

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
CURSO DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

Cristopher Azevedo Mol

**INFLUÊNCIA DO REAPROVEITAMENTO POR RECICLAGEM MECÂNICA DA
POLIAMIDA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO CURTAS EM
INDÚSTRIAS TRANSFORMADORAS**

**São Paulo
2020**

Cristopher Azevedo Mol

**INFLUÊNCIA DO REAPROVEITAMENTO POR RECICLAGEM MECÂNICA DA
POLIAMIDA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO CURTAS EM
INDÚSTRIAS TRANSFORMADORAS**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em materiais – Ênfase em Polímeros da FATEC-SP, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Materiais.

Orientador: Prof. José Ângelo Bortoloto

São Paulo

2020

CRISTOPHER AZEVEDO MOL

**INFLUÊNCIA DO REAPROVEITAMENTO POR RECICLAGEM MECÂNICA DA
POLIAMIDA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO CURTAS EM
INDÚSTRIAS TRANSFORMADORAS**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em materiais – Ênfase em Polímeros da FATEC-SP, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Materiais.

Orientador: Prof. José Ângelo Bortoloto

Prof. José Ângelo Bortoloto

Orientador – FATEC-SP

Prof. Dr. Marcos Domingos Xavier

Examinador – FATEC-SP

Prof. Dr. Eduardo dos Santos Tada

Examinador – FATEC-SP

Aprovado em: __/__/____

RESUMO

A substituição de peças metálicas por peças plásticas vem sendo cada vez mais constante. Com peças plásticas é possível obter um produto com um peso bem menor que das peças metálicas, além disso, propriedades químicas superiores e propriedades mecânicas equivalentes dependendo do metal a ser substituído. Para se alcançar essas propriedades, em alguns casos, é necessário que o polímero seja reforçado com algum material com propriedades mecânicas superiores. Para isso normalmente adicionam-se fibras de vidro na matriz polimérica para atingir a propriedade esperada. A poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro curtas e dispostas aleatoriamente tem um grande destaque na indústria devido suas características mecânicas, térmicas, sua resistência química e fácil processabilidade. Este material é utilizado em diversas aplicações na indústria inclusive em aplicações onde a exigência de segurança é extremamente rígida, como em automóveis. Como todo processo de produção gera peças não conformes e refugos, essa sobra de material pode ou não ser reutilizada, dependendo das especificações mínimas necessárias para o produto final. Na indústria de transformação a reciclagem é extremamente importante para que seu processo de produção seja o mais limpo e menos custoso possível, porém deve atender as especificações necessárias para que o produto final não falhe em sua aplicação. Como o tamanho das fibras é extremamente importante para as propriedades mecânicas do material compósito, o processo de moagem feita para que o material retorne ao processo diminui o tamanho das fibras, afetando as características mecânicas do material.

Palavras chave: Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro; Reciclagem; Propriedades.

ABSTRAC

The substitution of metal pieces to plastic pieces is becoming more constant and normal. With plastic pieces is possible to obtain a product by plastics with a lighter weight than the metal pieces, besides that higher chemical properties and equivalent mechanical properties. To reach these properties in some cases is necessary for the polymer to be reinforced with some material with superior mechanical properties. Therefore, normally glass fibers are added to the polymer matrix to reach the expected property. The Polyamide 6.6 glass fiber reinforced has a great highlight in the industry due to its mechanical, thermal, chemical properties and easy processability. This composite material is used in several applications where the safety requirements are extremely strict, such as in automobiles. As every production process generates non-conforming parts and scraps, this leftover material may or may not be reused, depending on the minimum specifications required for the final product. In the transformation industry, recycling is extremely important so that the production process would be clean and less expensive as possible, but it should meet the necessary specifications for the final product won't fail in its application. How the fiber length is very important for the mechanical properties of the material, the grind made in the material for it to return to the production process decrease the fibers length, affecting the mechanical properties.

Keywords: Polyamide 6.6 reinforced with fiber glass; Recycling; Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases que compõem um material compósito.	14
Figura 2 - Tipos de reforços em compósitos.	15
Figura 3 - Classificação das cargas ou reforços.	16
Figura 4 - Representação de uma dupla ligação reativa sendo quebrada e formando a bi funcionalidade no monômero.	21
Figura 5 - Processo de obtenção do monômero de Poliamida 6.6 a partir da Polimerização por condensação.	21
Figura 6 - Pirâmide dos Polímeros	23
Figura 7 - Modelo de um polímero semicristalino.	26
Figura 8 - Representação de uma dobra em uma cadeia de polietileno.	26
Figura 9 - Estrutura zig-zag planar da PA destacando as ligações de hidrogênio.	27
Figura 10 - Representação da Poliamida 6.10.	28
Figura 11 - Representação da Poliamida 11.	29
Figura 12 - Obtenção da poliamida 6.6 a partir do Benzeno.	30
Figura 13 - Representação da reação de formação da poliamida 6.6.	31
Figura 14 - Produção da poliamida 6,6: (1) preparação da solução aquosa de sal; (2) polimerização em solução e fusão; (3) polimerização em estado sólido.	31
Figura 15 - Representação da adesão entre Matriz-Reforço obtido através do MEV.	33
Figura 16 - Representação simplificada da Produção de fibras de vidro.	34
Figura 17 - Crescimento do CAGR esperado entre 2019 e 2024.	38
Figura 18 - Conector industrial feito de Poliamida reforçada com fibras de vidro que substitui o feito de alumínio fundido	38
Figura 19 - Câster automotivo em Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro.	39
Figura 20 - Tipos de reciclagem de polímeros.	42
Figura 21 - Curva de decomposição térmica de um material.	47
Figura 22 - Análises Termogravimétricas com as diferentes curvas de degradação térmica de cada ciclo de processamento.	47
Figura 23 - Equipamento utilizado para condução de ensaio de tensão-deformação em um corpo de prova	49
Figura 24 - Equipamento utilizado para o ensaio de impacto e tipos de corpos de prova	50
Figura 25 - Histograma mostrando a influência no teor de material reciclado na frequência de tamanho das fibras no compósito de PA66 GF35%.	51

Figura 26 - Comprimento das fibras em função do número de operações de reciclagem mecânica na PA66 GF30%	54
--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Tabela de eficiência de compósitos reforçados com fibras em várias orientações e várias direções de aplicação da tensão	17
Quadro 2 - Características dos polímeros de acordo com sua classificação	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre ponto de fusão e o teor de absorção de água em imersão para algumas poliamidas	29
Tabela 2 - Propriedades de alguns tipos de fibras de vidro	34
Tabela 3 - Principais características mecânicas da poliamida e dos compósitos com 30, 35 e 50% de fibra de vidro	35
Tabela 4 - Principais características físicas térmicas da poliamida e dos compósitos com 30, 35 e 50% de fibras de vidro	36
Tabela 5 - Influência do número de operações de moldagem por injeção na entalpia de fusão, na cristalinidade e na temperatura de fusão dos compósitos de PA6,6-GF25.....	45
Tabela 6 - Influência do número de operações de moldagem por injeção no Onset dos compósitos de PA6,6-GF25.....	48
Tabela 7 - Influência nas amostras com diferentes misturas de resina virgem com resina reciclada na PA66 GF35%	51
Tabela 8 - Influencia do número de repetidas operações de reciclagem mecânica e injeções na performance mecânica para a PA66 GF30%	53

LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 1 - Participação de mercado GFRP (Glass fiber reinforced plastics, ou Plásticos reforçados com fibra de vidro) na China.	37
Gráfico 2 - Processos produtivos utilizados na produção de transformados de plástico (2013).	40

LISTA DE ABREVIATURAS

CAGR	Taxa de Crescimento Anual Composta
CMC	Compósito de Matriz Cerâmica
CMM	Compósito de Matriz Metálica
CMP	Compósito de Matriz Polimérica
d	Diâmetro da fibra
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Módulo de Young
L _c	Comprimento crítico
PA	Poliamida
PA 6.6 GF25	Compósito de poliamida 6.6 carregado com 25% de fibras de vidro
PA 6.6 GF30	Compósito de poliamida 6.6 carregado com 30% de fibras de vidro
PA 6.6 GF35	Compósito de poliamida 6.6 carregado com 35% de fibras de vidro
SSP	Polimerização no estado sólido
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão
T _{onset}	Temperatura Onset
ΔH _f	Calor de fusão
σ _{max}	Tensão de ruptura
ε _b	Alongamento na ruptura
σ _f	Limite de resistência a tração
τ _c	Limite de resistência a tração da fibra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVO.....	12
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
3.1	Materiais compósitos	13
3.1.1	Compósitos poliméricos	18
3.2	Polímeros	20
3.2.1	Pirâmide dos polímeros	22
3.3	Poliamida 6.6	24
3.3.1	Processo de produção da Poliamida 6.6	29
3.4	Fibras de vidro	32
3.5	Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro	35
4	MERCADO DA POLIAMIDA REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO	37
5	INDÚSTRIA DE TRANSFORMAÇÃO DE PLÁSTICO.....	39
6	RECICLAGEM NA INDÚSTRIA	41
6.1	Reciclagem de materiais compósitos termoplásticos.....	43
7	INFLUÊNCIA DA RECICLAGEM MECÂNICA NA PA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO.....	44
7.1	Propriedades térmicas	44
7.1.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC):.....	45
7.1.2	Termogravimetria (TGA):.....	46
7.2	Propriedades mecânicas	48
7.2.1	Ensaio de tração	48
7.2.2	Ensaio de impacto	49
7.2.3	Discussão.....	50
8	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Cada dia novas tecnologias surgem e junto com elas a necessidade de materiais mais leves e com alta resistência química e mecânica. A redução de peso dos produtos é de extrema importância para algumas aplicações, porém é extremamente importante que seja mantida as características ou haja um aprimoramento nelas. Para isto novos materiais, ou materiais existentes e melhorados vem surgindo com o foco de substituir os materiais utilizados hoje visando um menor custo e/ou o aprimoramento de alguma propriedade fundamental na aplicação.

Dentre os plásticos de engenharia, a poliamida tem destaque importante nesse contexto, pois as suas propriedades mecânicas, sua resistência térmica e resistência química a credenciam a ocupar um papel de destaque no desenvolvimento de novas aplicações. Entre os setores em expansão para essa classe de polímeros, pode-se destacar o automobilístico, o elétrico e o eletrônico, onde a elevada resistência térmica, química e mecânica é exigida. As poliamidas também se destacam devido a sua resistência ao tempo, ao baixo coeficiente de atrito, as altas temperaturas de fusão, a boa resistência ao impacto, a sua alta resistência à fadiga, além de massa específica baixa quando comparada aos metais. Elas também possuem uma ótima resistência a solventes orgânicos exceto alguns, como o ácido fórmico, m-cresol, e outros. [16, 1]

Os metais usados como matéria-prima principal, apesar de possuírem boas propriedades mecânicas, facilidade de conformação e de serem tratáveis termicamente, são bastante densos, mesmo em comparação com outros materiais, como cerâmicas e principalmente os poliméricos. Essa maior densidade influencia diretamente no peso final do produto e em outros fatores dependendo da aplicação. Devido a essa situação nas últimas décadas a engenharia vem buscando soluções de materiais que reduzam o peso final do produto. [1, 2]

Neste sentido, vários materiais alternativos são desenvolvidos, e o tema de principal importância vem sendo os polímeros, que em algumas condições possuem propriedades tão boas quanto os metais, atendendo algumas propriedades solicitadas pela aplicação. Estes materiais vêm ganhando espaço nas indústrias sendo que, nas décadas de 70 e 80, a principal justificativa para sua não utilização eram os fatores de segurança. Na década de 90, os polímeros

foram empregados principalmente nos interiores dos veículos, substituindo painéis, tampões de portas e porta-malas. [11, 3]

Para atender estes requisitos e melhorar principalmente as propriedades mecânicas dos polímeros foi necessário utilizar agentes de reforço, que abrem espaço aos materiais compósitos poliméricos dentro das indústrias. Uma das principais razões para as excelentes propriedades dos compósitos resulta do fato de as fibras apresentarem propriedades mecânicas desejáveis para os polímeros, porém sem a adição deste reforço na matriz poliméricas não seria possível atingir as propriedades exigidas. [3, 5]

O principal problema dos polímeros está na matéria prima não renovável, além disso, o processo de produção dos reagentes que geram os polímeros (Normalmente a refinação), gera subprodutos indesejáveis, que são despejados para o meio ambiente causando assim impactos ambientais. Devido a este e outros fatores, como econômicos (em determinados produtos e aplicações a reutilização do material é possível, e assim diminuir o custo de produção e consequentemente o valor final do produto ao consumidor) e também sociais. Assim, a reciclagem de materiais virou um tema de fundamental importância.

Com isso, a reutilização de materiais poliméricos, tanto os refugos quanto o material de pós consumo/recuperado traz para indústria não só uma recuperação econômica (Mesmo que pouco significativa), mas também a redução de custos de gerenciamento de resíduos, a preservação de recursos naturais e energéticos e com isso uma maior competitividade. [18]

Na indústria de transformação o reprocessamento de refugos e materiais não conformes é uma atividade normal, não só devido ser extremamente importante para uma produção sustentável, aumentando a eficiência do uso de recursos naturais visando uma produção mais limpa, mas também para evitar a geração de resíduos. Porém essa reciclagem causa no material uma perda de propriedades que dependendo da aplicação final do produto pode acarretar em uma falha do material, causando um grande problema para o consumidor final.

2 OBJETIVO

O presente trabalho visa reunir informações de forma resumida e compacta sobre as propriedades que caracterizam a Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro curtas e dispostas aleatoriamente ser um bom material para as aplicações citadas, além de

demonstrar como a reciclagem mecânica deste material afeta suas características mecânicas e térmicas que são as principais propriedades que influenciam na escolha deste material para determinada aplicação.

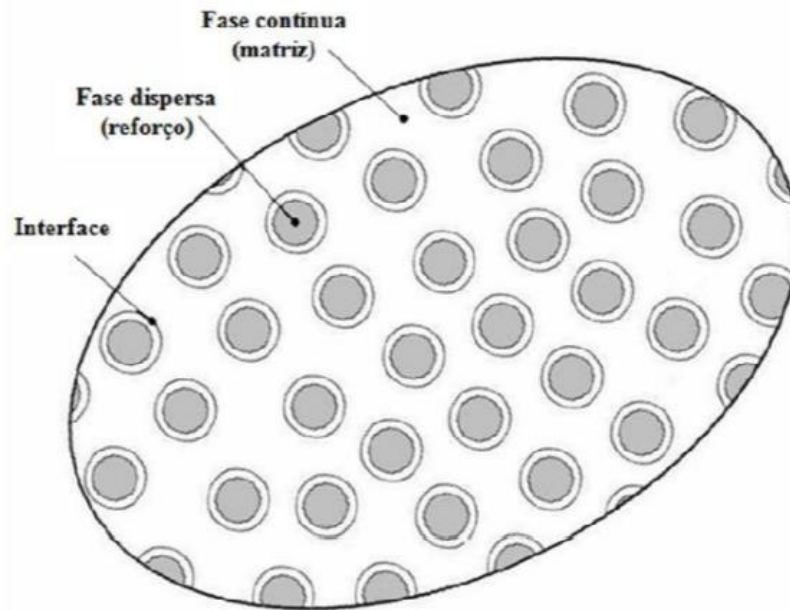
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Materiais compósitos

Os materiais compósitos podem ser definidos como misturas não miscíveis de dois ou mais constituintes com composições, estruturas e propriedades distintas que se combinam e têm funções diferentes. Um compósito é composto basicamente de dois constituintes: matriz e reforço. O reforço será o responsável por suportar as solicitações mecânicas, e a matriz será responsável por transferir os esforços externos solicitados para o reforço e protegê-lo contra ataques de agentes químicos e biológicos do ambiente externo. Entre essas fases surge uma outra chamada de região de interface, que tem total influência sobre as características finais do material compósito, devido a essa região determinar a eficiência na transferência de carga entre a matriz/reforço.

A interface é extremamente importante pois é ela que determina a boa adesão interfacial e aumenta a eficiência da transferência de tensão ou deformação entre a matriz e o reforço. Para isso na região de interface deve existir um perfeito molhamento entre a matriz e o reforço para que o reforço seja ligado a matriz em toda sua extensão. Ter boa estabilidade térmica e o coeficiente de dilatação térmica entre a matriz e o reforço com valores próximos, para que a dilatação dos constituintes do compósito possa aumentar na mesma medida, evitando possíveis fraturas internas no material. A Figura 1 representa as fases que constituem um material compósito. [5, 10, 17, 18]

Figura 1 - Fases que compõem um material compósito. [22]



Uma das principais razões para as excelentes propriedades dos materiais compósitos resulta de os reforços apresentarem propriedades mecânicas muito superiores às dos materiais a serem reforçados. Como exemplo o compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de vidro curtas e dispostas aleatoriamente. A resistência a ruptura de uma fibra de vidro com $20\mu\text{m}$ de diâmetro alcançam 3500MPa , já o termoplástico Poliamida 6.6 não reforçado tem a resistência a de ruptura de 83MPa . Quando juntos dependendo da forma do processamento sua tensão de ruptura pode chegar a 172MPa com 30% em peso de fibras de vidro curtas e aleatórias, um aumento de 107% no valor de resistência à ruptura comparado com o termoplástico Poliamida 6.6 não reforçado. [17]

Devido a estas características estes materiais vêm sendo utilizado desde o início dos anos 1960 nos segmentos de materiais de alta-performance. De Moura (2010, p. 15-21) cita diversas aplicações principalmente na indústria automobilística, aeronáutica, espacial e de componentes elétricos e eletrônicos. Esse tipo de indústria tem alta especificidade em seus produtos, e eles são submetidos a ambientes extremamente específicos gerados pela aplicação e exigências de segurança extremamente rígidas, comprovando que este tipo de material além de melhorar os produtos utilizados por este tipo de indústria traz um grande avanço tecnológico a estes setores. [17]

As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades de suas fases constituintes e da geometria do reforço utilizado. Forma, tamanho, quantidade, distribuição e

orientação das fibras ou partículas são aspectos que interferem diretamente nas características dos compósitos. [5, 10]

O foco principal de um material compósito é a combinação das melhores propriedades de cada material que o constitui, trazendo um material com propriedades específicas que as indústrias necessitam. [5]

Existem basicamente 3 tipos de materiais compósitos:

- CMC: Compósito de matriz cerâmica;
- CMM: Compósito de matriz metálica;
- CMP: Compósito de matriz polimérica.

A Matriz é a fase contínua que envolve a fase dispersa, também chamada de carga ou reforço, que é qualquer material insolúvel que quando é adicionado à matriz modifica alguma propriedade do material, quando comparado a matriz quando estava no estado “puro”. [5, 19]

Estes compósitos também são divididos pelo tipo de reforço adicionado à matriz, e os principais e mais importantes para este trabalho estão caracterizados conforme a Figura 2.

Figura 2 - Tipos de reforços em compósitos [21].

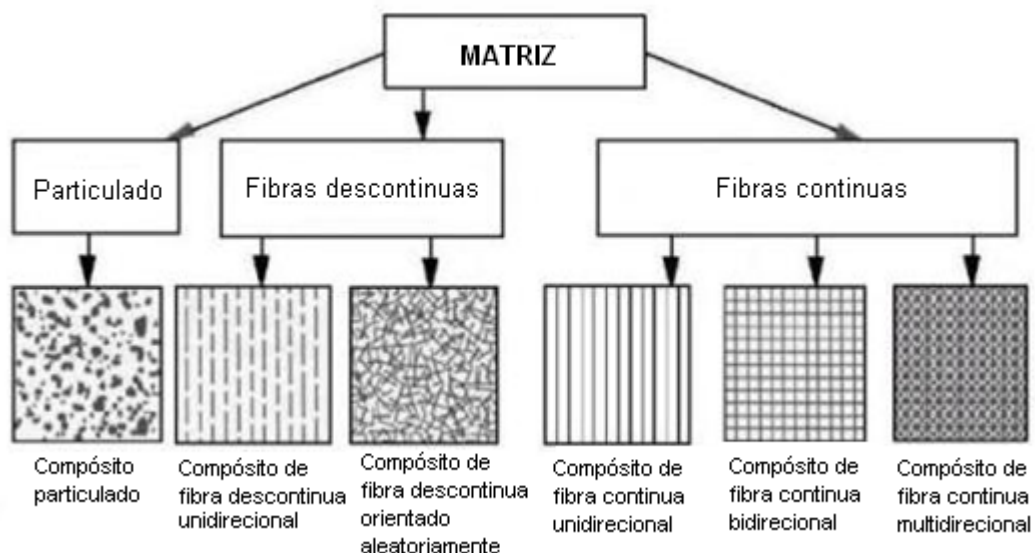
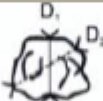





Figura 3 - Classificação das cargas ou reforços. [2]

Natureza	Geometria	Razão de forma	Exemplos
Granular ou esférica		$\frac{D_1}{D_2} = 1$	Esfera de vidro C ₂ CO ₃ Negro de fumo
Lamelar		$\frac{D}{e} = 10 \text{ à } 40$	Talco Mica
Acicular ("agulhas")		$\frac{L}{D} = 10 \text{ à } 100$	Fibras curtas (L < 2 mm) Wollastonita
Fibrilar		$\frac{L}{D} > 100$	Fibras longas (L > 2 mm) Fibra de vidro, Kevlar

Cada tipo de reforço terá uma diferente eficiência no compósito, que dependerá também da quantidade de reforço dentro da matriz. Como normalmente os reforços têm maior limite de resistência a tração e módulo de elasticidade, a tendência é de quanto maior for a concentração do reforço, o valor de limite de resistência à tração e módulo de Young do compósito será mais próximo do reforço.

A matriz tem várias funções nos materiais compósitos, a mais importante delas é de unir as fibras umas às outras, atuando como um meio, e por meio deste distribuir às fibras uma tensão externa que é aplicada, onde apenas uma proporção muito pequena desta carga é suportada pela fase matriz. [8]

Quando temos compósitos unidirecionais, ou seja, as fibras estão alinhadas em uma única direção, quando for aplicada uma tensão paralela às fibras teremos uma resistência máxima, ou seja, a eficiência do reforço será máxima caracterizando um estado de isodeformação. Quando uma tensão ou carga é aplicada na direção perpendicular às fibras, o reforço praticamente não tem efeito no compósito, ou seja, a eficiência do reforço será zero nesta direção, assim teremos uma situação de isotensão, onde o limite de resistência à tração será o valor do limite de resistência à tração da matriz basicamente.

Em compósitos bidirecionais temos uma resistência máxima nas duas direções em que as fibras estão alinhadas. Nos compósitos com a disposição das fibras aleatoriamente e

uniformemente nas três dimensões do espaço teremos a mesma eficiência em qualquer direção que for aplicada a tensão ou carga. Como já é de conhecimento a relação entre a eficiência do reforço em função de sua orientação e da direção da carga, é apresentada a Quadro 1.

Quadro 1 – Tabela de eficiência de compósitos reforçados com fibras em várias orientações e várias direções de aplicação da tensão. [22]

Orientação das Fibras	Direção da Tensão	Eficiência do Reforço
Todas as fibras paralelas	Paralelo às fibras	1
	Perpendicular às fibras	0
Bidirecionais (tecidos)	Metade das fibras paralelas e metade perpendiculares	0,5
Fibras aleatórias e uniformemente distribuídas em um plano específico	Qualquer direção no plano das fibras	3/8
Fibras aleatórias e uniformemente distribuídas em três dimensões no espaço	Qualquer direção	1/5

Em um compósito com a disposição aleatória sempre irá existir fibras orientadas em várias direções do plano, com isso o posicionamento destas fibras com o plano onde está sendo aplicada uma tensão ou carga fará com que o compósito tenha sua rigidez reduzida. Outra questão que afeta também na eficiência do reforço é a distribuição das fibras no material compósito. Quando o material compósito está com as fibras distribuídas de forma aleatória apresentará uma elevada porosidade quando comparado com um compósito com fibras alinhadas em uma única direção, a molhabilidade entre a matriz e o reforço influencia muito neste sentido, visto que uma distribuição não uniforme uma fibra pode ficar em cima de outras, e com isso gerar locais onde a matriz não está ligada ao reforço, afetando as propriedades do compósito. [5, 22]

Outro fator relevante é o comprimento das fibras, para a fibra conseguir agir como reforço há certo comprimento crítico para que exista um aumento efetivo na resistência e rigidez do material compósito. Esse comprimento crítico é inversamente proporcional à força de ligação entre a fibra e a matriz, que gera a região de interface conforme citado anteriormente. Essa relação se faz verdadeira quando vemos a Equação 1, onde a força de ligação entre fibra matriz é inversamente proporcional ao comprimento crítico, ou seja, uma alta força de ligação

entre matriz/fibra faz com que a fibra precise de um comprimento menor para que possa ter eficácia no compósito.

No diâmetro da fibra, quanto maior for a razão de aspecto (Relação entre comprimento e diâmetro) da fibra maior será a resistência dela, e assim maior será a resistência do compósito. Como o diâmetro é inversamente proporcional à razão de aspecto, ou seja, quanto menor o diâmetro maior a razão de aspecto, teremos então que quanto maior o diâmetro, maior o comprimento crítico da fibra, caracterizando que é necessário um comprimento maior para que a fibra cause um aumento efetivo na resistência e rigidez do material compósito.

$$L_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_c} \quad (1)$$

L_c é o comprimento crítico da fibra, para que ela tenha eficácia no compósito;

σ_f é o limite de resistência à tração das fibras;

d é o diâmetro da fibra;

τ_c é a força da ligação entre a fibra e a matriz.

Os compósitos são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Como exemplo, pode-se citar as fibras de vidro que são mantidas unidas através da matriz de PA6,6. [8]

As relações citadas são extremamente importantes para entender o comportamento mecânico do compósito com fibras curtas e aleatórias que foi utilizado neste trabalho.

3.1.1 Compósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos são materiais conjugados formados por pelo menos duas fases ou dois componentes ou ainda são misturas de materiais cerâmicos ou metálicos com uma matriz polimérica. Para a formação do material compósito é necessário haver uma interação química e/ou física entre o componente e a matriz polimérica, essa interação irá proporcionar a transferência de esforços mecânicos conforme citado anteriormente. [5, 7]

São geralmente usados porque têm propriedades desejáveis que não podem ser alcançadas por quaisquer um dos materiais individualmente, dentre elas temos como destaque: [2]

- Baixa condutibilidade elétrica;
- Alta resistência à corrosão química (Dependendo do tipo da matriz);
- Alto módulo de elasticidade;
- Densidade menor que a do aço e alumínio;
- Podem ser fabricados em diversas cores e formatos;
- Alta resistência mecânica quando comparado a matriz.

A classe de compósitos poliméricos é a mais utilizada dentro as outras classes de compósitos, e a que mais se difere entre si.

Nos compósitos poliméricos o reforço será responsável por suportar os esforços mecânicos, e a matriz por transferir os esforços mecânicos externos para o reforço, com isso a matriz deve ter um módulo de elasticidade menor que o módulo de elasticidade do reforço. [1, 5]

Assim, os seguintes fatores são fundamentais para as propriedades: [2, 5]

- Propriedades dos componentes individuais e composição;
- Interação entre as fases;
- Razão de aspecto e porosidade da carga;
- Dispersão do reforço.

A uma das funções da matriz é de proteger as fibras de danos superficiais devido à abrasão mecânica e/ou reações com o ambiente, os quais podem gerar defeitos superficiais que poderão formar trincas e levar o material à fratura em baixos níveis de tensão, outra função da matriz é deixar as fibras relativamente afastadas, evitando a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra, resultando em falha inesperada. Mesmo que algumas fibras individualmente falhem, a fratura do compósito não ocorrerá, antes que um grande número de fibras adjacentes tenha falhado. Este efeito ocorre devido a sua plasticidade e relativa baixa dureza. [5, 17]

Para se ter um compósito com boas propriedades, o material da matriz deve ser dúctil e o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior do que do material da matriz. [5]

Muitas vezes, além de melhorar as propriedades dos polímeros, os reforços podem baratear os produtos, pois seu valor no mercado pode ser inferior ao do polímero, reduzindo a quantidade de massa polimérica no produto. Este é o caso das fibras de vidro em relação ao PA6,6, ou seja, quanto maior o teor de fibra na matriz mais barato será o compósito. [5, 6]

Compósitos reforçados com fibras são os mais utilizados quando comparados com outros tipos de compósitos devido a maioria dos materiais serem mais fortes e mais rígidos na forma fibrosa, resultando em reforço com uma alta performance principalmente na direção de orientação das fibras, se houver orientação preferencial. [3]

Neste trabalho o reforço escolhido está na forma de fibras curtas e aleatórias, e essa escolha foi feita considerando os fatores:

- Reforços na forma de fibra são mais fortes e rígidos;
- O fator preferência de orientação não terá tanta importância, devido às fibras estarem na forma aleatória;
- Facilidade no processamento (Com fibras curtas e aleatórias o processamento fica mais simples);
- Variedade de aplicações no mercado.

3.2 Polímeros

Macromoléculas é um termo geral que enquadra todas as moléculas de tamanho elevado, Polímeros é o termo utilizado para as moléculas grandes, formadas por repetições de estruturas pequenas (“Poli”= muitos e meros”= repetição). [5, 25]

Polímeros orgânicos são constituídos de macromoléculas, ou seja, a união de átomos de massa elevada, ligados entre si por ligações covalentes, e as macromoléculas, por sua vez, se associam por ligações secundárias muito mais fracas. A estrutura molecular e a configuração das cadeias poliméricas são os principais determinantes das propriedades tecnológicas dos polímeros devido ela definir quais tipos de interações ocorreram em sua estrutura, ou entre polímero-polímero. [24]

Estes polímeros incluem os materiais plásticos e as borrachas, todos estes materiais têm sua química baseada no Carbono, Hidrogênio e em outros elementos não metálicos como o

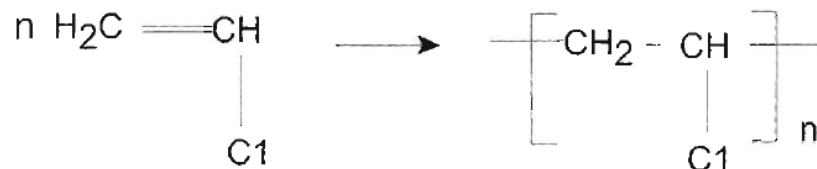
Nitrogênio, Oxigênio e Silício com uma estrutura formada por cadeias gigantes dos Meros que os compõem. [5]

Os meros são obtidos através da reação química dos monômeros, que formam pontos reativos e vão juntando-se a outros monômeros formando a cadeia polimérica. Esta reação química recebe o nome de polimerização, processo ao qual as moléculas da cadeia longa ou em rede são formadas através de pequenas moléculas. [4]

Para a formação destes pontos reativos (ou funcionalidade), é necessária a presença de grupos funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas. Portanto a formação de um polímero é classificada em dois tipos, Polímeros de adição e Polímeros de condensação.

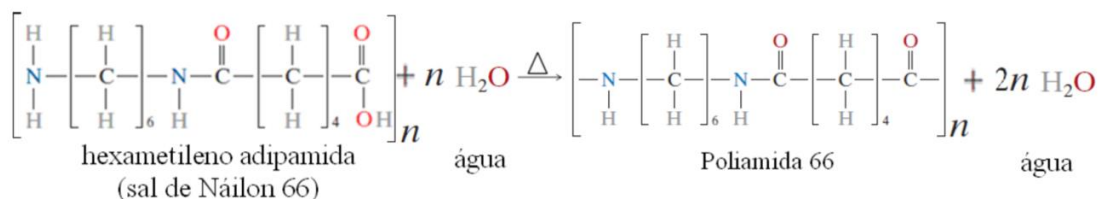
Nos polímeros de adição durante sua formação (a reação entre os monômeros), não existe perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular, que é quando uma dupla ligação reativa é quebrada, criando gerando uma bi funcionalidade no monômero (Figura 4). [4]

Figura 4 - Representação de uma dupla ligação reativa sendo quebrada e formando a bi funcionalidade no monômero. [4]



Os polímeros de condensação são formados pela reação de dois grupos funcionais reativos, que eliminam moléculas de baixo peso molecular (Como por exemplo: H₂O, NH₃, HCl e etc.), como acontece na formação da Poliamida 6.6 Conforme a Figura 5. [4]

Figura 5 - Processo de obtenção do monômero de Poliamida 6.6 a partir da Polimerização por condensação. [6]



A grande vantagem dos polímeros em geral é sua baixa densidade, e características diferentes das exibidas pelos materiais metálicos e cerâmicos principalmente em relação as propriedades mecânicas, devido não serem tão resistentes e rígidos como estes materiais. Porém se pensarmos na relação entre sua massa específica e sua resistência é possível compará-los com os cerâmicos e metálicos. [5]

Os meros que formam os polímeros podem ser obtidos por diversas fontes de matéria prima, porém a principal é o petróleo. Além do petróleo eles também podem ser obtidos através de produtos naturais como a Borracha natural, da Hulha ou carvão mineral que quando submetidos a processos químicos produz alguns meros como Etileno, Cloreto de vinila e etc. . Além das citadas anteriormente existem as fontes verdes, que vem ganhando uma atenção especial como fonte de matéria prima para os polímeros (Polímeros verdes tem sua origem em uma matriz vegetal), como por exemplo o Polietileno verde, que pode ser obtido através do bagaço da cana-de-açúcar. [5, 25, 27]

No petróleo por meio da destilação fracionada é possível obter alguns produtos, sendo que neste processo a fração de interesse para os polímeros é a nafta. Na nafta é feito um craqueamento térmico para que seja gerada frações gasosas contendo moléculas saturadas e insaturadas. A partir das moléculas insaturadas (etileno, propileno, butadieno, buteno e isobutileno) e outros compostos é possível fazer a síntese da maioria dos polímeros. [4]

Existem diversos tipos de polímeros com propriedades diferentes e os principais e mais utilizados pela indústria são destacados na chamada pirâmide de polímeros, citado no Capítulo 3.2.1.

3.2.1 Pirâmide dos polímeros

Os polímeros podem ser divididos em três grupos: “Commodities; Quasi-commodities; e high Performance”. Esta classificação se dá devido a escala de produção, nível de consumo e melhora das propriedades dos materiais conforme aumenta a temperatura de aplicação ^[11]. São classificados como *commodities* polímeros com grande escala de produção, ou seja, consumido em grandes quantidades e usados em finalidades gerais. Os polímeros de engenharia,

denominados *quasi-commodities* são produzidos em escalas menores, entretanto apresentam desempenho melhor em aplicações de altas temperaturas. Os materiais classificados como Polímeros especiais ou *High Performance* são os que possuem melhor desempenho em aplicações de altas temperaturas e com isso um valor agregado maior ultrapassando o valor de US\$ 7/kg, enquanto os *quasi-commodities* estão entre US\$ 2,00 a 7,00 por quilo e os commodities abaixo de US\$ 2,00 por quilo. [11]

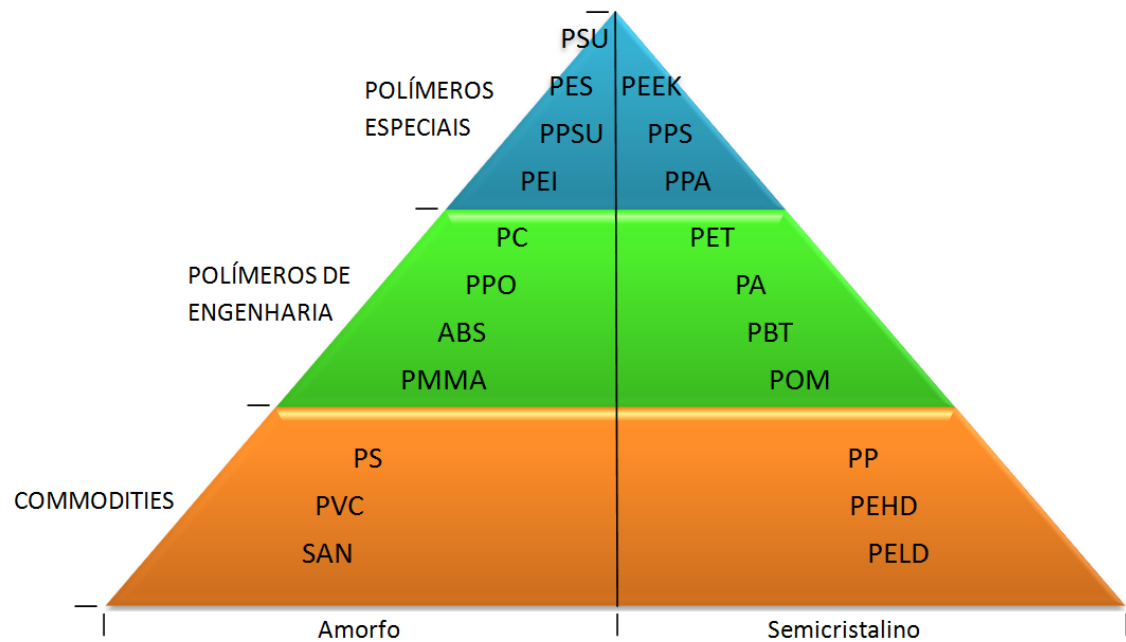
Na Quadro 2 é possível observar algumas características dos polímeros de acordo com sua classificação.

Quadro 2 - Características dos polímeros de acordo com sua classificação. [38]

Commodities	Quase-commodities/Engenharia	Alto desempenho
Baixo Custo	Médio custo	Resistência à temperatura
Resistencia à temperatura e dureza	Resistência à temperatura e dureza	Boas propriedades elétricas e dureza
Excelente resistência química	Boa resistência química	Excelente resistência química
Absorção de umidade tendendo a zero	Boas propriedades relacionadas à suporte e desgaste	Baixo coeficiente de fricção
Boas propriedades elétricas	Dificuldade de adesão	Alto Custo
Baixo coeficiente de fricção	Baixo coeficiente de fricção	

Observa-se na Figura 6 chamada “Pirâmide dos Polímeros” que sua primeira classificação ocorre entre materiais amorfos na coluna esquerda e semicristalinos na coluna direita. Na base da pirâmide, destacado no campo de maior área na cor laranja, estão os materiais commodities, no meio da pirâmide, em tamanho de área intermediária, encontram-se os materiais quasi-commodities ou também chamados de Polímeros de engenharia, na cor verde, High performance que também são chamados de “polímeros especiais” e estão destacados no topo da pirâmide, ocupando a menor área na cor azul. O formato de pirâmide para classificação dos materiais é devido a escala de produção. [1]

Figura 6 - Pirâmide dos Polímeros. [1]



Podemos observar nos *commodities* amorfos os polímeros PS, PVC e SAN, e semicristalinos o PP, PEHD e o PELD todos polímeros usados em diversas aplicações do nosso cotidiano.

Nos polímeros de engenharia semicristalinos encontramos o PET, que é usado em diversas embalagens de bebidas, o PBT, POM, e junto com eles a PA tema deste trabalho. O PC, PPO, ABS e PMMA são classificados como polímeros de engenharia amorfos.

Já nos polímeros especiais semicristalinos encontramos o PPA, PPS e PEEK que tem excelente desempenho em altas temperaturas, porém um custo bem elevado. Junto com eles os classificados como amorfos, PEI, PPSU, PES e PSU também com excelente desempenho em altas temperaturas.

3.3 Poliamida 6.6

A poliamida foi descoberta em 1927 pela empresa DuPont, em um programa de química orgânica para o desenvolvimento de processos e produtos químicos. Em 1940 foi produzida poliamida 6,6 pela primeira vez em escala industrial em forma de fibras têxteis utilizadas como tecidos em confecção de roupas e paraquedas, e esta recebeu o nome de Nylon®. Porém apenas em 1950 o produto de moldagem por injeção se tornou popular. [2, 6]

As poliamidas consistem de segmentos de polietileno $(CH_2)_n$ separados por unidades de peptídeos $(NH-CO)$ que estão tanto paralelos como antiparalelos. Estas cadeias de peptídeos possibilitam a ligação de hidrogênio com a cadeia principal do polímero, proporcionando ao Nylon algumas propriedades típicas. [10]

As poliamidas constituem uma classe de polímeros bastante atraente para aplicações de engenharia devido à combinação de propriedades, ela apresenta boa resistência química e a abrasão, elevada resistência à tensão e à flexão, estabilidade dimensional, apresenta carácter auto extingüível, tem elevado módulo de elasticidade e é de fácil processamento. Por outro lado, as poliamidas são bastante sensíveis ao entalhe, por apresentarem alta resistência à iniciação de trinca, ou seja, são dúcteis quando não entalhados, mas fraturam de maneira frágil quando entalhados. Além disso, devido ao seu carácter hidrofílico, propriedades como estabilidade dimensional, densidade, resistência mecânica, elétrica variam de acordo com a umidade. [2, 6, 9]

A nomenclatura das poliamidas é diferenciada por números que indicam a quantidade de átomos de carbono dos meros. As poliamidas derivadas de aminoácidos ou lactamas são identificadas com um único número, dentre elas a PA 6, PA 11 e PA 12. Poliamidas indicadas com dois números são obtidas pela reação de diaminas e ácidos dibásicos, onde o primeiro número representa a quantidade de carbonos que contém a diamina e o segundo número indica a quantidade de carbonos que contém o ácido. O exemplo mais comum é a PA6,6 (seis carbonos na diamina e seis carbonos no ácido), a separação dos números pode ser por meio de vírgula (,) ou de ponto (.). [1]

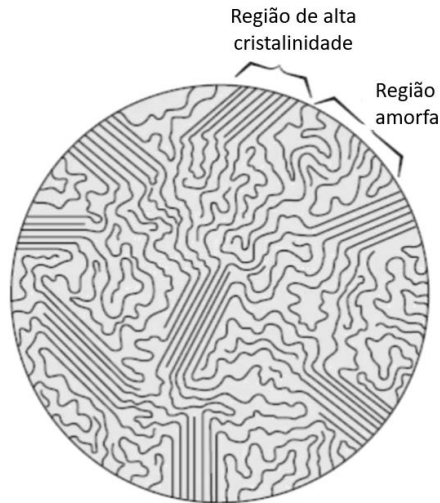
Isto porque a diferença na quantidade de hidrogenetos define a distância entre as pontes diamina $(N-H)$ de cada poliamida. As pontes diamina $(N-H)$ são responsáveis por uma série de propriedades da poliamida, uma delas é a de se arranjar em estruturas cristalinas (Figura 7) que se formam devido as conformações moleculares que são do tipo zig-zag planar (Figura 8). [6]

A poliamida 6,6 é um material semicristalino que pode ser pensado como uma combinação ordenada de regiões cristalinas e áreas amorfas distribuídas randomicamente. [4]

Esta estrutura semicristalina oferece um bom balanço de propriedades. A região cristalina contribui para aumento da resistência a tração, dureza, resistência química,

estabilidade térmica e das propriedades elétricas, já a área amorfa contribui para aumento da resistência ao impacto e alongação. [10]

Figura 7 - Modelo de um polímero semicristalino. [9]



Quanto à região amorfa, ela se caracteriza por cadeias longas enroladas aleatoriamente, que são capazes de formar emaranhamento, ou seja, estão em seu estado desorganizado com arranjos aleatórios, fazendo com que não haja um ponto de fusão específico. [26]

Quanto à região cristalina, existe uma certa organização em algumas regiões da massa polimérica, onde as cadeias se arranjam de forma regular. No caso a região de alta cristalinidade da Figura 7 representa o modelo de lamelas, onde as cadeias estão dobradas de forma regular estabelecendo um plano de dobramento, formando uma fina fita, como ilustrado na Figura 8. [5, 26]

Figura 8 - Representação de uma dobra em uma cadeia de polietileno. [5]

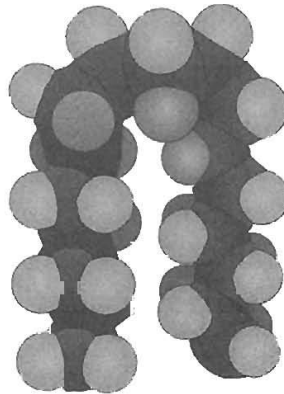
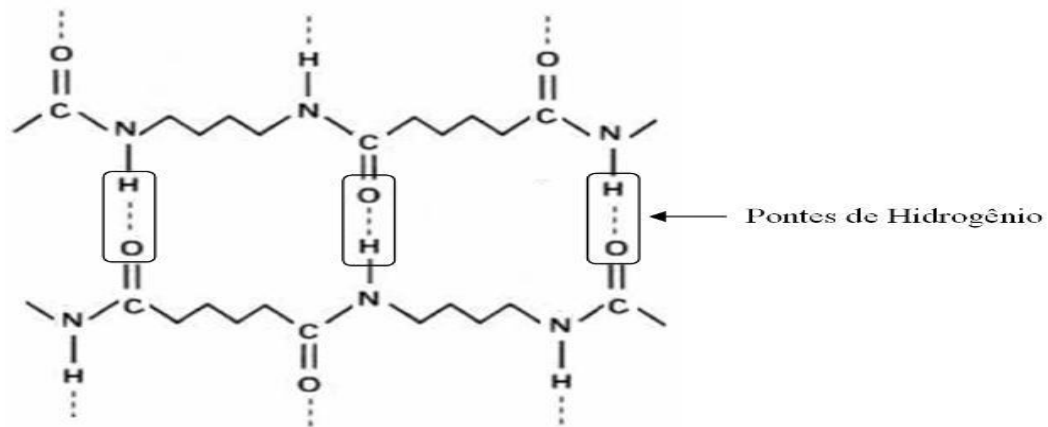


Figura 9 - Estrutura zig-zag planar da PA destacando as ligações de hidrogênio. [6]



Segundo Simielli (2010) as ligações intermoleculares entre as moléculas formam ligações de hidrogênio que possuem interações dipolares fortes que são formadas por átomos de oxigênio de uma molécula que é atraída pelo grupo N–H da molécula vizinha, Tais pontes de hidrogênio acabam sendo compatíveis com pequenas moléculas como plastificantes, solventes e água.

Relata-se que existem fortes interações entre moléculas que contém ligações que apresentam um momento dipolar permanente, normalmente associado à presença de grupos Cl, CN ou OH. Estas ligações são um fator importante na cristalização das poliamidas, sendo que na poliamida 6,6 as pontes de hidrogênio intermoleculares se estabelecem entre os grupos amida e os grupos OH (Figura 9). [2, 25]

Na poliamida 6,6 a presença de um grupo amida permite ligações de hidrogênio entre o grupo carbonil e grupo NH em algumas seções da cadeia polimérica. Para um nylon comum, como a poliamida 6,6, o alinhamento regular no espaço do grupo amida permite uma maior

quantidade de ligação de hidrogênio entre as cadeias. Estas ligações são desenvolvidas quando as cadeias estão alinhadas e próximas, aumentando a estrutura cristalina nestas regiões.

A ligação de C–N localizada na cadeia principal pode facilmente sofrer hidrólise em contato com a água. Outro aspecto que denota a fragilidade dessa ligação é que a energia desta ligação (70 Kcal/mol) é menor que a da ligação C–C (83 Kcal/mol), também na cadeia principal. A energia média de ligação nas ligações de hidrogênio, que une as cadeias principais, é aproximadamente de 4 Kcal/mol. Estas ligações de diamina influenciam diretamente na temperatura de fusão (T_m) das poliamidas. Por exemplo, a distância na cadeia principal entre os grupos N–H é menor para o PA6,6 que para a PA6,10, permitindo que a atração molecular entre as cadeias vizinhas da PA6,6 seja maior que a da PA6,10, lhe conferindo uma T_m também maior, de 265°C para PA6,6 e 215°C para PA6,10. [6, 10]

As diferenças de propriedades não ficam apenas na T_m de cada material, os grupos de hidrocarbonetos mais longos também influenciam na absorção de água. Por conter grupos hidrocarbonetos maiores a PA6,10 absorve menos água em comparação com a PA6,6. Na Tabela 1 é apresentada as diferenças de temperatura de fusão e o teor de absorção da água em algumas Poliamidas, nesta tabela é possível observar que também ocorre o mesmo efeito entre as poliamidas PA6 e a PA11, ou seja, a distância entre os grupos N–H é maior na PA11 em comparação com a PA6, com isso observa-se que a temperatura de fusão e a absorção de umidade é menor na PA11. É possível verificar estas distancias entre os grupos N-H da PA 6,10 e na PA11 respectivamente nas Figuras 10 e 11. [6]

Figura 10 - Representação da Poliamida 6.10. [28]

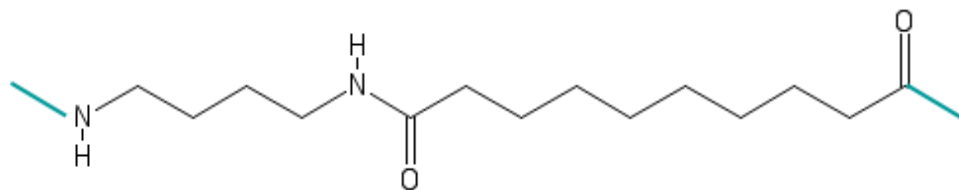


Figura 11 - Representação da Poliamida 11. [29]

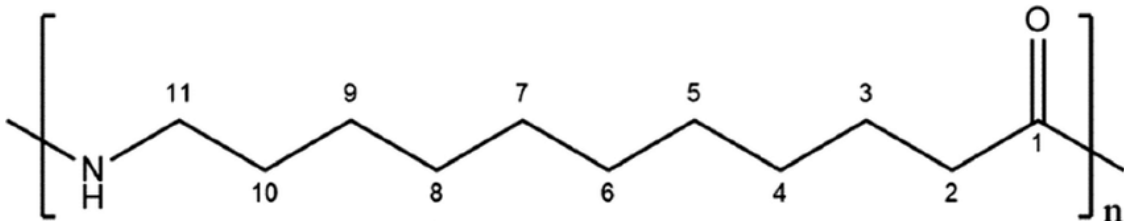


Tabela 1 - Comparação entre ponto de fusão e o teor de absorção de água em imersão para algumas poliamidas. [1]

Poliamida	Temperatura de fusão [°C]	Teor de absorção de água [%]
6,6	265	8
6	225	11
6,1	215	4
11	160	2

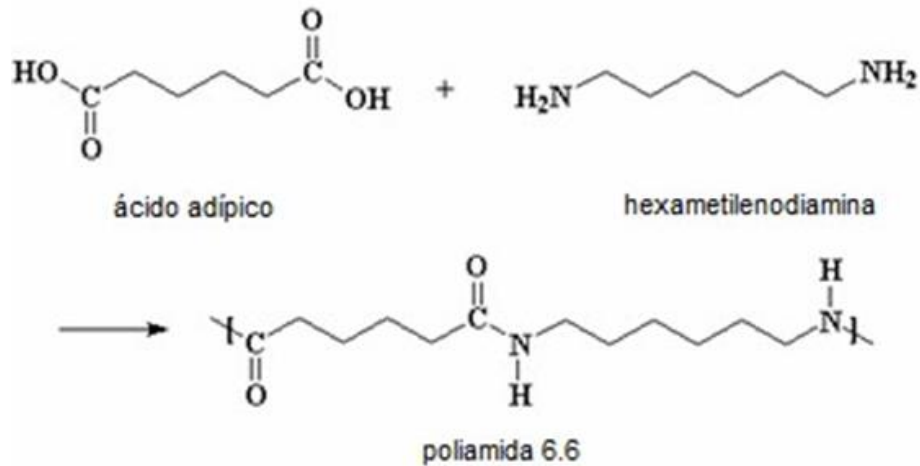
É importante citar o teor de absorção de água das poliamidas devido à natureza das ligações secundárias da poliamida. O teor de umidade absorvido afeta diretamente nas propriedades mecânicas e nas dimensões do produto acabado devido ao inchamento do material após a absorção. A água exerce o efeito de um plastificante, reduzindo as interações intermoleculares devido o alojamento entre as cadeias da poliamida, reduzindo a força de atração entre elas, aumentando a mobilidade molecular do polímero refletindo diretamente na tenacidade, redução da resistência a tração, à compressão, à flexão, além do módulo de elasticidade e da temperatura de transição vítrea da poliamida. [1, 31]

As Poliamidas estão entre as famílias de polímeros mais utilizadas dentro dos polímeros de engenharia devido ao seu excelente balanço entre desempenho e custo. [9]

3.3.1 Processo de produção da Poliamida 6.6

O processo de síntese da poliamida 6.6 é a reação entre o hexametileno diamina e o ácido adípico (para a poliamida 6.6: hexano-1,6-diamina), a Figura 12 mostra o processo de obtenção da poliamida 6.6 a partir do Benzeno. [2]

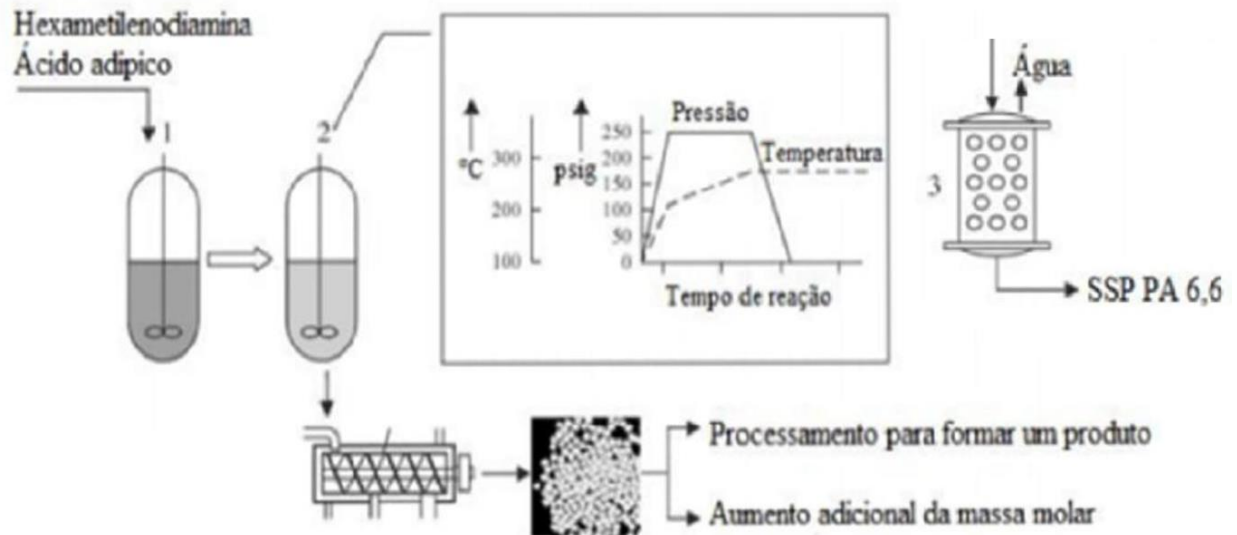
Figura 13 - Representação da reação de formação da poliamida 6.6. [2]



Para a produção da poliamida 6.6 não é necessário o uso de catalisadores, pois o ácido (monômero) age como catalisador. [2]

A partir disso ocorre o processo de produção da Poliamida 6.6 conforme a Figura 14.

Figura 14 - Produção da poliamida 6,6: (1) preparação da solução aquosa de sal; (2) polimerização em solução e fusão; (3) polimerização em estado sólido. [15]



Primeiramente, faz-se reagir a solução aquosa de sal adípato (70-90 % em massa) numa autoclave a 175-200 °C, com aumento da pressão para minimizar a perda de compostos voláteis (hexametileno diamina). Em seguida, a temperatura é elevada (250-270 °C) e a pressão é liberada, a fim de purgar o vapor e conduzir a polimerização em estado sólido (SSP, na sigla

em inglês – Solid State Polymerization). A SSP é aplicada como uma extensão dos métodos de solução e fusão, compreendendo uma fase de acabamento, para aumentar a massa molar da poliamida 6,6 em valores maiores que 30.000 g/mol. [15]

SSP é uma subclasse de técnicas de polimerização em massa que envolve o aquecimento do material numa atmosfera inerte ou sob vácuo, numa temperatura entre a transição vítrea e a fusão cristalina. É largamente aproveitada na produção comercial de poliamidas, com o objetivo de aumentar o grau de polimerização e melhorar a qualidade do produto. [15]

3.4 Fibras de vidro

Fibras de vidro os reforços mais utilizados para matrizes poliméricas, devido seu alto módulo de elasticidade, boa estabilidade dimensional, resistência a ataques químicos e não sofrerem fluência. Essas propriedades trazem ao compósito uma melhora principalmente nas propriedades mecânicas devido a transferência das solicitações mecânicas da matriz polimérica para o reforço, além do barateamento do produto, devido ao preço das fibras de vidro serem bem mais baixa que os polímeros. O vidro, material que compõem a fibra de vidro é um material cerâmico fabricados de minerais moídos como: areia; caulim; calcita; colemanita e outros. [2, 5]

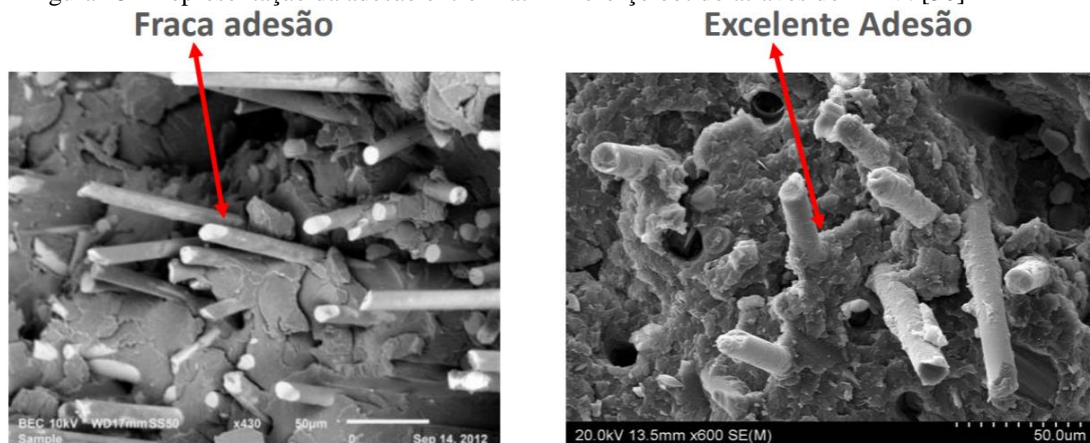
O processo simplificado da produção das fibras de vidro pode ser observado na Figura 16. Inicialmente são misturados os minerais e introduzidos em fornos que atingem temperaturas entre 1200 a 1500°C. A partir da mistura e fusão dos minerais, por gravidade, o vidro fundido caminha por canais até a fieira, que é responsável por transformar o vidro em fibras maiores, abaixo da fieira encontra-se a placa de bicos que possui uma grande quantidade de furos que com a passagem do vidro fundido forma-se as fibras. Após a saída da placa de bicos as fibras de vidro recebem um tratamento superficial destinado a dar a característica necessária à fibra de acordo com sua aplicação final. Conforme citado no Capítulo 3.1, a força de ligação entre matriz-fibra deve ser máxima para a obtenção de um bom reforço, visto isso o tratamento superficial para as fibras voltadas ao processo de produção de materiais compósitos é feito para que aja uma excelente adesão interfacial entre a matriz polimérica e a fibra, este revestimento superficial é chamado de “sizing”. O Sizing é constituído por emulsões e soluções aquosas misturadas com o propósitos de proteger contra abrasões mútuas; formação de cabos coesos;

redução do coeficiente de atrito e minimização da geração de eletricidade estática, bem como proporcionar interface química adequada para matriz polimérica onde o produto será utilizado. [13, 1, 17]

A composição deste tratamento superficial é composta de: [30]

- Filmógeno: Formar uma película coesa sobre o vidro com a função de aglutinar os filamentos de vidro (Deve ser compatível com o polímero a ser reforçado).
- Lubrificante: Lubrificar os filamentos e ajudar na processabilidade das fibras.
- Agentes de ligação: Moléculas bifuncionais responsáveis por conectar quimicamente o material inorgânico (Vidro) com o orgânico (Polímero) como por exemplo o Silano.

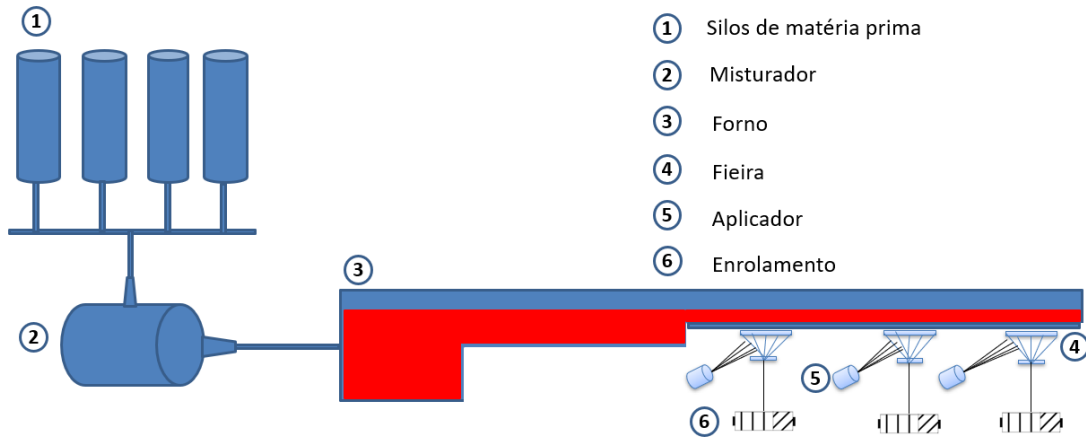
Figura 15 - Representação da adesão entre Matriz-Reforço obtido através do MEV. [30]



Na Figura 15 é possível observar na prática a diferença entre uma boa e uma ruim interação entre Matriz-Reforço que é extremamente importante para a transferência de carga da matriz para o reforço.

Após este tratamento superficial provido pelo aplicador, as fibras de vidro enroladas em forma de bobinas que depois serão trabalhadas para ficar na forma que o cliente necessita (Fios cortados, mantas de fios contínuos, tecidos especiais e etc.).

Figura 16 - Representação simplificada da Produção de fibras de vidro.



Dependendo da composição química do vidro e do tratamento superficial é possível obter uma grande variedade de fibras de vidro e associar propriedades e custos distintos. [17]

A fibra de vidro é atualmente o agente de reforço mais utilizado em devido suas características mecânicas e custo acessível. A grande maioria (~95%) é de borossilicato de alumínio contendo pequenas quantidades (~1%) de fundentes ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) e são conhecidas como fibras de vidro tipo E. A Fibra de vidro tipo E é a mais utilizada devido seu excelente custo-benefício, é a mais barata e apresenta boas propriedades elétricas, mecânicas e químicas necessárias para a maioria das aplicações onde emprega-se fibras de vidro como reforço. No entanto existem vários outros tipos de fibras de vidro com diferentes composições para atender demandas específicas das indústrias, como o tipo S e o tipo R que são produzidas a partir de vidros de alta resistência que são empregadas na indústria aeronáutica. Na Tabela 2 é possível observar certas propriedades em alguns tipos de fibras de vidro. [2, 17]

Tabela 2 - Propriedades de alguns tipos de fibras de vidro. [17]

Propriedade	Vidro E	Vidro S	Vidro R
Densidade (g/cm^3)	2,6	2,5	2,6
Modulo de Young (GPa)	73,0	85,5	86,0
Tensão na Ruptura (MPa)	3400,0	4580,0	4400,0
Coefficiente de expansão térmica ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	5,0	2,9	4,0

Não somente pelo custo, mas também pelas propriedades obtidas, a fibra de vidro é um dos reforços mais interessantes para a Poliamida 6,6. [6]

3.5 Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro

A poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro é um material compósito polimérico com matriz cerâmica, com características que combinam as propriedades de sua matriz, com o seu reforço. A agregação do reforço de fibras de vidro na matriz de poliamida 6.6 traz ao material uma melhoria principalmente nas propriedades mecânicas conforme é possível observar na Tabela 3, onde é apresentado as características mecânicas, e na Tabela 4 onde é apresentado as características físicas térmicas de algumas poliamidas virgens com e sem reforço.

Tabela 3 - Principais características mecânicas da poliamida e dos compósitos com 30, 35 e 50% de fibra de vidro. [33]

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS					
Propriedades		PA 6.6	PA 6.6 GF 30	PA 6.6 GF 35	PA 6.6 GF 50
		TECHNYL A 216	TECHNYL A 218 V30	TECHNYL A 218 V35	TECHNYL A 218 V50
Tração	Modulo de elasticidade (MPa)	3000	9500	11200	13000
	Resistência a ruptura (MPa)	81	180	190	220
	Alongamento na ruptura (%)	4,2	3,5	3	1,8
Resistência ao impacto	Izod entalhado (KJ/m ²)	4	9	14	14

Observa-se que quando a um aumento no teor de fibras de vidro no material suas características mecânicas são afetadas, quanto maior é a porcentagem de fibras de vidro no material, maior será seu módulo de elasticidade, sua resistência a ruptura e sua resistência ao impacto. Em comparação com a PA 6.6 sem reforços, o módulo de elasticidade aumenta cerca de 3,2 vezes, e a resistência ao impacto aumenta 2,3 quando é adicionado 30% em fibras de vidro na poliamida 6.6. Comparando a resina sem reforço com a PA 6.6 GF 50 há um aumento de 4,3 vezes em seu módulo de elasticidade, e 3,5 vezes em sua resistência ao impacto. Isso acontece devido a maior porcentagem de reforço na matriz fazer com que os esforços mecânicos

sejam transferidos a um maior número de fibras, fazendo com que seja necessária uma maior pressão para que as fibras se rompam, e conseqüentemente o material compósito quebre.

No alongamento na ruptura acontece o contrário, quanto maior a porcentagem de fibras de vidro na matriz, menor é seu alongamento na ruptura, isto é causado devido ao reforço trazer menos mobilidade nas cadeias da poliamida 6.6, visto que essas estarão conectadas com as fibras de vidro. Como as fibras de vidro tem um alongamento na ruptura extremamente baixo devido ser um material cerâmico, uma maior porcentagem de cadeias de poliamida 6.6 ligadas nas fibras de vidro farão com que o alongamento na ruptura do compósito seja menor.

Nas características físicas térmicas observa-se que existe um aumento no peso específico conforme aumenta-se a porcentagem de fibras de vidro no compósito, como o peso específico da fibra de vidro tipo E é 2550 kg/cm³, bem maior que o da poliamida 6.6, quando existir um aumento de fibras de vidro, maior será o peso específico deste compósito.

Na absorção da água observa-se que a Poliamida 6.6 sem reforços teve 1,3% de absorção de água, isso significa que houve um aumento de 1,3% em seu peso devido a absorção das moléculas de água dentro de 24h a 23°C. Quando se adiciona fibras de vidro no material essa absorção de água diminui drasticamente, contribuindo para uma melhoria nas propriedades mecânicas destas poliamidas no longo prazo. [49]

Observa-se uma tendência de diminuição do ponto de fusão do material quando é adicionado as fibras de vidro, porém ela é extremamente sutil pensando na aplicação do material.

Tabela 4 - Principais características físicas térmicas da poliamida e dos compósitos com 30, 35 e 50% de fibras de vidro. [33]

PRINCIPAIS CARACTERISTICAS FISICAS TERMICAS				
Propriedades	PA 6.6	PA 6.6 GF 30	PA 6.6 GF 35	PA 6.6 GF 50
Peso específico (kg/m ³)	1140	1350	1410	1570
Absorção de água (%) - 24h a 23°C	1,3	0,55	0,75	0,6
Ponto de fusão	263	260	255	255

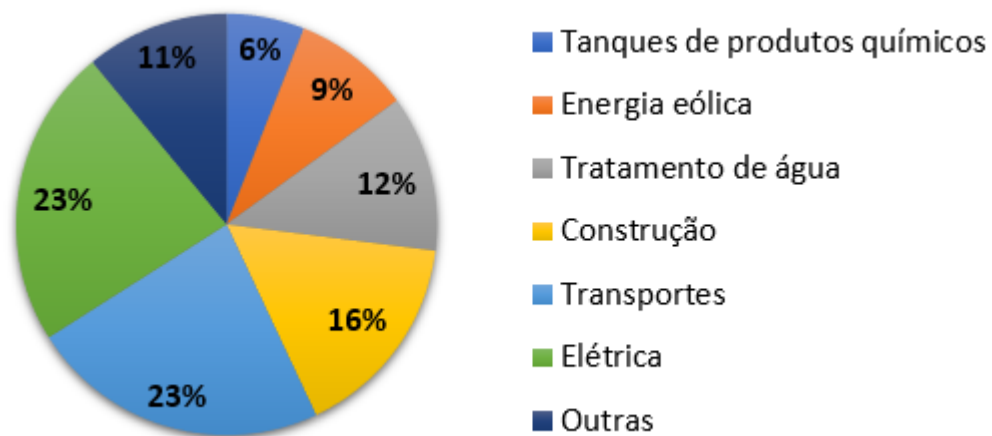
Este aumento nas propriedades citadas faz com que este material possa ser utilizado em aplicações onde a Poliamida 6.6 sozinha não poderia ser utilizada.

4 MERCADO DA POLIAMIDA REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO

Os Nylons reforçados com fibras de vidro concentram-se principalmente nos mercados Automotivos, Elétricos e Eletrônicos. Sua capacidade de poder substituir metais em algumas aplicações devido suas propriedades fazem com que este produto seja cada vez mais utilizado na indústria.

No Gráfico 1 é possível verificar a grande variedade de indústrias que utilizam os compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro na China. Estes materiais estão em diversos segmentos de indústria, proporcionando um alto avanço tecnológico. Um exemplo é a indústria de Transportes, que correspondem a 23% do consumo de Polímeros reforçados com fibras de vidro na China, alavancada pela indústria ferroviária e pelas montadoras Chinesas. Este tipo de indústria vem procurando materiais cada vez mais leves para compor seus veículos de transporte, buscando uma redução de peso para obter melhor eficiência energética em seu produto. Por conta desta rápida substituição de partes metálicas, fácil produção em massa, fácil moldagem e menor custo em comparação com os metais, a tendência deste mercado vem sendo uma crescente.

Gráfico 1 - Participação de mercado GFRP (Glass fiber reinforced plastics, ou Plásticos reforçados com fibra de vidro) na China. [20]

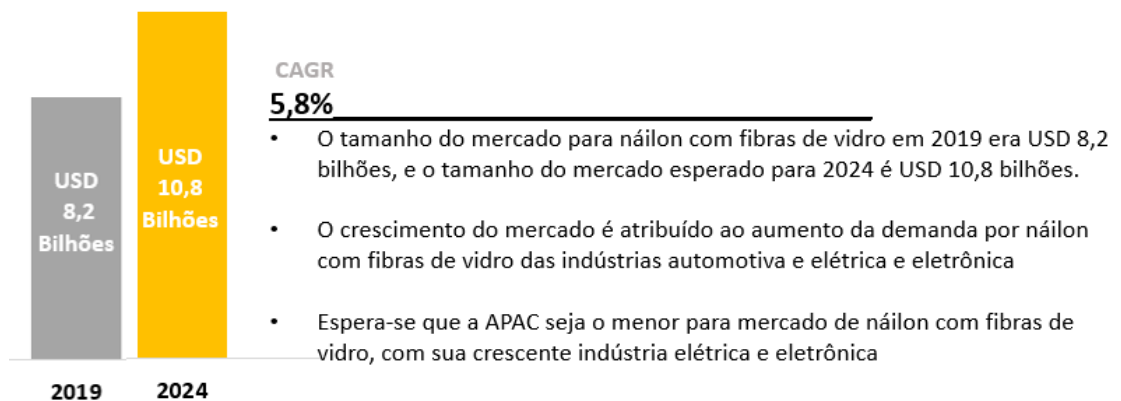


Nas últimas décadas, compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro foram bem aceitos como materiais de engenharia para aplicações na indústria automobilística,

indústrias aeroespacial e naval e em ambientes corrosivos e com necessidade de alta resistência mecânica.

Segundo um relatório da Market Research Report (2019), o CAGR do mercado do Nylon reforçado com fibras de vidro pode chegar a um aumento de 5,8% ao ano entre 2019 e 2024, devido a um aumento na demanda da indústria automotiva e de elétricos e eletrônicos.

Figura 17 - Crescimento do CAGR esperado entre 2019 e 2024. [40]



Para a indústria de elétricos e eletrônicos a poliamida reforçada com fibras de vidro por conta de seu menor custo, propriedades mecânicas superiores e sua resistência química optam por substituir produtos utilizados hoje por este material, não só trazendo uma diminuição de peso nos componentes, mas também uma melhor resistência química e mecânica para o produto. Um exemplo é mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Conector industrial feito de Poliamida reforçada com fibras de vidro que substitui o feito de alumínio fundido. [39]



Outro exemplo, utilizado na indústria automotiva é ilustrado na Figura 19, um cárter automotivo que originalmente era feito em alumínio, e agora é utilizado o compósito de Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro e estabilizado termicamente. Esta mudança trouxe benefícios como: Redução de peso, resistência ao impacto melhorada e redução de custos. [34]

Figura 19 - Cárter automotivo em Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro. [34]



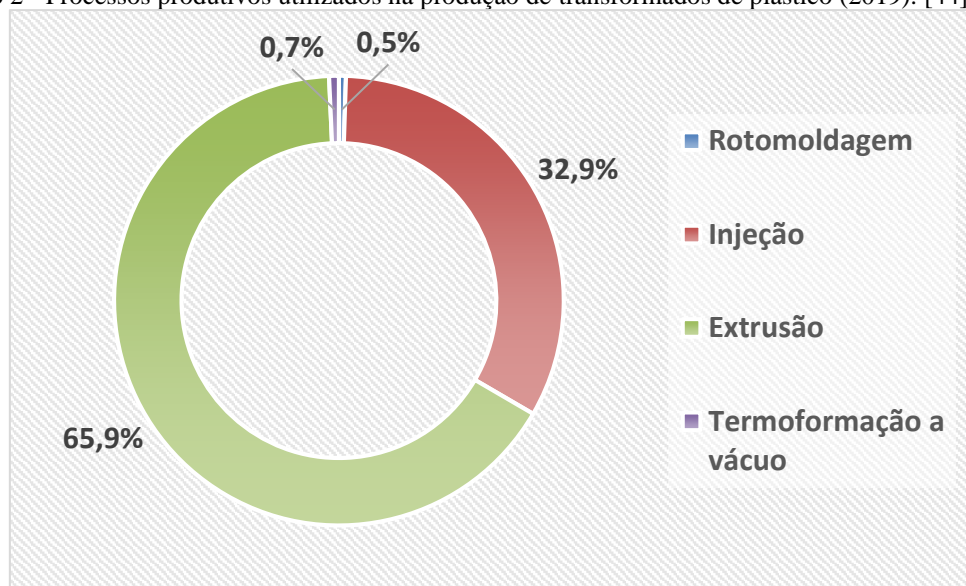
5 INDÚSTRIA DE TRANSFORMAÇÃO DE PLÁSTICO

O setor de transformação de plástico é o terceiro setor da cadeia petroquímica, ele tem por objetivo a transformação da resina polimérica para o produto final, como por exemplo as embalagens para alimentos, peças automotivas e produtos para as mais variadas aplicações. Segundo a SINDIPLAST (2011) o setor é composto por mais de 11 mil empresas instaladas em

todo o território nacional e emprega mais de 350 mil pessoas. É um setor de mão de obra intensiva, e o número de empregos cresce a uma taxa média de 6% a.a.

Para a transformação da resina polimérica no produto final são utilizados diversos processos de produção, os principais processos são destacados na Gráfico 2.

Gráfico 2 - Processos produtivos utilizados na produção de transformados de plástico (2019). [44]



Observa-se que o processo mais utilizado é o de extrusão, um processo que consiste em forçar a passagem do polímero fundido através de um cilindro, na sua saída o material é comprimido em uma matriz com a forma desejada do produto. Este processo é subdividido em: Extrusão de perfis (15%), extrusão de filmes (47%), extrusão de chapas (23%), extrusão de sopro (13%) e extrusão de monofilamentos (1%). [44]

A termoformação a vácuo que correspondeu a 1% dos processos produtivos em 2013, este processo consistem em moldar o produto aquecido a partir do emprego de pressão de vácuo no material dentro de um molde. A rotomoldagem, que corresponde a 2% é feita a partir de uma moldagem rotacional, onde o molde tem uma rotação normalmente biaxial que faz com que a resina tome a forma desejada, podendo trabalhar com peças de alta e baixa complexidade com um baixo custo.

O processo de injeção trata-se de após o material ser extrudado o material é injetado em um molde, que depois é resfriado fazendo com que a resina se torne o produto desejado com

uma grande precisão e rapidez. Este processo correspondeu a 32% dos processos produtivos em 2013.

Nestes processos destacados a maioria cria rebarbas e não conformidades no produto final, obrigando a indústria transformadora a separar este material e reaproveitá-lo, descartá-lo ou revendê-lo dependendo do tipo de produto produzido. Podendo ou não causar um impacto ambiental.

6 RECICLAGEM NA INDÚSTRIA

A reciclagem atualmente é um dos principais temas dentro do meio acadêmico, isto acontece devido a produção de lixo e resíduos ser inerente desde os primórdios da humanidade. A crescente geração de lixo devido a obsolescência e a descartabilidade devido à mudança nos padrões de consumo fazem com que o produto final criado pela indústria venha se tornar uma problemática ambiental. Para este fim o estudo da reciclagem de materiais vem sendo abordado em diversos trabalhos a fim de não só ajudar na questão da problemática ambiental, mas também, como citado anteriormente, obter-se um benefício para a indústria ao utilizar o material reciclado (Menor custo).

A reciclagem pode ser dividida em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária.

A reciclagem primária envolve o reprocessamento mecânico dos resíduos com o objetivo de se obter um produto igual ou similar ao original. Em geral isso normalmente acontece com os produtos fabricados com resinas termoplásticas não reforçadas, porém é possível fazer com as resinas termoplásticas reforçadas caso as características perdidas não interfiram na aplicação.

Na reciclagem secundária, o produto obtido após reciclagem não apresenta as mesmas propriedades do material original. Isso acontece porque, durante a vida do produto, algumas das suas propriedades degradaram-se e não são recuperáveis.

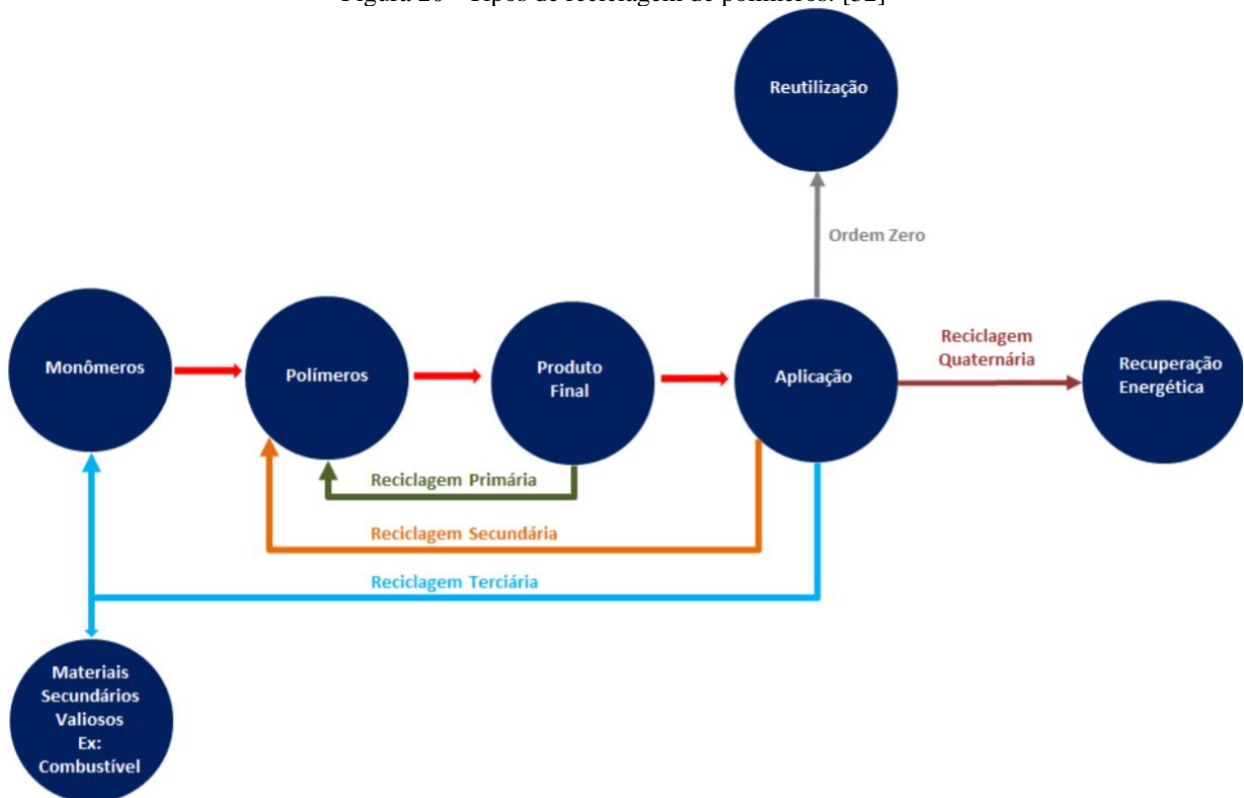
Na reciclagem terciária, os polímeros usados nos compósitos são separados nos seus componentes químicos. Os hidrocarbonetos que são obtidos por este processo são usados como

monómeros, polímeros, e outros produtos químicos, contribuindo para a conservação dos recursos petrolíferos.

Na reciclagem quaternária, os resíduos são queimados a fim de se obter energia a partir do gás ou fuel produzido pelo processo. Essa energia é usada para outras áreas da indústria.

A diferença entre a reciclagem primária e secundária é que a primária ocorre logo após o primeiro processamento (Normalmente resíduos gerados na manufatura inicial como por exemplo os galhos criados na produção de algum produto), já a reciclagem secundária ocorre após o uso e descarte do material. Isso pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Tipos de reciclagem de polímeros. [32]



Todos os tipos de reciclagem têm prós e contras, porém vai do tipo de produto a ser reciclado, qual o benefício e malefício este processo trará para a indústria, para o produto e ao ambiente. No caso da Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro o tipo de reciclagens mais interessante para a indústria e o ambiente é a reciclagem primária e secundária. Como o foco

deste trabalho é mostrar a influência da reciclagem mecânica nas propriedades da Poliamida 6.6 na indústria de transformação, será destacado apenas a reciclagem primária.

6.1 Reciclagem de materiais compósitos termoplásticos

O processo de reciclagem de materiais compósitos com matriz termoplástica é feito por meios físicos, o material deve ser separado dos possíveis contaminantes e reprocessado na forma de pellets, para voltar a indústria. As etapas envolvidas neste processo são: [32]

1. Trituração;
2. Manufatura do produto final.

A trituração é a redução do tamanho do produto a ser reciclado criando flocos com aproximadamente 5mm x 5mm e após isso o material é manufaturado novamente, se tornando o produto final. A aplicação deste produto. [32]

As propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas são fortemente dependentes da geometria, tamanho e orientação das fibras. As distribuições de comprimento de fibra afetam as propriedades reológicas das suspensões com fibras e as propriedades mecânicas dos produtos acabados. Os comprimentos finais das fibras são determinados pela extensão da quebra, pelos danos causados durante o processo de moldagem e pelo seu comprimento inicial. [3]

A vida útil de um termoplástico de engenharia pode ser tão longa quanto cinco gerações de reciclagem, com propriedades físicas superiores à de muitas outras resinas virgens. [12]

Uma desvantagem ao reciclar mecanicamente um compósito polimérico reforçado com fibra de vidro é que ao moer o material além de romper as cadeias poliméricas serão rompidas também as fibras, modificando com isso as propriedades que foram adquiridas ao colocá-las na matéria-prima virgem. Como citado no Capítulo 3.1, o tamanho da fibra e o diâmetro da fibra afeta sua eficiência no material compósito. Esse é um problema menos grave para o caso de produtos comercializados na forma de “pellets” (pequenos fragmentos de formato e densidade adequados ao processamento na maioria dos equipamentos de transformação de polímeros) já com a fibra, como é o caso do PA6,6 reforçado com fibras de vidro, isso porque, em última

instância, as fibras já estão com tamanho máximo restrito às dimensões do “pellet” (cerca de 4 mm). [1]

Por este motivo a indústria de transformação acaba misturando o material reciclado com o material virgem, visando diminuir o impacto desta quebra de cadeias e fibras na performance do produto final.

7 INFLUÊNCIA DA RECICLAGEM MECÂNICA NA PA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO

O processo de reciclagem mecânica e reprocessamento dos compósitos termoplásticos reciclados com fibras afeta diretamente suas propriedades devido a principalmente o processo de moagem da reciclagem mecânica. Em compósitos poliméricos reforçados com fibras este processo diminui o tamanho das fibras e das cadeias poliméricas, fazendo com que algumas propriedades do material sejam afetadas. Atualmente para que não se perca o material provindo de um processo de transformação que gera refugos do material, é utilizada a técnica de reciclagem mecânica para que não se perca este material. Neste caso estas indústrias normalmente optam por misturar o material virgem ao material reciclado, para que a redução nas propriedades do material não sejam alteradas.

7.1 Propriedades térmicas

A influência da reciclagem mecânica nas propriedades térmicas é extremamente importante para verificar como o material se comportará em aplicações onde é exigido um bom desempenho em temperaturas consideravelmente altas, e também verificar a influência da degradação do material. Como a degradação térmica tem total influência da estrutura polimérica esta é extremamente importante para mostrar como as propriedades principalmente da poliamida irão se comportar com a reciclagem mecânica do compósito.

7.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC):

A calorimetria diferencial de varredura ou Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma análise térmica que consiste em observar a variação de entalpia quando uma substância sofre uma mudança física ou química. A variação em função da temperatura é detectada pela variação de entalpia entre o material em estudo e uma amostra inerte como referência. As curvas obtidas por meio desta técnica representam a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema, não só pela temperatura como é na Análise térmica diferencial (DTA). Na DSC a temperatura do material a ser analisado acompanha a temperatura de referência através do ganho ou perda de calor que é controlado pelo equipamento. [36]

Com o DSC é possível obter dados como: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), Grau de cristalinidade, estabilidade térmica e oxidativa e outras. Estas propriedades são extremamente importantes para verificar a influência da reciclagem não só nas propriedades térmicas, mas também em outras propriedades que tem relação com algum dado que é possível obter pelo DSC, como por exemplo o Grau de cristalinidade, que influencia diretamente nas propriedades mecânicas dos polímeros.

Com base na calorimetria exploratória diferencial (DSC) feito no trabalho de Machado (2013) com uma PA66 GF25% obteve-se a Tabela 5.

Tabela 5 - Influência do número de operações de moldagem por injeção na entalpia de fusão, na cristalinidade e na temperatura de fusão dos compósitos de PA6,6-GF25. [1]

Nº op. de moldagem por injeção	ΔH_f (J.g ⁻¹)	Cristalinidade (%)	T_m (°C)
0 (Virgem)	68,82 ± 1,82	35,29	263,80 ± 0,35
1	69,21 ± 1,11	35,49	264,05 ± 0,35
2	69,31 ± 0,99	35,54	263,60 ± 0,53
3	67,54 ± 2,30	34,63	263,55 ± 0,10
4	69,54 ± 0,44	35,66	263,40 ± 0,32
5	65,07 ± 2,61	33,36	263,40 ± 0,30
6	69,68 ± 1,94	35,73	263,55 ± 0,10

No calor de fusão (ΔH_f) observa-se que não houve um padrão de aumento/redução, mostrando-se estável em todos os ciclos de processamento comparado ao material virgem. Como o calor de fusão é diretamente proporcional ao grau de cristalinidade conforme é indicado

na Fórmula 2, estes dados sugerem também uma tendência de estabilidade na cristalinidade. Como a temperatura de fusão manteve-se praticamente estável em comparação com o material virgem observa-se que a degradação ocorrida não foi suficiente ao ponto de refletir na cristalinidade.

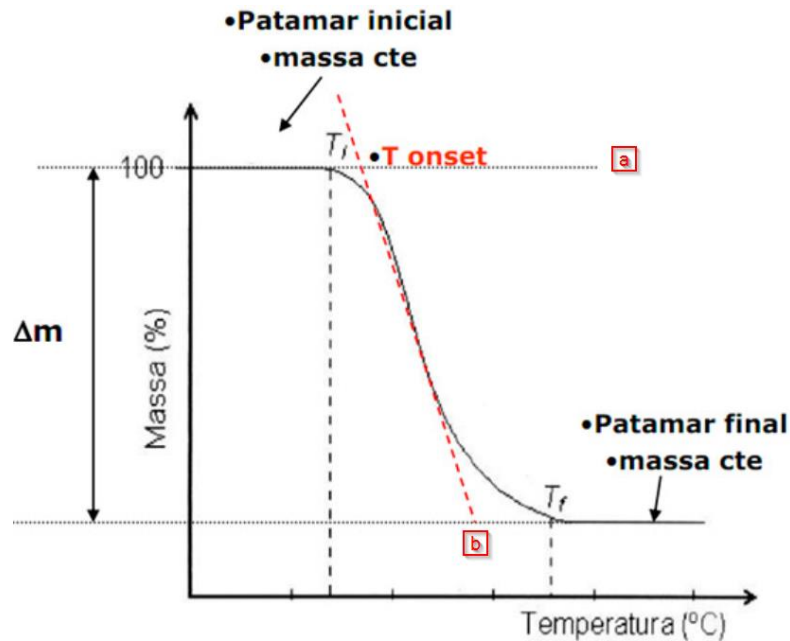
$$X = \frac{[\Delta H_f]}{[\Delta H^{\circ}_f]} * 100 \quad (2)$$

Observa-se que mesmo não utilizando a mistura de material virgem com material reciclado é possível observar que praticamente não há influência nas propriedades térmicas do material.

7.1.2 Termogravimetria (TGA):

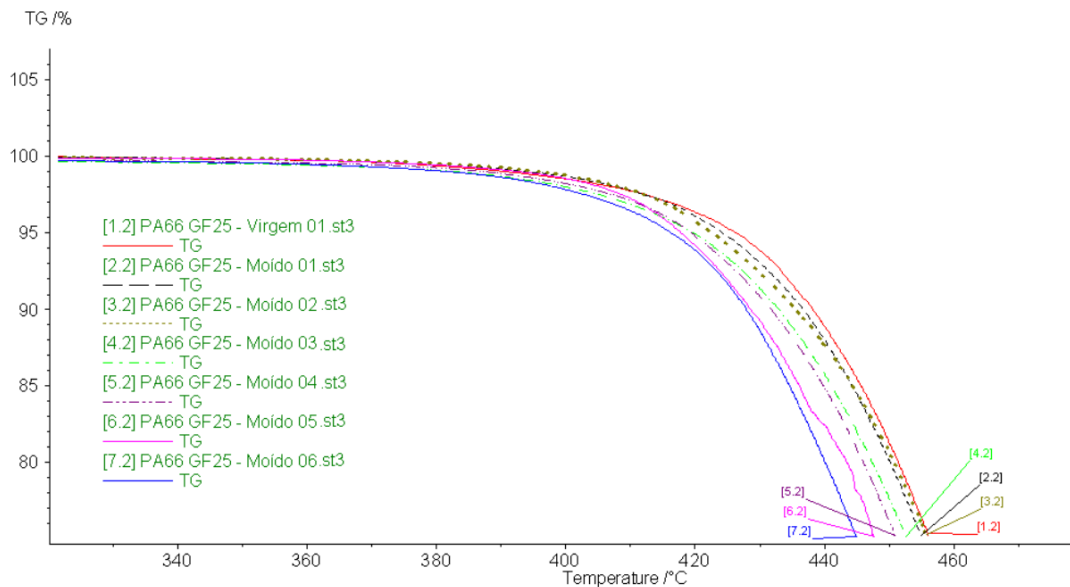
A termogravimetria é uma análise térmica utilizada com base na variação de massa de uma amostra em função da temperatura (Varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (Chamado modo isotérmico). Normalmente em sistemas poliméricos trabalha-se com o aquecimento da amostra, em velocidades na faixa de 5 a 10°C/min. Em geral no eixo das abcissas temos a temperatura, e no eixo das ordenadas temos o percentual de massa perdido pela amostra. Com o aumento da temperatura em determinada velocidade observa-se 2 principais pontos, o ponto de início da variação de massa T_i , chamado de “onset”, e o ponto de menor temperatura que indica que a variação de massa foi concluída T_F . [36]

Figura 21 - Curva de decomposição térmica de um material. [36]



Na Figura 22 é possível observar a curva de decomposição da Poliamida 6.6 reforçada com 25% de fibras de vidro curtas e aleatórias obtida a partir do trabalho de Machado (2013).

Figura 22 - Análises Termogravimétricas com as diferentes curvas de degradação térmica de cada ciclo de processamento. [1]



A partir da Figura 22 foi possível extrair os dados do início de variação de massa (T_{onset}) a partir do cruzamento entre as linhas a e b indicadas na Figura 21.

Tabela 6 - Influência do número de operações de moldagem por injeção no Onset dos compósitos de PA6,6-GF25. [1]

Nº op. de moldagem por injeção	Onset (°C)	Desvio padrão (J.g-1)
0 (Virgem)	439,30	± 0,87
1	434,45	± 2,74
2	436,25	± 1,08
3	437,80	± 1,83
4	431,35	± 1,80
5	431,95	± 4,96
6	433,15	± 4,09

Pela Tabela 6 é possível observar que o material virgem tem a maior temperatura de degradação térmica (T_{onset}), porém pelos dados dos materiais reciclados mecanicamente não é possível observar uma tendência na temperatura de degradação, observando que a degradação de material pela reciclagem mecânica não foi tão grande a ponto de refletir nos dados de degradação térmica. Podemos destacar apenas a temperatura de degradação total do material é proporcional ao número de processamentos. Neste caso quanto mais operações de moldagem por injeção o material recebeu, sua temperatura para a degradação total é menor comparado com o anterior.

7.2 Propriedades mecânicas

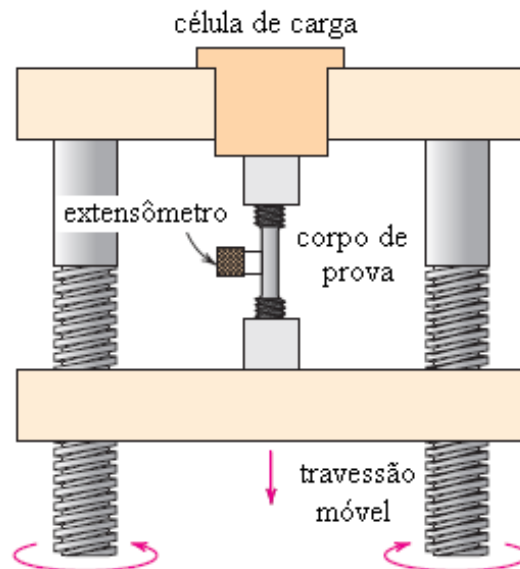
Durante a moagem as fibras de vidro são severamente danificadas causando uma redução em seu tamanho, com isso afetando diretamente a performance do compósito. É extremamente importante investigar a influência do processo de reciclagem mecânica e moldagem por injeção no material em suas propriedades mecânicas, para que se obtenha um melhor reaproveitamento do material reciclado. Com base em que estas são as propriedades mais importantes para os produtos que utilizam este tipo de material.

Nos capítulos abaixo são citados a base dos ensaios utilizados para a obtenção dos dados apresentados.

7.2.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova com medidas conhecidas, fixo até sua ruptura, como ilustrado na Figura 23. A taxa de deformação da tração é controlada pelo equipamento e registrada pela célula de carga e o alongamento é medido por um extensômetro. Com este ensaio é possível obter dados quantitativos das características mecânicas dos materiais, como: Tensão de ruptura, deformação, módulo de elasticidade entre outros. [42]

Figura 23 - Equipamento utilizado para condução de ensaio de tensão-deformação em um corpo de prova. [42]



O módulo de elasticidade ou módulo de Young é a medida de rigidez do material, ou seja, é o valor de carga máxima que o material pode suportar sem apresentar uma deformação permanente. Este é um dado extremamente útil na escolha de um polímero para determinada aplicação, com ele é possível ter uma ideia de como será o comportamento do material em condições de serviço, garantindo uma manutenção das características elásticas do material. [2]

A deformação ou alongamento é a medida de ductilidade do material no teste de tração, ele indica o aumento do comprimento medido após a ruptura do material. Um maior alongamento indicará uma maior ductilidade.

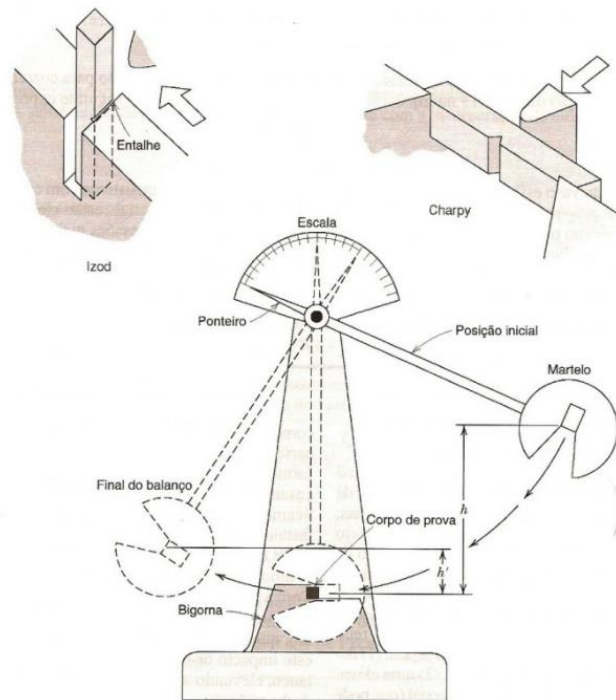
7.2.2 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto é baseado em um choque, que submete o corpo de prova a uma força brusca e repentina que busca rompê-lo, caracterizando uma transferência de energia muito rápida. Este ensaio é extremamente importante devido a mostrar o comportamento do material sobre a ação de uma carga dinâmica, e mede a energia absorvida pelo material até sua fratura, ou seja, capacidade de um material absorver a energia do impacto, caracterizando seu comportamento dúctil-frágil. Este comportamento está ligado diretamente a sua tenacidade, que por sua vez é relacionada com sua resistência e ductilidade. [42]

O ensaio feito por uma máquina chamada martelo pendular, ilustrado na Figura 24. O peso do martelo é elevado até uma altura inicial, ao soltá-lo absorve energia e rompe o corpo de prova. Essa diferença de altura entre a posição final e inicial é a energia que foi absorvida pelo corpo de prova, para ele se romper.

Existem dois tipos de corpo de prova neste ensaio, o Charpy e o Izod. O Charpy tem um entalhe na face oposta ao choque, do tipo buraco de fechadura. Já o Izod tem um entalhe tipo V no mesmo lado do impacto conforme também é ilustrado na Figura 24. [43]

Figura 24 - Equipamento utilizado para o ensaio de impacto e tipos de corpos de prova. [43]



7.2.3 Discussão

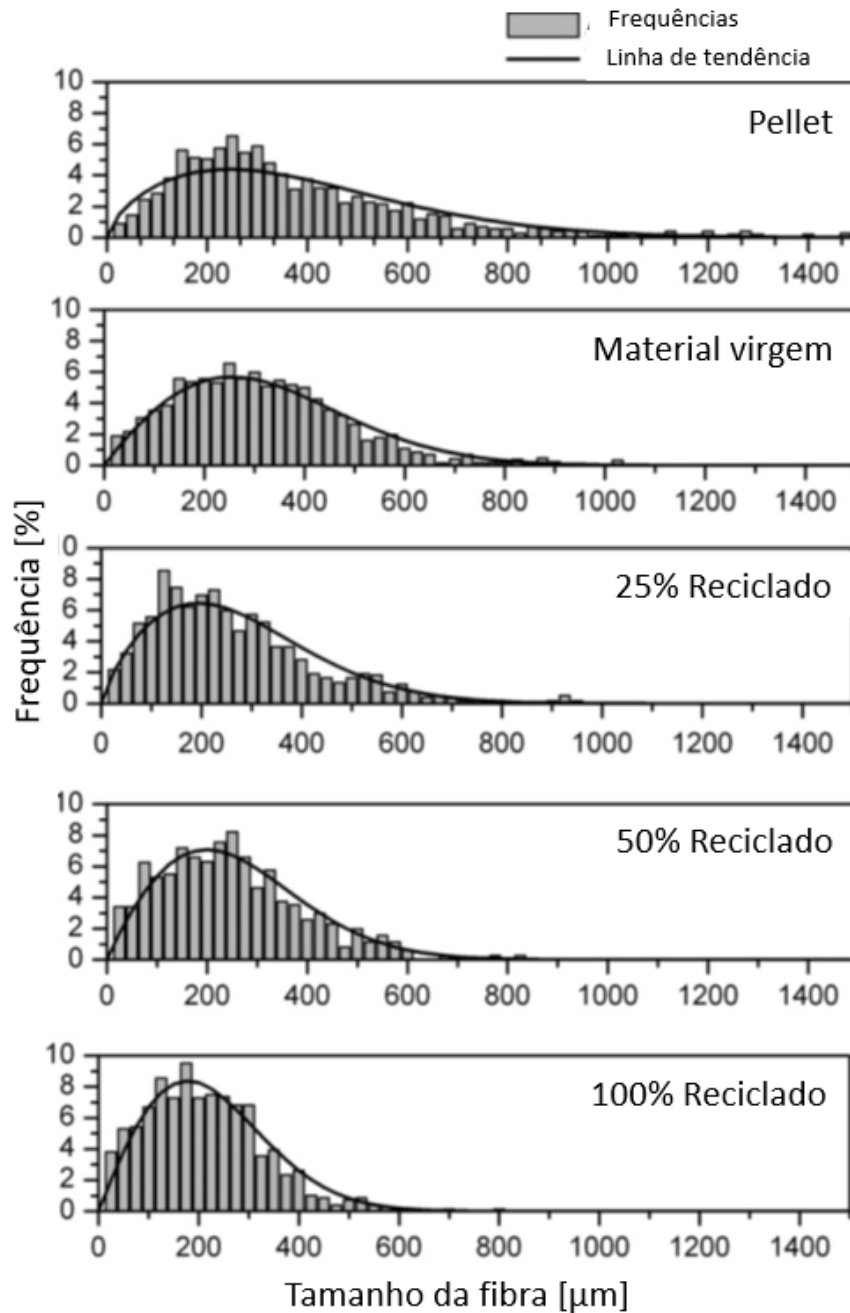
Os principais dados a serem apresentados são os de força de tração, alongamento na ruptura e força de impacto que serão diretamente proporcionais a porcentagem de material reciclado misturado ao virgem e do dano que o processo de reciclagem mecânica trouxe ao material reciclado.

Tabela 7 - Influência nas amostras com diferentes misturas de resina virgem com resina reciclada na PA66 GF35%. [37]

Material	E [GPa]	σ_{\max} [MPa]	ϵ_b [%]
Virgem	10,84 ± 0,14	187,9 ± 2,4	2,87 ± 0,13
25% Reciclado	10,75 ± 0,13	185,9 ± 0,5	2,85 ± 0,06
50% Reciclado	10,73 ± 0,09	181,6 ± 0,7	3,00 ± 0,06
100% Reciclado	10,27 ± 0,12	167,3 ± 1,6	3,04 ± 0,09

Observa-se no trabalho de Bernasconi, Rossin e Armani (2006) a Tabela 7, onde apresenta-se algumas propriedades mecânicas da PA66 GF35% misturada com resinas virgens e resinas recicladas. Pelos dados observa-se uma diminuição tendência de redução tanto no módulo de elasticidade (E), quanto na tensão de ruptura do material (σ_{\max}) de acordo como aumento do teor de material reciclado nas amostras. A diferença entre o virgem e o 100% reciclado chega a ser de 5% no módulo de elasticidade e 10% na tensão de ruptura. Isto se dá devido a diminuição no comprimento das fibras, essa redução afeta diretamente a capacidade da fibra atuar como reforço no polímero. Como a fibra tem a função de receber, acumular e armazenar as tensões sofridas pela matriz polimérica, e como foi discutido no Capítulo 3.1, a diminuição neste comprimento pode diminuir o número de fibras capazes de atuar como um efetivo reforço no material, reduzindo propriedades que são proporcionais a esta característica, como é o caso do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura de um material. [3] Na Figura 25 é possível observar a frequência em função do número do tamanho das fibras no material. Observa-se que o material em sua forma virgem contém uma frequência considerável entre a região de 1000 μm a 400 μm . Essa frequência vai diminuindo conforme aumenta-se o teor de material reciclado na amostra, na amostra com 100% de material reciclado o tamanho das fibras começa a ter frequência considerável apenas entre 350 μm e 50 μm .

Figura 25 - Histograma mostrando a influência no teor de material reciclado na frequência de tamanho das fibras no compósito de PA66 GF35%. [37]



No alongamento na ruptura observa-se um aumento diretamente proporcional ao aumento do teor de material reciclado na amostra. Isso se dá devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas devido à diminuição do peso molecular, causada pela quebra dessas cadeias na reciclagem mecânica, fazendo com que essas escoem mais facilmente. ^[3] No Trabalho de Ericksson e Albertsson (1996) (Tabela 8) observa-se que o alongamento na ruptura a partir da sexta operação de reciclagem mecânica e moldagem por injeção (Não há mistura de

material virgem e reciclado) não mostra uma tendência. Isso caracteriza que nesta condição o material conservou sua rigidez.

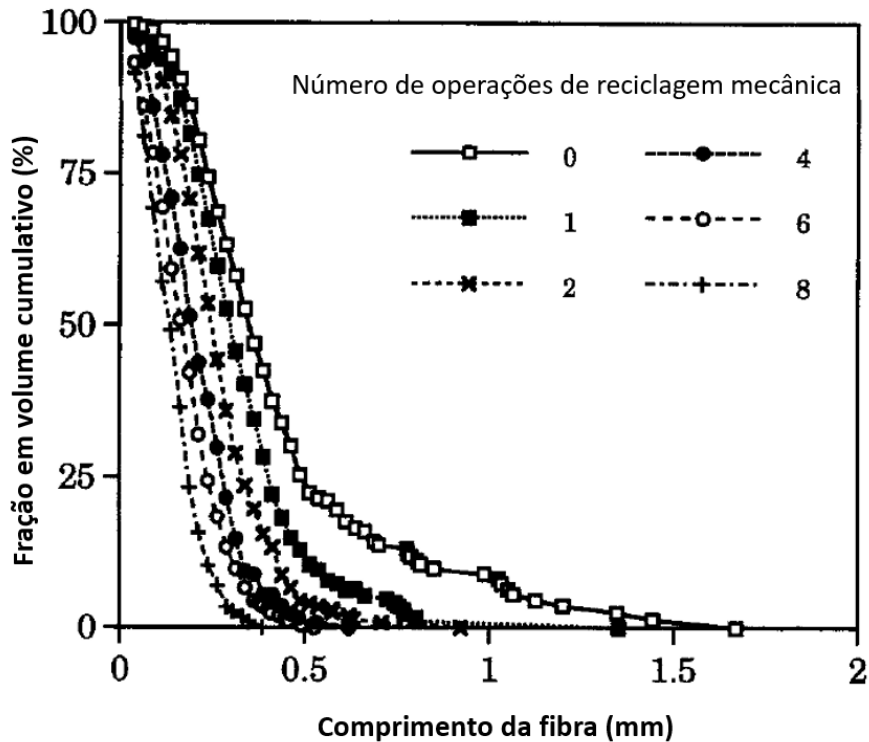
No trabalho de Pedroso (1997, p.49-50), Camargo (2012) E de Ericksson e Albertsson (1996) também é possível observar as tendências destacadas, tanto na resistência à tração, comprimento das fibras, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura.

Tabela 8 - Influência do número de repetidas operações de reciclagem mecânica e injeções na performance mecânica para a PA66 GF30%. [35]

Operações reciclagem mecânica e moldagem por injeção	σ_{max} [MPa]	ϵ_b [%]	Força de impacto Charpy [kJ/m²]
1	192 ± 0,8	3,0 ± 0,1	60,6 ± 3,1
2	180 ± 0,9	3,4 ± 0,2	59,1 ± 1,7
3	168 ± 0,8	3,7 ± 0,2	54,5 ± 3,1
4	153 ± 0,5	3,9 ± 0,3	51,9 ± 3,0
5	151 ± 0,9	4,3 ± 0,2	49,0 ± 2,6
6	141 ± 1,0	4,4 ± 0,3	41,9 ± 2,7
7	136 ± 0,6	4,2 ± 0,3	38,1 ± 3,4
8	132 ± 0,3	4,2 ± 0,3	36,9 ± 2,7

Na força ao impacto indicada na Tabela 8 (Para a PA66 GF30%) é possível observar uma tendência de redução, indicando que a quebra das fibras pelo processo de reciclagem mecânica fez com a eficiência no impedimento da propagação das trincas que levam ao rompimento do material fosse reduzido, deixando o material menos resistente ao impacto. Essa redução chega a 39% em comparação com o material reciclado mecanicamente apenas uma vez, e com o material reciclado mecanicamente 8 vezes. É importante destacar que nesta tabela as fibras têm um tamanho similar as indicadas na Tabela 7 e Figura 25, porém tem uma porcentagem bem baixa de fibras um pouco maior conforme é possível observar na Figura 26.

Figura 26 - Comprimento das fibras em função do número de operações de reciclagem mecânica na PA66 GF30%. [35]



8 CONCLUSÃO

Reciclar refugos e materiais não conformes no processo produtivo resulta em atividades que poupam recursos como energia, água e recursos naturais, além de proporcionar uma produção sustentável e mais limpa. Quando falamos de materiais que sua melhor performance é essencial para a aplicação, o processo de reciclagem pode afetar as propriedades fazendo com que o material falhe em seu uso.

Em uma típica operação de reciclagem mecânica em planta envolvendo o compósito de poliamida reforçado com fibras de vidro curta, quando reciclado mecanicamente, por conta do processo de trituração do material o tamanho das fibras diminui, e proporcionalmente suas propriedades mecânicas, com isso mostrando uma dependência extremamente grande do tamanho nas fibras neste compósito para estas características. Mostra-se uma deterioração de apenas ~5% na força de ruptura do material comparando o material virgem com o material

100% reciclado, mostrando que houve um impacto no desempenho mecânico do material no curto prazo. Comparando com um processo onde o material reciclado não é misturado com o virgem, quando se aumenta o número de operações de reciclagem mecânica, o comprimento das fibras fica cada vez menor, causando uma diminuição na força de ruptura do material e força de impacto quando este é comparado com o material virgem. [34]

Não só o tamanho das fibras que é diminuído neste processo de reciclagem, as cadeias poliméricas também são quebradas resultando na formação de cadeias poliméricas menores, que diminuem a massa molar da matriz polimérica, afetando mudanças nas propriedades físicas do material, neste caso principalmente nas características mecânicas.

Nas características térmicas observou-se que a entalpia de fusão, cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura inicial da decomposição térmica do material não seguiram uma tendência e variaram muito pouco do valor da PA66 GF25 virgem, mesmo que isso mostra que nas principais propriedades térmicas deste compósito a operação de reciclagem mecânica não influencia diretamente. [3, 10]

A reciclagem em planta portanto mostra um efeito desfavorável nas propriedades do material quando comparado com o virgem. Por outro lado quando o material reciclado é misturado com uma grande quantidade de material virgem, observa-se que as propriedades são pouco afetadas, mostrando que o material reciclado misturado com uma grande quantidade de material virgem tem uma pequena influência nas propriedades do material, indicando que a influência nas propriedades do material é bem pequena, podendo não interferir na performance do material de acordo com a adequação ao uso.

REFERÊNCIAS

- [1] MACHADO, Lazaro L., *Reciclagem química por hidrólise da Poliamida 6.6 reforçada com fibra de vidro após ciclos de reciclagem mecânica*. 2013. 127f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba-SP, 2013.
- [2] MARINHO, Irina, *Processamento e propriedades de compósitos de Poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado*. 2009. 64f. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [3] PEDROSO, A. G. *Reciclagem de Poliamida 6 Reforçada com Fibra de Vidro*. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP. 1997.
- [4] CANEVAROLO JR., S. V. *Ciências dos Polímeros*. 3.ed., Artliber Editora Ltda: São Paulo, 2010.
- [5] CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 7ª Ed., Tradução Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- [6] SIMIELLI, E. R.; SANTOS, P. A. *Plásticos de Engenharia*, Artliber Editora Ltda: São Paulo, 2010.
- [7] C. A. Jungles; J. L. Leite, *Estudo da adição de resíduos laminados de fibra de vidro e Poliéster insaturado em Poliamida 6.6*. 8f. Pesquisa – Instituto Superior Tupy, Joinville-SC.
- [8] BASTOS G. de A., Nuno M., *Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta*. 2012. 216f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto-Portugal, 2012.
- [9] RESINEX. *PA (PA 6, PA 6.6, PA 11, PA 12)*. [20--?]- *POLIAMIDA*. Disponível em: <<https://www.resinex.pt/tipos-de-polimeros/pa.html>>. Acesso em: 13 maio 2019.
- [10] CAMARGO, Leonardo, *Estudo de compósitos formados por poliamida 6,6 virgem e reciclada com fibra de vidro: influência da incorporação de material reprocessado nas suas propriedades*. 2012. 79f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia industrial) – Faculdade de tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador-BH. 2012.
- [11] HEMAIS, C. A. *Polímeros e a Indústria Automobilística*. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.
- [12] CARLING, M. J.; WILLIAMS, J. G., "*Fiber length distribution effects on the fracture of short-fiber composites*". *Polymer Composites*, 11, 6 (1990), p. 307- 313.
- [13] V. NOVELLO, M., G. Carreira, L., M. Pires, H., & B. Canto, L., *Misturas poliméricas de pet e pa 6,6 reforçadas com fibras de vidro curtas*. 2009. 7f. Pesquisa – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 2009.

- [14] FERRO, Waldir. *Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6,6 com e sem reforço de fibra de vidro*. 2003. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP. São Paulo. 2003.
- [15] COLOMBI, Bruna. *Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão*. 2016. 9f. Pesquisa – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2016.
- [16] RADICI NOVACIPS, *Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents*, Bergamo, Italy, 2001.
- [17] DE MOURA, Marcelo F.S.F. *Materiais Compósitos: Materiais, Fabrico e Comportamento mecânico*. 2. ed. 2010: Publindústria, 2010. 369 p.
- [18] GOMES, Maycon, *Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de folhas de abacaxizeiro (PALF)*. 2015. 79f. Tese de Doutorado – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes - RJ. 2015.
- [19] COMBOTE, P.; ERNOULT, I. *Physique des polymers: structure fabrication, employ*. Presses International Polytechnique, 2005.
- [20] LIANG, Ray, *The Chinese Market*. Composites Manufacturing, [S.I.], v. 35, 2019.
- [21] GOMES, Paula, *Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes - RJ. 2011.
- [22] CARVALHO, Adriana, *Fabricação e caracterização de compósitos à base de resina epóxi e fibras de bananeira*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica) – Universidade Federal De São João del-Rei. São João del-Rei. 2015.
- [23] AL-QURESHI, H.A. *Composite Materials: Fabrication and Analysis*. 3ª ed., São José dos Campos. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 650 p.
- [24] MERCIER, J. P; MARÉCHAL, E. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*. PPUR press polytechniques, 448p, 1993.
- [25] ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [26] KISS, Marcos Roberto; KÖLLING, Gabrielle. *A falsa metáfora dos plásticos biodegradáveis e verdes*. InterfaceHS - Saúde , Meio ambiente e Sustentabilidade, [S. l.], v. 13, p. 54-59, 1 jun. 2013.
- [27] BELLOLI, Rodrigo. *Polietileno Verde do Etanol da Cana-de-açúcar Brasileira: Biopolímero de classe mundial*. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

- [28] SWICOFIL AG (Germany). *Polyamide 6.10 PA610: Introduction to Polyamide 6.10*. [S. l.], [20--?] Disponível em: <https://www.swicofil.com/commerce/products/polyamide610/290/introduction>. Acesso em: 25 set. 2020.
- [29] JABBARI, Mostafa, *Material development of a textile bioreactor All-polyamide composite for the construction of bioreactors*. 2020 – Tese de Doutorado – University of Boras. Boras, Suécia. 2020.
- [30] LUNA, Valter. *Roving de rápida molhagem*. 2016. 26 slides. Disponível em: <http://feiplar.com.br/Downloads/2016/palestras/dia8/painel_nautico/Owens.pdf>. Acesso em 09 set. 2020
- [31] DOS SANTOS, André L.; SIQUEIRA, Marcelo. *Processo de hidratação em poliamidas injetadas*. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2011.
- [32] FIQUEIREDO, Vitor A. *Reciclagem e reutilização de matérias poliméricas plásticas*. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- [33] DA SILVA, Leandro C. *Substituição do alumínio pelo compósito de poliamida no suporte do coxim motor*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2014.
- [34] CUZZIOL, Ricardo. *Substituição de Metais por Plásticos*. ed. 1 rev. 0 2020. E-Book. Disponível em: < <https://mailchi.mp/56355b679855/ebook-metal-plastico>>. Acesso em: 17 set. 2020.
- [35] ERIKSSON, P. -A.; ALBERTSSON, A. -C. *Prediction of Mechanical Properties of Recycled Fiberglass Reinforced Polyamide 66*. Polymer Composites, [S. l.], ano 1996, v. 17, n. 6, p. 830-839, 1 dez. 1996.
- [36] F. LUCAS, Elisabete; G. SOARES, Bluma; C. MONTEIRO, Elisabeth E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p. ISBN 85-87922-25-4.
- [37] BERNASCONI, A.; ROSSIN, D.; ARMANNI, C. *Analysis of the effect of mechanical recycling upon tensile strength of a short glass fibre reinforced polyamide 6,6*. Engineering Fracture Mechanics, Italia, ano 2007, v. 74, p. 627-641, 6 out. 2006.
- [38] IX ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 2017, Campo Mourão. *A utilização dos polímeros na indústria automobilística*. Paraná: UNESPAR, 2017. v. 1.
- [39] GANNON, Mary. *Plastic housings for HARTING's Han-Eco connector are now compatible with Han B standard*. [S. l.], 25 abr. 2018. Disponível em:

<https://www.connectortips.com/plastic-housings-for-hartings-han-eco-connector-are-now-compatible-with-han-b-standard/>. Acesso em: 7 out. 2020.

[40] MARKET RESEARCH REPORT. *Glass Filled Nylon Market by Type (Polyamide 6, Polyamide 66): Glass Filling and Region Global Forecast to 2024*. [S. l.], abr. 2019. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glass-filled-nylon-market-25070558.html>. Acesso em: 7 out. 2020.

[41] SINDIPLAST. *Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos*. São Paulo: CETESB, 2011. 90 p. ISBN 1982-6648.

[42] BAYER, Paulo S. *Ensaio dos Materiais*. Joinville - SC, 2013. Disponível em: <http://www.joinville.ifsc.edu.br/~paulosergio/Ensaio%20dos%20Materiais/Apostila%20de%20Ensaio%20dos%20Materiais.pdf>. Acesso em: 13 out. 2020.

[43] LABORATÓRIOS TORK. *Ensaio de impacto Charpy e Izod*. São Paulo, [20--?]. Disponível em: <https://laboratorios-tork.com.br/servicos/testes-em-materiais/ensaio-de-impacto-charpy-e-izod/>. Acesso em: 13 out. 2020.

[44] ALBUQUERQUE, Renata J. *Desenvolvimento de material compósito para reforço de dutos de aço*. 2005. 146 f. Dissertação (Mestrado em Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

[45] ABIPLAST. Perfil 2019. *Perfil da Indústria*, São Paulo, ano 2019, p. 6-53, 3 dez. 2019.