina, o hexano-1,6-diamina, o hexametileno diamina, que também possui seis átomos de carbono, Figura 1 (Kohan, 1973).

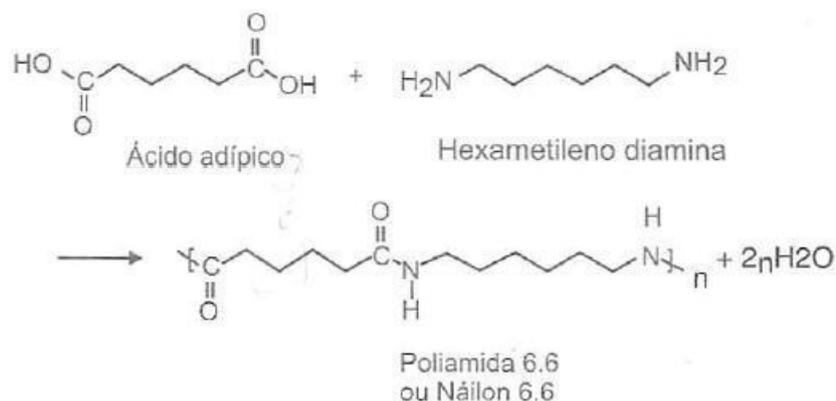


Figura 1: Reação de formação da poliamida 6,6 (Kohan, 1973).

A poliamida 6, outra representante com os maiores usos, na indústria, das poliamidas, que é um dos objetos deste estudo, será discutida no capítulo a seguir.

3.3 Poliamida 6

A poliamida 6 foi descoberta por P. Schlack, da IG Farbenindustrie, em 1938 e a primeira patente foi depositada em 1941, com o nome de Náilon 6. A combinação de suas propriedades de resistência mecânica e resistência térmica, com elevada temperatura de fusão, transformou-o no primeiro termoplástico de engenharia, com possibilidade de aplicação em diversos segmentos, como por exemplo, o de fibras sintéticas, que inicialmente dominou a produção, superior a seis milhões de toneladas por ano (Hadjuk, 2002); (Davenport, Riepl, & Sasano, 2001). Este cenário está em processo de mudança, com o uso do náilon 6 no setor de engenharia, em aplicações que requerem suas principais características.

3.3.1 Características e propriedades da poliamida 6

A poliamida é um polímero termoplástico com excelente combinação de propriedades, sendo assim, com uma ampla gama de aplicações (Hadjuk, 2002); (Davenport, Riepl, & Sasano, 2001). Muito utilizada em aplicações automotivas as poliamidas têm características típicas para tal: aliar a alta resistência mecânica com resistência térmica (Pogačnik & Kalin, 2012).

Entre as propriedades combinadas desta poliamida com temperatura de fusão (T_m) igual a 216°C e temperatura de transição vítrea de 50°C são a boa resistência mecânica em temperaturas superiores a 100°C e boa tenacidade em temperaturas abaixo de 0°C (Brydson, 1985). Além disso, a estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe, excelente resistência química, elevada resistência à tensão e à flexão e o fácil processamento (Radici, 2001). Também a resistência às intempéries, alta resistência a fadiga, resistência ao impacto são propriedades que tornam a poliamida um polímero muito utilizado. As poliamidas são higroscópicas, ou seja, tem tendência à absorção de água, o que eleva sua tenacidade e assim, resistência ao impacto (Murase, Myashita, & Kimura, 2002); (Bassani, Pessan, & Hage, 2002).

Porém, as poliamidas são altamente sensíveis ao entalhe, ou seja, são dúcteis quando não entalhadas, mas se tornam frágeis quando com entalhe presente, devido a sua baixa resistência à propagação de trincas (Bassani, Pessan, & Hage, 2002).

3.3.2 Produção de poliamida 6

A poliamida 6, originalmente, foi produzida a partir do aquecimento do ácido ϵ -aminocapróico e a posterior eliminação de água entre as moléculas de natureza idênticas e formando assim, as cadeias de poliamida (Painter & Coleman, 1998). A Figura 2 mostra a reação de produção de PA 6 pelo método citado.

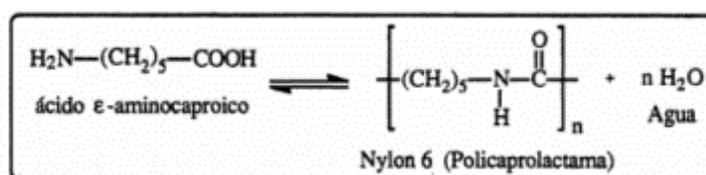


Figura 2: Produção de PA 6 a partir do ácido ϵ -aminocapróico (Painter & Coleman, 1998).

Apurou-se mais tarde que era possível a obtenção da PA 6 pela abertura do anel e então, polimerização da caprolactana, uma amida interna. Este é o processo chamado de polimerização hidrolítica da caprolactana, evidenciado na Figura 3. Neste processo de obtenção uma poliamida é formada pela condensação da caprolactama proveniente da síntese da ciclohexanona via um processo de oximação usando sulfato de hidroxilamônio seguido por um rearranjo catalítico. A caprolactama é um composto cíclico e a cadeia se propaga através da polimerização iônica (Painter & Coleman, 1998).

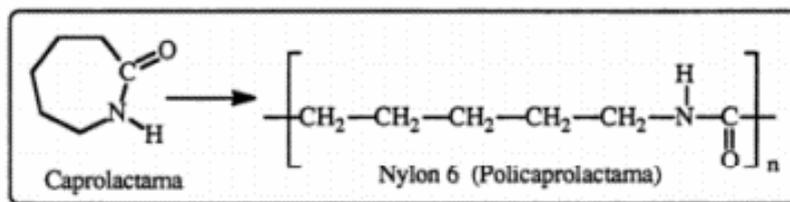


Figura 3: Produção de PA 6 a partir da polimerização da caprolactana.

Existem diferentes processos para a obtenção da PA 6. O mais conhecido e utilizado em escala industrial é o processo de polimerização hidrolítica da caprolactama, mostrado na Figura 4. Este processo é o mais utilizado, pelo fato do mesmo ser, dentre os demais processos, o com menores custo de produção (Pereira de Oliveira, 2013).

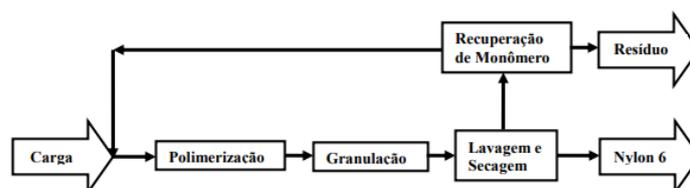


Figura 4: Diagrama do processo de polimerização hidrolítico da caprolactama, produzindo a PA 6 (Pereira de Oliveira, 2013).

A alimentação do reator pode ser feita basicamente com monômero caprolactama, monômero reciclado, água e aditivos, tais como terminadores de cadeia, agentes retardantes de chama e lubrificantes. No reator, o monômero é hidrolisado e convertido no polímero e este tem seu peso molecular aumentado. Como o polímero fundido está em equilíbrio com água e monômero, a água gerada como subproduto deve ser removida por vaporização para aumentar o peso molecular. Entretanto, a vaporização da água remove também uma quantidade significativa de caprolactama, que é recuperada e reciclada. Em

processos convencionais, o polímero é granulado e lavado com água quente para a remoção de extratáveis de baixo peso molecular, tais como o monômero residual e oligômeros cíclicos. O polímero passa, então, por uma etapa de secagem, estando pronto para uso (Pereira de Oliveira, 2013).

Outra rota possível para a polimerização do Náilon 6 é a via aniônica, que utiliza a bisimida (Isoftaloil-bis-caprolactama) como iniciador e brometo de magnésio-caprolactama como catalisador (Udipi & Davé, 1997). Uma terceira rota para a polimerização do Náilon 6 é o processo de polimerização interfacial, que envolve a polimerização de dois monômeros dissolvidos em duas fases imiscíveis, que reagem nas proximidades da interface das duas fases de um sistema líquido-líquido ou gás-líquido (Karode et al., 1997).

3.4 Aditivos

Os polímeros raramente são usados de forma pura devido às suas características reológicas, por isso aditivos são aplicados a esses materiais (Crawford, 1987). Os aditivos são todos e quaisquer material adicionados a um polímero que visem a mudança de alguma propriedade, a uma aplicação específica.

A característica dos polímeros de serem compatíveis e assim, aceitarem uma grande variedade de aditivos é fundamentalmente importante, não só para obtenção de ganhos em suas propriedades físico-químicas, mas também para seu apelo visual, permitindo uma vasta gama de aplicações. Dentre as inúmeras classes de aditivos, alguns exemplos: cargas reforçantes; plastificante;

lubrificante; estabilizante; retardantes de chama; agentes nucleantes; antiestéticos e pigmentos (Rabello, 2000).

3.5 Processamento de poliamidas e a influência da absorção de água

Dentre os processos industriais, o desenvolvimento de novos plásticos, blendas, compostos e compósitos têm um papel de destaque. Devido a sua fácil processabilidade, boa resistência mecânica, boa resistência à temperatura e ciclos produtivos cada vez menores permite a produção em escala de peças e componentes que até então eram produzidos em metal, com maior produtividade e custos reduzidos (Industrial, 2000).

Como mencionado anteriormente, a poliamida 6 é um composto altamente hidrofílico, ou seja, com tendência a absorção de água (Murase, Myashita, & Kimura, 2002); (Bassani, Pessan, & Hage, 2002). Esta característica influi diretamente no processamento e conformação das poliamidas.

No processamento por injeção, método utilizado para fabricação das peças estudadas no presente trabalho, em alguns casos é necessário a secagem da PA antes do processo. Isto é realizado para evitar o aparecimento de manchas nas peças, degradação, diferenças de viscosidade do polímero fundido e outros problemas típicos apresentados por materiais úmidos durante a injeção. Esta secagem deve ser realizada por um período de 4 horas a 80°C. O pré-aquecimento facilita o processamento do material, já que o mesmo já entra na injetora a uma temperatura elevada.

A secagem pode ser eliminada do processo dependendo de alguns fatores, entre eles, o principal é o custo do processo. Deve ser realizada uma análise para verificar a capacidade e se este pré-aquecimento compensa no final. Os ganhos em propriedades e facilidade de processamento são fáticos.

Posteriormente, na maioria dos casos, após a injeção, é realizado o caminho inverso. A Poliamida é hidratada para recuperar algumas de suas propriedades, necessárias para a aplicação desejada. Este processo de hidratação ocorre, pois, as moléculas de água entram facilmente entre as cadeias de poliamida e atacam as ligações intramoleculares, enfraquecendo-as e aumentando a mobilidade das cadeias (Figura 5). A água é um plastificante natural da poliamida (Pereira de Oliveira, 2013).

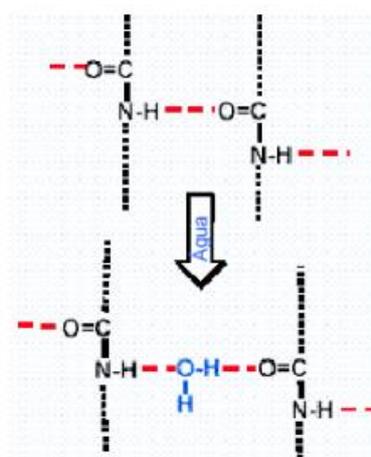


Figura 5: Esquema da penetração das moléculas de água entre as cadeias da poliamida, formando pontes de hidrogênio e plastificando a mesma (Pereira de Oliveira, 2013).

Normalmente, a transição vítrea da PA é aproximadamente 55°C, no entanto, esta temperatura pode ser alterada pelo meio ambiente. Água no ar ambiente tem um grande efeito sobre a taxa de relaxação da PA e como

resultado, a Tg poderia facilmente diminuir abaixo da temperatura ambiente. Por exemplo, para 50 % de umidade relativa, a Tg da PA cai de 55°C para aproximadamente 5°C. Isso faz com que uma peça rígida e frágil se torne tenaz e resistente ao impacto após a hidratação (Pereira de Oliveira, 2013).

Um estado sólido pós-cristalização ocorre nas regiões amorfas da PA e resulta em 1 – 2 % de encolhimento dentro de sete dias após o processamento. Entretanto, condições forçadas de umidade (submersão em água) abaixam a Tg da PA, estimulando a taxa de relaxação molecular. Usando elevadas temperaturas da água compensam as tensões adquiridas pelas peças durante a injeção e proporcionam a PA a alcançar seu estado de relaxação termodinâmica. Posicionando a temperatura da água para menos de 80°C deve ser adequado para a PA 6. Claramente menores temperaturas trabalham melhor, mas deve requerer um maior tempo de residência. O conhecimento da influência da temperatura da água no processamento do polímero é, portanto, necessária para o desenvolvimento de produtos com características específicas (Langarón et al., 2001).

3.6 Reciclagem de polímeros termoplásticos

O processo de reciclagem de materiais poliméricos termoplásticos ocorre de maneira simplificada, sem perda significativa de propriedades. Os mesmos podem ser reprocessados, isto é aquecidos, conformados, resfriados, novamente aquecidos e conformados sem perda significativa de suas propriedades físicas. Também, são passíveis de serem solubilizados com solventes específicos (Canevarolo Junior, 2006).

De acordo com alguns autores (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012); (Fernandes & Domingues, 2007) o uso de resinas poliméricas recicladas pode alterar as propriedades dos produtos. O uso de poliamida 6.6 reciclada na injeção de peças automotivas, porém, mantém suas propriedades acima dos valores recomendados pela normalização técnica e especificação da matéria-prima (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012). Propriedades térmicas e físicas não são alteradas com o aumento do material reciclado de PA 6.6 na proporção de matéria-prima da injeção. Ocorre apenas uma leve alteração nas propriedades mecânicas, ainda assim, acima da norma técnica para a aplicação requerida (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012).

3.7 Estudo estatístico

Foi realizado um estudo estatístico pela Rhodia, empresa fornecedora de resinas poliméricas. O estudo estatístico realizado e publicado pela Rhodia indicou que, utilizando 50% de reciclado, este teor representa, na sétima injeção, 0,781% de material sendo utilizado pela oitava vez, ou seja, passado por 7 reciclagens. Quando se utiliza 20% de reciclado, este valor diminui para 0,001% nas mesmas condições (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012). Os dados calculados são apresentados planilhas das Figuras 6 e 7 para 50% e 20% de reciclado, respectivamente.

Uso de 50% de moído

Composição de uma mistura de 50 % moído em função do número de reciclagens :

| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|----|----|------|------|-------|-------|-------|
| R = 0 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| R = 1 | 50 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| R = 2 | | 25 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| R = 3 | | | 12,5 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 6,25 |
| R = 4 | | | | 6,25 | 3,125 | 3,125 | 3,125 |
| R = 5 | | | | | 3,125 | 1,562 | 1,562 |
| R = 6 | | | | | | 1,562 | 0,781 |
| R = 7 | | | | | | | 0,781 |

Figura 6: Estudo estatístico da propagação do uso de 50% de material reciclado no processo de injeção (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012).

Uso de 20% de moído

Composição de uma mistura de 20 % moído em função do número de reciclagens :

| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|----|----|-----|------|-------|-------|-------|
| R = 0 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| R = 1 | 20 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| R = 2 | | 4 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |
| R = 3 | | | 0,8 | 0,64 | 0,64 | 0,64 | 0,64 |
| R = 4 | | | | 0,16 | 0,128 | 0,128 | 0,128 |
| R = 5 | | | | | 0,032 | 0,026 | 0,026 |
| R = 6 | | | | | | 0,006 | 0,005 |
| R = 7 | | | | | | | 0,001 |

Figura 7: Estudo estatístico da propagação do uso de 20% de material reciclado no processo de injeção (Fernandes, E. Santo, & Sanches, 2012).

4 EXPERIMENTAL

No presente capítulo, serão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento e realização deste trabalho.

4.1 Materiais

A matéria-prima virgem utilizada foi a poliamida 6. Esta poliamida é uma resina de baixa viscosidade, fácil fluidez, sendo apropriada para a fabricação de peças através do processo de injeção (Fornecedor Confidencial, 2017)

A matéria-prima reciclada utilizada é proveniente de canais de injeção e peças rejeitadas, da empresa Braslux, do ramo de peças automotivas injetadas poliméricas. A mesma foi moída e após isso, passou pelo processo de extrusão e corte, processos utilizados para unificação de tamanho dos grãos e facilitar o reprocessamento.

Os materiais não foram utilizados nos seus estados de fornecimento. Devido à alta higroscopicidade, houve a necessidade de secagem dos mesmos antes do processo de mistura. A Tabela 2 apresenta os valores de algumas propriedades da resina polimérica utilizada neste trabalho.

Tabela 2: Valores de propriedades da resina polimérica de PA 6 da Basf (Fornecedor Confidencial, 2017).

| Propriedade | Valor | Norma teste |
|---|-------|---------------------|
| Temperatura de Fusão [°C] | 220 | ISO 11357-1/-3 |
| Absorção de água [%] | 8,5 | ISO 62 |
| Absorção de umidade [%] | 2,2 | ISO 62 |
| Densidade [kg/m ³] | 1140 | ISO 1183 |
| Densidade aparente [kg/m ³] | 780 | - |
| Viscosidade [cm ³ /g] | 150 | ISO 307, 1157, 1628 |

O Masterbatch utilizado foi o preto. Este um concentrado de cor para resinas poliolefínicas. Com fluidez de 25 ± 3 g/10', aditivo de metal orgânico e pigmento orgânico com concentração de 32%. A resistência térmica do masterbatch é de 280°C (Fornecedor Confidencial, 2015).

4.2 Métodos de Processamento

Este item aborda as técnicas utilizadas para a obtenção e preparação das amostras e ensaios de caracterização utilizados no desenvolvimento e realização do trabalho.

A Figura 8 apresenta um fluxograma que resume as etapas de preparação de amostras e ensaios realizados.

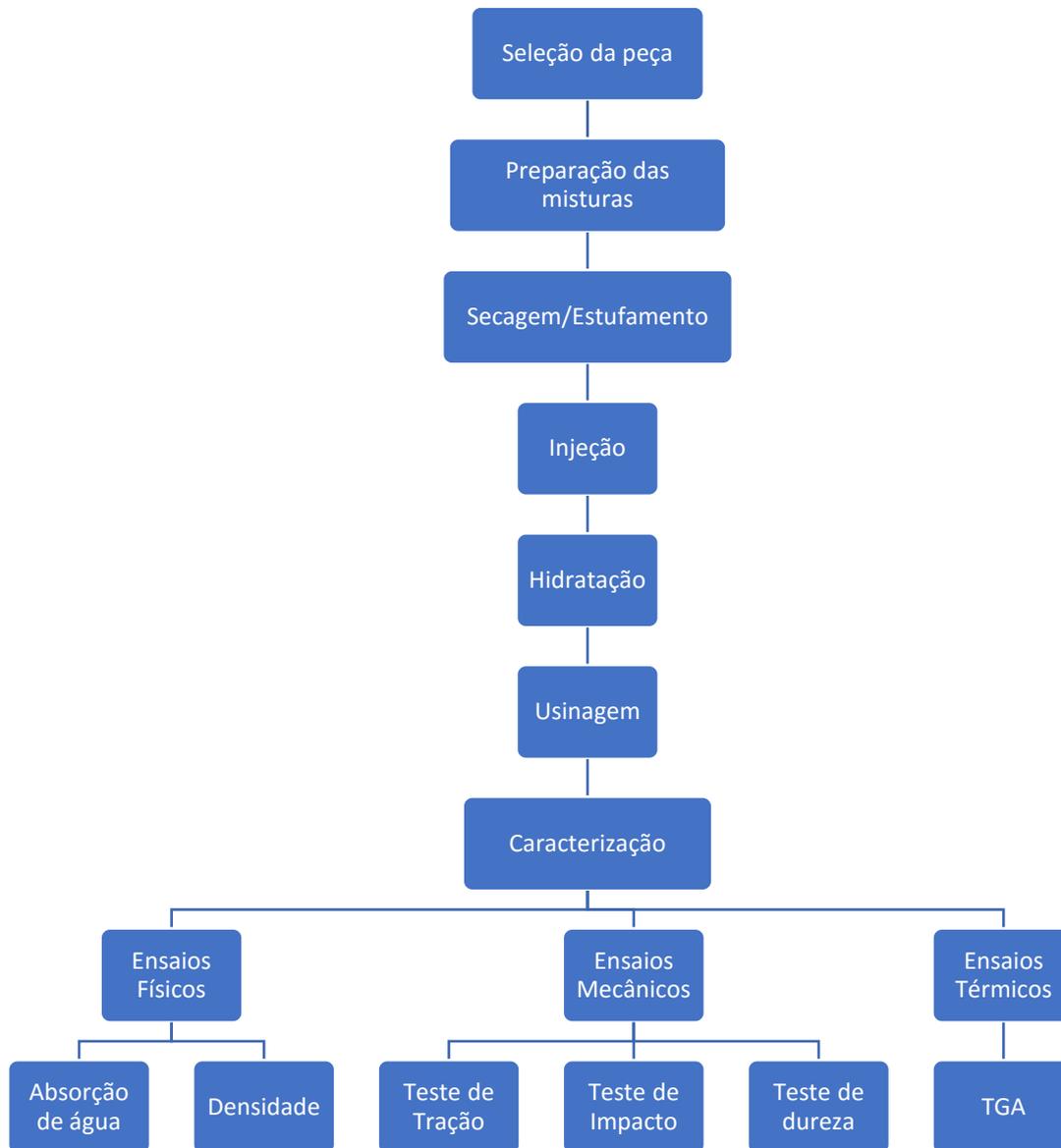


Figura 8: Fluxograma dos procedimentos adotados para a realização desta pesquisa.

4.2.1 Seleção da Peça

Não possuindo um molde para injeção das peças nas dimensões normativas dos ensaios de caracterização, a seleção da peça se baseou inicialmente nas características geométricas que facilitassem a usinagem e tivessem a espessura mais adequada. A Figura 9 mostra a peça selecionada.



Figura 9: Peça moldada por injeção selecionada para o estudo.

A peça possui uma espessura de aproximadamente 4 mm, constante, em formato retangular, com regiões planas e uniformes. Possibilitando assim, o corte dos corpos para os ensaios mecânicos de tração e impacto, conforme as normas que regem estes ensaios. O molde que produz a peça utilizada neste estudo pode ser observado na Figura 10.



Figura 10: Molde utilizado para injeção das peças.

4.2.2 Preparação das misturas

Para o desenvolvimento deste trabalho foram formados 5 grupos de amostras, de “A” à “E”, variando-se a concentração de matéria-prima reciclada em cada uma delas. Sendo “A” o grupo injetado com 100% PA 6 virgem e “E” com 100% PA 6 reciclado. Também foi utilizado nas amostras o Masterbatch preto (MULTICOLOR PRETO PR 1509/93) em todas na proporção mássica de 2%.

As misturas foram preparadas no laboratório da empresa Braslux e pesados no local. Os materiais e as composições das misturas de reciclado, utilizadas no presente trabalho, são descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Composições mássicas das misturas de PA 6 virgem com PA 6 reciclado e nomenclatura utilizada.

| Amostra | PA 6 Virgem (%) | PA 6 Reciclado (%) |
|---------|-----------------|--------------------|
| A | 100 | - |
| B | 70 | 30 |
| C | 50 | 50 |
| D | 30 | 70 |
| E | - | 100 |

4.2.3 Processamento

Após o processo de mistura, os materiais foram acondicionados em um desumidificador da marca Piovan, modelo DS 503-507, por aproximadamente 4 horas a uma temperatura de 80°C. Ação necessária para um material como a poliamida, altamente higroscópico. Pois a água, se presente, pode influenciar no processo de injeção. A Figura 11 representa o desumidificador utilizado.



Figura 11: Desumidificador Piovan DS 503-507.

Então, após a secagem, os materiais foram injetados, em peças conforme a Figura 12. O processo de homogeneização e mistura dos polímeros ocorreu durante a passagem dos mesmos através do cilindro de plastificação da máquina com posterior injeção da peça. A injetora Sandretto (Série: Sb Uno, modelo: 612 de 165 toneladas), pertencente a Braslux, foi utilizada para obtenção das peças. As condições de processamento e regulagem da máquina utilizada no processamento estão descritas na Tabela 4. Na Figura 13 é mostrada a injetora Sandretto.



Figura 12: Peça injetada em cavidade dupla, contendo os canais de injeção.

Tabela 4: Parâmetros utilizados no processamento das peças por injeção.

| Parâmetros de processo | | Valor |
|---------------------------------|--------------------------|-----------|
| Temperaturas | Molde | 76°C |
| | Processo | 265-275°C |
| Perfil de dosagem | Rotação do fuso | 100 rpm |
| | Contrapressão hidráulica | 15 bar |
| | Curso de dosagem | 25 mm |
| Pressões | Pressão de injeção | 92 bar |
| | Pressão de recalque | 45 bar |
| Perfil de velocidade de injeção | Velocidade | 45 mm/s |
| | Início de recalque | 15 mm |
| Tempos | Injeção | 0,38 s |
| | Recalque | 3,00 s |
| | Resfriamento | 16,00 s |
| | Total de ciclo | 26,38 s |



Figura 13: Injetora Sandretto Sb Uno 612/165 utilizada para o processamento das peças.

Procurou-se utilizar as mesmas condições de processamento para todas as misturas a fim de eliminar qualquer tipo de influência, tais como temperaturas, pressão e tempo de residência do material na máquina, em relação às propriedades a serem avaliadas.

Posteriormente, as amostras então passaram pelo processo de hidratação, para recuperação de água e propriedades com tenacidade e resistência mecânica. Para tal, as amostras foram acondicionadas por 3 horas, em um tanque com água à temperatura de 80°C.

Para obtenção dos corpos de prova, as amostras injetadas foram usinadas. Primeiramente foi utilizado o esmeril MOTOMIL - MMI50 para retirada dos pinos. Após isso, foi utilizada uma fresadora para obtenção dos corpos de prova de tração e impacto. Na Figura 14 os corpos de prova para o ensaio de impacto IZOD e na Figura 15 os corpos de prova para o ensaio de tração.



Figura 14: Corpo de prova, com entalhe, para o ensaio de impacto Izod.



Figura 15: Corpo de prova para o ensaio de tração.

4.2.3.1 Estudo do processo de injeção

As amostras foram processadas pelo processo de injeção. Como visto anteriormente neste trabalho, as condições de processamento foram mantidas constantes. Todavia, durante o processo algumas condições foram programadas para poderem variar, e variaram conforme a concentração de PA 6 reciclada nas amostras. A Tabela 5 apresenta as condições que apresentaram variação e as suas variações.

Observa-se, na Tabela 5, que a pressão e o tempo de injeção não tiveram variação significativa. Sendo assim, a concentração de PA 6 reciclada não altera estas condições citadas. No caso do ponto de recalque, ou ponto de comutação, ocorreu uma variação sistemática com o aumento da proporção de PA 6 reciclada nas amostras. O ponto de recalque para a injeção de amostras de PA 6 virgem foi de 10 mm e o ponto de recalque para amostras de PA 6 reciclada foi de 10,8 mm. Esta variação de 8%, pode ser explicada pela menor fluidez da resina reciclada, extrapolando o ponto de recalque para o lado contrário da pressão de recalque exercida. A menor fluidez da resina reciclada é um resultado da perda de plastificante e um aumento assim, da viscosidade da massa fundida.

Tabela 5: Condições de processamento que sofreram variação durante o processamento das amostras.

| Amostra | Ponto de recalque (mm) | Tempo de injeção (s) | Pressão injeção (bar) |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| PA6 virgem | 10 | 0,37 | 92 |
| PA6 virgem/PA6 reciclado (70/30) | 10,1 | 0,38 | 93 |
| PA6 virgem/PA6 reciclado (50/50) | 10,3 | 0,38 | 93 |
| PA6 virgem/PA6 reciclado (30/70) | 10,5 | 0,38 | 90 |
| PA6 reciclado | 10,8 | 0,38 | 89 |

4.3 Métodos de caracterização

A caracterização das amostras foi realizada através de ensaios físicos, térmicos e mecânicos, os quais serão descritos neste capítulo.

4.3.1 Ensaios Físicos

4.3.1.1 Absorção de água

Para o ensaio de absorção, os corpos de prova foram pesados após o processo de injeção. Os corpos de prova, então, foram separados em cada grupo e imersos em um tanque com resistências controladas por um painel eletrônico. A temperatura do tanque contendo água foi ajustada para 80 °C, essa temperatura foi escolhida por ser a máxima alcançada pelo equipamento e também para ficar acima da T_g da poliamida. As amostras ficaram 3 horas sob a condição citada acima.

Ao serem retiradas, às amostras foram secas superficialmente, com um pano e então pesadas novamente. Para manter a umidade dos corpos de prova,

para futuros ensaios mecânicos, cada conjunto de amostras era acondicionado em saco plástico, devidamente vedado para impedir a entrada ou saída de umidade.

O percentual de água absorvida foi calculado a partir do peso das amostras secas, segundo a Equação 1. A massa final corresponde ao peso da peça após a hidratação e a massa inicial corresponde ao peso da peça após a injeção.

Na Equação 1 é mostrado o cálculo do percentual de água absorvida, em função da massa antes e após a hidratação.

$$\%AA = \frac{Mf - Mi}{Mi} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

%AA é o percentual de absorção de água

Mf é o peso da peça antes da hidratação

Mi é o peso da peça após a hidratação

4.3.2 Ensaios Mecânicos

4.3.2.1 Resistência ao Impacto

Segundo a ASTM D256-06, essa técnica é aplicada para materiais termoplásticos com o intuito de determinar sua fragilidade por meio do impacto utilizando pêndulos do tipo martelo a fim de transformar energia potencial em energia cinética. Os resultados são relatados em termos de energia absorvida

por unidade de largura da amostra e por unidade de área da secção transversal sob o entalhe (ASTM-D-256-10).

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado no equipamento Impactor II, fabricante Ceast, do Lapol, seguindo a norma ASTM D256. Os ensaios foram realizados segundo o método Izod à temperatura ambiente. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 16. Para a realização do ensaio, o corpo de prova foi fixado por uma garra na posição vertical na máquina de ensaio. Foram utilizados pêndulos de 2,5 e 11 Joules. Para cada ensaio foram utilizados cinco corpos de prova, sendo considerado como resultado a média destas cinco medidas. Normalmente utilizam-se nestes ensaios corpos de prova com entalhe para que haja uma área de concentração de tensão no momento do impacto, resultando em fraturas mais frágeis do que dúcteis. Foram utilizados corpos de prova com e sem entalhe, para melhor visualização da resistência das peças e das propriedades intrínsecas da PA 6.



Figura 16: Equipamento utilizado para o ensaio de resistência ao impacto Izod.

4.3.2.2 Resistência a tração

No ensaio de tração, submete-se um corpo de prova a um esforço, que tende a alongá-lo ou até mesmo esticá-lo até a sua ruptura. Os esforços ou cargas aplicadas ao mesmo são medidas na própria máquina de ensaio.

Os ensaios foram realizados no laboratório de ensaios do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS, conforme a norma ISO527-1 (ISO 527-1, 2012) em corpos de prova padrão, previamente secos em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas, os quais foram estirados a uma velocidade de 50 mm/min. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios, modelo EMIC 23-5D fabricada pela Instron, equipada com célula de carga de 5KN de força máxima. A pressão das garras foi de 2,5 bar para as amostras de “A” à “D” e 2,25 bar para as

amostras “E”. Esta troca foi necessária devido a pressão muito elevada nas garras para as amostras “E”, onde nos primeiros ensaios o rompimento ocorreu próximo a garra.

As propriedades avaliadas foram resistência à tração no limite de escoamento (yield point), deformação na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young).

4.3.2.3 Ensaio de Dureza

Segundo a norma ASTM D 2240, esse método de ensaio baseia-se na penetração de um tipo específico de indentador que é forçado a penetrar no material sob condições especificadas. A dureza do material está inversamente relacionada com a penetração e é dependente do módulo e o comportamento visco-elástico do material. Trata-se de um teste empírico destinado principalmente para fins de controle e comparação de amostras.

O ensaio de dureza foi realizado em equipamento marca Bareiss, modelo do suporte BS 61 II e modelo do durômetro Shore D, baseado na norma ASTM D 2240, no LAPOL da UFRGS. Esse ensaio foi realizado em uma amostra de cada grupo e cada uma das amostras que foram escolhidas aleatoriamente. Foram realizadas 5 medições em cada corpo de prova, sendo o resultado final definido pela média das medições.

4.3.3 Ensaios Térmicos

Segundo a IUPAC Recommendations 2014, as análises térmicas, compreendem os estudos acerca das relações entre as propriedades de uma amostra e a sua temperatura quando a mesma é aquecida ou resfriada de forma controlada. O calor retirado ou fornecido provoca mudanças em qualquer material, essas mudanças podem ser úteis e industrialmente importantes. O calor pode provocar queima ou deterioração e por isso é importante conhecer e compreender as mudanças térmicas e os limites de temperatura aos quais os materiais podem ser submetidos sem que haja comprometimento de suas propriedades (Denardi & Gomes, 2012).

As análises térmicas podem ser utilizadas tanto no controle da matéria-prima, quanto no produto acabado, possuindo potencial de emprego no desenvolvimento e na caracterização de novos produtos e avaliação dos processos produtivos.

4.3.3.1 TGA

O estudo de degradação térmica foi realizado em um equipamento termogravimétrico marca TA Instruments, modelo Q50, em faixa de temperatura de 25 a 800°C, com um taxa de aquecimento de 20°C/min, em cadinho de platina, sob atmosfera de Nitrogênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comportamento térmico

A avaliação do comportamento térmico dos compósitos foi realizada por análises de TGA/DTG, com o objetivo de verificar o efeito da adição de diferentes concentrações do PA 6 reciclada, no comportamento da massa com variação de temperatura, das misturas com PA 6 virgem. O efeito pode ser visualizado pelas diferenças nas temperaturas iniciais de degradação (T_i), temperaturas finais de degradação (T_f) e nas temperaturas de picos, ou temperatura máxima de degradação, (T_p).

A T_i é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para as condições do ensaio e T_f é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído. O processo de variação de massa neste caso é a decomposição/degradação das cadeias de poliamida. A T_p é a temperatura onde a cinética de degradação é máxima, para o processo que esteja ocorrendo.

De acordo com a Figura 17, observa-se que a adição de PA 6 reciclada desloca a curva de perda de massa para a esquerda, indicando assim, uma menor estabilidade térmica da PA 6 reciclada em relação a PA 6 virgem. Também podemos observar, em todas as curvas, 3 perdas de massa: a primeira, entre 48°C e 320°C, onde ocorre a perda da umidade presente na poliamida; a segunda, entre 320°C e 500°C, onde acontece a degradação polimérica da PA 6 e a terceira entre 500 e 570°C, onde ocorre a decomposição do pigmento do master.

Com a curva de dTG é possível identificar em quantas etapas ocorre uma decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa. Observa-se na Figura 18 que podem ser visualizados dois picos na curva da derivada da perda de massa. O primeiro, representa a decomposição da poliamida, já o segundo pico, representa a decomposição do pigmento presente no máster.

Observa-se também, que o primeiro pico, na Figura 18, desloca-se para a esquerda na medida em que aumenta-se a concentração de PA 6 reciclada nas amostras. Isto indica que, a PA 6 possui uma estabilidade térmica menor, sendo degradada precocemente, em uma comparação a PA 6 virgem, a uma menor temperatura.

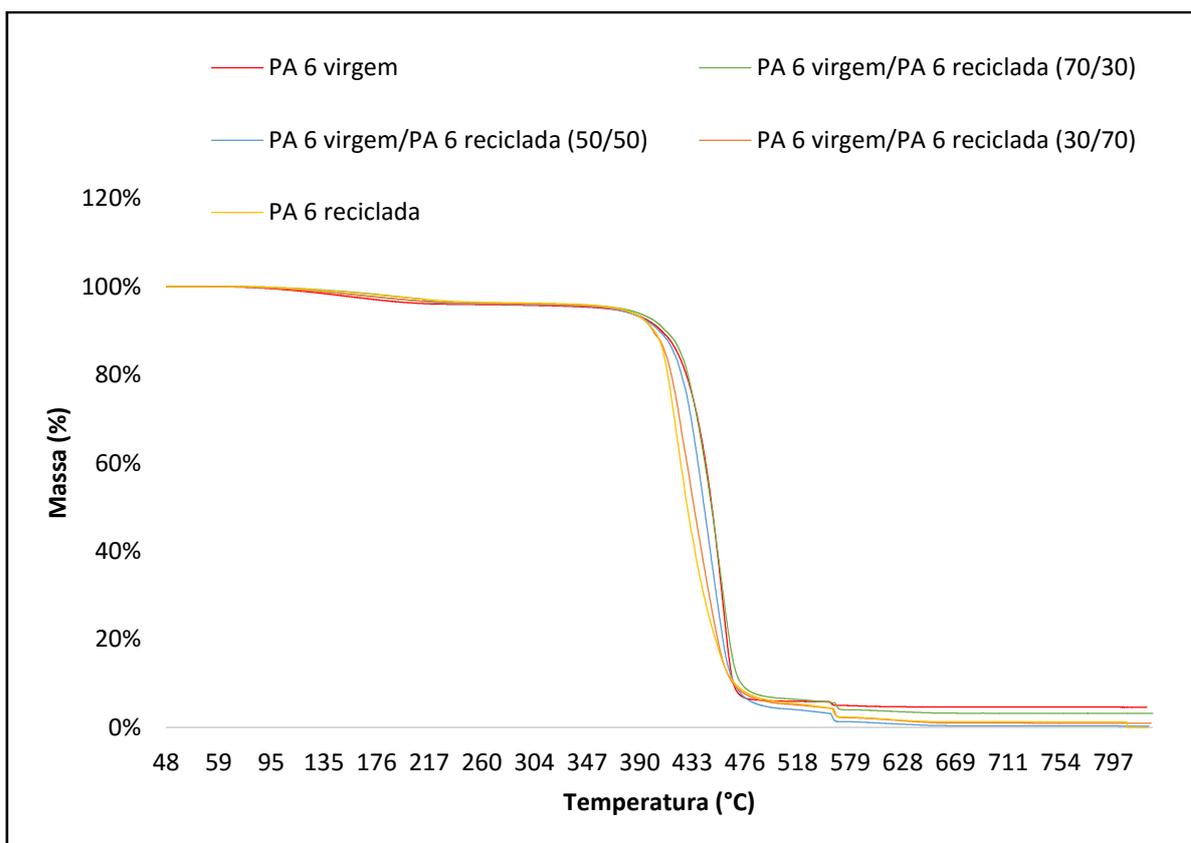


Figura 17: Termografia das amostras de PA 6 virgem/PA 6 reciclada.

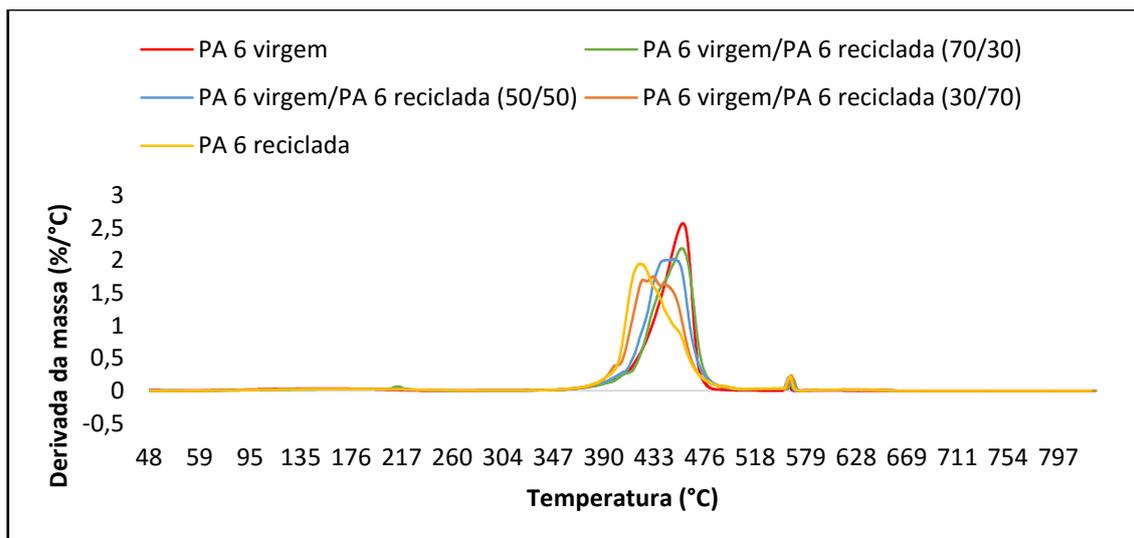


Figura 18: Derivada de massa das amostras de PA 6 virgem/PA 6 reciclada.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores obtidos na análise térmica. Observa-se que a maior concentração de PA 6 reciclada diminui a temperatura inicial (T_i) do processo de decomposição térmica, indicando assim, uma menor estabilidade térmica da PA 6 reciclada.

É possível observar também, que temperatura de pico 2 (T_{p2}) se manteve constante em todas as composições, indicando a decomposição do master presente em todas as amostras ocorreu na mesma temperatura, 549°C. Já a temperatura de pico 1 (T_{p1}) variou aproximadamente 30°C, de 457°C na composição 100% PA 6 virgem para 420°C na composição 100% PA 6 reciclada, comprovando a tese anteriormente citada, de que o aumento da concentração de PA 6 reciclada, diminui a estabilidade térmica das amostras, degradando-as em uma menor temperatura.

A decomposição da água de umidade, cerca de 3% de perda de massa, comprova a absorção de água das amostras de poliamida e seu caráter hidrofílico (Widmann, 2001).

Tabela 6: Resultados das análises térmica das composições.

| Amostras (% PA 6 virgem/% PA 6 reciclada) | Curva TGA | | | | | Curva DTG | |
|--|----------------|-----------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| | Ti 93% (°C) | % água | % m1 | % m2 | % cinzas | Tp1 (°C) | Tp2 (°C) |
| PA 6 virgem | 396 | 3,5 | 90,7 | 2 | 4,8 | 457 | 550 |
| PA 6 virgem/PA 6 reciclada (70/30) | 396 | 3,6 | 91,5 | 2 | 2,9 | 452 | 549 |
| PA 6 virgem/PA 6 reciclada (50/50) | 393 | 3,6 | 92,1 | 4 | 0,30 | 448 | 550 |
| PA 6 virgem/PA 6 reciclada (30/70) | 390 | 3,4 | 93 | 3 | 0,6 | 429 | 549 |
| PA 6 reciclada | 391 | 3,4 | 94,1 | 2,8 | 0,4 | 421 | 549 |

5.2 Comportamento mecânico

5.2.1 Ensaio de resistência a tração

Na Figura 19, são apresentados os valores de deformação (%) na ruptura para as 5 amostras estudadas. Pode-se observar, que com o aumento do teor de PA 6 reciclada nas amostras, ocorre a diminuição da deformação na ruptura. Isto pode ser explicado pela fragilização das amostras após a reciclagem, com a perda de plastificante no processo de reinjeção. Porém, esta diferença, se considerado o desvio, se torna muito pequena que pode ser considerado desprezível.

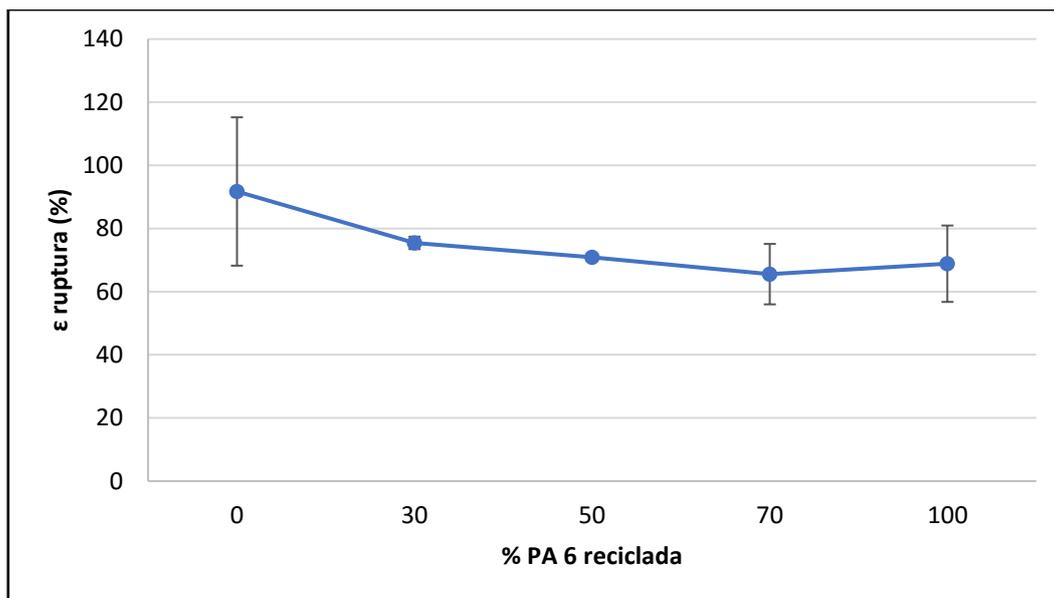


Figura 19: Deformação na ruptura em relação ao teor de PA 6 reciclada.

Na Figura 20, são apresentados os valores de tensão no escoamento, para as 5 amostras estudadas. Pode-se observar, que os valores de tensão no escoamento permanecem constantes, com a variação do teor de reciclado.

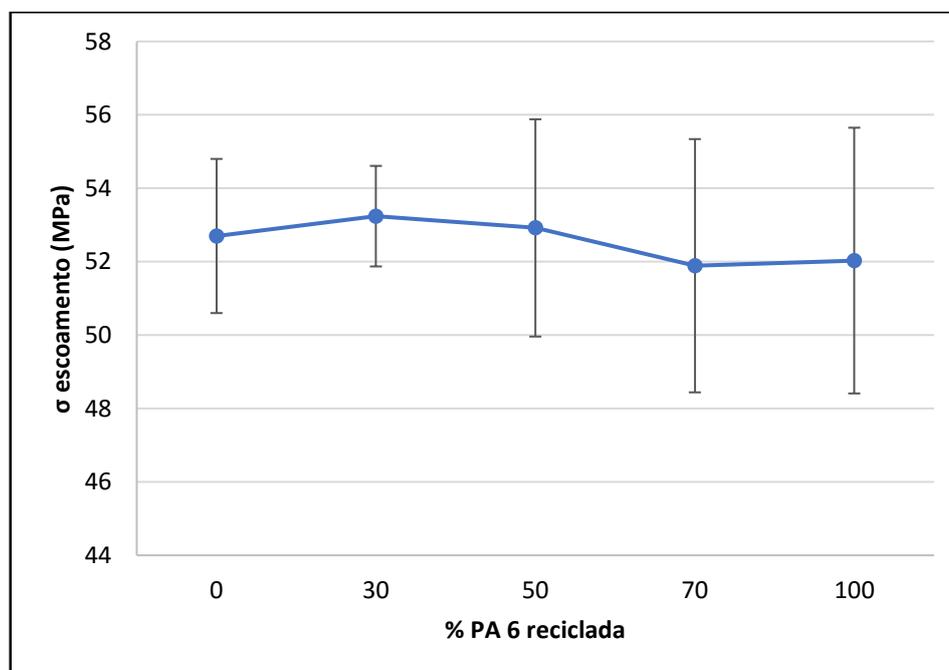


Figura 20: Tensão no escoamento em relação ao teor de PA 6 reciclada.

Na Figura 21, são apresentados os valores de módulo de elasticidade (E), para as 5 amostras estudadas. Observa-se que, com o aumento da concentração de reciclado, ocorre uma pequena diminuição no E. Sendo assim, as amostras com maior teor de PA 6 reciclada suportam uma menor quantidade de tensão de tração, no regime elástico, ou seja, sem deformação plástica.

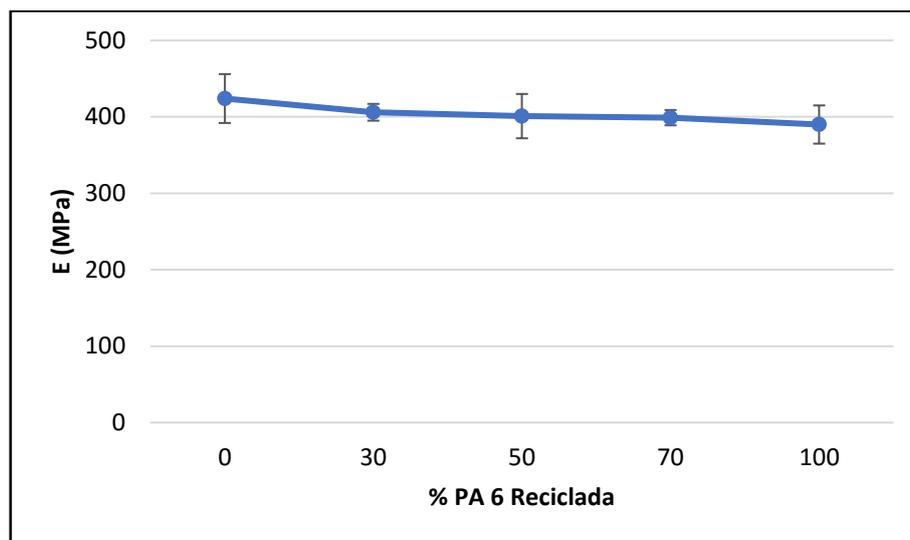


Figura 21: Módulo de elasticidade (Young) em relação ao teor de PA 6 reciclada.

A Tabela 7 mostra os valores médios das propriedades mecânicas (tensões e deformações no escoamento e na ruptura, além do módulo elástico) extraídas dos ensaios de tração realizados em cinco amostras de PA virgem, e as misturadas com 30% reciclado, 50% reciclado, 70% e 100% reciclada.

Tabela 7: Tabela dos resultados obtidos no ensaio de resistência a tração.

| Amostras (% PA 6 virgem/% PA 6 reciclada) | σ escoamento (MPa) | σ ruptura (MPa) | ϵ escoamento (%) | ϵ ruptura (%) | E (MPa) |
|--|---|--|---|--|--------------------------|
| PA 6 virgem | 52,70 \pm 2,10 | 45,45 \pm 5,6 | 12,44 \pm 0,9 | 91,73 \pm 23,5 | 424 \pm 32 |
| PA 6 virgem/PA 6 reciclado (70/30) | 53,24 \pm 1,37 | 45,72 \pm 4,2 | 13,05 \pm 0,7 | 75,45 \pm 1,97 | 406 \pm 11 |
| PA 6 virgem/PA 6 reciclado (50/50) | 52,92 \pm 2,96 | 49,49 \pm 1,6 | 13,01 \pm 0,8 | 70,91 \pm 1,04 | 401 \pm 29 |
| PA 6 virgem/PA 6 reciclado (30/70) | 51,89 \pm 3,45 | 51,28 \pm 6,01 | 13,00 \pm 1,15 | 65,55 \pm 9,57 | 399 \pm 10 |
| PA 6 reciclado | 52,03 \pm 3,62 | 51,01 \pm 1,91 | 13,40 \pm 0,5 | 68,85 \pm 12,1 | 390 \pm 25 |

Os valores dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, presentes na Tabela 7, estão com uma variação se comparados aos encontrados na literatura. A amostra de PA 6 virgem, possui tensão de escoamento 52,70 MPa, porém, na literatura é observado uma tensão entre 60 e 80 MPa. Esta variação pode ser explicada pelas dimensões dos corpos de prova, que não eram as ideais, pela impossibilidade de produção. Assim os corpos de prova eram diferentes das dimensões descritos nas normas deste ensaio. Os corpos de prova possuíam uma largura maior, para isto os ensaios foram realizados a uma maior velocidade, porém a resposta dos mesmos foi uma elevada deformação antes da ruptura, 92%. Em trabalhos publicados é possível encontrar valores entre 40 e 60% O módulo de elasticidade também apresenta esta variação, visto que, o valor do E para a PA 6 virgem obtido foi de 424 MPa, diferente dos 2 GPa encontrados na literatura (Bassani, Pessan, & Hage, 2002).

5.2.2 Ensaio de dureza

Na Figura 22, são apresentados os valores obtidos após o ensaio de dureza superficial, nas 5 amostras em estudo. Observa-se um comportamento constante com a variação da concentração de PA 6 reciclada, sendo assim, as proporções de PA 6 reciclada não alteram significativamente a dureza superficial das peças estudadas.

Os valores de dureza medidos, 66 Shore D, correspondem aos encontrados na literatura, validando os testes e as amostras produzidas neste trabalho.

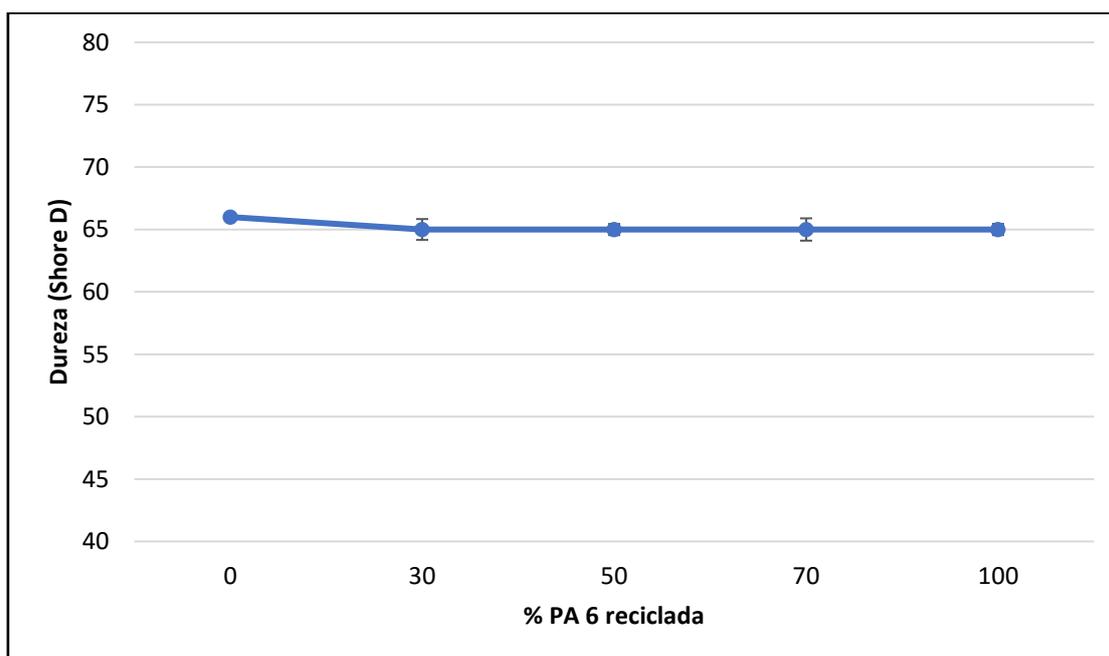


Figura 22: Dureza superficial em relação ao teor de PA 6 reciclada.

5.2.3 Ensaio de resistência ao Impacto

Na Figura 23 e Tabela 8, são apresentados os valores obtidos após a realização do ensaio de resistência ao impacto nas 5 amostras em estudo. Observa-se uma diminuição na resistência ao impacto das amostras conforme ocorre o aumento na concentração de PA 6 reciclada nas mesmas. Assim, pode-se dizer que a concentração de PA 6 altera a resistência ao impacto das peças estudadas. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da fragilidade proporcional ao aumento da concentração de PA 6 reciclada nas amostras. A diminuição de plastificante e degradação das amostras são responsáveis por essa variação.

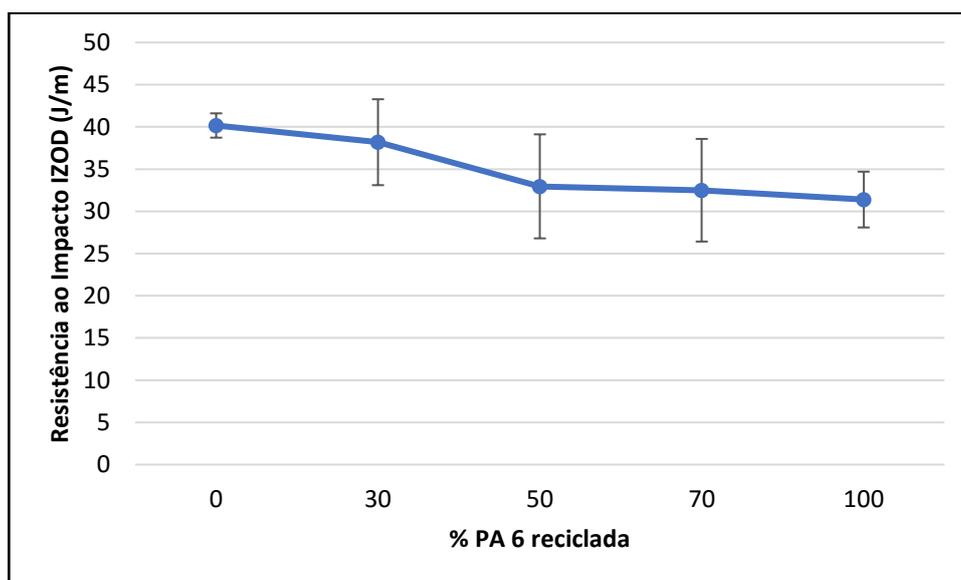


Figura 23: Resistência ao impacto IZOD (com entalhe) em relação ao teor de PA 6 reciclada.

Tabela 8: Resultados do ensaio de resistência ao impacto IZOD.

| Amostras | Entalhe | Resistência ao Impacto IZOD (J/m) |
|----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| PA6 virgem | X | 40,17 ± 1,44 |
| | | - |
| PA6 virgem/PA6 reciclado (70/30) | X | 38,19 ± 5,05 |
| PA6 virgem/PA6 reciclado (50/50) | X | 32,96 ± 6,16 |
| PA6 virgem/PA6 reciclado (30/70) | X | 32,50 ± 6,08 |
| PA6 reciclado | X | 31,40 ± 3,30 |
| | | - |

Os corpos de prova testados sem entalhe não romperam em nenhum dos martelos disponíveis, como pode ser visto na Tabela 8 e Figura 24. Foram testadas a amostra de maior e menor resistência, 100 % PA 6 virgem e 100% PA 6 reciclada. Este comportamento pode ser explicado pela variação na resistência das poliamidas entalhe presente. As poliamidas são altamente sensíveis ao entalhe, ou seja, são dúcteis quando não entalhadas, mas se tornam frágeis quando com entalhe presente, devido a sua baixa resistência à propagação de trincas (Bassani, Pessan, & Hage, 2002).



Figura 24: Corpo de prova sem entalhe não rompido após ensaio de resistência ao impacto IZOD.

5.3 Comportamento Físico

5.3.1 Ensaio de absorção de água

Na Figura 25, são apresentados os valores obtidos após o ensaio de absorção de água, nas 5 amostras em estudo. Observa-se um comportamento constante, sem variação na porcentagem de água absorvida pelas amostras com o aumento da concentração de PA 6 reciclada, sendo assim, as proporções de PA 6 reciclada não altera significativamente a absorção de água das peças estudadas.

O valor de absorção de água encontrado foi de aproximadamente 2,93% para as amostras. Este valor corresponde ao encontrado na literatura, onde a absorção de água, em 3 horas de exposição a 80 °C, é de 3% (Araújo, 2002).

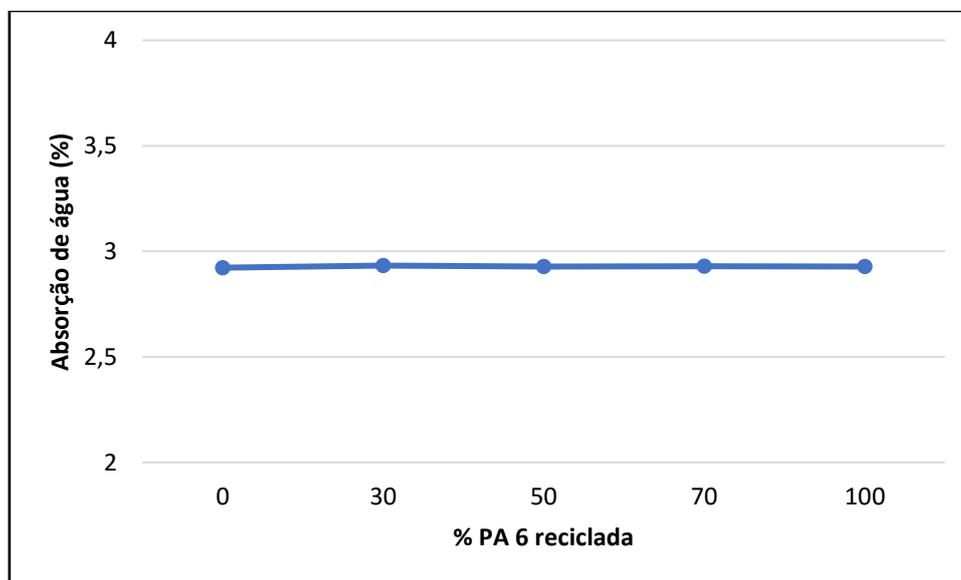


Figura 25: Absorção de água em relação ao teor de PA 6 reciclada.

5.4 Estudo estatístico

Para a proporção de 70% de reciclado, foi realizado pelo autor, um estudo estatístico baseado no estudo citado anteriormente no presente trabalho. Na Tabela 9, são apresentados os valores calculados. Na sétima injeção, utilizando uma proporção de 70% de material reciclado, esta proporção representa 8%. Apenas na décima quinta injeção, esta proporção irá representar 0,475%.

Sendo assim, pode-se verificar que, na décima quinta injeção 0,475% de material estará sendo reciclado pela 15 vez. Ou seja, o material reciclado estará totalmente absorvido pelo processo de injeção, evitando problemas nas peças, apenas na décima quinta injeção.

6 COMENTÁRIOS GERAIS

Em relação ao processo de injeção, verificou-se que, a matéria-prima PA 6 reciclada possui uma menor fluidez. Sendo assim, uma viscosidade fundida maior. Porém, esta variação não prejudica a produção de peças, apenas deve-se verificar o ponto de recalque e a pressão de injeção para evitar problemas como rechupes e formação incompleta das peças.

Os ensaios de termogravimetria evidenciaram que a PA 6 reciclada possui uma menor estabilidade térmica se comparada a PA 6 virgem. Sendo assim, peças injetadas com uma proporção entre as citadas apresentam degradação das cadeias poliméricas em uma temperatura menor quando comparada a peças com PA 6 100% virgem. Porém, a temperatura de onde a PA 6 reciclada perdeu estabilidade térmica foi acima de 370°C. Como esta temperatura dificilmente será atingida em aplicações e caso a mesma não seja ultrapassada no processamento, pode-se concluir que a adição de PA 6 reciclada a composições com PA 6 virgem atende aos requisitos de uso, mesmo com esta influência na propriedade de estabilidade térmica.

Em relação as propriedades mecânicas, a proporção de PA 6 reciclada não influenciou significativamente na dureza superficial das peças estudadas. Resultados do ensaio de tração, indicaram que a concentração de PA 6 reciclada em peças injetadas influi: no módulo elástico e na deformação na ruptura. Conclui-se que, a PA reciclada possui uma menor capacidade de absorção de energia no regime elástica. As propriedades como alongamento no regime elástico e tensão máxima de tração mantiveram-se constantes para todas as proporções. Portanto, é possível concluir que a adição de PA 6 reciclada, em

peças injetadas de PA 6 virgem, apresenta variação mínima, sendo assim, pode-se validar o uso do material reciclado.

O ensaio de impacto evidenciou, que o material reciclado, influi diretamente na propriedade de resistência das peças estudadas. Com uma queda de aproximadamente 25%, o uso de PA 6 reciclada em proporção de 100% fragiliza as peças estudadas. Porém, a proporção de 50% a perda da propriedade é bem menor, cerca de 8%.

Resultados do ensaio de absorção de água mostraram que a proporção de PA 6 reciclada nas misturas não influencia na propriedade física de absorção de água. Ainda em relação a este tópico, pode-se validar que a poliamida possui um caráter hidrofílico. Este comportamento foi evidenciado também pela perda de água no ensaio de TGA. Durante o processo de injeção, à temperatura de 275°C, ocorre a evaporação da água formando as ligações de hidrogênio nas cadeias poliméricas da poliamida. Necessita-se assim, de uma hidratação posterior para a recuperação da água perdida e assim, evitar a perda de propriedades como tenacidade a fratura e resistência ao impacto.

A análise estatística mostra que todo o refugo de material inerente de perda de processo será absorvido no processo de injeção, sem que haja excesso da injeção anterior. Porém, a concentração de material reciclado utilizado influencia proporcionalmente nas injeções necessárias para este processo. A cada injeção, a porcentagem de reciclado acaba se diluindo no processo, diminuindo assim, sua proporção.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da influência da utilização de poliamida 6 reciclada nas propriedades finais de peças de engenharia. Além disso, uma avaliação do processo de injeção utilizando o material reciclado como matéria-prima.

Finalmente, pode se concluir que, a utilização de poliamida 6 com as proporções de reciclagem de até 70% mantém suas propriedades acima das necessárias para as aplicações de engenharia, estas que dependam de normas técnicas. Porém, existe uma perda em propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência ao impacto) e estabilidade térmica.

O uso de 100% de material reciclado não é indicado em relação ao processo de injeção, pois o mesmo será influenciado e necessário, assim, mudanças em parâmetros de controle. Assim, é indicado o uso de matéria-prima reciclada de até 70% na proporção de reciclagem, necessitando apenas serem especificadas as normas técnicas da aplicação.

8 TRABALHOS FUTUROS

Para avaliar a possibilidade de obtenção de melhores resultados para este estudo, seria interessante prosseguir com as seguintes sugestões:

- Avaliar as características reológicas das misturas em comparação aos componentes puros;
- Realizar novamente os ensaios de resistência a tração, seguindo as normas técnicas existentes, para os valores poderem ser comparados aos da literatura atual e não somente entre si;
- Avaliar a influência das condições de processamento, tais como temperatura, pressão e tempo de ciclo de injeção nas proporções estudadas;
- Avaliar a influência das propriedades estudadas após testes de aplicados, com o de radiação ultra-violeta;
- Adicionar ao estudo ensaios de propriedades térmicas para determinação de fluidez, temperatura de fusão, deflexão e transição frágil-dúctil.

9 REFERÊNCIAS

ABIPLAST. (2010). Perfil Plástico. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. *ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO*.

Araújo, R. G. (2002). Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de Poliamida 4.6/Poliamida 6. *Dissertação UFSC*.

ASTM-D-256-10, A. (s.d.). Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.

Basf. (2017). *Material Data Sheet*. Fonte: Basf: <https://www.basf.com/br/pt.html>

Bassani, A., Pessan, L., & Hage, J. (2002)., Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). *Polímeros [online]*.

Brydson, J. A. (1985). *Plastics Materials*.

Callister, W. D. (1991). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*.

Canevarolo Junior, S. V. (2006). *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*.

Chemsystems. (2009). *Nylon 6 and Nylon 6,6. Process Technology, Production Costs, Regional Supply/Demand Forecasts, and Economic Comparison of Alternative Production Routes are presented*.

Crawford, R. J. (1987). *Plastics Engineering*.

- da Silva, C. H. (2003). Degradação de UHMWPE e de POM devido à ação Tribológica contra Aço Inoxidável e Alumina. *Tese de Doutorado apresentada a Escola politécnica de São Paulo.*
- Dasgupta, S., Hammond, W. B., & Goddard III, W. A. (1996). Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory. *Journal of the American Chemical Society.*
- Davenport, R. E., Riepl, J., & Sasano, T. (2001). Nylon Resins. *Chemical Economics Handbook.*
- Denardi, G., & Gomes, E. (2012). Princípios e Aplicações de Análises Térmicas. *Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Instituto de Química de São Carlos, São Paulo.*
- Fernandes, B. L., & Domingues, A. J. (2007). Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. *Polímeros.*
- Fernandes, R., E. Santo, A. M., & Sanches, W. J. (2012). Comportamento das propriedades física da poliamida 6.6 (NYLON 6.6) após a reciclagem. *Polímeros.*
- Hadjuk, E. F. (2002). Nylon Fibers. *Chemical Economics Handbook-SRI International.*
- Hermes, M. E. (1996). *Enough for One Lifetime: Wallace Carothers, Inventor of Nylon.*

Industrial, P. (2000). Dana Amplia Produção de Autopeças em Termoplásticos no Brasil.

ISO 527-1, I. (2012). Plastics - Determination of tensile properties.

Kalin, M., & Pogačnik, A. (2012). Parameters influencing the running-in and long-term tribological behaviour of polyamide (PA) against polyacetal (POM) and steel. *Wear*.

Karode et al., S. (1997). Molecular weight distribution in interfacial polymerization – model development and verification. *Chemical Engineering Science*.

Kohan, M. I. (1973). Nylon plastics. *Journal of Polymer Science part C: Polymer Letters*.

Kovacs Scalice, R., & Gesser, F. (2007). ANÁLISE DO IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL DO REAPROVEITAMENTO DA BORRA NO PROCESSO DE INJEÇÃO EM UMA EMPRESA DE JOINVILLE/SC. *XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*.

Langarón et al., J. M. (2001). Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer. *Journal Polymer*.

Mano, E. B., & Mendes, L. C. (1999). *Introdução a Polímeros*.

Milanez, B., & Miyoko Massukado, L. (2012). Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos. *IPEA*.

Multicolor. (2015). *Boletim técnico de Produto - preto PR 1509/93*.

Murase, S., Myashita, Y., & Kimura, N. (2002). Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon 6/clay hybrid films. *Journal of Polymer*.

Painter, P. C., & Coleman, M. (1998). *Fundamentals of polymer science*. New York.

Pereira de Oliveira, H. (2013). *UNIDADE EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DE NYLON-6 PARA NOVAS APLICAÇÕES*. Campinas: UNICAMP.

Piatti, T. M., & Ferreira Rodrigues, R. A. (2005). *Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais*. UFAL.

Pogačnik, A., & Kalin, M. (2012). "Parameters influencing the running-in and long-term tribological behaviour of polyamide (PA) against polyacetal (POM) and steel. *Wear*.

Rabello, M. (2000). *Aditivação de Polimeros*.

Radici, N. (2001). *Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents*. Bergamo, Italy.

Simielli, E. R., & Santos, P. A. (2010). *Plásticos de Engenharia*.

Udipi, K., & Davé, R. S. (1997). Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer*.

Widmann, G. (2001). Información TA: Interpretación de curvas TGA. *UserCom*.

Wiebeck, H., & Harada, J. (2005). *Plásticos de Engenharia*.